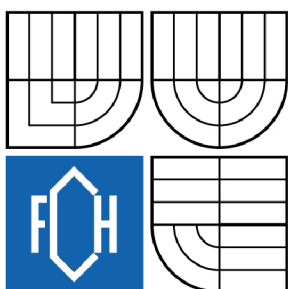


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ: SKLENĚNÉ VLÁKNO/POLYESTEROVÁ PRYSKYŘICE

PREPARATION OF GLASS FIBER/POLYESTER COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

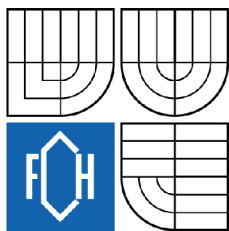
PAVLÍNA HORSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0239/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Pavλίna Horská**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí bakalářské práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Příprava polymerních kompozitů: skleněné vlákno/polyesterová pryskyřice

Zadání bakalářské práce:

Náplní práce je studium a literární rešerše zaměřené na dlouhými vlákny vyztužené polymerní kompozity. Hlavním tématem je kompozitní systém - skleněné vlákno/polyesterová pryskyřice. Experimentální práce směřují k přípravě specifických vzorků makrokompozitů pro testování kompozitní mezifáze ve smyku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Pavλίna Horská
Student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem závislosti mechanických vlastností rozhraní vlákno-matrice v kompozitu na povrchových úpravách vláknové výztuže. Jako výztuž byla použita skleněná vlákna a matricí byla polyesterová pryskyřice.

Vzorek kompozitu pro mechanické testy tvořilo válcové polymerní tělísko umístěné na svazku skleněných vláken.

Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice byla využita tahová zkouška na univerzálním zkušebním zařízení (Zwick). Pro výrobu vzorku kompozitu byla použita vlákna bez povrchové úpravy a vlákna s komerční povrchovou úpravou.

ABSTRACT

The bachelor thesis is aimed at an influence of surface modifications of fibrous reinforcements on mechanical properties at the fiber-matrix interface in fiber reinforced composites. Glass fibers were used as reinforcements and polyester resin was the matrix.

The sample of composite consisted of polymer matrix in a form of cylindrical body placed on a bundle of glass fibers.

The tensile test using a materials testing machine (Zwick) was employed to evaluate adhesion at the fiber-matrix interface. Untreated glass fibers and fibers with commercial sizing were used for fabrication of composite samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

kompozit, skleněné vlákno, polyesterová pryskyřice, mezifáze, adheze, tahová zkouška

KEYWORDS

composite, glass fiber, polyester resin, interface, adhesion, tensile test

HORSKÁ, P. *Příprava polymerních kompozitů: skleněné vlákno/polyesterová pryskyřice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 40 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení práce a čas strávený konzultacemi této práce. Dále bych také ráda poděkovala Ing. Janu Kalfusovi, Ph.D. za proškolení a umožnění práce na univerzálním zkušebním zařízení Zwick.

Nakonec bych chtěla poděkovat rodičům a svým blízkým za poskytnuté zázemí, jejich podpora mi umožnila, aby tato práce mohla vzniknout.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Definice kompozitních materiálů	7
2.1.1	Dělení kompozitů	7
2.1.2	Vlastnosti polymerních vláknových kompozitů.....	9
2.2	Druhy výztuží v kompozitech	10
2.2.1	Vláknové výztuže	10
2.2.2	Částicové výztuže.....	13
2.3	Polymerní matrice	14
2.3.1	Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)	14
2.3.2	Epoxidové pryskyřice (EP)	15
2.3.3	Vinylesterové pryskyřice (VE).....	16
2.3.4	Fenolické pryskyřice (PR).....	17
2.3.5	Přehled mechanických vlastností některých typů matric	18
2.4	Mezifáze	18
2.4.1	Vlastnosti mezifáze	18
2.4.2	Příprava mezifází.....	20
2.5	Smykové testy kompozitů	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Použité materiály	23
3.1.1	Výztuž	23
3.1.2	Matrice	23
3.2	Vzorek	25
3.2.1	Příprava vzorku	26
3.2.2	Vytvrzení polyesterové pryskyřice.....	29
3.3	Tahová zkouška.....	31
3.3.1	Univerzální zařízení Zwick	31
3.3.2	Průběh tahové zkoušky.....	32
3.3.3	Parametry zařízení a testu	33
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	34
4.1	Komerčně upravená vlákna	34
4.2	Vlákna bez povrchové úpravy	35
4.3	Srovnání tahových křivek upravených a neupravených vláken	36
5	ZÁVĚR.....	38
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	40

1 ÚVOD

Myšlenka kompozitních materiálů je z historického hlediska velmi stará, například už ve starém Egyptě byly používány kompozitní cihly vyrobené ze směsi jílu (matrice) a slámy (výztuž). První výzkumy i aplikace kompozitů tvořených vláknovou výztuží a pryskyřičnou matricí byly spojeny hlavně s vojenskými potřebami, jako třeba s raketovou technikou, bojovými letadly, radarovou technikou, atd. K největšímu rozvoji a průmyslovému využití kompozitů došlo až po roce 1940.

V současné době jsou vláknové kompozity z hlediska trvale udržitelného rozvoje považovány za srovnatelné s klasickými materiály. Dnes se nejčastěji využívají například v průmyslu leteckém (trupy letadel), automobilovém (nárazníky, části karoserie), stavebním (nosné konstrukce), chemickém (potrubí, cisterny), pro výrobu sportovního náčiní (lyže, golfové hole), atd.

Kompozity se skládají ze tří součástí. Jednu část tvoří spojitá fáze, což je matrice (např. polyesterová pryskyřice). Další část tvoří fáze nespojitá, tato fáze je tvořena výztuží (např. skleněná vlákna). Poslední částí je mezifáze mezi matricí a výztuží. Tato fáze významně ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitu, jelikož zajišťuje přenos vnějšího napětí z povrchu materiálu na vlákna. Vlákna mají několika-násobně větší pevnost než matrice.

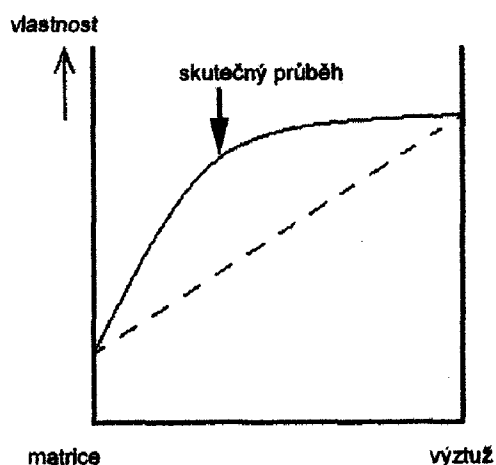
Mým cílem bylo posoudit adhezi na rozhraní mezi matricí a vláknem. Pro toto posouzení jsem vyráběla vzorky, které byly tvořeny svazkem skleněných vláken, který byl zabudován do polymerní matrice. Byla použita skleněná vlákna jak komerčně upravená, tak i vlákna bez povrchové úpravy. Adhezi bylo obtížné vyhodnotit, protože výsledky jsou vždy velmi závislé na přípravě vzorku a samozřejmě na jeho konečné kvalitě.

Jako testovací zařízení pro posouzení adheze mezi skleněnými vlákny a polyesterovou pryskyřicí bylo použito univerzální testovací zařízení Zwick. Princip tahových zkoušek na tomto zařízení spočíval v tom, že svazek skleněných vláken byl vytahován z polymerního válcového tělíska, tedy matrice.

TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Definice kompozitních materiálů

Pod pojmem kompozitní materiály (kompozity) rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá, což je matrice. Další fáze, která je nespojitá se nazývá výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.). Hlavním úkolem výztuže je tedy zlepšení uvedených vlastností matrice. Další důležitou součástí kompozitu je tzv. mezifáze, ta tvoří rozhraní mezi matricí a výztuží a zprostředkovává přenos vnějšího napětí z matrice do výztuže. Její vlastnosti výrazně ovlivňují soudržnost mezi matricí a výztuží tedy mechanické vlastnosti kompozitního materiálu. Pro kompozity je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek, což je ilustrováno na následném grafu (Obr. 1).[1]



Obr. 1: Synergické chování složek kompozitu. [1]

1.1.1 Dělení kompozitů

1.1.1.1 Dělení podle geometrického tvaru výztuže

Částicové kompozity – jeden rozměr útvarů výztuže výrazně nepřesahuje rozměry ostatní. Vyztužující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný.

Vláknové kompozity – jeden rozměr výztuže je výrazně větší než rozměry zbývající. Vláknové kompozity dále dělíme na kompozity s *krátkými vlákny* a *kompozity s dlouhými (kontinuálními) vlákny*. Krátká vlákna jsou výrazně menší v porovnání s daným výrobkem, zatímco dlouhá vlákna jsou srovnatelná s velikostí výrobku. Platí také, že poměr délky a průměru vlákna L/D je $L/D \geq 100$ pro dlouhá vlákna a $L/D \leq 100$ pro krátká vlákna.

Vrstevnaté kompozity – jsou složeny ze dvou či více vrstev, přičemž vrstva má dva rozměry značně větší než rozměr třetí.[1,2]



Obr. 2: Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže. [1]

1.1.1.2 Dělení podle druhu matrice

Kovové matrice – matrice je tvořena kovem a je charakterizována tvárností a houževnatostí. Nejvýznamnější jsou slitiny hliníku, hořčíku a titanu. Pro vysokoteplotní účely se vyrábí matrice ze slitin niklu a pro elektrotechniku matrice měděné případně stříbrné.

Polymerní matrice – matrice je tvořena polymerem, tyto matrice patří mezi nejvíce vyráběné. Výhodou je nízká hustota (konstrukce letadel) a mezi nevýhody patří nízká tepelná stabilita polymerů. Nejvýznamnější jsou matrice z reaktoplastů (polyesterové a epoxidové pryskyřice).

Keramické matrice – matrice je tvořena keramikou, většinou je velmi tvrdá, ale poměrně křehká. Kompozity s keramickou maticí patří mezi vysokoteplotní materiály. Tyto matrice jsou oxidické (Al_2O_3 , ZrO_2) i neoxidické povahy (SiC , Si_3N_4 , C atd.).[1,2,3]

Tabulka 1: Přehled vlastností různých typů kompozitů. [4]

Matrice	Hustota (mg.m^{-3})	Youngův modul (GPa)	Poissonův koeficient	Pevnost v tahu (GPa)
<i>Termosety</i>				
Epoxidová pryskyřice	1,1-1,4	3-6	0,38-0,4	0,035-0,1
Polyester	1,2-1,5	2-4,5	0,37-0,39	0,04-0,09
<i>Termoplasty</i>				
Nylon 6.6	1,14	1,4-2,8	0,3	0,06-0,07
Polypropylen	0,9	1-1,4	0,3	0,02-0,04
PEEK	1,26-1,32	3,6	0,3	0,17
<i>Kovy</i>				
Hliník	2,7	70	0,33	0,2-0,6
Hořčík	1,8	45	0,35	0,1-0,3
Titan	4,5	110	0,36	0,3-1
<i>Keramika</i>				
Borosilikátové sklo	2,3	64	0,21	0,1
Karbid křemíku	3,4	400	0,2	0,4
Oxid hlinitý	3,8	380	0,25	0,5

1.1.2 Vlastnosti polymerních vláknových kompozitů

Tyto kompozity kombinují vysokou pevnost výztuží s vysokou houževnatostí pružné polymerní matrice. Synergický efekt těchto dvou fází má za následek vyšší mechanické vlastnosti, než jakých by se dosáhlo u jednotlivých fází a to díky přítomnosti mezifáze mezi maticí a výztuží. Mezi další významné vlastnosti patří korozní odolnost, nízká tepelná vodivost, flexibilita tvarů, vysoká rozměrová stálost, snadná montáž, téměř nulové požadavky na dlouhodobou údržbu atd. [1,2]

1.1.2.1 Ovlivnění vlastností kompozitů

- a) Vlastnosti vyztužujících vláken
- b) Vlastnosti matrice
- c) Vlastnosti mezivrstvy
- d) Objemový zlomek vláken v matici
- e) Geometrie a orientace vláken v matici

Objemový zlomek v_f – je to poměr objemu vláken V_f k celkovému objemu kompozitu V_c (což je objem vláken V_f a matrice V_m). Platí, že

$$v_f = \frac{V_f}{V_c} = \frac{V_f}{V_f + V_m} \quad (1)$$

Mechanické vlastnosti vláken jsou mnohem lepší než vlastnosti matrice, teoreticky by tak měl větší objemová zlomek vláken přinést lepší mechanické vlastnosti kompozitu. V praxi je to ale komplikováno tím, že pro správnou efektivitu musí být vlákna optimálně rozložena v prostoru, dokonale pokryta maticí a obsahovat co nejméně defektů.

Geometrie a orientace vláken – vlákna mají nejlepší mechanické vlastnosti v podélném směru, což má za důsledek anizotropické vlastnosti kompozitu.[2,5]

Směšovací pravidlo – vystihuje závislost napětí na deformaci jednosměrných kompozitů, které jsou zatěžovány podélně. Platí

$$E_c = E_f v_f + E_m v_m \quad (2)$$

kde E_c , E_f , E_m jsou moduly pružnosti kompozitu, vláken, matrice a v_f , v_m jsou objemové zlomky vláken a matrice.[3]

1.1.2.2 Namáhání kompozitu

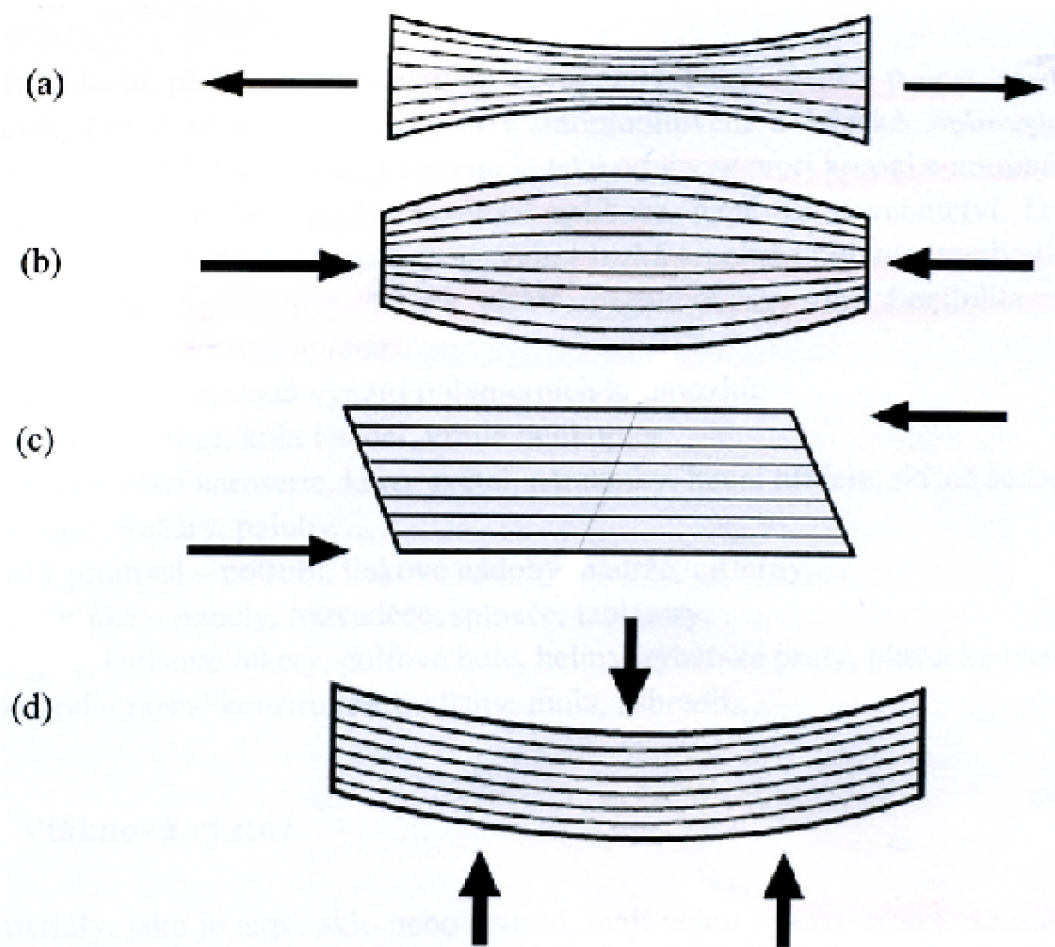
Kompozit bývá namáhán především v tahu, tlaku, smyku a v ohybu.

Namáhání v tahu – znázorňuje Obr. 3 (a). Tahové zatěžování materiálu je nejvíce závislé na tahové pevnosti a tuhosti vyztužujících vláken, protože jsou mnohem lepší než u matrice.

Namáhání v tlaku – znázorňuje Obr. 3 (b). Zde je rozhodující adheze mezi vlákny a maticí a tlaková pevnost matrice, ta udržuje vlákna v přímém směru a brání jejich ohýbání.

Namáhání ve smyku – znázorňuje Obr. 3 (c). Zde hraje hlavní roli matrice přenášející napětí napříč kompozitem a také mezivrstva zajišťující adhezi mezi maticí a vyztužujícími vlákny.

Namáhání v ohybu – znázorňuje Obr. 3 (d). Toto zatěžování je kombinací všech předešlých zatěžování. Horní část je namáhána v tlaku, spodní část v tahu a střední část ve smyku.



Obr. 3: Namáhání kompozitního materiálu: (a) v tahu, (b) v tlaku, (c) ve smyku, (d) v ohybu. [1,2]

1.1.2.3 Využití polymerních kompozitů

Hlavní výhodou kompozitů je vysoká pevnost při nízké měrné hmotnosti, odolnost proti korozi, minimální požadavky na údržbu, velmi nízká tepelná vodivost, vynikající dielektrické vlastnosti, téměř nulový útlum elektromagnetických vln, flexibilita tvarů, vysoká rozměrová stálost a snadná montáž. Pro tyto vlastnosti se využívá v řadě odvětví, např. v letectví (křídla, ultralehká letadla, trupy...), automobilovém průmyslu (nárazníky, části karoserie, tramvaje a vagony...), lodním průmyslu (trupy, stožáry, paluby...), chemickém průmyslu (potrubí, nádrže, cisterny, tlakové nádoby...), elektrotechnice (panely, rozvaděče, spínače...), stavebnictví (nosné konstrukce, podlahy, zábradlí...), pro výrobu sportovních pomůcek (lyže, tenisové rakety, golfové hole...), atd. [1,2,6]

1.2 Druhy výztuží v kompozitech

1.2.1 Vlákenné výztuže

Pro vlákno je charakteristické, že jeho pevnost v tahu ve směru osy je výrazně vyšší než pevnost stejného materiálu v kompaktní formě (např. deska). Pevnost kompozitů vyztužených vlákny výrazně převyšují pevnosti konvenčních materiálů.

Příčiny vysoké pevnosti vláken:

1. Pokles velikostí a pravděpodobnosti výskytu defektů (mikrotrhliny, dutiny atd.) ve vláknech.
2. Orientace defektů ve směru osy vláken (tyto defekty mají výrazně méně škodlivý vliv než defekty orientované kolmo k ose vláken).
3. Orientace pevných vazeb ve směru osy vláken (uplatnění zejména u polymerních vláken, provádí se u nich tzv. dloužení, což je mechanické natahování vláken, při kterém dojde k orientaci polymerních řetězců).

Pro vlákna je také typická anizotropie vlastností, pevnost i modul pružnosti bývá ve směru osy vyšší než ve směru kolmém k ose, proto mají kompozity nejvyšší pevnost ve směru vyztužujících vláken. Vyztužení vlákny je využíváno zejména ke zvýšení pevnosti, modulu pružnosti – tuhosti a v některých případech i houževnatosti kompozitů.

Vlákna vyztuží mohou být anorganická nebo organická (polymerní). Jejich přehled udává Obr. 4.

<u>Vlákna:</u>	
➤ Anorganická	- prvky (C(grafit), B, W)
	- sloučeniny (Al_2O_3 , SiC, oxidická skla)
➤ Organická (polymerní)	- aromatické polyamidy, polyethylén

Obr. 4: Nejvýznamnější druhy vláken v kompozitech. [1]

1.2.1.1 Druhy vláknových vyztuží

Skleněná vlákna – vyrábí se rychlým tažením z taveniny, díky této jednoduché výrobě patří k levnějším. Pro kompozity s polymerními matricemi tzv. sklolamináty, se využívá vláken z bezalkalických skel (tzv. E-sklo), která obsahují SiO_2 , Al_2O_3 , CaO a MgO. Tyto kompozity se využívají např. při výrobě letadel, lodí, automobilů, sportovního náčiní atd. Nevýhodou je poměrně nízký modul pružnosti, proto jsou pro konstrukce s vysokými nároky na tuhost vyráběny tzv. *hybridní kompozity*, které jsou vyztuženy skleněnými a uhlíkovými vlákny (pro výrobu kompozitu je použito více typů vláken). Tyto kompozity mají dostatečnou tuhost a jsou poměrně levné. Skleněná vlákna mají izotropní vlastnosti (např. modul pružnosti ve směru osy vláken má stejnou hodnotu jako ve směru kolmém k vláknům) a jejich pevnost závisí na průměru vlákna, protože menší vlákno má menší povrch a tak obsahuje méně defektů. Nevýhodou těchto vláken je hydrofilní povrch, protože absorbovaná voda snižuje povrchovou energii skla, což vede ke špatnému smáčení matricí (viz. kapitola 2.4.1.1).

Výroba skleněných vláknových vyztuží spočívá v tavení sklářského kmene při teplotě cca 1600 °C kdy vzniká tekutá sklovina, která prochází platinovou píčkou, kde jemné mikrosíto produkuje vlákna. Tato vlákna jsou chlazená, potažena tenkou vrstvou lubrikantu a formována do svazku.

Borová vlákna – jsou vyráběny postupem CVD (Chemical Vapour Deposition), kdy reaktorem ohříváným na teplotu zhruba 1050 °C prochází tenké wolframové vlákno, které slouží jako substrát. Zároveň je v reaktoru chlorid boritý redukován vodíkem za tvorby elementárního bóru na wolframovém substrátu. Vzniklé bórové vlákno má wolframové jádro, proto je někdy označováno symbolem B/W. Dříve se tyto vlákna používala do hliníkových

slitin pro výrobu raketoplánů, dnes se jimi vyztužují epoxidové pryskyřice např. pro výrobu sportovního náčiní.

Aramidová vlákna – aramid je aromatický polyamid, což je syntetický materiál. Mezi jeho vlastnosti patří vysoká pevnost, vysoký Youngův modul pružnosti, nízká měrná hmotnost, žáruvzdornost, citlivost na UV záření a na vlhkost. Používá se nejen na výrobu kompozitů, ale také na výrobu ochranného oblečení, provazů nebo jako náhražka azbestu.

Polyethylenová vlákna – jde o vlákna s vysokou pevností. Tyto vlákna mají dobré chemické vlastnosti, odolávají kyselinám i zásadám. Využívají se jak na výrobu výztuží, tak i na výrobu např. lan, rybářských sítí a především na výrobu technických výrobků.

Vlákna z karbidu křemičitého (SiC) – technologie výroby záleží na tom, zda jsou vlákna kontinuální nebo krátká. Kontinuální vlákna jsou vyráběna např. metodou CVD (podobně jako u bórových vláken). Zdrojem křemíku a uhlíku jsou alkylsilany, ty jsou v reaktoru redukovány vodíkem při teplotě cca 1300 °C a vzniklý karbid křemíku se usazuje na uhlíkovém substrátu, tyto vlákna se značí SiC/C.

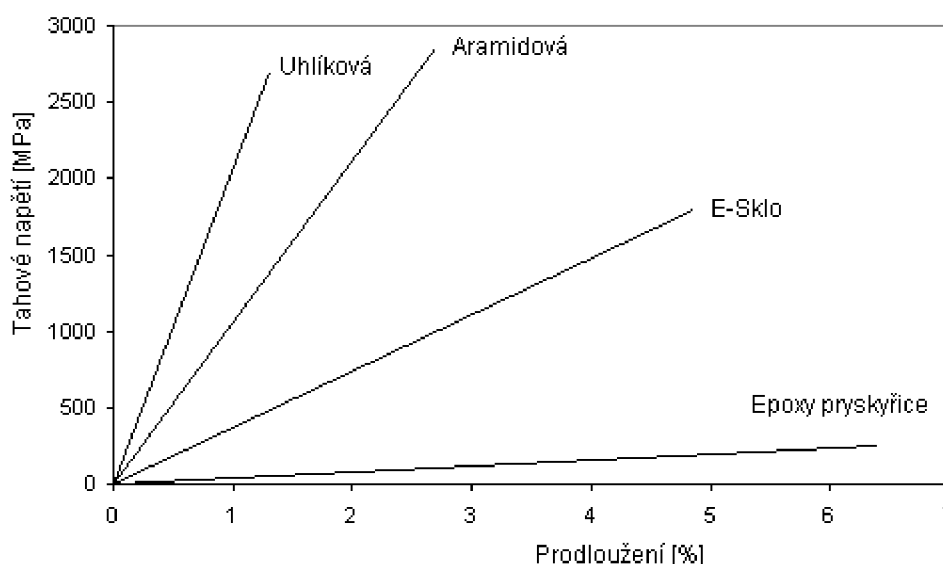
Whiskery (SiC) – vyrábí se z rýžových slupek žiháním při teplotě cca 1600 °C v inertní atmosféře, tak dojde k rozkladu organických látek a přeměně přítomného SiO na vláknitý oxid křemíku. Tato vlákna mají špičkové pevnostní vlastnosti, protože mají nízkou koncentrací defektů. Používají se jako výztuže matric z hliníkových slitin např. pro výrobu tepelně a mechanicky namáhaných částí spalovacích motorů a dále jako výztuže keramických matric (Al₂O₃) pro vysokoteplotní aplikace.

Uhlíková vlákna – vyrábí se pyrolýzou organických vláken v inertní atmosféře (Ar, N₂) při teplotě až 2000 °C. Pro výrobu vláken vysoké kvality jsou jako suroviny využívána vlákna z polyakrylonitrilu (-[CH₂CHCN]_n-), jejichž vlastnosti závisí na použitých teplotách žihání. Čím vyšší je teplota, tím vyšší je modul pružnosti, avšak zároveň se snižuje pevnost vláken. Optimální teploty pro získání maximální pevnosti jsou cca 1500 °C. Vlákna vyráběná z polyakrylonitrilu se označují jako C(PAN). Levnější uhlíková vlákna jsou vyráběna pyrolýzou zbytků po destilaci ropy, smol, dehtu atd. Uhlíková vlákna se řadí mezi nejperspektivnější výztuže pro všechny typy matric, jsou poměrně drahá, ale vyznačují se výbornými mechanickými vlastnostmi, nízkou hmotností a vysokou tepelnou stabilitou, proto se využívají v leteckém a kosmickém průmyslu. Pro extrémní teplotní namáhání (brzdové obložení velkých dopravních letadel) se využívá kompozit C-C, což je uhlíková matrice vyztužená uhlíkovými vlákny.

Výztuže z oxidu hlinitého – při výrobě se využívají organohlinité sloučeniny, tyto zahuštěné viskózní roztoky jsou rozvlákněny a poté tepelně rozloženy. Takto vyrobená vlákna obvykle obsahují podíly dalších oxidů (SiO₂, B₂O₃, Fe₂O₃). Tyto výztuže se používají pro vyztužení keramických nebo kovových (Al, Mg) matric.

Tabulka 2: Ilustrativní střední hodnoty hustoty ρ , pevnosti v tahu R_m a modulu pružnosti v tahu E ve směru osy vláken a porovnání s vysoce pevnými slitinami. [1,2]

Materiál vlákna	Průměr [μm]	ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	E [GPa]	R_m [MPa]
B/W	100	2600	390	3800
SiC/C	150	3000	430	3500
SiC(whiskery)	1	3200	700	až 20 000
C(PAN)	10	1900	400	2200
Al_2O_3	20	4000	380	1400
Kevlar*	12	1450	130	3000
Polyethylén	10	970	172	3000
oxid. sklo	10	2500	70	2000
materiál				R_m [MPa]
vysoce pevné oceli				2800
vysoce pevné titanové slitiny				1400
* poly(p-fenylentereftalamid) - aramid				



Obr. 5: Pracovní diagram pro různé typy vláken a epoxidovou pryskyřici. [2]

1.2.2 Částicové výztuže

Částicové výztuže se vyrábí především pro zvýšení tvrdosti, ořeruvzdornosti a odolnosti při zvýšených teplotách. Velmi rozšířené jsou částicové kompozity s kovovými maticemi (slitiny Al, Cu, Ni, Co) u nichž jsou nejčastějšími materiály výztuží SiC, SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , WC atd.).

1.2.2.1 Druhy částicových výztuží

SiC/Ni kompozity – mají vysokou odolnost proti ořeru, zvýšenou tepelnou stabilitu a proto jsou využívány u brzdového obložení nebo u spalovacích motorů.

Y_2O_3/Ni kompozity – mají vynikající stabilitu za vysokých teplot a proto jsou využívány např. u spalovacích motorů letadel.

$WC(TiC)/Co$ kompozity – tzv. cermety (ceramics + metal) nebo také slinuté karbidy, což jsou velmi tvrdé kompozity, které se vyrábí postupem práškové metalurgie. Využívají se např. pro obráběcí stroje.

Al_2O_3/Cu kompozity – využívají se v elektrotechnice (elektrody pro odporové svařování), jemná disperze částic oxidu hlinitého dodává těmto materiálům zvýšenou odolnost proti otěru a proti deformaci za zvýšených teplot. [1]

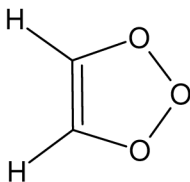
1.3 Polymerní matrice

Polymerní matrice má funkci pojivovou a jejím úkolem je chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením, umožnit přenos vnějších napětí do výztuže a udržovat výztuž v požadovaném směru vůči namáhání. O kvalitě těchto vlastností rozhoduje mezifáze mezi matricí a výztuží.

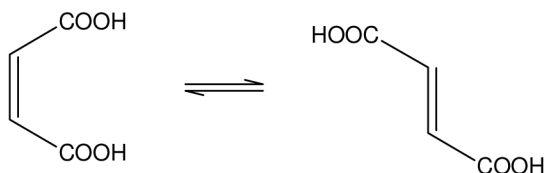
V kompozitních materiálech se nejvíce využívají termosety, termoplastů se využívá málo, protože mají vysokou viskozitu taveniny, což vede ke vzniku defektů při smáčení výztuže a následně ke vzniku materiálu s nízkými užitnými vlastnostmi. Nejčastěji se používají matrice z nenasycených polyesterů (UP), vinylesterů (VE), epoxidů (EP) a fenolických pryskyřic (FP). [4,5]

1.3.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

Jde o roztoky lineárních nenasycených polyesterů, jejichž molekula obsahuje dvojnou C=C vazbu, v polymerace schopném rozpouštědle (nejčastěji styren). UP je produktem reakce organické kyseliny a organického alkoholu. Při přípravě UP reaguje maleinanhydrid



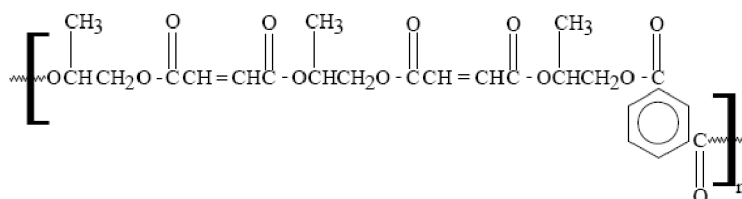
a kyselina maleinová, která během esterifikace izomeračně přechází na kyselinu fumarovou (až 90 %):



Tato izomerace je žádoucí, protože řetězce kyseliny fumarové jsou přímé, což zlepšuje fyzikální a mechanické vlastnosti vytvrzených matic.

Dalšími reagenty při výrobě UP jsou dioly, nejčastěji propylenglykol a ethylenglykol. Do směsi se přidávají tzv. modifikované kyseliny, nejčastěji některý izomer kyseliny ftalové (např. kyselina metaftalová, paraftalová či ftalanhydrid) pro zlepšení mechanických vlastností. Esterifikace se provádí v tavenině (180-220 °C) v inertní atmosféře (CO₂, N₂).

Esterifikaci lze vést i mnohonásobně za vzniku oligomeru výše uvedených komponent, tak vzniká řetězec nenasyceného polyesteru [5,7]:



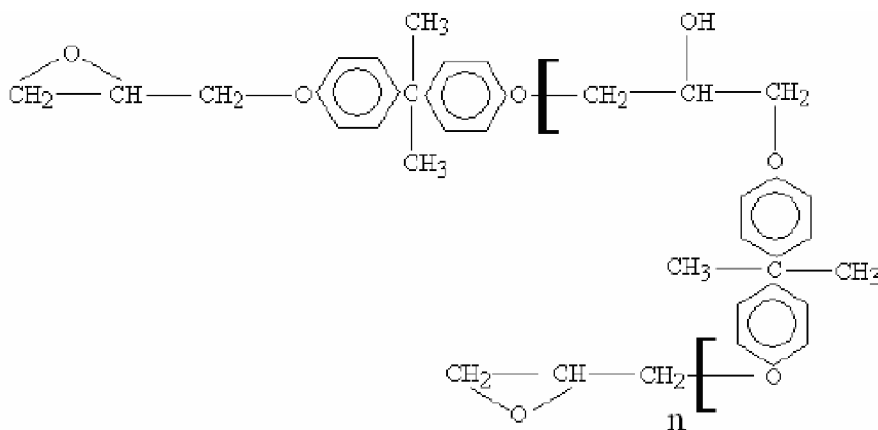
Vyšší molekulová hmotnost UP zlepšuje jejich korozní odolnost, zvyšuje viskozitu a tím zhoršuje zpracovatelnost. Také volbou glykolu lze ovlivnit vláčnost, krystalitu, odolnost vůči vodě a tepelnou odolnost UP. Obecně s prodlužujícím se řetězcem glykolu stoupá vláčnost, houževnatost a modul pružnosti a pevnost se snižují. [5]

1.3.1.1 Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Vytvrzování probíhá za zvýšených teplot, kvůli dostatečné rychlosti této radikálové reakce, která je iniciována peroxidovým radikálem. Jde o proces, kdy jsou oligomerní řetězce UP spojovány styrenovými můstky. Mezi molekulami oligoesteru a styrenu vznikají jednoduché vazby na místech původních dvojných vazeb. Vytvrzování UP je tedy radikálová kopolymerace, jejímž výsledkem je tuhý nerozpustný produkt. Má tři kroky: iniciaci (otevření dvojných vazeb), propagaci (růst) a terminaci (zastavení reakce). [5,7]

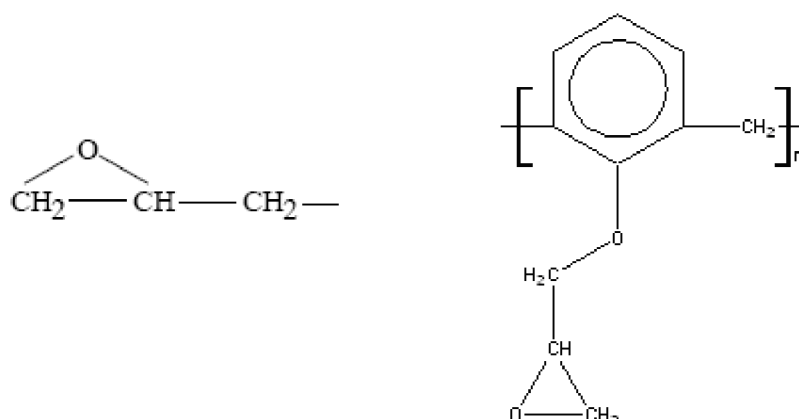
1.3.2 Epoxidové pryskyřice (EP)

Jde o sloučeniny obsahující reaktivní epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Díky vysoké reaktivitě, která vede k zesíťovaným makromolekulárním produktům, dobrým mechanickým a elektrickým vlastnostem jsou aplikovány v lepidlech, zalévacích a lisovacích hmotách, pojivech pro lamináty a lékařských pryskyřicích. EP má lepší přilnavost k neupravené skleněné výztuži než UP a VE a také lepší mechanické a elektrické vlastnosti. Vytvrzená EP je dobrým elektrickým izolantem v široké oblasti teplot, je odolná proti vodě, alkáliím, kyselinám a některým rozpouštědlům. [5,7]

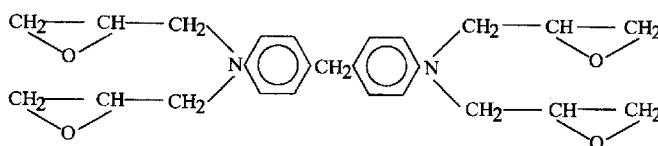


1.3.2.1 Typy epoxidových pryskyřic

a) EP obsahující glycidylové skupiny, sem patří například epoxynovolaky[5]:



b) Glycidylaminové pryskyřice, sem patří například N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodofenylmethan (TGDDM), což je matrice pro špičkové kompozity v letectví [5]:



1.3.2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Lze provádět několika způsoby, nejčastější postupy jsou:

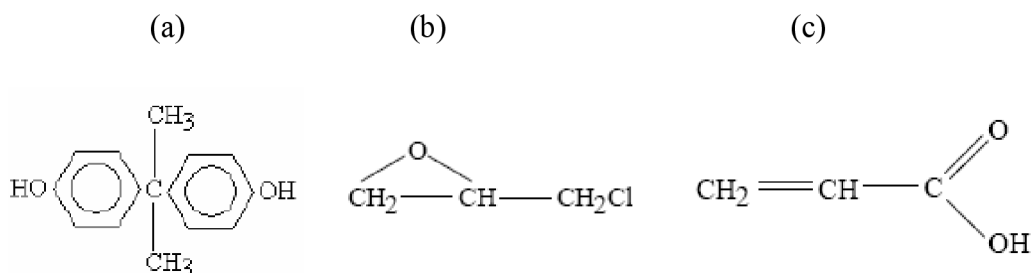
Polyadice, ta probíhá na epoxidových skupinách.

Polykondenzace probíhá na přítomných hydroxylových skupinách

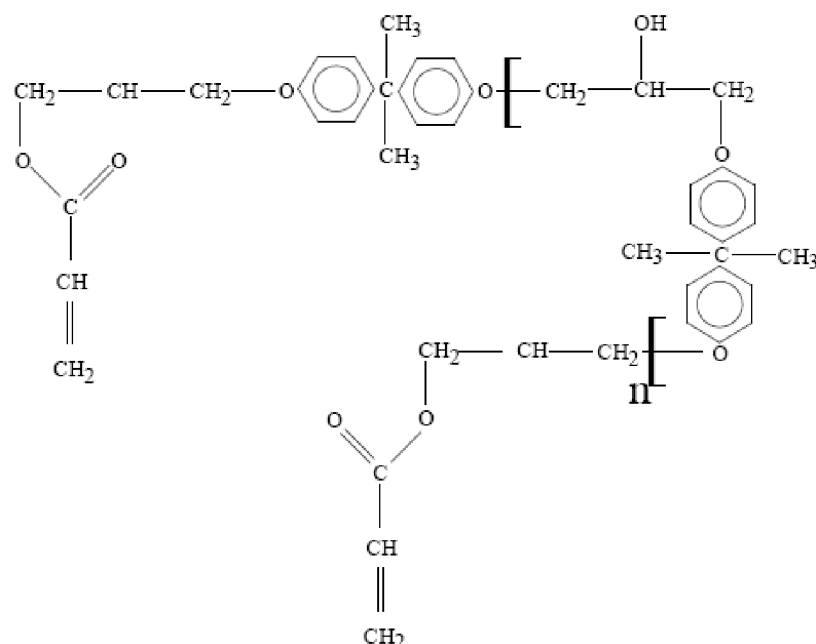
Polymerace epoxidových skupin. [5,7]

1.3.3 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Mohou být také nazvány jako epoxidové vinylestery nebo vinylestery na epoxydové bázi. VE jsou vhodné pro výrobu kompozitů vyztužených skleněnými i uhlíkovými vlákny určených pro náročnější aplikace, do agresivního chemického prostředí a pro kompozity vystavené velkému mechanickému namáhání. Základními surovinami pro výrobu VE je bis-fenol A neboli dian (a), epichlorhydrin (b) a kyselina akrylová (c).



Během syntézy VE dochází nejdříve k alkalické kondenzaci, následně k esterifikaci a výsledkem těchto reakcí je řetězec zakončený reaktivními vinylovými $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ vazbami schopnými rychlé radikálové polykondenzační reakce [5]:



1.3.3.1 Vytvrzování vinylesterových pryskyřic

Vytvrzování je prováděno radikálovou polymerací $\text{C}=\text{C}$ vazeb, nejčastěji používaným iniciátorem je dibenzoylperoxid. Pro dosažení optimálních chemických, fyzikálních a mechanických vlastností se VE dotvrzují při zvýšených teplotách a toto dotvrzování se provádí především u kompozitů vytvrzených za nízkých teplot. Dotvrzování vede především k minimalizaci zbytkového styrenu, na jehož obsahu závisí mechanické vlastnosti. [5]

1.3.4 Fenolické pryskyřice (PR)

Jde o termosety s vysokou tvrdostí, modulem pružnosti a malou houževnatostí. PR jsou produkty reakce fenolu a formaldehydem. Běžné teploty zpracování fenolických pryskyřic leží podle typu metody v intervalu $150-210\text{ }^\circ\text{C}$. PR jsou dvojího typu, buď jednostupňová pryskyřice (resol) nebo dvoustupňová pryskyřice (novolak).

Jednostupňová pryskyřice jsou vyráběny v poměru formaldehyd/fenol větším než 1, tato reakce je katalyzována alkalickým katalyzátorem a během této polykondenzace se uvolňuje voda.

Dvoustupňové pryskyřice tvoří zhruba 90 % z celkové produkce fenolických pryskyřic a jsou vyráběny v poměru formaldehyd/fenol menším než 1 v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Tyto pryskyřice jsou termoplastické, protože neobsahují dostatečné množství metylenových spojovacích vazeb pro síťování. Proto bývá vytvrzena použitím hexamethyléntetraminu, který se rozpadá teplem za vzniku methylenových $-\text{CH}_2-$ spojovacích vazeb, které slouží k vytvrzení pryskyřice.

PR se používají jako základ lepidel pro laminování dřeva a z velké části je požíván při výrobě překližky a laminovaných papírových panelů. Dále se využívají pro výrobu brzdových

destiček a brusných kotoučů. Kompozity na bázi sklem vyztužených PR výrazně převyšují vlastnosti oceli, proto se často používají jako rošty při stavbě vrtných plošin a v jiných oborech chemického průmyslu, kde je požadována vysoká požární bezpečnost. Největší předností je vynikající termomechanická, povětrnostní a elektrická odolnost. [5]

1.3.5 Přehled mechanických vlastností některých typů matic

Tabulka 3: Přehled mechanických vlastností některých matic [6]

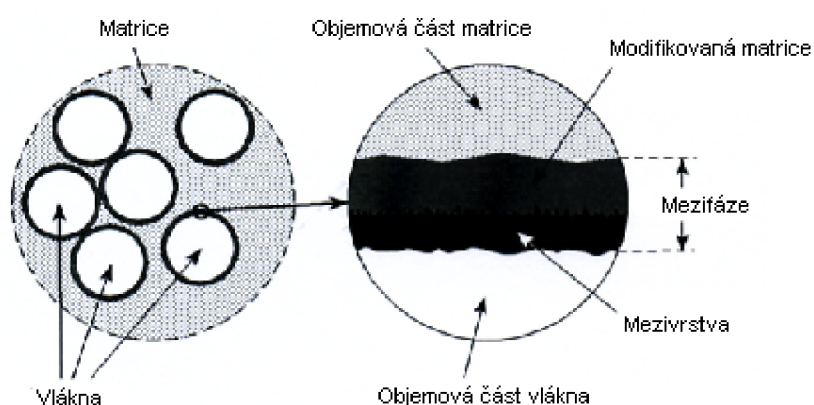
<i>Pryskyřice</i>	<i>Hustota</i> [g/cm ³]	<i>Modul pružnosti</i> [GPa]	<i>Pevnost v tahu</i> [MPa]	<i>Deformace do lomu</i> [%]
Epoxidová	1,1-1,4	2,1-6,0	35-90	1-10
Polyesterová	1,1-1,5	1,3-4,5	45-85	1-5
Fenolická	1,3	4,4	50-60	1-3

1.4 Mezifáze

Mezifáze je důležitá oblast, která rozhoduje o výsledných vlastnostech kompozitů., jde o fázi mezi vyztužujícím vláknem a maticí. Zprostředkovává přenos vnějšího napětí z nepevné matrice do výztuže. Pokud je adheze dokonalá, je napětí koncentrováno ve vláknech a matrice je téměř bez napětí. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu. S nárůstem objemového podílu vláken vzrůstá význam mezifáze. [8,9]

1.4.1 Vlastnosti mezifáze

Mezifáze je třírozměrná oblast materiálu mezi vyztužujícím vláknem a maticí a rozhraní je dvourozměrná oblast – kontaktní plocha. V oblasti mezifáze rozlišujeme dvě rozhraní, je to relativně ostré rozhraní na povrchu vlákna (vlákno/mezifáze) a difúzní rozhraní v matici (mezifáze/matrice). U povrchově upravených vláken se nachází uvnitř ještě třetí rozhraní, jde o vnitřní rozhraní mezivrstva/modifikovaná matrice. Mezifáze může být řízená a neřízená. U neřízené jsou použity povrchově neupravená vlákna, zatímco u řízené mezifáze jsou použity povrchově upravená vlákna, tyto mezivrstvy mají definované vlastnosti a strukturu. [8,9]



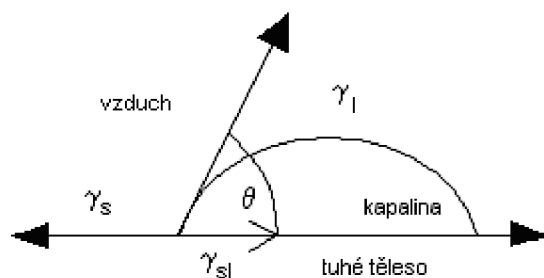
Obr. 6: Schématické znázornění kompozitní mezifáze.[8]

1.4.1.1 Smáčení

Dobré smáčení je předpokladem adheze mezi matricí a výztuží. Předpokladem dobré adheze je těsný kontakt povrchů dvou těles. Pokud kápneme kapalinu na povrch tuhého tělesa, po čase dojde k ustavení rovnováhy mezi kohezními silami v kapalině a adhezními silami mezi tuhým tělesem a kapalinou a výsledný kontaktní úhel θ charakterizuje smáčení povrchu tuhého tělesa kapalinou. Platí Youngova rovnice

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl}, \quad (2)$$

kde γ_l je povrchové napětí kapaliny, γ_s je povrchové napětí tuhého tělesa a γ_{sl} je povrchové napětí rozhraní tuhého tělesa. V systémech, kde je povrchové napětí vláken mnohem větší než u matrice, lze předpokládat dobré smáčení vláken polymerem, např. skleněná vlákna ($\gamma = 560 \text{ mJ/m}^2$) jsou dobře smáčena polyesterovými pryskyřicemi ($\gamma = 35 \text{ mJ/m}^2$). Povrch vláken má vysokou povrchovou energii ($500\text{-}600 \text{ mJ/m}^2$), ale při absorpci vody na povrch dojde k prudkému snížení na $10\text{-}20 \text{ mJ/m}^2$, což vede ke špatnému smáčení vlákna polymerní matricí.



Obr. 7: Smáčení tuhého tělesa kapalinou. [9]

1.4.1.2 Typy vazeb

Kvalitu adheze ovlivňují také druhy vazeb mezi dvěma stykovými plochami. Při těsném kontaktu dvou materiálů se vždy uplatní slabá vazba prostřednictvím Van der Waalových sil. Pokud povrchy nesou elektrický náboj opačného znaménka jde o vazbu elektrostatickou přitažlivou silou. V případě jisté drsnosti povrchů je vazba zprostředkována mechanicky, což se projeví především při namáhání ve smyku. Dojde-li na povrchu dvou polymerních materiálů ke vzájemné difuzi volných konců řetězců a následnému vytvoření spletenců, výsledkem je podstatné zpevnění vazby. Nejpevnějším typem adhezní vazby je vazba chemická, tedy např. kovalentní nebo iontová. Při této vazbě dochází k chemické vazbě mezi oběma povrchy. [4,9]

1.4.1.3 Pnutí na rozhraní

Pnutí na rozhraní lze rozdělit na pnutí tepelné a pnutí vlastní. Pnutí *tepelné* vzniká při změnách teploty následkem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti materiálů, což bývá důsledkem přípravy kompozitu při vysokých teplotách a jeho následné chlazení. *Vlastní* pnutí závisí na řadě faktorů, např. na podmínkách při nanášení mezivrstev nebo objemových změnách. Vlastní pnutí může mít charakter pnutí tahových i tlakových, obvykle se snižuje temperováním. [9]

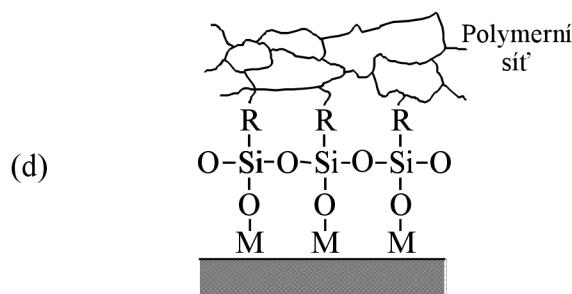
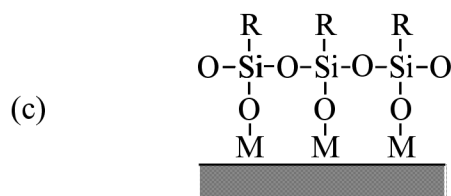
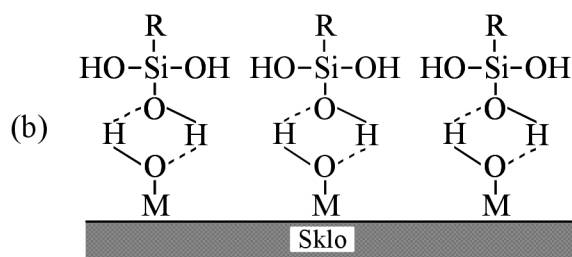
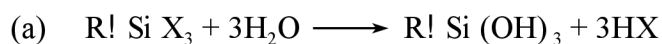
1.4.2 Příprava mezifází

Mezivrstvy se připravují za účelem lepšího smáčení a pevné vazby vlákno - polymer, jde o vazbu mezi oxidy na povrchu vlákna a molekulami polymeru tvořícího matrici. Tenké vrstvy, které tyto požadavky splňují se označují jako vazebná činidla. Pro povrchové úpravy skleněných vláken se nejčastěji využívají organokřemičité látky (silany), dále také chemické roubování a v poslední době se využívá tenkých vrstev plazmových polymerů. [8,9]

1.4.2.1 Silanová vazebná činidla

Tyto činidla mají obecný vzorec $R-Si-X_3$, což je vícefunkční molekula, jejíž jeden konec reaguje s povrchem skleněného vlákna a druhý reaguje s polymerní fází. Část X představuje hydrolyzovatelné skupiny jako jsou methoxy, ethoxy, atd. Silan je hydrolyzován na silanol (Obr. 8(a)) a do tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu se snaží vytvořit vodíkové můstky a hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna (Obr. 8(b)). Následným sušením je odstraněna voda a dochází ke kondenzačním reakcím jak mezi molekulou silanolu, tak i mezi sousedícími molekulami silanolů (Obr. 8(c)). Výsledkem je polysiloxanová vrstva chemicky vázaná k povrchu vlákna s volnými R skupinami směřujícími od vlákna (důsledek působení odpudivých sil). V případě, že matricí je termosetová pryskyřice, lze skupinu R vybrat tak, aby reagovala s pryskyřicí během polymerace, a byla tak vytvořena pevná vazba vlákno-polymer (Obr. 8(d)). Pro termoplastickou matrici lze vybrat R s krátkým řetězcem, který může difundovat mezi řetězce matrice a vytvořit tak také poměrně pevnou vazbu.

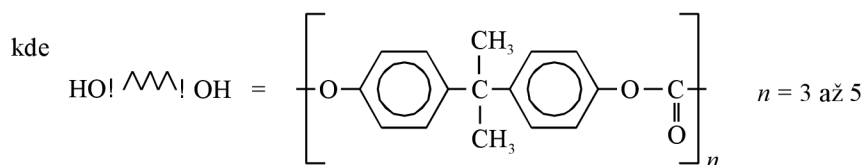
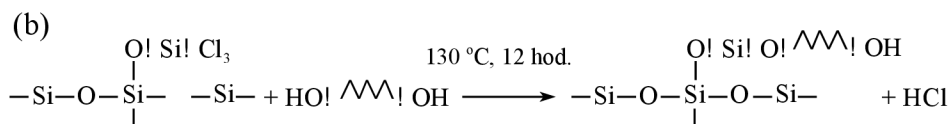
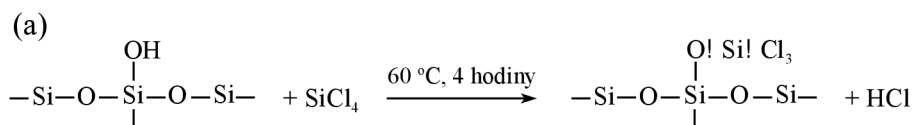
Siloxanová vazba je hydrolyticky nestabilní a při zvýšení koncentrace vody v systému je hydrolyzována a spojení vlákno-matrice je přerušeno. Po odstranění vody dochází k částečné obnově siloxanových vazeb.



Obr. 8: Silanová vazební činidla: (a) hydrolyzáza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matici. [2,9]

1.4.2.2 Chemické roubování

Jde o vytvoření hydrolyticky stabilní vazby mezi vláknem a maticí, tak že jsou chemicky roubovány oligomery na povrch skleněného vlákna. Kovalentně vázané oligomery nahradí hydroxylové skupiny na povrchu vlákna a ochrání tak vlákno před degradací vlivem vlhkosti. Následkem interdifúze dojde k pevnému propojení s maticí.

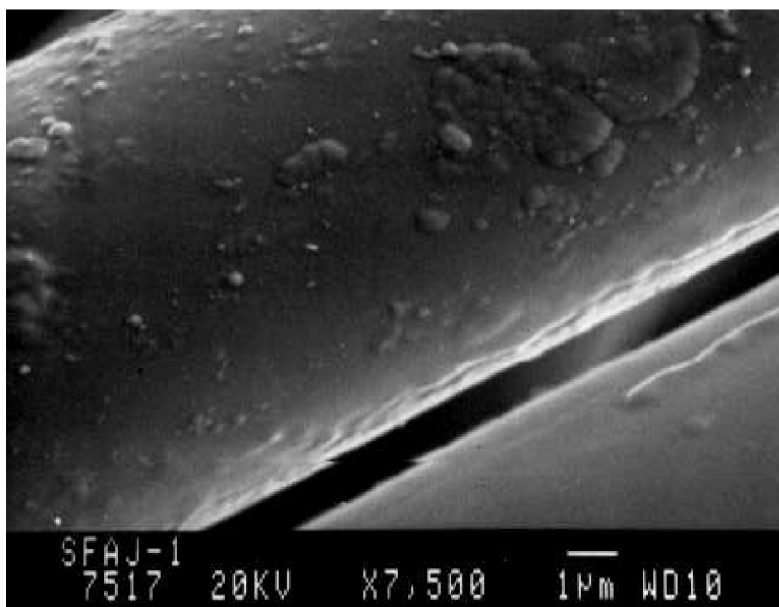


Obr. 9: Reakční schéma roubování PC oligomeru nebo bisfenolu A [8,9]

1.4.2.3 Plazmová polymerace

Je to proces, při kterém aktivace organických par a plynů v nízkoteplotním plazmatu vede k formování polymerních materiálů. Molekuly monomerů a plynů jsou v plazmatu fragmentovány a ionizovány a vznikají tak excitované skupiny, volné radikály a ionty. Adsorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí plazmový polymer ve formě tenké vrstvy. Tento typ syntézy má atomový charakter na rozdíl od radikálových a kondenzačních polymerací.

Vlastnosti plazmových polymerů jsou velmi různorodé. Výběrem vhodného monomeru a volbou depozičních podmínek můžeme konstruovat polymerní materiály o různém složení, chemické struktuře, morfologii povrchu, a tím ovlivňovat jejich mechanické vlastnosti a reaktivnost k různým typům vláken a matric. Lze vytvářet jak hydrofobní, tak i hydrofilní plazmové polymery s povrchovou energií až 70 mJ/m^2 a upravovat tak smáčení vláken. Nanášení tenkých vrstev probíhá při nízkém tlaku (0,1-100 Pa) a v téměř bezvodém prostředí, což se projeví v hydrolytické stabilitě vazby vlákno – polymer. Plazmová polymerace může být jednou z cest, která povede ke zkvalitnění vlastností vláknových výztuží. [8,9]



Obr. 10: Mikrofotografie skleněných vláken potažených vrstvou plazmového polymeru[8]

1.5 Smykové testy kompozitů

Tyto mechanické testy kompozitů se testují na makrokompozitních vzorcích, tyto vzorky tvoří trámečky vyztužujících vláken impregnované matricí. Mezi tyto testovací metody patří „Iosipescu shear“, definovaný normou ASMT D 5379, „Twin-walled tube“ a „Solid rod torsion“, „ $\pm 45^\circ$ tensile shear“ (ASTM D 3518), „Two- and Three- rail shear“ (ASTM D 4255) a „Short beam shear“ a „notched shear“ (ASTM D 2344, ASTM D 3846).[10]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

2.1.1 Výztuž

Pro materiál výztuže byla použita skleněná vlákna vyrobená z E-skla (roving). Průměr vláken je 19 μ m a výrobcem těchto vláken je Saint Gobain Vertex, a.s., Litomyšl.

Pro přípravu vzorků byla použita vlákna:

- s komerční povrchovou úpravou P707
- bez povrchové úpravy

2.1.2 Matrice

Jako materiál pro výrobu matrice byla použita nenasycený polyesterová pryskyřice (PES). Celkové složení polymerní matrice v hmotnostních procentech je uvedeno v Tabulce 4.

- o Základní parametry VIAPALu v expediční formě:
 - hustota $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,13 \text{ g/cm}^3$
 - objemové smrštění při vytvrzení 8,3 obj. %
 - bod vzplanutí 34 $^{\circ}\text{C}$
- o Charakteristické vlastnosti VIAPALu ve vytvrzeném stavu:
 - hustota $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,23 \text{ g/cm}^3$
 - pevnost v tahu 76 MPa
 - protažení 4,2 %
 - ohybové napětí při zlomu 3700 MPa
 - rázová houževnatost 19 kJ/m²

2.1.2.1 Aditiva pryskyřice

K polyesterové pryskyřici bylo přidáváno následných 5 složek, proto byla tato aditiva obecně nazývána 5 složek.

Styren

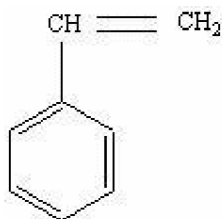
- styren je transparentní kapalina, působí jako síťovací činidlo
- styren je toxický, je to mutagen a podezřelý karcinogen, snadno se absorbuje kůží, je to dráždivo a je citlivý na světlo

$M_r = 104,152 \text{ g/mol}$

$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 0,906 \text{ g/cm}^3$

$T_t = -30,628 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_v = 145,14 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Peroxid 62 - dibenzoylperoxid

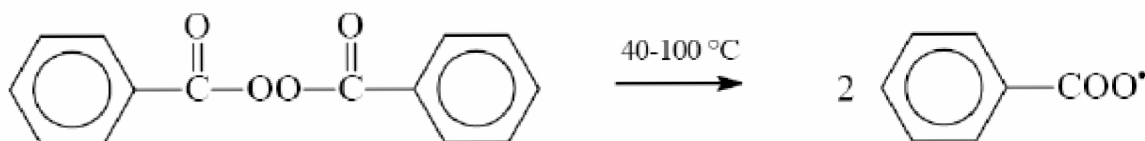
- iniciátor vytvrzení nenasycené polyesterové pryskyřice při nízkých a středních teplotách
- bílý prášek, při zahřívání může explodovat
- silné oxidovadlo, senzibilizátor

Mr = 242,23 g/mol

T_{vzplanutí} = 31 °C

T_t = 100 – 106 °C (rozklad)

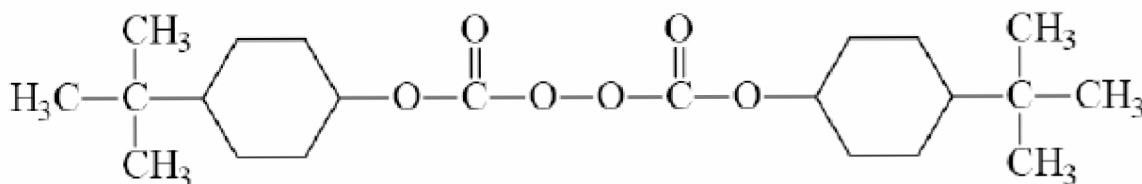
T_{uskladnění} = 2 – 8 °C



Perkadox 16 - di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát

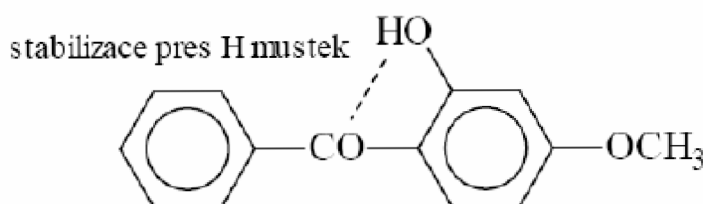
- vysokoteplotní iniciátor, bílý prášek
- uchovávat při teplotě pod 20 °C

Mr = 398,5 g/mol



UVSORB MET (UV stabilizátor) - 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon;

- fotostabilizátor, žlutý prášek
- absorbuje světlo a UV záření, tak brání jejich průniku do polymeru a fotoiniciaci korozních reakcí



Separátor AXEL IMT-PUL 24

- směs primárních a sekundárních aminů s kopolymerem mastných kyselin a esterů organických fosfátů, viskózní kapalina

-lubrikant určený pro pultruzí vyráběné kompozity, zlepšuje smáčivost vláken a plniva, snižuje viskozitu, čímž usnadňuje tok pryskyřice

- T_{vzplanutí} = 152 °C

- ρ_{25°C} = 0,960 g/cm³

Tabulka 4: Složení polymerní matrice v hmotnostních procentech

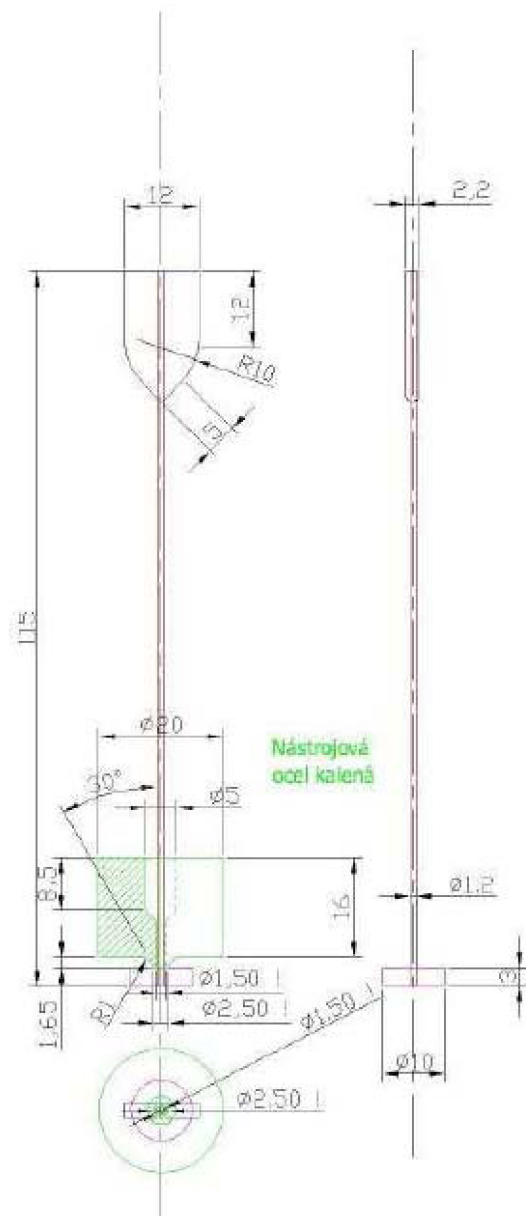
hm. %	Složky
96,1	VIPAL VUP 4646
2,0	Styren
1,0	Iniciátor Peroxidů 62
0,5	Separátor Axel INPUL 24
0,2	Stabilizátor UVsorb MET
0,2	Iniciátor Percadox 16

2.2 Vzorek

Vzorek modelového kompozitu byl připraven s použitím svazku vláken (roving), na kterém bylo připraveno polymerní tělísko válcového tvaru. Na druhou stranu vlákna bylo připraveno také polymerní tělísko, toto tělísko má plochý tvar podobný lopatce. Fotografie modelového kompozitu je vidět na Obrázku 11 a jeho podrobné schéma na Obrázku 12.



Obr. 11: Fotografie vzorku kompozitu



Obr. 12: Schéma vzorku kompozitu

2.2.1 Příprava vzorku

Vzorek kompozitu byl připraven tak, že v polypropylenové nádobě (kelímku) byla připravena směs polyesterové pryskyřice s danými aditivy, tzv. 5 složkami (viz kap. 3.1.2.1). Směs byla důkladně promíchána a ponechána 20 minut odstát. Během této doby byly nastříhány svazky vláken o délce cca 20 cm. Svazky byly postupně naimpregnovány v polymerní lázni a přebytečná pryskyřice byla jemně setřena pomocí pinzety potažené bužírkou.

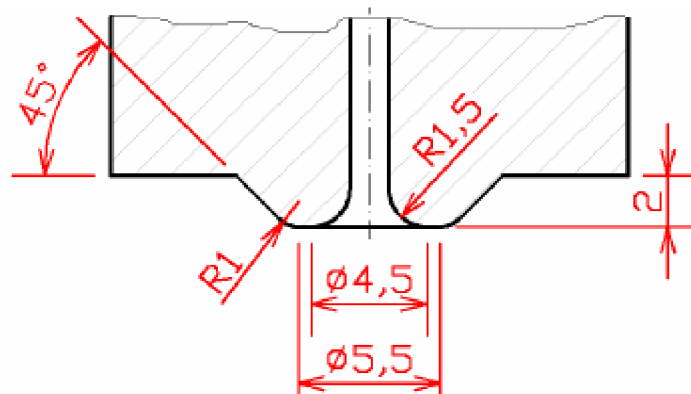
Pro následný postup byla použita lukoprenová forma, jejíž výroba je uvedena v kapitole 3.2.1.1 *Výroba lukoprenových forem*. Svazek byl protažen otvorem o průměru 1 mm v jejím středu, aby vznikl kruhový průřez svazku. Lukoprenová forma byla vložena do skleněné Petriho misky s otvorem ve dně, kterým byl protažen impregnovaný svazek vláken. Svazek i s lukoprenovou formou v Petriho misce byl umístěn do sušárny a v dolní části zatížen, aby

nedošlo k jeho ohybu. Otvor v lukoprenové formě byl pomocí injekční stříkačky naplněn pryskyřicí, čímž bylo kolem svazku vláken zhotoveno polymerní tělísko válcového tvaru (Obr. 13). Takto připravený vzorek byl ponechán v sušárně k vytvrzení podle programu popsaneho v kap. 3.2.2. Teplotní průběh vytvrzování (Tabulka 5). Po vytvrzení byl vzorek vyjmut ze skleněné Petřino misky a polymerní tělísko (disk) zabroušeno do požadovaných rozměrů $d = 15 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$.

Následně byl na svazek umístěn ocelový přípravek (Obr.11), který při tahové zkoušce slouží jako opora pro válcové polymerní tělísko. Na závěr bylo pomocí jiné lukoprenové formy v horní části vzorku zhotoveno ploché polymerní tělísko, které slouží k bezpečnému uchycení vzorku do horní čelisti tahového zařízení tak, aby nedošlo k poškození skleněných vláken vlivem tlaku čelisti. Toto tělísko bylo zhotoveno tak, že svazek byl umístěn do formy a forma vyplněna pomocí injekční stříkačky pryskyřicí.



Obr. 13: Příprava polymerního tělíska na svazku skleněných vláken



Obr. 14: Rozměry ocelového přípravku (zobrazen na Obr. 11)

2.2.1.1 Výroba lukoprenových forem

Lukoprenová forma, jak pro disky i lopatky byla vyrobena z Lukoprenu N 1522, což je zalévací silikonová pasta vulkanizující za normální teploty po přidavku katalyzátoru Lukoprenu (obsahuje dibutylcindilaurát).

Do lukoprenové pasty byl přidán katalyzátor Lukopren (2 % z celkového objemu směsi) a směs dobře promíchána. Tato směs byla postupně nalita do připravených forem (Obr. 15 a Obr. 16) a ponechána cca 24 hodin ke ztuhnutí. Takto připravené lukoprenové formy lze následně hned požívat k přípravě vzorků.



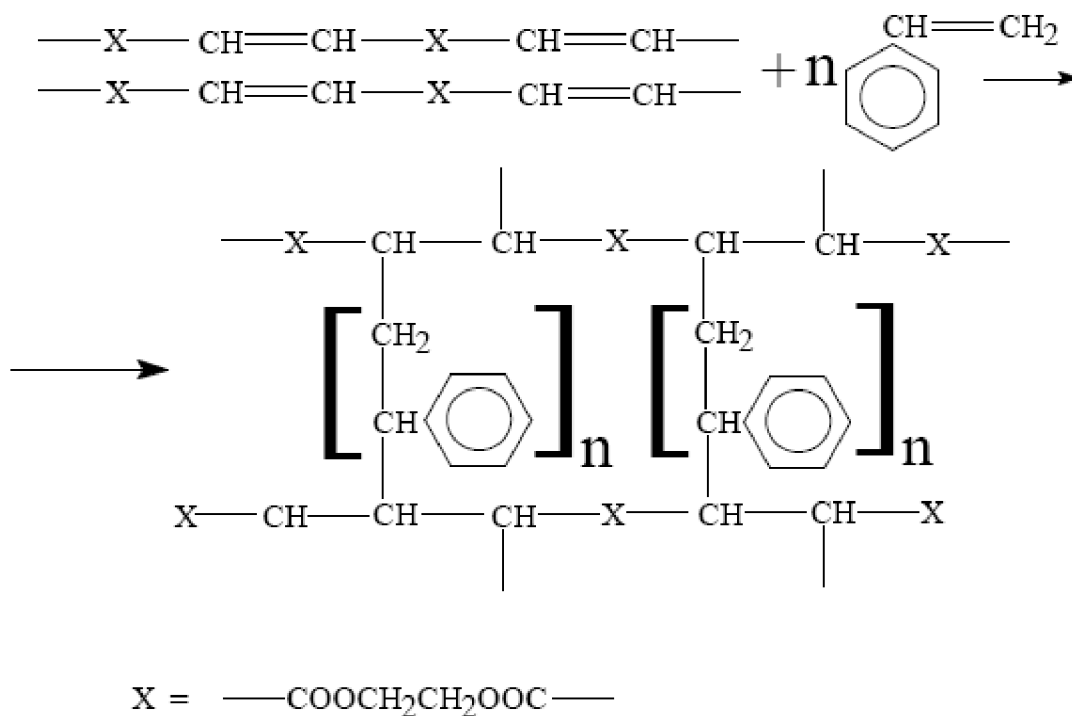
Obr. 15: Forma na výrobu polymerního tělíska (disku)



Obr. 16: Forma na výrobu lopatek

2.2.2 Vytvrzení polyesterové pryskyřice

Polyesterové pryskyřice se vytvrzují radikálovou kopolymerací se styrenem. Do kopolymerace vstupují vinylenové skupiny -CH=CH- maleinanhydridových monomerních jednotek, které díky navázaným karboxylům snadno adují radikály. Kopolymerační reakci oligoesteru se styrenem lze schematicky znázornit takto:

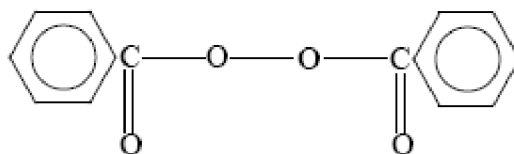


Radikálová kopolymerace je řetězová reakce. Má tři základní děje:

- iniciace
- propagace
- terminace

Iniace

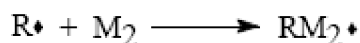
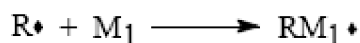
Jako iniciátor pro vytvrzování byl použit dibenzoylperoxid (DBP).



Prvním krokem iniciace je rozpad DBP na primární radikály, který je iniciován termicky a probíhá dle následujícího schématu:



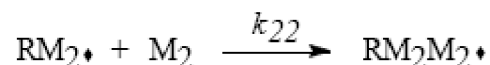
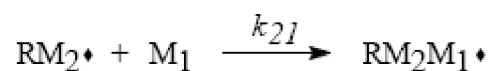
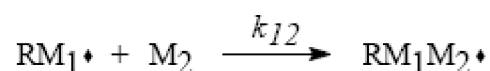
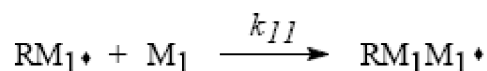
Druhým krokem procesu iniciace je atak nestabilní dvojné vazby v molekule oligoesteru nebo styrenu primárním volným radikálem R^\bullet :



kde R^\bullet je iniciující radikál vzniklý rozpadem peroxidu, M_1, M_2 jsou molekuly různých monomerů (styren, nenasycený polyester). Výsledkem iniciace je tedy vznik sekundárního radikálu RM^\bullet , který v následující fázi růstu (propagace) atakuje další molekuly oligoesteru či styrenu za vzniku stále rostoucí 3D sítě.

Propagace

Na vzniklý sekundární radikál RM^\bullet se aduje řada dalších molekul monomeru za vzniku buď dlouhého řetězce (lineární polymerace za vzniku termoplastu) nebo za vzniku 3D zesíťované makromolekuly (termoset). Při reakci dvou různých monomerů rozlišujeme celkem čtyři elementární adiční reakce:



kde k_{ij} jsou rychlostní konstanty jednotlivých reakcí.

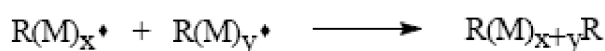
První a čtvrtá rovnice je adicí monomeru 1 či 2 k radikálu vzniklému iniciací totožného monomeru, zatímco rovnice druhá a třetí jsou kopolymeračními adicemi, tzn., že se k iniciovanému monomeru jednoho typu aduje monomer druhého typu.

Poměry rychlosti adice radikálu na molekulu téhož monomeru k rychlosti adice radikálu na molekulu druhého monomeru se nazývají kopolymerační parametry a charakterizují danou kopolymeraci a složení kopolymeru.

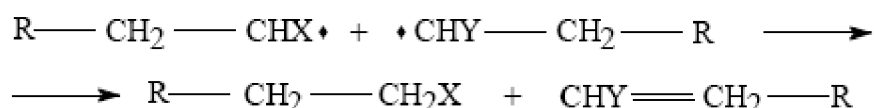
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Terminace

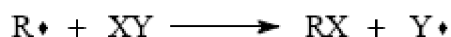
K terminaci dochází, pokud je nějakým způsobem deaktivován radikál na rostoucí makromolekule. Jedním ze způsobů terminace je srážka dvou monofunkčních radikálů. Může dojít ke spojení srazivších se radikálů dle schématu:



Jinou možností terminace je disproportionace, kterou lze zapsat následující rovnicí:



Kromě těchto dvou základních terminačních reakcí je nutno ještě počítat s terminací mechanismem přenosu řetězců. Při tomto ději se rostoucí radikál nasytí při srážce s molekulou rozpouštědla, monomeru, nebo polymeru, přičemž zároveň vzniká nový radikál schopný dalšího růstu:



Tabulka 5: Teplotní průběh vytvrzování

1.	Nárůst na teplotu 45 °C za 5 min	185 min
2.	Udržení na 45 °C po 30 min	
3.	Nárůst na 100 °C za 30 min	
4.	Udržení na 100 °C po 30 min	
5.	Nárůst na 140 °C za 30 min	
6.	Udržení na 140 °C po 60 min	
7.	Samovolný pokles na laboratorní teplotu	

2.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška modelového vzorku kompozitu byla použita z důvodu posouzení míry adheze mezi skleněnými vlákny a polyesterovou pryskyřicí. Po ukončení tahové zkoušky byla vyhodnocena síla potřebná k vytržení svazku skleněných vláken z polyesterové matrice. Pro zamezení zkreslení výsledku vlivem různé výšky polymerního disku byla maximální síla naměřená u jednotlivých vzorků vztahena k výšce disku. Dále byla vypočtena hodnota maximálního smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer dle vztahu

$$\sigma = \frac{F}{\pi \cdot d \cdot h}, \quad (1)$$

kde F je síla potřebná k vytržení svazku skleněných vláken z polyesterové matrice, d je průměr svazku skleněných vláken a h je výška polymerního disku.

Takto vypočtená hodnota je ale pouze orientační, neboť nelze přesně změřit plochu rozhraní vlákno/polymer. Orientační hodnota průměru svazku vláken použitá pro výpočet smykového napětí byla $d = 0,9$ mm.

2.3.1 Univerzální zařízení Zwick

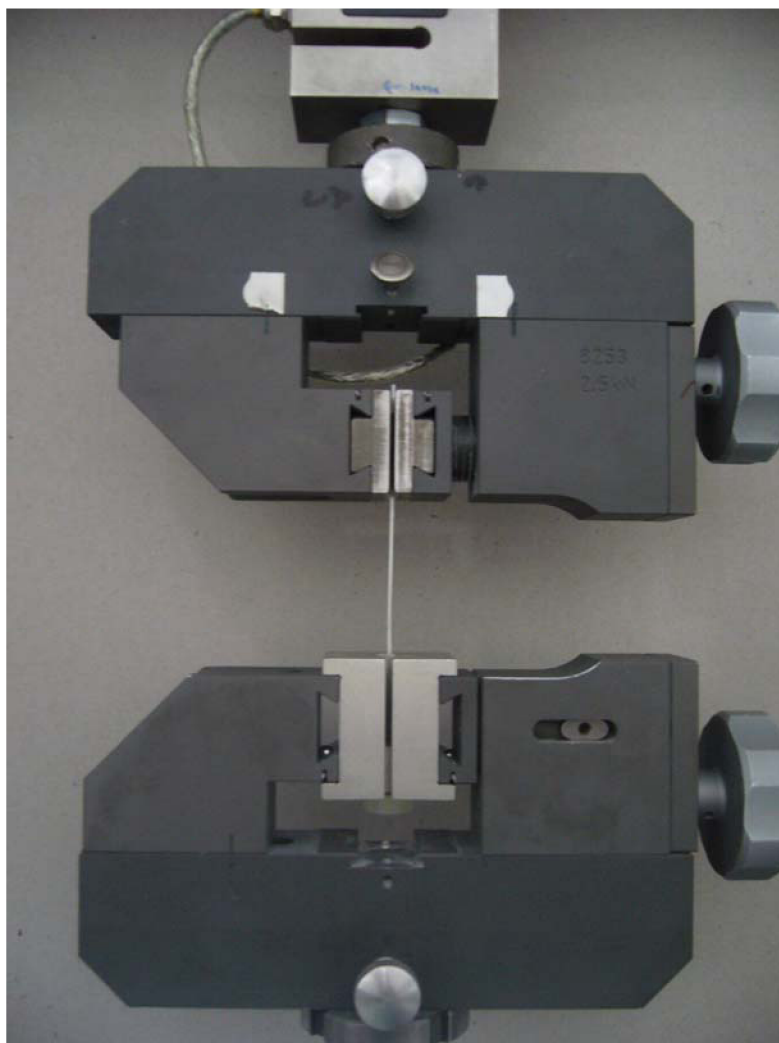
Tahová zkoušku vzorku kompozitu byla provedena na Univerzální zkušební zařízení *Zwick* (Materials testing machine Zwick) Z010/TH2A od firmy Zwick-Roell (Obr.17).



Obr. 17: Univerzální zařízení Zwick

2.3.2 Průběh tahové zkoušky

Vzorek kompozitu s ocelovým válečkem byl vložen do ocelové předlohy, která byla upnuta do spodní čelisti univerzálního zkušebního zařízení Zwick (okolo disku byl omotán alobal, aby nedošlo k rozlétnutí částí popraskaného disku do okolí). Ploché polymerní tělísko na opačné straně svazku bylo upnuto do horní čelisti (viz. Obr. 18). Po kontrole správného nastavení přístroje a testovacích podmínek byla spuštěna tahová zkouška za podmínek uvedených v Tabulce 6.



Obr. 18: Upnutí vzorku do zařízení Zwick

2.3.3 Parametry zařízení a testu

Tabulka 6: Nastavení zařízení pro tahovou zkoušku

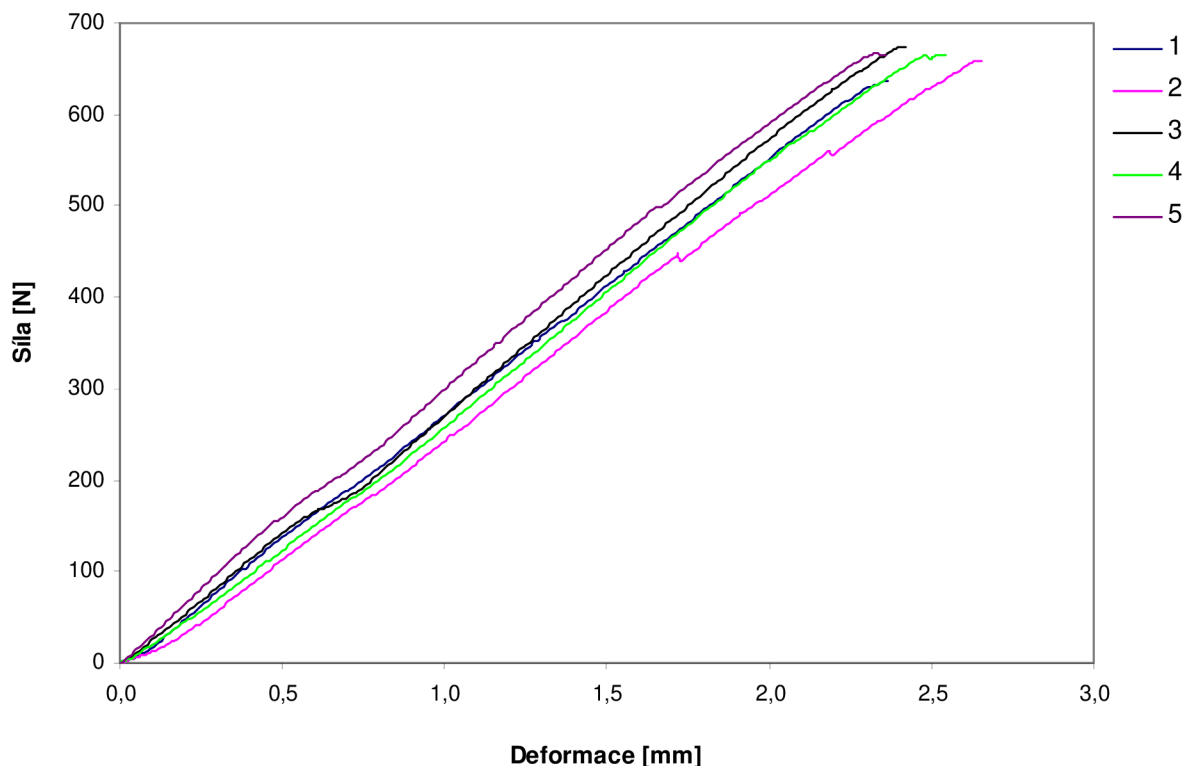
Pozice horní pohyblivé zarážky	1380 mm
Pozice dolní pohyblivé zarážky	560 mm
Horní hranice síly	9000 N
Aktuální rozteč čelistí	47 mm

Tabulka 7: Podmínky testu

Typ zatěžování	deformační
Rychlost zatěžování	1 mm/min
Hodnota předpětí	5 N
Rychlost předpětí	1 mm/min
Zaznamenávání dat	časový interval 0,5 s
Ukončení testu při poklesu síly pod 50 % maximální síly	

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Komerčně upravená vlákna



Obr. 19: Tahové křivky vzorků připravených z komerčně upravených vláken úpravou P 707

Tabulka 8: Vyhodnocení tahových křivek pro vlákna s povrchovou úpravou P 707

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	4,89	636,8	130	46,1
2	4,73	658,6	139	49,3
3	4,96	674,8	136	48,1
4	4,95	665,9	135	47,6
5	4,94	666,6	135	47,7
		Průměr = 660,6	Průměr = 130	Průměr = 47,8
		Relativní odchylka = 12 %	Relativní odchylka = 3 %	Relativní odchylka = 3 %

h výška polymerního disku

F síla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku

F/h síla vztážená k výšce polymerního disku

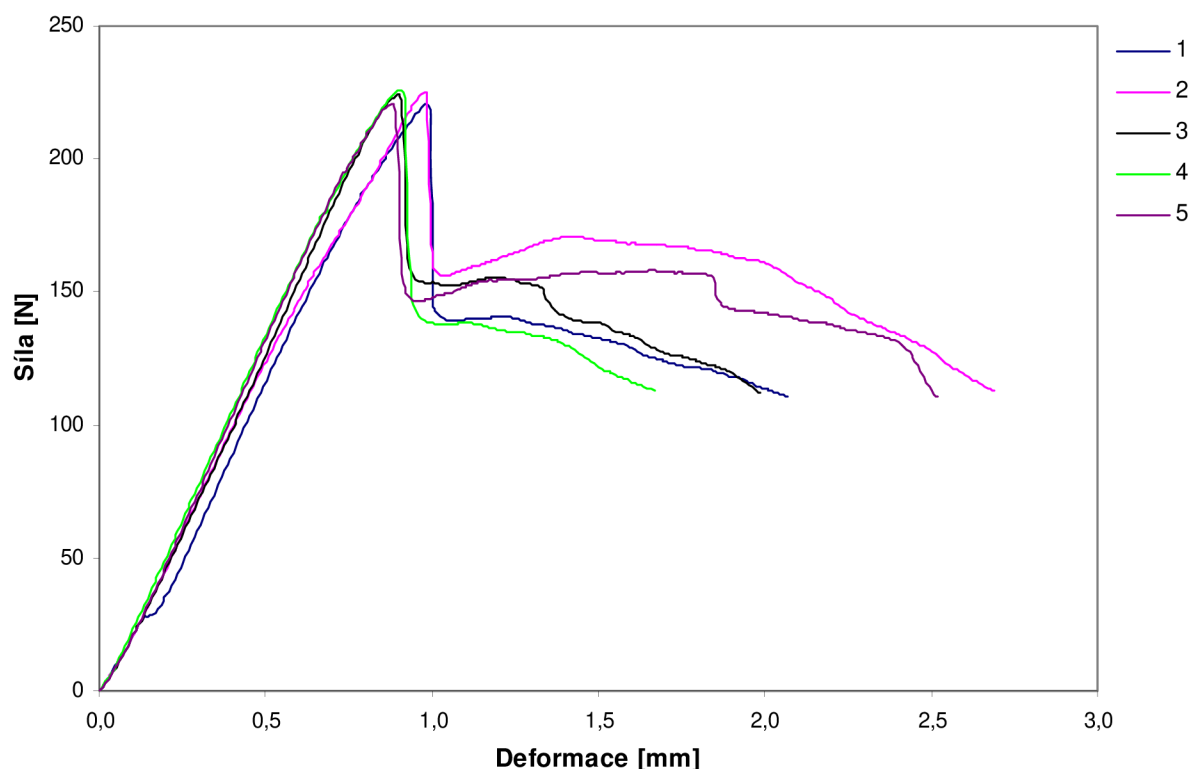
σ orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer (hodnota je vypočtena pro průměr svazku $d = 0,9$ mm)

Na Obrázku 19 jsou zobrazeny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita komerčně upravená skleněná vlákna (P 707). Střední hodnota maximální síly, která je vztažena k výšce polymerního disku (F/h) je 130 N/mm s relativní odchylkou 3 %.

Všechny křivky mají téměř lineární charakter, jednotlivé odchylky, nebo mírné zlomy jsou pravděpodobně způsobeny jak postupným napínáním, tak i praskáním jednotlivých vláken ve svazku během tahové zkoušky. Střední hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer je 47,8 MPa.

Při tahové zkoušce, kdy byla použita komerčně upravená vlákna, končily testy skoro vždy porušením disku.

3.2 Vlákna bez povrchové úpravy



Obr. 20: Tahové křivky vzorků připravených z vláken bez povrchové úpravy

Tabulka 9: Vyhodnocení tahových křivek pro vlákna bez povrchové úpravy

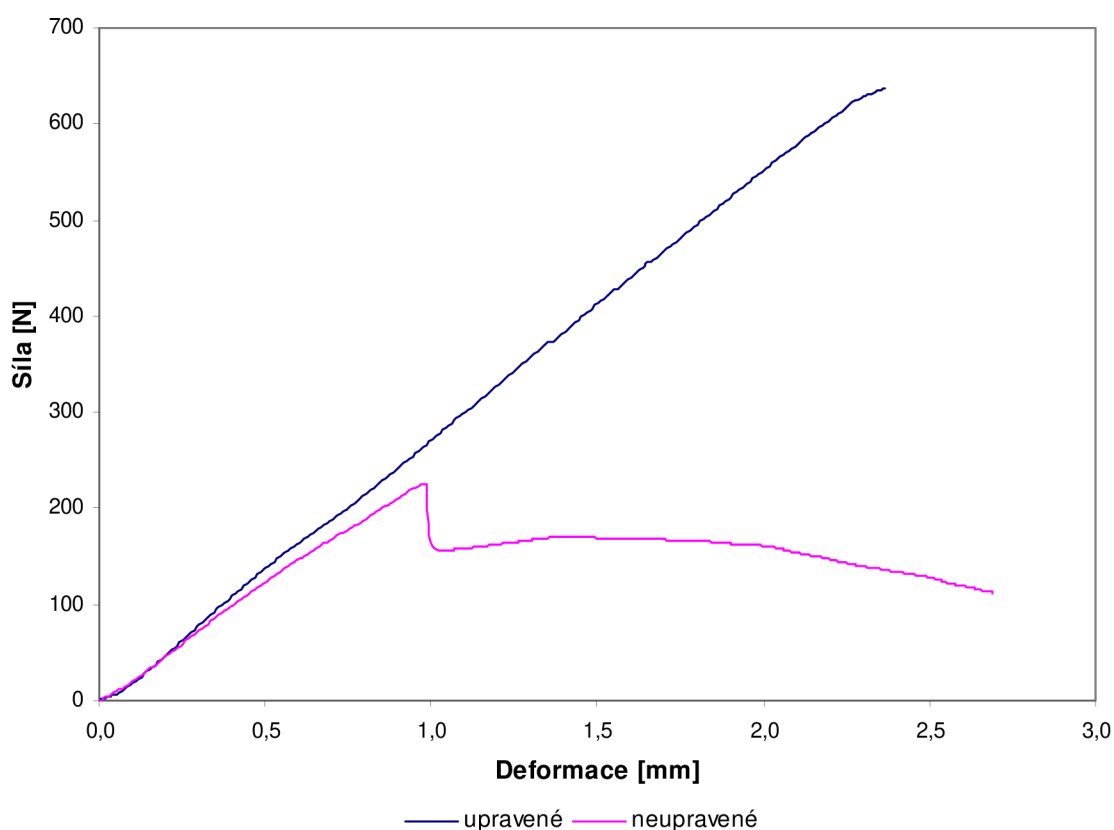
č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,17	221,0	42,7	15,1
2	5,03	225,1	44,8	15,8
3	5,03	224,0	44,5	15,8
4	5,08	226,1	44,5	15,7
5	5,14	221,0	43,0	15,2
		Průměr = 223,4	Průměr = 43,9	Průměr = 15,5
		Relativní odchylka = 2 %	Relativní odchylka = 0,9 %	Relativní odchylka = 0,9 %

Na Obrázku 20 jsou vidět tahové křivky vzorků, pro výrobu těchto vzorků byla použita vlákna bez povrchové úpravy. Střední hodnota maximální síly vztažená k výšce polymerního disku (F/h) je 43,9 N/mm s relativní odchylkou 0,9 %. Tato hodnota je téměř o dvě třetiny nižší než u vláken upravených komerční úpravou. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena tím, že povrch neupravených vláken není téměř vůbec propojen chemickou vazbou s polymerní matricí, i tak ale zřejmě k částečnému propojení došlo, jak naznačuje prudký pokles síly po dosažení její maximální hodnoty. Faktor, který propojení mohl ovlivnit je například vzdušná vlhkost pohlcená vlákny a nečistoty v ní obsažené.

Všechny křivky mají až do místa poklesu síly téměř lineární charakter, jednotlivé odchylky, nebo mírné zlomy jsou pravděpodobně způsobeny jak postupným napínáním, tak i praskáním jednotlivých vláken ve svazku během tahové zkoušky. Střední hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer je 15,5 MPa.

Při tahové zkoušce, kdy byla použita neupravená vlákna, končily testy skoro vždy povysunutím svazku vláken z disku.

3.3 Srovnání tahových křivek upravených a neupravených vláken



Obr. 21: Srovnání tahových křivek vzorků vyrobených z neupravených vláken a vláken upravených komerční úpravou P 707

Tabulka 10: Vyhodnocení a srovnání tahových křivek pro vlákna bez povrchové úpravy a vlákna s povrchovou úpravou P 707 (v tabulce jsou uvedeny střední hodnoty)

Povrchová úprava	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
P 707	660,6	130	47,8
Bez úpravy	223,4	43,9	15,5

Na Obrázku 21 je vidět porovnání tahových křivek vzorků, pro jejichž výrobu byla použita vlákna bez povrchové úpravy a komerčně upravená vlákna (P 707). Hodnota maximální síly vztahené k výšce polymerního disku (F/h) je u vlákna s povrchovou úpravou 130 N/mm a u vlákna povrchově neupraveného 43,9 N/mm.

Z porovnání parametru σ je vidět, že při použití komerčně upravených vláken je smyková pevnost na rozhraní více jak třikrát vyšší, než u vláken povrchově neupravených. Tato vyšší pevnost je dána především chemickou vazbou mezi skleněným vláknem a polyesterovou pryskyřicí. Větší adheze mezi výztuží a maticí zvyšuje užitečné vlastnosti kompozitu.

Z hlediska přípravy a manipulace se vzorky, byla pro mě obtížnější příprava vzorků, které byly připraveny z neupravených vláken.

4 ZÁVĚR

Práce se zabývá polymerními kompozity vyztuženými dlouhými vlákny. Hlavní důraz je kladen na vliv rozhraní mezi vlákny a polymerní matricí na užité vlastnosti kompozitu. Studovaným kompozitním systémem byla skleněná vlákna uložená v polyesterové pryskyřici.

Cílem bakalářské práce byla příprava a tahové testy vzorků kompozitu. Připravené vzorky byly tvořeny svazkem vláken, který byl zabudován do polyesterové pryskyřice, která tvořila polymerní tělísko. Prostřednictvím těchto vzorků byly provedené tahové zkoušky připravených kompozitů a vyhodnoceny některé mechanické vlastnosti vzorků ovlivněné adhezí vazbou mezi vlákny a matricí.

Pro testy byla použita jak komerčně upravená vlákna, tak i vlákna bez povrchové úpravy. Nejdůležitější vlastností která byla posuzována byla adheze mezi skleněnými vlákny a polyesterovou pryskyřicí. Pro toto posouzení bylo použito univerzální zkušební zařízení Zwick, do něhož byl vzorek upnut a tahová zkouška spočívala v tom, že svazek vláken byl vytahován z polymerního disku. Tímto způsobem byla změřena síla potřebná k vytažení svazku vláken z polymerního disku, tato síla může být vztažena k výšce polymerního disku a následně vypočítána smyková pevnost na rozhraní mezi vláknem a polymerem.

Z naměřených výsledků tahových zkoušek vyplývá, že největší adheze mezi vlákny a polymerem bylo dosaženo u kompozitů vyrobených z komerčně upravených vláken. U těchto vláken došlo k provázání povrchu vláken s matricí díky jejich povrchové úpravě. Z vyhodnocení tahových zkoušek kompozitů, pro jejichž přípravu byla použita vlákna neupravená, je vidět, že síla potřebná k překonání adhezí vazby je až o dvě třetiny nižší. Nižší hodnoty maximální síly v případě povrchově neupravených vláken jsou dány odlišným charakterem adhezí vazby, kde působí především slabé van der Waalovy síly a mechanická vazba (tření). Přesto i zde došlo k mírnému provázání povrchu vlákna a matrice a to v důsledku kontaminace vlákna slabým roztokem silanového vazebního činidla. Celkově lze říci, že vzorky připravené z komerčně upravených vláken vykazují podstatně větší adhezi vláken k matrici než vzorky připravené z povrchově neupravených vláken.

Důležitou součástí této metody je kvalitní příprava vzorků, a to nejen proto, aby měly vzorky dobrou adhezi, ale především proto, aby vzorky měly přibližně stejný tvar, z čehož plyne pak jejich podobné chování a vlastnosti. Toto vše je důležité pro věrohodné vyhodnocení výsledků a použití celé metody.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KRATOCHVÍL, Bohumil, ŠVORČÍK, Václav, VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [2] *SP Guide to composites*. Dostupné z: www.composites.com
- [3] BHAGWAN D., Agarwal, LAWRENCE J., Broutman. *Vláknové kompozity*. Přeložili Sudomka L., Bareš R., Javornický J., Zemánková J.. 1. vyd. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987. 296 s. ISBN 1-86113-689-4.
- [4] HULL, D., CLYNE, T.W. *An Introduction to Composite materials*. 2nd edition. Cambridge : Cambridge University press, 1996. 326 s. ISBN 0-521-38855-4.
- [5] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [6] JANEČEK, Pavel. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu*. Brno : Vysoké učení technické, fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce prof.RNDr. Vladimír Čech.Ph.D.
- [7] MLEZIVA, Josef, ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha : Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [8] ČECH, Vladimír. *FRC 2000*. 1st edition. Gibson. Cambridge : Woodhead Publishing Ltd, 2000. ISBN 1-85573-550-4. New progress in composite interphases: A use of plasma technologies, s. 246-252.
- [9] ČECH, Vladimír. *Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech*. XX. Vyztužené plasty (sborník z konference), Karlovy Vary 1999, 98-105.
- [10] DWIGHT, D. W. *In Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C., Chapter 5.06 Test methods for mechanical properties. ISBN 0-080437192.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

B/W	Borové vlákno na wolframovém substrátu
C-C	Kompozit tvořený uhlíkovou maticí vyztužený uhlíkovými vlákny
CVD	Chemical Vapour Deposition
C(PAN)	Polyakrylonitrilová vlákna
DBP	Dibenzoylperoxid
EP	Epoxidová pryskyřice
M	Molekuly různých monomerů
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyesterová pryskyřice
PR	Fenolická pryskyřice
P707	komerční povrchová úprava vláken
R♦	Iniciující radikál
R*	Primární radikál
RM*	Sekundární radikál
SiC/C	Vlákno z karbidu křemíku na uhlíkovém substrátu
TGDDM	N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodofenylmethan
UP	Nenasycená polyesterová pryskyřice
UV	Ultrafialové záření
VE	Vinylesterová pryskyřice
<i>d</i>	Průměr svazku skleněných vláken
<i>E</i>	Modul pružnosti v tahu
<i>E_c</i>	Směšovací pravidlo
<i>E_f</i>	Modul pružnosti vláken
<i>F</i>	Síla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku
<i>h</i>	Výška polymerního disku
<i>k</i>	Rychlostní konstanta reakce
<i>L/D</i>	Poměr délky a průměru vlákna
<i>M_r</i>	Relativní molekulová hmotnost
<i>R_m</i>	Pevnost v tahu
<i>T_{uskladnění}</i>	Teplota uskladnění
<i>T_v</i>	Teplota varu
<i>T_{vzplanutí}</i>	Teplota vzplanutí
<i>T_t</i>	Teplota tání
<i>V_c</i>	Objem celého kompozitu
<i>V_f</i>	Objem vláken
<i>v_f</i>	Objemový zlomek
<i>V_m</i>	Objem matrice
γ	Povrchové napětí / Povrchová energie
γ_l	Povrchové napětí kapaliny
γ_s	Povrchové napětí tuhého tělesa
γ_{sl}	Povrchové napětí rozhraní tuhého tělesa
θ	Kontaktní úhel
ρ	Hustota
σ	Orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer