



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POVRCHOVÉ ÚPRAVY SKLENĚNÝCH VLÁKEN S VYUŽITÍM PLAZMOVÉ NANOTECHNOLOGIE

SURFACE MODIFICATION OF GLASS FIBERS USING PLASMA NANOTECHNOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Filip Sedlák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1100/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Filip Sedlák**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Povrchové úpravy skleněných vláken s využitím plazmové nanotechnologie

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze, spektroskopické elipsometrie, infračervené spektroskopie a polymerních kompozitů.
- Praktické zvládnutí technologie přípravy tenkých vrstev a analytických metod.
- Depozice vrstev na plošné substráty a charakterizace jejich vybraných vlastností.
- Depozice vybraných vrstev na skleněná vlákna, příprava kompozitních vzorků a jejich smykové testy.
- Posouzení vztahu mezi smykovou pevností kompozitu a vybranými vlastnostmi vrstev.

Termín odevzdání diplomové práce: 12.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Filip Sedlák
student(ka)

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

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na depozici tenkých vrstev na skelná vlákna pomocí metody plazmochemické depozice z plynné fáze za použití tetravinylsilanu jako monomeru a následná výroba polymerních kompozitů s takto upravenými vlákny a matricí z nenasycené polyesterové pryskyřice.

Pomocí infračervené spektroskopie a spektroskopické elipsometrie byly pozorovány chemické a optické vlastnosti připravených tenkých vrstev. Vliv připravené tenké vrstvy na smykové pevnosti kompozitního materiálu byl posuzován pomocí short beam shear testu.

ABSTRACT

Diploma thesis is aimed at deposition of thin films on glass fibers using plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetravinylsilane as a monomer. Such surface modified glass fibers were used as reinforcements for fabrication of polymer composites with unsaturated polyester resin as a matrix.

Chemical and optical properties of prepared thin films were characterized using infrared spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. An influence of deposited thin films on the shear strength of composite material was observed using short-beam shear test.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polymerní kompozit, skelné vlákno, mezifáze, adheze, interlaminární smyková pevnost.

KEYWORDS

Polymer composite, glass fiber, interphase, adhesion, interlaminar shear strength.

SEDLÁK, F. *Povrchové úpravy skleněných vláken s využitím plazmové nanotechnologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 62 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová 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

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady, a ochotu při vedení. Dále bych rád poděkoval Ing. Antonínu Knobovi Ph.D. za cenné rady a tipy pro výrobu vzorků pro short beam shear test a Ing. Martinu Bráneckému za odbornou spolupráci a analýzu vzorků (FTIR, spektroskopická elipsometrie). Práce vznikla za podpory výzkumného projektu 16-09161S (GAČR)

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Polymerní kompozity	8
2.2	Polymerní matrice.....	8
2.2.1	Nenasycené polyesterové pryskyřice	9
2.2.2	Epoxidové pryskyřice.....	12
2.2.3	Vinylesterové pryskyřice.....	13
2.2.4	Fenolické pryskyřice	14
2.3	Vláknové výztuže	15
2.3.1	Aramidová vlákna	15
2.3.2	Polyethylenová vlákna	15
2.3.3	Uhlíková vlákna	16
2.3.4	Skleněná vlákna.....	17
2.4	Mezifáze	23
2.4.1	Adheze.....	24
2.5	Charakterizace mezivrstev	26
2.5.1	Kontaktní profilometrie	26
2.5.2	Spektroskopická elipsometrie.....	26
2.5.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	27
2.6	Mechanické testy kompozitů.....	28
2.6.1	Přímé metody	28
2.6.2	Nepřímé metody	29
2.6.3	Laminární metody	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1	Použité materiály	32
3.1.1	Polymerní matrice	32
3.1.2	Aditiva.....	32
3.1.3	Skelná vlákna	34
3.2	Plazmochemická úprava výztuže.....	34
3.2.1	Monomer a pracovní plyny	34
3.2.2	Depoziční systém A4.....	35
3.2.3	Pracovní postup a depoziční podmínky.....	37
3.3	Laboratorní příprava vzorků	37
3.3.1	Příprava forem.....	37
3.3.2	Příprava vzorků pro short beam shear test	38

3.4	Profilometrie	39
3.5	Short beam shear test	39
3.6	Spektroskopická elipsometrie	40
3.7	Infračervená spektroskopie	40
3.8	SEM	41
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
4.1	Charakterizace aparatury A4	42
4.1.1	Charakterizace tlaku pro kontinuální výboj	42
4.1.2	Charakterizace depozičního tlaku při pulzním režimu	43
4.1.3	Depozice na plošné substráty	44
4.2	Short beam shear test	47
4.2.1	Neupravená vlákna	48
4.2.2	Plazmaticky upravená vlákna	49
4.2.3	Závislost smykové pevnosti na času depozice	54
4.3	SEM	55
5	ZÁVĚR.....	58
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	59
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	61

1 ÚVOD

Kompozitní materiály dnes hrají čím dál tím větší roli při nahrazování konvenčních konstrukčních materiálů díky jejich mechanickým a chemickým vlastnostem jako jsou nízká hustota, vysoká pevnost a chemická odolnost. Zvýšenou pozornost si pak zaslouží vláknové kompozity, které synergicky kombinují vlastnosti polymerní matrice a vyztužujících vláken.

Hlavním parametrem ovlivňujícím výsledné vlastnosti kompozitního materiálu je adheze na rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní matricí. Navyšování adheze mezi vlákny a matricí se dosahuje přípravou takzvané řízené mezifáze pomocí povrchových úprav vláknových výztuží. Připravená mezifáze pak musí mít vysokou kompatibilitu jak s vláknovou výztuží, tak s polymerní matricí.

Jednou z moderních metod je příprava mezifází na bázi plazmatických polymerů pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze, využívající prostředí nízkoteplotního plazmatu. Výhody této metody spočívají v možnosti použití různých monomerů a možnosti řízení mechanických a chemických vlastností takto připravených vrstev pomocí upravování depozičních podmínek.

Pro posouzení efektu připravených mezifází na výsledné vlastnosti kompozitního materiálu bylo vyvinuto mnoho metod testujících pevnost vazby mezi matricí a povrchově upravenými vlákny, zejména pak „*Pull-out test*“, „*Fibre microindentation test*“, „*short beam shear test*“ a další.

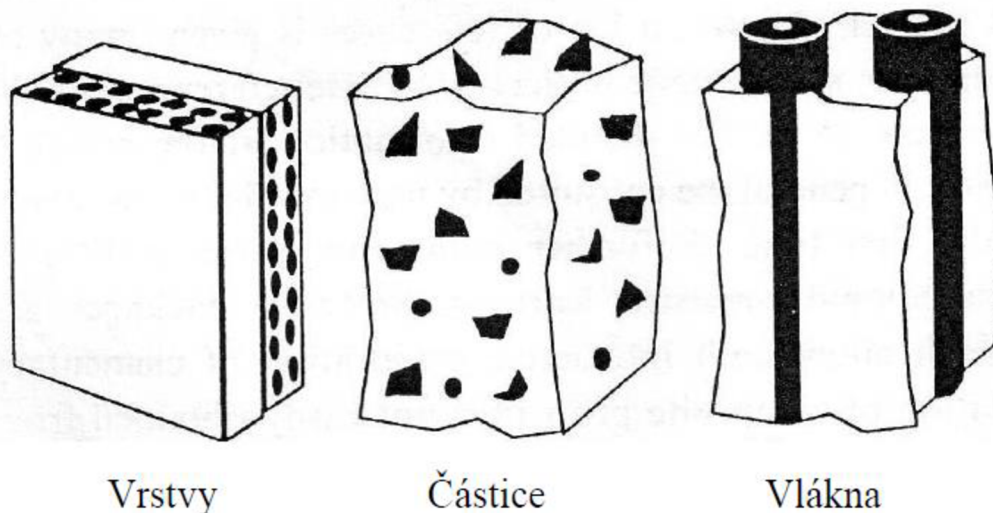
Cílem této práce je povrchová úprava skelných vláken pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze, následné použití takto upravených vláken jako výztuže do polymerních kompozitů s matricí z nenasyčené polyesterové pryskyřice a testování interlaminární smykové pevnosti těchto kompozitů pomocí metody „*short beam shear test*“.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní kompozity

Kompozitním materiálem nazýváme heterogenní materiál složený ze dvou či více fází vzájemně se lišícími svými fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi [1].

Kompozitní materiál se skládá ze dvou fází a těmi jsou matrice a výztuž. Matrice bývá spojitá a je tvořena polymerem (termoplastem či termosetem). Jejím úkolem je umožnit přenos vnějšího napětí na výztuž a zároveň ji chránit před mechanickým a chemickým poškozením. Výztuž na rozdíl od matrice má výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, tvrdost, pevnost atd.). Hlavním úkolem výztuže v kompozitním materiálu je zlepšení mechanických vlastností celého kompozitního materiálu. Výztuž může být v kompozitu ve formě částic, krátkých vláken, nebo dlouhých vláken (obr. 1). Třetí důležitou složkou kompozitu je mezifáze tvořící rozhraní mezi výztuží a matricí. Úkolem mezifáze je přenos vnějšího napětí z matrice na výztuž. Kvalita mezifáze a její adheze jak s matricí, tak s výztuží zásadně ovlivňuje vlastnosti výsledného kompozitního materiálu [1,2].



Obr. 1: Schématické znázornění vrstevnatého, částicového a vláknového kompozitu [2].

2.2 Polymerní matrice

Pro výrobu vláknových polymerních kompozitů jsou používány především matrice na bázi termosetů. Termoplastické matrice jsou využívány spíše pro výrobu částicových kompozitů. Tabulka 1 znázorňuje základní vlastnosti některých polymerních materiálů používaných do kompozitů jako matrice. Ve své práci jsem pro výrobu vzorků používal matrice z nenasyčené polyesterové pryskyřice, proto jim budu ve své práci věnovat větší pozornost.

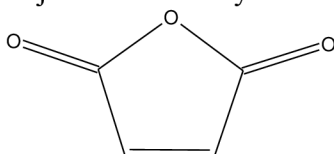
Tabulka 1: Vlastnosti frekventovaně používaných organických matric [5]

Matrice	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [Mpa]	Deformace v lomu [%]
Epoxy	1,1 – 1,4	2,1 – 6,0	35 – 90	1 – 10
Polyestery	1,1 – 1,5	1,3 – 4,5	45 – 85	1 – 5
Fenolické pr.	1,3	4,4	50 – 60	1 – 3
Polyimidy	1,2 – 1,9	3,0 – 3,1	80 – 190	2 – 40

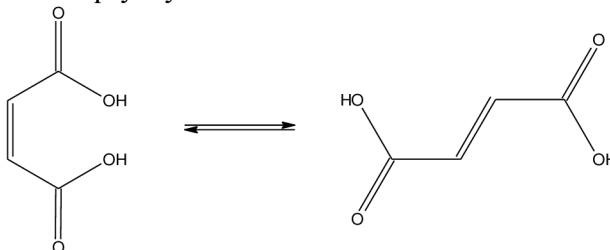
2.2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP) jsou tvořeny viskózním roztokem lineárních nenasycených polyesterů s reaktivní dvojnou vazbou mezi dvěma uhlíky v ředícím reaktivním rozpouštědle schopného polymerace (nejčastěji styren). Délka řetězců, tedy i viskozita UP, je řízena poměrem použitých dikarboxylových kyselin a diolů vzhledem k jednosytným reaktantům. Viskozitu lze dále regulovat množstvím použitého styrenu či jiného reaktivního rozpouštědla. Nevýhodou UP může být smrštění při vytvrzování v řádu jednotek procent, z tohoto důvodu je UP nevhodné pro výrobu objemnějších dílů [3,4,5].

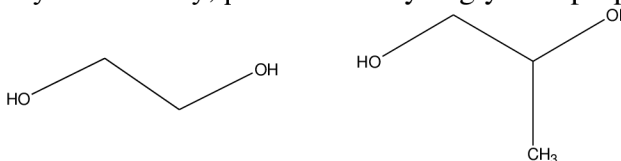
Základní reaktanty při výrobě UP jsou maleinanhydrid



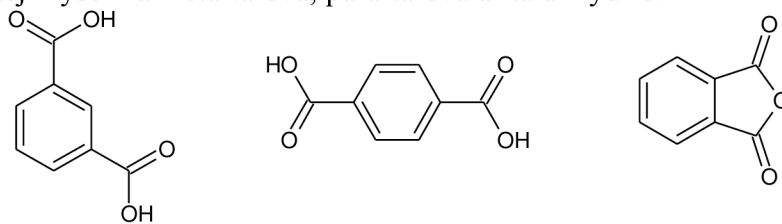
kyselina maleinová izomerující na kyselinu fumarovou (přibližně z 90 %). Tento jev je žádoucí, jelikož při procesu síťování dochází ke vzniku lineárních řetězců, které následně vylepšují vlastnosti vytvrzené pryskyřice.



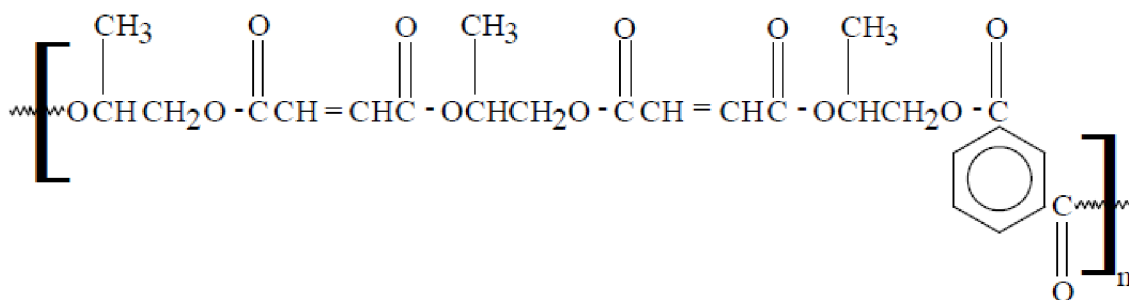
Další složkou jsou vícesytné alkoholy, především ethylenglykol a propylenglykol.



Pro další zlepšení mechanických vlastností UP se do reakční směsi přidává modifikující kyselina, nejčastěji kyselina metaftalová, paraftalová a ftalanhydrid.



Celá esterifikace probíhá v tavenině při 180 – 220 °C v inertní atmosféře CO₂ nebo N₂. Výsledným produktem je řetězec nenasyceného polyesteru (Obr. 2) [3,4,5].



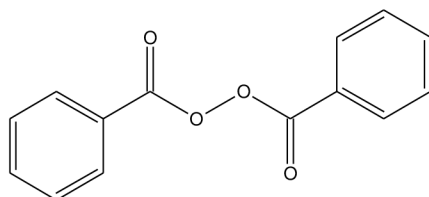
Obr. 2: Příklad řetězce UP.

Vytvrzování

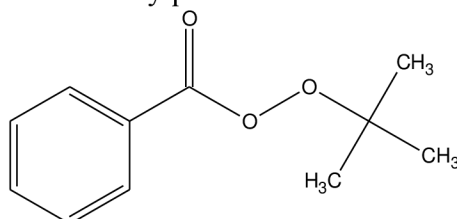
Při vytvrzování jsou krátké oligomerní řetězce UP propojovány styrenovými můstky. Tato síťovací radikálová reakce je iniciována pomocí volných peroxidových radikálů, které vznikly termickým štěpením organických diperoxidů. Pro urychlení vytvrzovacího procesu je zapotřebí zvýšené teploty, kterou určuje typ použitého iniciátoru, jelikož různé iniciátory mají rozdílnou teplotu rozpadu [3,5].

Iniciace:

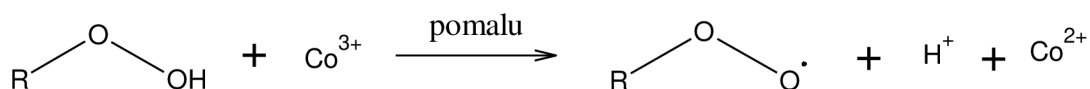
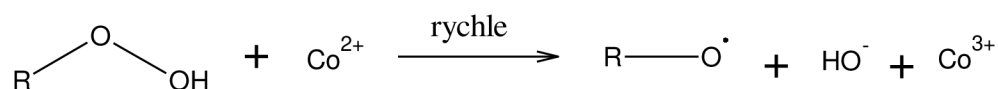
Jako iniciátor slouží volné peroxidové radikály, které vznikají termickým štěpením organických diperoxidů. Pro vytvrzování při vyšších teplotách (80 až 100°C) se nejčastěji používá dibenzoylperoxid.



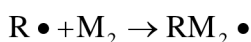
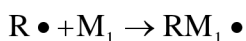
Pro ještě vyšší teploty lze použít terc-butylperbenzoát.



Pro urychlení iniciace lze použít akcelerátory na bázi kovových solí, jejichž kationt může existovat ve dvou různých oxidačních stavech, například soli s kationtem kobaltu.



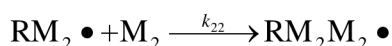
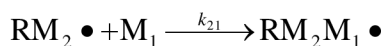
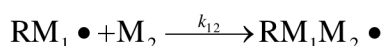
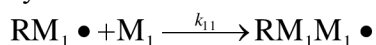
Ve druhé fázi procesu iniciace atakuje primární volný radikál $\text{R}\cdot$ nestabilní dvojné vazby v molekule oligoesteru nebo styrenu.



Kde $\text{R}\cdot$ je iniciující radikál, který vznikl rozkladem peroxidu, M_1 je molekula nenasyceného polyesteru a M_2 je molekula styrenu. Výsledným produktem iniciace je tedy sekundární radikál. [5]

Propagace:

Sekundární radikál vzniklý v iniciaci roste postupnou reakcí s dalšími molekulami monomeru buďto za vzniku dlouhého řetězce, nebo za vzniku 3D sítě. Při reakci dvou různých monomerů rozlišujeme celkem čtyři různé elementární adiční reakce:



Kde k_{ij} jsou rychlostní konstanty jednotlivých reakcí. Poměry rychlostí adice radikálu na molekulu téhož monomeru k rychlosti adice radikálu na molekulu druhého monomeru r_1 a r_2

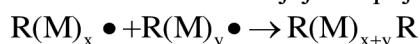
se nazývají kopolymerační parametry a charakterizují danou kopolymeraci a výsledné složení polymeru.

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

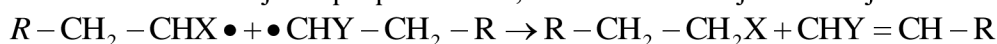
Jestliže jsou $k_{ii} \gg k_{ij}$ a tím pádem $r_i \gg 1$, dochází pouze ke vzniku homopolymeru obou monomerů, což v případě UP znamená, že by došlo ke vzniku polystyrenu a polyesteru. V případě, že $r_i < 1$, vzniká kopolymer a když je $r_i \ll 1$, vzniká takzvaný alternující kopolymer, což znamená, že ve vzniklé makromolekule dochází k pravidelnému střídání monomeru 1 a 2. Je-li $r_i = 1$, dochází ke vzniku náhodného kopolymeru, jelikož připojení jakéhokoliv monomeru v rostoucí makromolekule je stejně pravděpodobné. [5]

Terminace

K terminaci růstu makromolekuly dochází při deaktivaci radikálu. Jednou možností terminace je srážka dvou monofunkčních radikálů a jejich spojení.

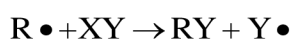


Další možností terminace je disproportionace, kterou znázorňuje následující rovnice:

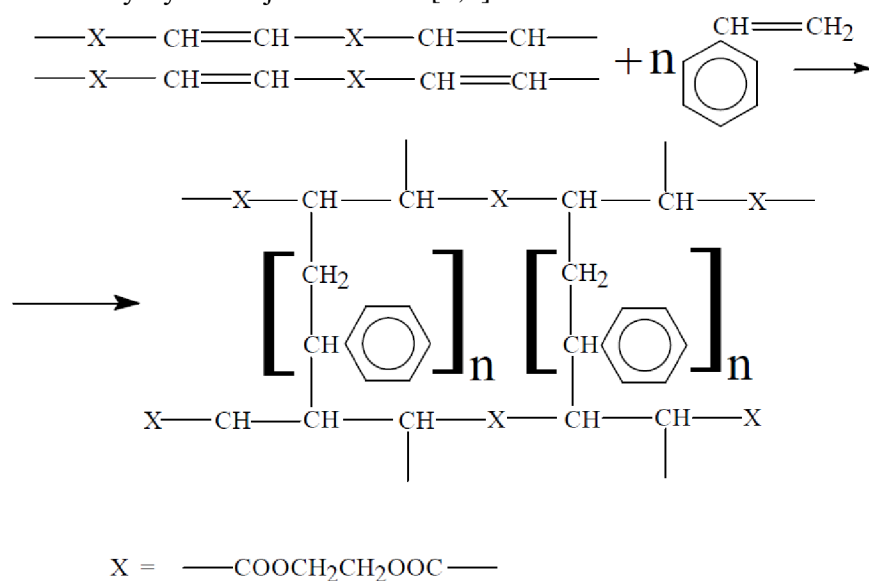


Při terminaci disproportionací vznikají na rozdíl od srážkového mechanismu dvě molekuly, a navíc dochází k nesymetrickému dělení volných elektronů původních radikálů a ke vzniku dvojných vazeb ve vytvrzené pryskyřici. Dvojně vazby mají za následek zvýšenou citlivost k působení UV záření, které je primárně absorbováno právě dvojnými vazbami. To může vést k nežádoucímu zabarvení pryskyřice a při delší expozici i k degradaci fyzikálních vlastností (pevnost, houževnatost).

Mimo tyto dvě základní terminační reakce je rovněž nutno počítat s terminací mechanismem přenosu řetězců. Při tomto ději se rostoucí radikál nasýtí při srážce s molekulou rozpouštědla, monomeru, nečistoty či polymeru, přičemž vzniká nový radikál schopný dalšího růstu:



Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic je vlastně kopolymerace dvojných vazeb nenasyčeného polyesteru s dvojnými vazbami reaktivního monomeru. Celé vytvrzování schématicky vyobrazuje obrázek 3 [3,5].

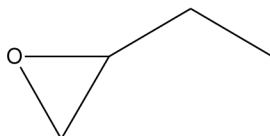


Obrázek 3: Schéma síťování nenasyčené polyesterové pryskyřice. [3,5]

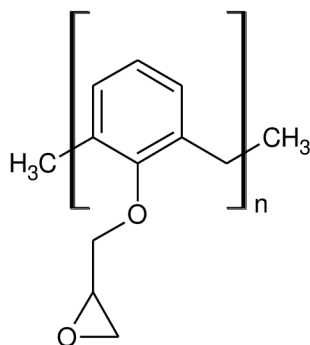
2.2.2 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice (EP) jsou sloučeniny obsahující epoxidovou (oxiranovou) skupinu ve své molekule. Tato skupina je velmi reaktivní a to právě díky oxiranovému kruhu, který se ochotně otevírá působením relativně velkého počtu látek. Díky svým velmi dobrým mechanickým a elektroizolačním vlastnostem a své velké reaktivitě se aplikace EP rozvinuly v lepidlech, zalévacích a lisovacích hmotách, pojivech pro lamináty a v lakařských pryskyřicích. Při vytvrzování nedochází k odštěpování vedlejších produktů a dochází jen k malému smrštění. Výsledné produkty mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo a jiné. [3,5]

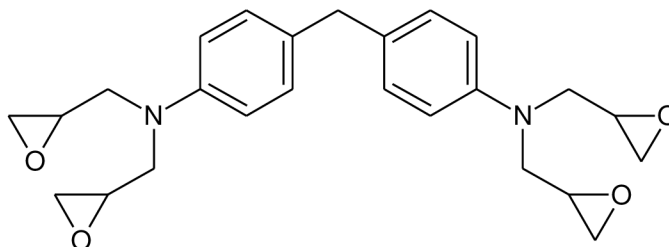
EP lze v zásadě rozdělit do dvou skupin. Typy obsahující glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny:



připravené reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami. Mezi tuto skupinu patří například epoxynovolaky.



A také velice speciální pryskyřice glycidylaminové. Jejichž představitelem může být N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethan (TGDDM) [3,5]:



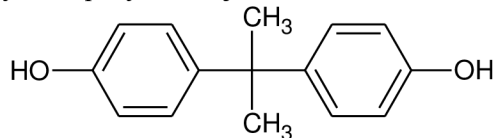
Vytvrzování EP lze provádět několika způsoby, jejichž vhodnost závisí na konečném způsobu použití EP a na technologii jejich zpracování. Použité tvrdidlo může ovlivnit fyzikálně chemické vlastnosti vytvrzené pryskyřice. Nejčastěji používanými postupy tvrzení jsou:

- *polyadice*, která probíhá na epoxidových skupinách, kde polymeračním činidlem jsou sloučeniny s volnými vodíkovými atomy
- *polykondenzace* na přítomných hydroxylových skupinách
- *polymerace* epoxidových skupin. Iniclace probíhá pomocí Friedel-Craftsových katalyzátorů, silných anorganických kyselin, aryl- a alkylovů. [3,5]

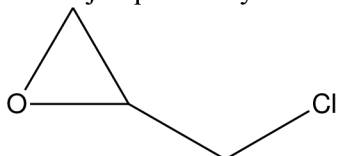
2.2.3 Vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice (VE) přesněji nazývány jako epoxidové vinylestery jsou termosety velmi vhodné pro výrobu kompozitů vyztužených jak skelnými, tak uhlíkovými vlákny určenými pro náročnější aplikace. VE jsou vhodné pro použití zejména do agresivního chemického prostředí a pro kompozity vystavené velkému mechanickému namáhání. [5]

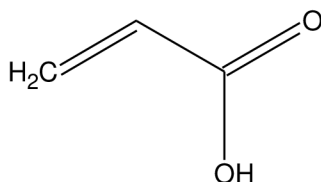
Základní surovinou pro výrobu polyesterů je bis-fenol A neboli dian:



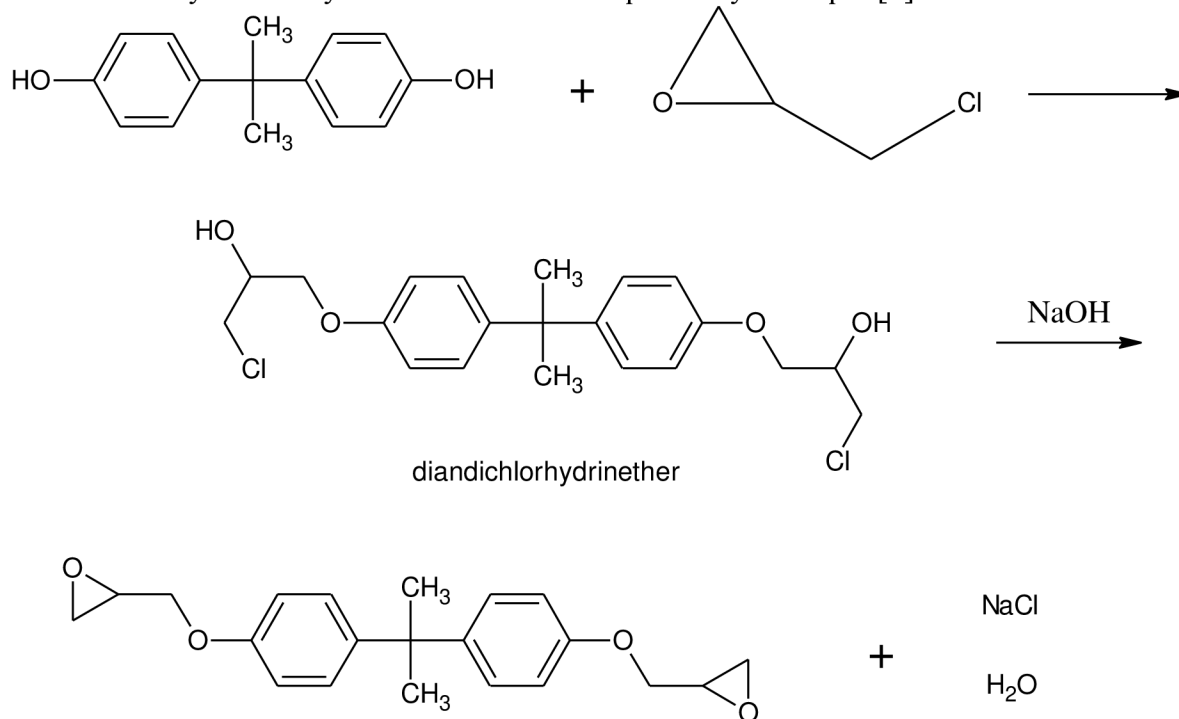
Další látkou používanou pro výrobu VE je epichlorhydrin:



Kyselina akrylová je jedinou složkou, kterou se VE odlišují od EP a která dává VE charakter polyesteru [5]:

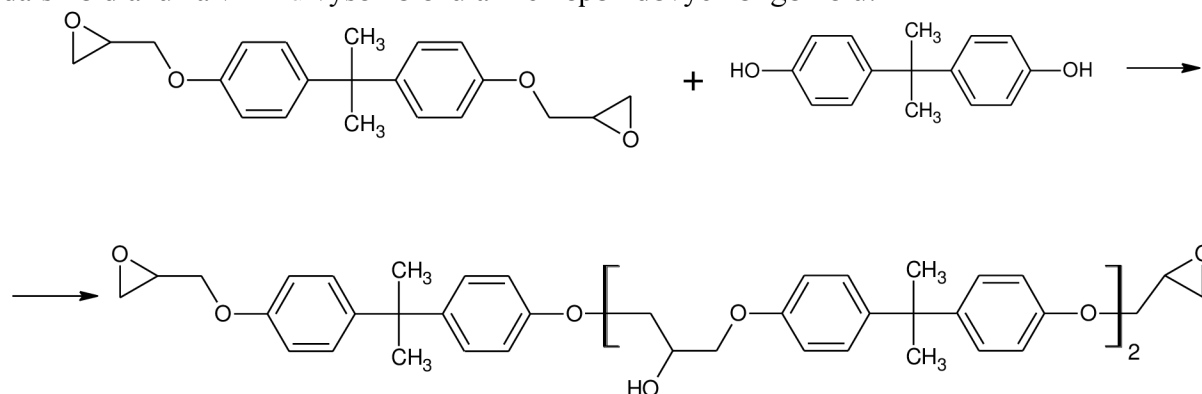


Při syntéze VE dochází nejprve k alkalické kondenzaci epichlorhydrinu s dianem. Proběhne reakce epoxidového kruhu v epichlorhydrinu s fenolickým hydroxylem a následně odštěpení HCl ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin [5]:

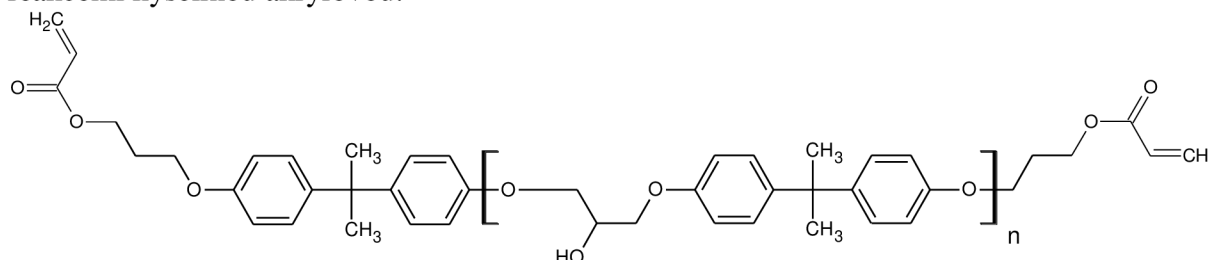


diandiglycidylether neboli 2,2-bis[para-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan

Epoxidové skupiny vzniklých diandiglycidyletherů dále reagují s fenolickým hydroxyem dalšího dianu za vzniku vyšemolekulárních epoxidových oligomerů:



V následujícím kroku dochází k esterifikaci epoxidových skupin vzniklých popsány reakcemi kyselinou akrylovou:



Teplota reakční směsi nesmí překročit určitou hodnotu, aby nedocházelo k esterifikaci hydroxylových skupin uvnitř řetězce. Kdyby takováto situace nastala, ztratil by výsledný VE jednu ze svých hlavních předností, a to chemickou odolnost, protože by prudce narostl počet méně stabilních esterových vazeb. [5]

Vytvrzování VE probíhá podobným mechanismem jako vytvrzování UP. Nejčastěji používaným iniciátorem je dibenzoylperoxid. Vytvrzování probíhá za zvýšené teploty, jelikož v důsledku postupující polymerace při konstantní teplotě dochází ke zvyšování teploty skelného přechodu (T_g) s růstem konverze. V případě, že T_g vytvrzovaného polymeru překročí teplotu vytvrzování, dojde k významnému snížení mobility nezreagovaných monomerů v celém objemu polymeru. Tím pádem se sníží i pravděpodobnost srážek mezi radikály a monomerem a reakce se stane řízenou difúzí. [5]

2.2.4 Fenolické pryskyřice

Fenolické pryskyřice (PR) jsou termosety vzniklé jako produkt polykondenzace fenolu a formaldehydu. Pro speciální aplikace se dá použít i substituovaných fenolů a vyšších aldehydů. Fenolické pryskyřice jsou charakteristické vysokou tvrdostí, vysokým modulem pružnosti a malou houževnatostí [3].

Novolaky se nazývají dvoustupňové fenolické pryskyřice s přidavkem kyselého katalyzátoru a molárním poměrem aldehyd/fenol < 1 . Novolaky vykazují termoplastické vlastnosti kvůli nedostatku methylenových vazeb k zesíťování. Vytvrzení však může být dosaženo při použití hexamethylentetraaminu, který se teplem rozkládá za vzniku methylenových skupin tvořících síťovací můstky.

Resoly se nazývají jednostupňové fenolické pryskyřice s přidavkem alkalického katalyzátoru a molárním poměrem aldehyd/fenol > 1 . Přebytek aldehydu určuje výslednou teplotu měknutí a obsah volného fenolu. [3]

2.3 Vláknové výztuže

Kompaktní výrobky z materiálů jako jsou například aramid či sklo nedosahují takových mechanických vlastností (pevnost v tahu, tlaku) jako jsou jejich teoretické hodnoty. Tento jev je způsoben výskytem náhodných defektů jak v objemu, tak na povrchu materiálu, které při namáhání způsobí to, že se materiál poruší již při nízkém napětí. Řešením tohoto problému je výroba materiálů ve formě svazků vláken. Vlákna obsahující defekty se při namáhání poruší, avšak vlákna bez defektů si uchovají mechanické vlastnosti blízké svým teoretickým hodnotám a mechanické vlastnosti celého svazku budou optimální pro různé variace využití. Svazky vláken však nejsou schopny udržet kompaktní tvar, proto se vkládají do matrice, která má za úkol udržet tvar výrobku. [5]

Hlavním úkolem vláknové výztuže v kompozitním materiálu je nést co největší podíl mechanického napětí vyvíjeného okolním prostředím. Důležitým strukturním parametrem kompozitního materiálu řídícím jeho vlastnosti je právě obsah vláken vyjádřen objemovým, případně hmotnostním procentem nebo objemovým, případně hmotnostním zlomkem. Tabulka 2 znázorňuje základní vlastnosti některých vláken používaných do kompozitů jako výztuž. Ve své práci jsem pro výrobu vzorků používal jako výztuž skleněná vlákna, proto jim budu věnovat zvýšenou pozornost. [2,5]

Tabulka 2: Vlastnosti frekventovaně využívaných vláknových výztuží [5]

Vlákno	Hustota [g·cm ⁻³]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Deformace v lomu [%]
Sklo	2,54	70 – 85	2200 – 3500	2,5
Bor	2,65	420	3500	0,8
SiC	2,60	250	2200	0,9
Uhlík	1,86	300 – 800	2700	0,7
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	3,2 – 3,9	300 – 414	1800 – 2000	0,3 – 0,8
Aramid (Kevlar 129)	1,44	120	3000	3,0

2.3.1 Aramidová vlákna

Aramid je pevný žáruvzdorný syntetický materiál. Jedná se o semikrystalická aromatická polyamidová vlákna s charakteristickou vazbou –CO–NH– napojenou minimálně z 85 % na dvě aromatická jádra. Aramidová vlákna jsou připravována za nízké teploty polykondenzací v inertní atmosféře. Základní vlastností aramidových vláken je vysoká pevnost a modul pružnosti, nízká měrná hmotnost a žáruvzdornost. Nevýhodou aramidových vláken je citlivost na UV záření a na vlhkost. Aramidová vlákna se používají mimo výrobu kompozitních materiálů například pro výrobu ochranných oděvů. [2]

2.3.2 Polyethylenová vlákna

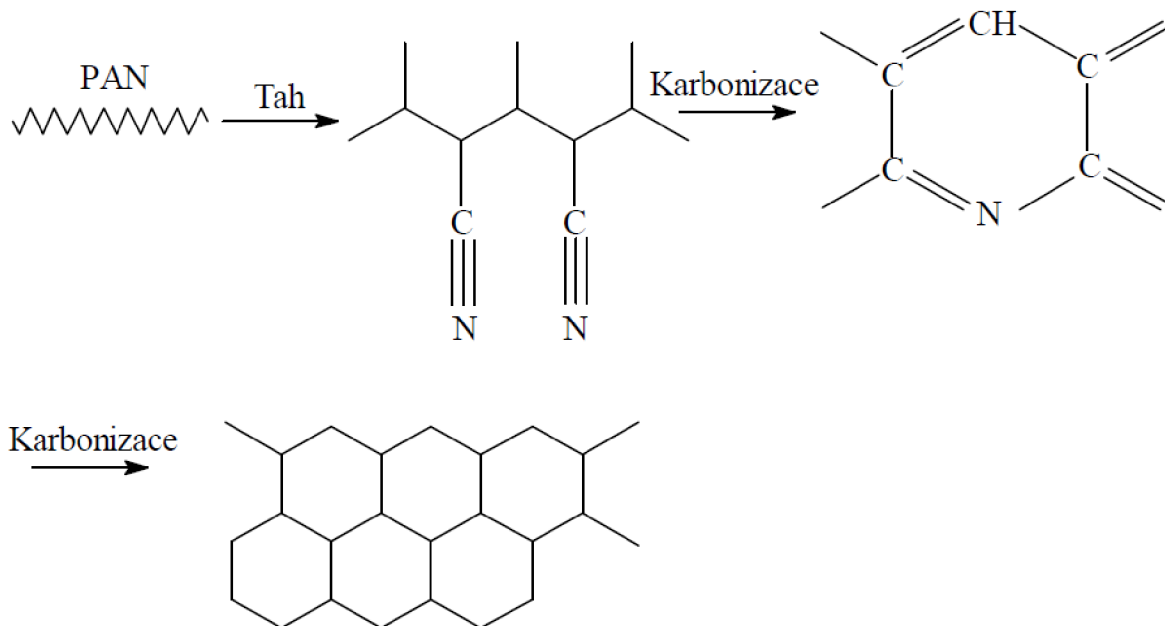
Polyethylenová vlákna UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene) se vyrábí zvláknováním z roztoku obsahujícího 5 až 10 % polymeru a rozpouštědlo. Rozpouštědlo má za úkol separaci makromolekul, které se po průchodu tryskou uspořádávají ve směru vlákna. Výsledné vlákno se vykazuje vysokou pevností v tahu a dobrými chemickými vlastnostmi (odolávají jak kyselinám, tak zásadám). Používají se pro výrobu filtrů, rybářských sítí, lan a elektrické izolace. [2]

2.3.3 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna jsou unikátní díky propojení vysoké pevnosti, modulu pružnosti a tepelné odolnosti s nízkou měrnou hmotností. Vyrábí se z viskózných nebo polyakrylonitrilových (PAN) vláken a alternativně i z tzv. anizotropní smoly (pitch) zvláknované v tavenině. [5]

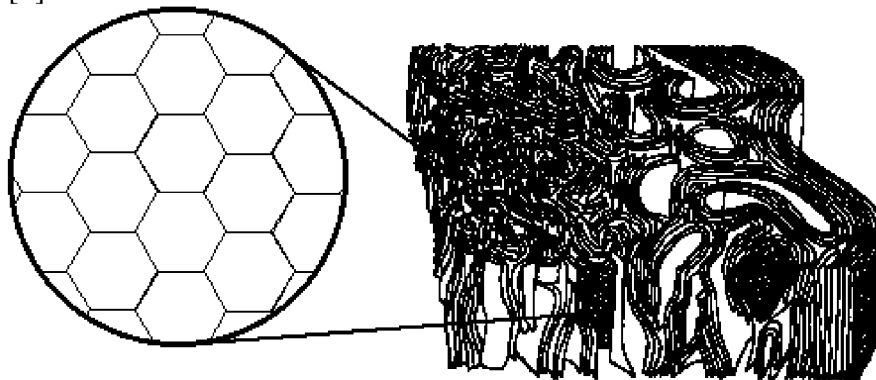
Prvním krokem přípravy uhlíkových vláken je karbonizace primárního vlákna, při níž nesmí dojít k roztavení a zreagování suroviny na nedefinované produkty. Z tohoto důvodu se například zvlákněné smoly zesítují opatrným naoxidováním do netavitelného termosetu. Zvláknování probíhá pod napětím, aby se v případě zvláknování ze smoly vytvořila orientace molekul ve směru osy vlákna. Čím je tato orientace dokonalejší, tím má vlákno vyšší pevnost a modul pružnosti. [5]

Uhlíková vlákna se dělí podle hodnot modulu pružnosti a pevnosti. Vlákna získaná při 900 – 1500 °C jsou pevnější a jsou označovány jako HS (high strength). Další karbonizací HS vláken při teplotě 2000 – 2800 °C vznikají vlákna s nižší pevností v tahu, avšak s vyšším modulem pružnosti. Tyto vlákna jsou označovány jako HM (high modulus). Chemický proces karbonizace PAN při výrobě grafitových vláken z PAN prekurzorů znázorňuje obrázek 4.



Obrázek 4: Výroba uhlíkových vláken z PAN prekurzorů [5]

Polyakrylonitrilové (PAN) vlákno se nejprve dluží tahem, aby se molekuly dobře uspořádaly, následuje (opět pod napětím) oxidační cyklizace a nakonec karbonizace při teplotě vyšší než 1000 °C. Výsledná struktura uhlíkového vlákna je zobrazena na obrázku 5 [5]



Obrázek 5: Struktura uhlíkových vláken

Význam uhlíkových vláken vzhledem k jejich mechanickým vlastnostem a nízké měrné hmotnosti neustále stoupá, jejich nevýhodou je však cena, která je kvůli náročnosti výroby vysoká (až desetinásobná v porovnání se skelnými vlákny).

2.3.4 Skleněná vlákna

Vzhledem k široké variaci použití kompozitů vyztuženými skelnými vlákny bylo rovněž vyvinuto několik druhů skelných vláken lišících se složením a tudíž i vlastnostmi. Nejběžnější skelná vlákna se vyrábějí ze skloviny označované jako E sklo. Jeho základem je soustava oxidů $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Další různé typy skel se specifickými vlastnostmi vznikají přiměsí různých oxidů. C sklo je chemicky odolné sklo v soustavě $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Na rozdíl od E skla se vykazuje vysokou odolností vůči kyselinám, avšak jeho mechanické vlastnosti nedosahují tak vysokých hodnot jako u E skla. D sklo se rovněž svými mechanickými vlastnostmi nevyrovná E sklu, jeho předností je však nízká dielektrická konstanta. Využívá se hlavně v elektrotechnice, elektronice a energetice. L sklo je sklo s vysokým obsahem olova. Olovo zvyšuje nepropustnost vyrobeného kompozitu rentgenovému záření, využívá se tedy v lékařství, vědeckých přístrojích a pro armádní aplikace. S sklo jehož základem je soustava $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti ve srovnání s E sklem. Využívá se hlavně v letecké a raketové technice. S sklo se rovněž použít do extrémních podmínek jako náhrada za dražší uhlíková vlákna, tato aplikace je však podmíněna teplotou 600 °C, při vyšších teplotách totiž dochází ke snižování pevnosti v tahu. Složení vybraných typů skel znázorňuje tabulka 3, vlastnosti některých typů skel jsou následně shrnuty v tabulce 4. [2, 4-6,/]

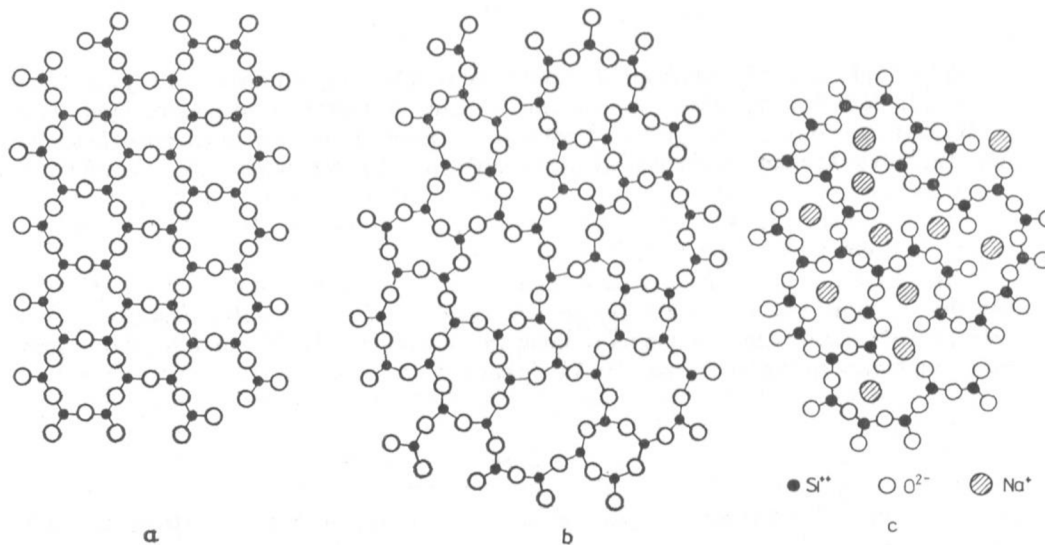
Tabulka 3: Složení různých typů skla [5]

Složení [%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	B ₂ O ₃	BaO
E sklo	52,4	14,4	17,2	4,6	0,8	10,6	-
C sklo	64,4	4,1	13,4	3,3	9,6	4,7	-
S sklo	64,4	25,0	-	10,3	0,3	-	-

Tabulka 4: Vlastnosti jednotlivých druhů skel [5]

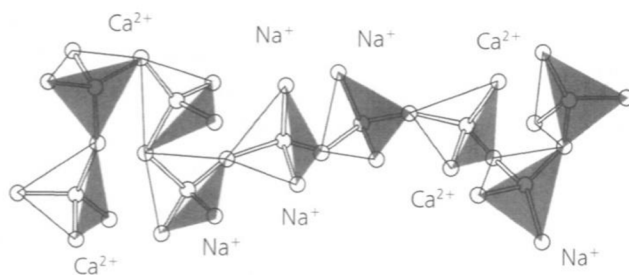
	Hustota [g·cm ⁻³]	Pevnost v tahu [GPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Dielektrická konstanta, 20 °C, 10 ⁶ Hz
E sklo	2540	3,5	73,5	5,8
C sklo	2490	2,8	70,0	6,24
D sklo	2160	2,45	52,5	3,56
L sklo	4300	1,68	51,1	9,49
S sklo	2490	4,45	86,8	4,53

Sklo je ve své podstatě amorfni anorganický materiál, který na rozdíl od krystalicky uspořádaných látek postrádá pravidelné, symetrické a periodicky se opakující uspořádání stavebních jednotek na delší vzdálenost (obr. 6). [2, 5]



Obrázek 6: Znázornění rozdílů mezi a - strukturou křemene (krystalického SiO₂), b - skelného SiO₂ a c - sodnokřemičitého skla. [8]

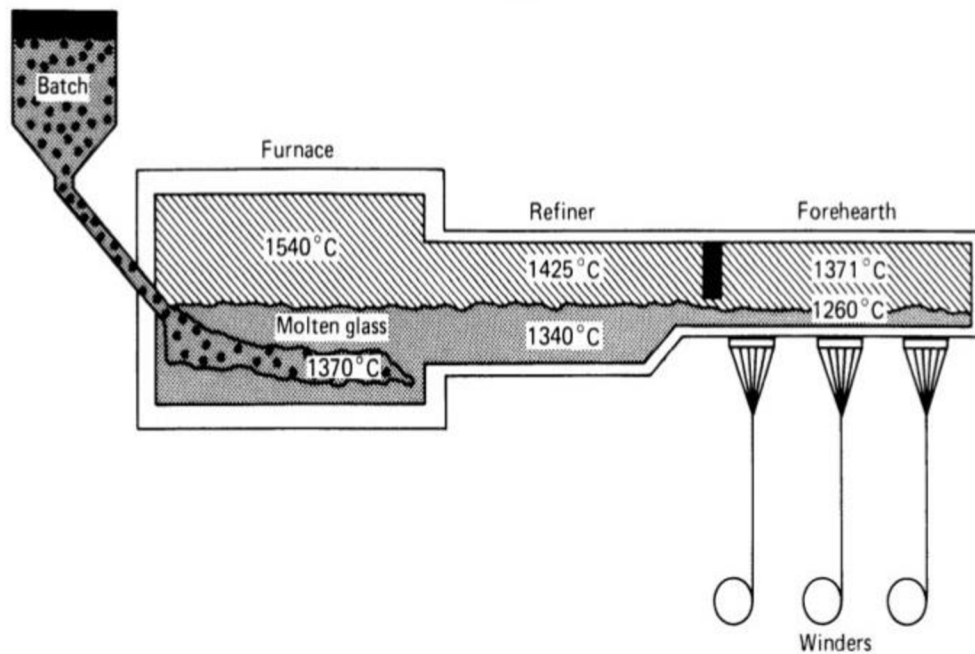
Všechny druhy skel používaných pro výrobu vláknových kompozitů jsou silikáty, jejich základní strukturální jednotku tvoří amorfni oxid křemičitý, který tvoří trojrozměrnou síť sestávající se z tetraedrických stavebních jednotek [SiO₄]⁴⁻ (obr. 7). [2, 9]



Obrázek 7: Tetraedrická struktura křemičitého sodnovápennateho skla. [9]

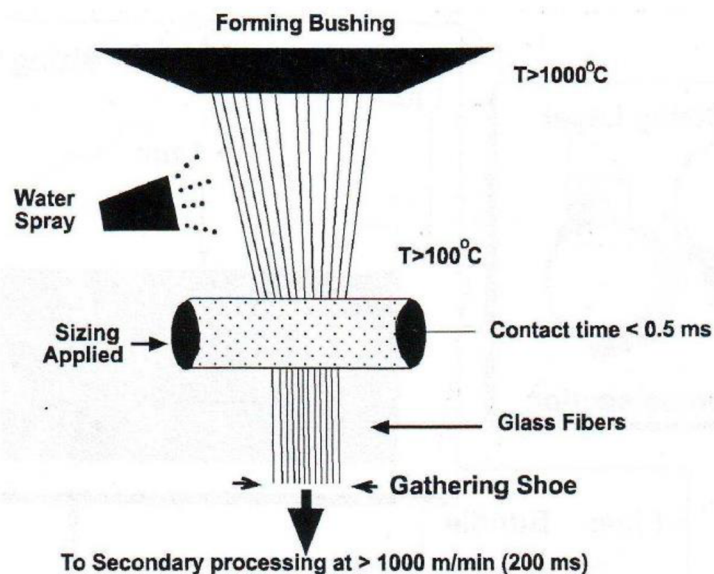
2.3.4.1 Výroba

Skelná vlákna se vyrábí ze sklářského kmene tavením. Sklářský kmen je směs křemenného písku (přibližně 70 %), vápence (CaCO₃), sody (Na₂CO₃), potaše (K₂CO₃) a kolemanitu (Ca₂B₆O₁₁·5 H₂O). Sklářský kmen se taví přibližně při 1400 °C (obr. 8). Z taveniny poté dochází k vytahování skelných vláken přes mikrosíto rychlostí několika tisíc metrů za minutu. Průměr vláken se pohybuje v rozmezí 3,5 – 20 μm. Tento rozměr je zajištěn dostatečnou rychlostí vytahování vláken. Vlákna jsou poté chlazena rychlostí 10⁴ – 10⁵ °C·s⁻¹. [7]



Obrázek 8: Schéma výroby skelných vláken

Samotná vlákna jsou však křehká, proto jsou potahována tenkou vrstvou lubrikantu, který chrání povrch vláken před mechanickým poškozením, spojuje vlákna dohromady pro usnadnění dalšího zpracování a poskytuje antistatické vlastnosti (obr. 9). [4, 7]



Obrázek 9: Schéma aplikace povrchové úpravy [4]

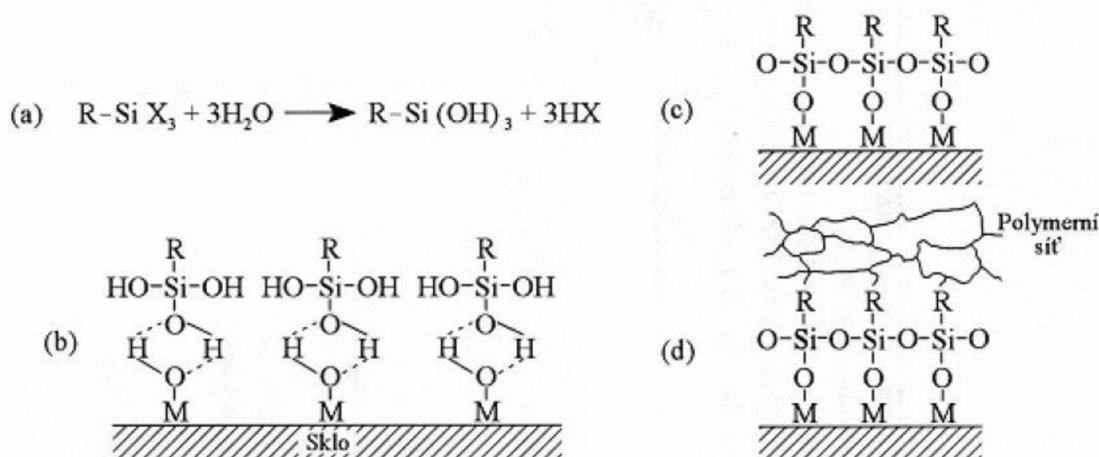
2.3.4.2 Průmyslové povrchové úpravy

Smyslem povrchové úpravy skelných vláken používaných do polymerních kompozitů je zlepšení smáčení vláken pryskyřicí a celkové zlepšení adheze mezi výztuží a matricí pomocí vytvoření pevnějších vazeb vlákno – polymer. Tenké vrstvy nanášené na vlákna, které zajišťují tento efekt, se nazývají vazební činidla. Další alternativou může být chemické roubování.

2.3.4.2.1 Silanová vazební činidla

V přítomnosti vody tvoří některé oxidy ve skle (SiO_2 , Fe_2O_3 a Al_2O_3) vazby k hydroxylovým skupinám a tyto zase vytváří vodíkové můstky s molekulami vody. Časem může dojít k vylouhování například atomů Na a Ca a následnému vzniku porézního povrchu. Adsorbovaná voda zároveň negativně ovlivňuje povrchovou energii skelných vláken (z původních $500 - 600 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $10 - 20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a tím pádem i kvalitu smáčení polymerní matricí. [10, 11]

Jedním z úkolů silanových vazebních činidel je zabránit louhovacímu efektu a zároveň zvýšit povrchovou energii vláken alespoň na $40 - 50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Jejich hlavní funkcí je však zajistit pevné chemické vazby oxidu na povrchu vláken s molekulami polymerní matrice. Nejrozšířenějšími jsou silanová vazební činidla s obecným chemickým vzorcem R-Si-X_3 , kde X jsou hydrolyzovatelné skupiny (methoxy, ethoxy, Cl). Jedná se o vícefunkční molekulu, kde jedna část reaguje s povrchem vlákna a druhá s polymerní matricí. Tento silan je hydrolyzován na odpovídající silanol (obr. 10(a)), do kterého jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu se snaží vytvořit vodíkové můstky s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna (obr. 10(b)). Vlákna jsou dále sušena a dochází ke kondenzačním reakcím nejen mezi molekulou silanolu a povrchem vlákna, ale také mezi molekulami silanolu navzájem (obr. 10(c)). Výsledkem je polysiloxanová vrstva, která je chemicky vázaná k povrchu vlákna s volnými R skupinami, které díky odpudivým silám směřují od povrchu vláken. R skupinu lze volit příhodně podle typu používané matrice tak, aby docházelo k co nejlepší adhezi (obr. 10(d)). [10, 11]

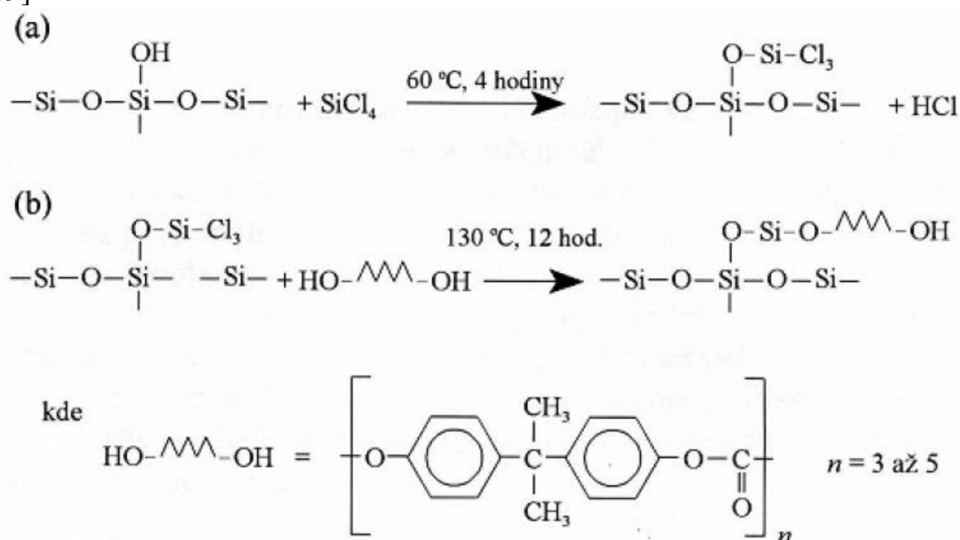


Obrázek 10: Organosilanová vazební činidla: (a) hydrolyza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matrici [2]

Nevýhodou silanových vazebních činidel je, že při zvýšené koncentraci vody v systému dochází k hydrolyze siloxanové vazby a přerušení spojení vlákno – matrice. [10]

2.3.4.2 Chemické roubování

Dalším způsobem jak zajistit řízenou mezifázi a zlepšit tak adhezi mezi vlákny a matricí je chemické roubování oligomerů na skelná vlákna. Kovalentně vázané oligomery nahradí hydroxylové skupiny na povrchu vláken a ochrání ho před vlhkostí. Následkem interdifúze pak dojde k pevnému propojení s matricí. Obrázek 13 znázorňuje chemické roubování PC oligomeru či bisfenolu A. Nejprve reaguje skelné vlákno s SiCl_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu alespoň 4 hodin (obr. 11(a)), nezreagovaná část SiCl_4 se následně odpaří. Roztok PC oligomeru nebo bisfenolu A v chlorbenzenu se přidá k vláknům a reakce pokračuje při $130\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin (obr. 11(b)). Nakonec následuje odstranění zbytku roztoku a sušení. Nevýhodou tohoto procesu je vznik HCl , který působí korozivně na technologické zařízení. [19]



Obrázek 11: Schéma chemického roubování [19]

2.3.4.3 Plazmochemické povrchové úpravy

Cílené využívání plazmových polymerů je jedním ze způsobů k vylepšení vlastností polymerních vláknových kompozitů. Mechanické vlastnosti daného plazmového polymeru závisí na technologii jejich přípravy a to pomocí plazmatu. Správnou volbou monomeru a depozičních podmínek lze řídit výsledné vlastnosti mezifáze.

2.3.4.3.1 Plazma

Plazma je charakterizováno jako čtvrtý stav hmoty, kdy elektrony, kladně i záporně nabitě částice, neutrální atomy a molekuly spolu koexistují ve vysoce aktivním stavu. Plazma je charakteristické vysokou ionizací a velmi vysokou energií v porovnání s ostatními stavy hmoty. [12]

Plazma se často rozděluje podle teploty do několika kategorií (tabulka 5).

Tabulka 5: Rozdělení plazmatu [13]

Typ	Teplota	Výskyt
Nízkoteplotní plazma	Studené plazma $T_i \approx T_g \approx 300\text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5\text{ K}$	Výboje při nízkém tlaku
	Horké plazma $T_i \approx T_e \approx T_g \leq 10^4\text{ K}$	Blesky, vysokoenergetické výboje
Vysokoteplotní plazma	$T_i \approx T_e > 10^6\text{ K}$	Hvězdy, nukleární výbuch, řízená fúze

Pro plazmochemické reakce je nejčastěji využíváno studeného plazmatu, jehož největší výhodou je vysoká teplota elektronů (T_e) a relativně nízká teplota plynu (T_g). Díky tomuto jevu mohou nabitě částice přítomné v plazmatu interagovat s povrchem substrátu nebo energeticky aktivovat molekuly reaktivních plynů. [14]

Jedním z hlavních charakterů plazmatu je kvazineutralita, což je přibližná rovnost nábojů částic v plazmatu a plazma se v širším měřítku jeví jako neutrální i přes vysoký stupeň ionizace. Při ovlivnění náboje plazmatu vložením kladně či záporně nabitého tělesa dojde k projevení takzvaného Debyeova stínění, které je charakterizované Debyeovou stínicí délkou λ_D . Je to vzdálenost, za kterou se bude plazma opět jevit jako kvazineutrální a nebude tedy ovlivňováno nábojem vloženého tělesa. Debyeova stínicí délka je základním parametrem plazmatu a závisí na hustotě nábojů ionizovaných částic. Systém lze nazývat plazmatem, je-li oblast plazmatu větší než Debyeova stínicí délka $L \gg \lambda_D$. Současně musí v rámci sféry působení Debyeova stínění existovat ionizované částice, $N_D \gg 1$ kde N_D je koncentrace nabitých částic ve sféře působení Debyeova stínění. [18]

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \gg 1,$$

kde n_e je koncentrace elektronů.

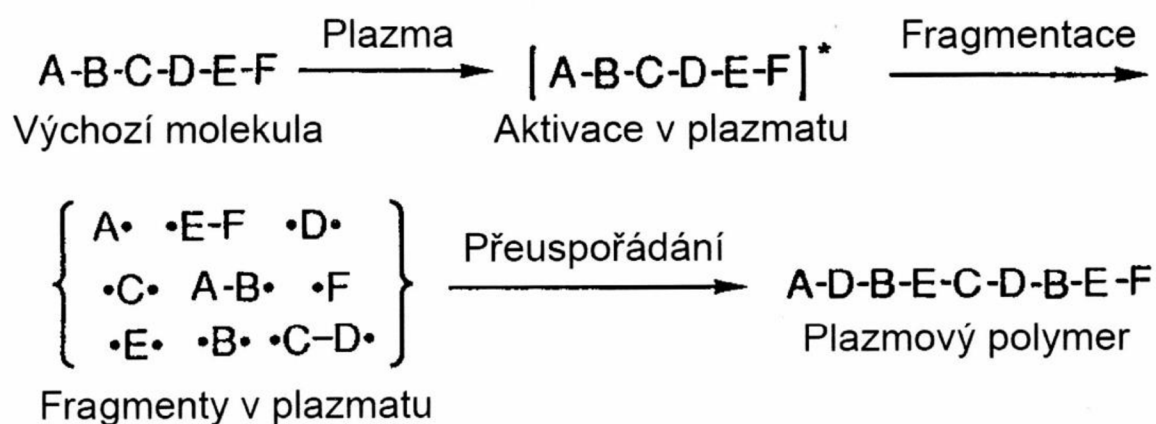
Dalším kritériem plazmatu je frekvence oscilací částic. To je způsobeno poruchami v plazmatu, tvořením vnitřního elektrického pole a pohybem elektronu směrem k rovnováze. Tyto elektrony se pohybují za bod rovnováhy a vzniká elektrické pole v opačném směru. Frekvence plazmatu je dána vztahem:

$$\omega = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

Ionizovaný plyn může být považován za plazma pouze v případě, když $\omega\tau > 1$, kde τ je průměrný čas, který elektron stráví mezi srážkami s neutrálními částicemi. [15]

2.3.4.3.2 Mechanismus plazmové polymerace

Plazmová polymerace je způsob přípravy tenkých filmů rovnou na povrch vlákna. Produkty plazmové polymerace se odlišují od produktů běžných polymerací v mnoha ohledech (struktura, fyzikální a chemické vlastnosti) právě kvůli odlišnému způsobu jejich přípravy. Plazmatická polymerace zahrnuje více dějů jako je například fragmentace molekul monomeru, vytváření aktivních míst (radikálů) a rekombinace aktivovaných fragmentů (obr. 12). [16]



Obrázek 12: Schéma mechanismu plazmové polymerace [12]

2.3.4.3.3 Plazmová polymerace organosilanů

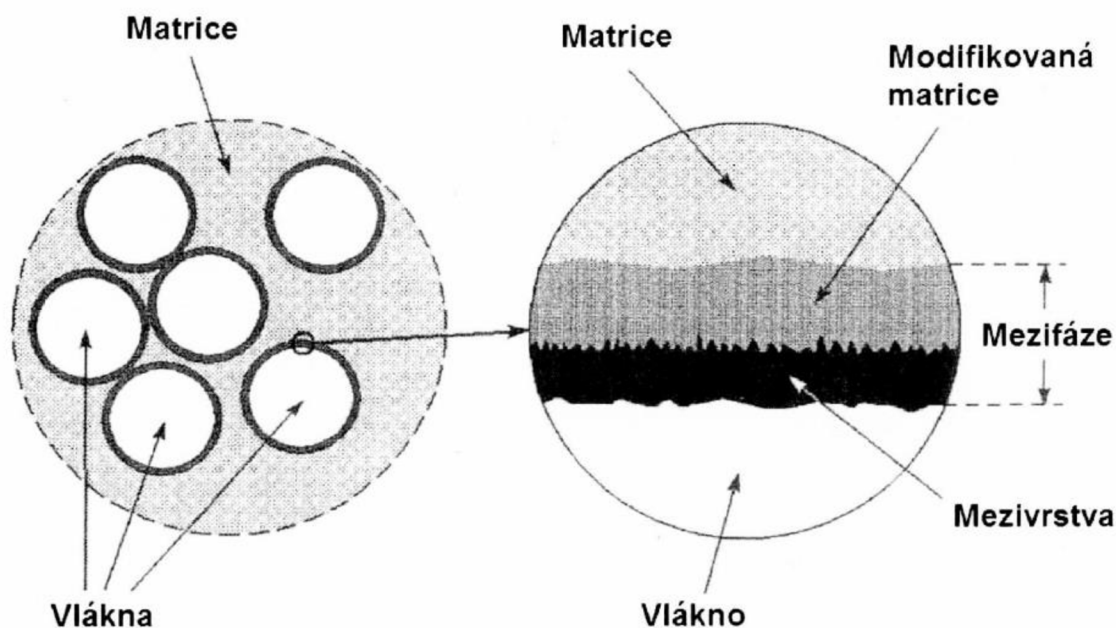
Organosilanové plazmové polymery jsou velmi variabilní materiály. Vykazují velmi zajímavé mechanické, dielektrické a strukturní vlastnosti. Tyto vlastnosti lze upravit změnou depozičních podmínek (výkon a tlak), lze tak řídit strukturu, míru zesíťování, morfologii povrchu, mechanické vlastnosti a reaktivitu podle typu použité matrice. Připravené tenké vrstvy z organosilanů mohou mít jak hydrofobní tak hydrofilní charakter. Díky nízkým tlakům, za kterých se tyto vrstvy připravují, takřka nedojde ke styku vlákna s vodou, a tudíž dojde k výraznému zlepšení adheze mezi vláknem a matricí ve výsledném kompozitním materiálu. Nejvyužívanější monomery pro přípravu organosilanových polymerů znázorňuje tabulka 6: [17]

Tabulka 6: Příklady typů organosilanů pro plazmové polymerace [17]

Monomer	Strukturní vzorec	zkratka
Silan	SiH_4	-
Tetramethylsilan	$\text{Si}-(\text{CH}_3)_4$	TMS
Tetravinylsilan	$\text{Si}-(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_4$	TVS
Hexamethyldisilan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$	HMDS
Tetraethoxysilan	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	TEOS

2.4 Mezifáze

Důležitou součástí kompozitního materiálu, která rozhoduje o jeho výsledných vlastnostech je takzvaná mezifáze. Mezifáze je trojrozměrná oblast při rozhraní mezi polymerní matricí a vyztužujícím vláknem (obr. 13). Nejedná se tedy pouze o ostrý dvoudimenzionální přechod mezi matricí a vlákny, ale o tenkou vrstvu, která se skládá ze specifické mezivrstvy, nacházející se u povrchu vláken (rozhraní vlákno – mezifáze) a modifikované matrice tvořené interdifúzí atomů a molekul o stejném složení, jaké tvoří matrici, ale s jinou mikrostrukturou (rozhraní mezifáze – matrice). Vlastnosti mezifáze určují, jak velká část vnějšího napětí působícího na kompozitní materiál bude přenesena z matrice na vyztužující vlákna a tím pádem celkovou odolnost kompozitní struktury vůči namáhání. Ideální stav nastává tehdy, když je docílena dokonalá adheze mezi vlákny a polymerem. V tomto případě dochází k přenosu veškerého napětí na vyztužující vlákna a matrice zůstává prakticky bez napětí. Význam mezifáze narůstá s rostoucím objemovým podílem vláken. Při obvyklém podílu vláken 50 – 70 % a průměru vláken 5 – 25 μm je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní. Při špatné adhezi dochází ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození materiálu. [5,7, 18-20]



Obrázek 13: Schématické znázornění mezifáze ve vláknovém kompozitu [20]

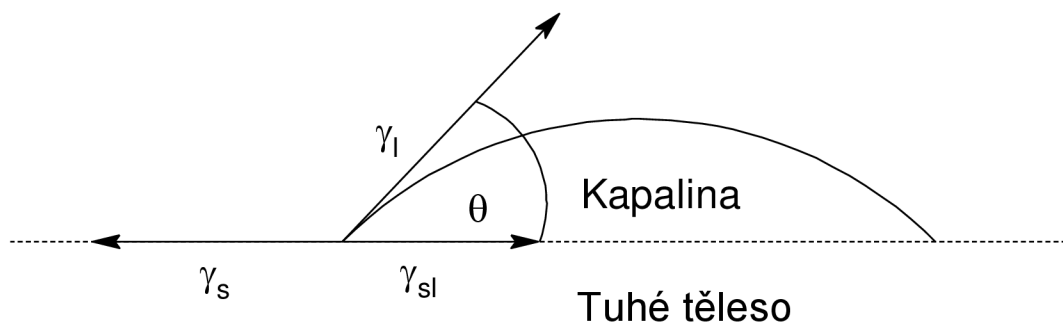
Mezifáze může být buď neřízená, nebo řízená. Pro výrobu kompozitů s neřízenou mezifází jsou použita vlákna bez povrchové úpravy. Část matrice v blízkosti vláken může být ovlivněna jejich přítomností a vzniklá mezivrstva o tloušťce 1 – 100 nm má stejné chemické složení jako matrice, má avšak jinou fyzikální mikrostrukturu. Řídit tloušťku a strukturu těchto vrstev je velmi obtížné. Přitom právě tyto parametry hrají rozhodující roli z hlediska ovlivňování adheze mezi výztuží a matricí. U kompozitů s neřízenou mezifází je většinou adheze mezi vlákny a matricí špatná, což vede ke špatným výsledným mechanickým vlastnostem samotného kompozitního materiálu. Kompozity s řízenou mezifází vznikají, když jsou použita vlákna s povrchovou úpravou, kdy jsou na vlákna nanášeny tenké vrstvy o tloušťce 10 – 100 nm. Tato definovaná vrstva má za úkol zlepšit smáčení vláken a umožnit pevné vazby jak s výztuží tak i s matricí. [7, 18-20]

2.4.1 Adheze

U vláknových polymerních kompozitů s řízenou mezifází je potřeba problematiku adheze rozdělit na dvě části a to: rozhraní vláknová výztuž – mezifáze a rozhraní mezifáze – polymerní matrice. Adheze pro obě tyto rozhraní se řeší samostatně, avšak zásady pro její posuzování jsou obecnějšího charakteru.

2.4.1.1 Smáčení

Prvním předpokladem pro dobrou adhezi je těsný kontakt povrchů dvou těles na úrovni atomů. V případě kapaliny a tuhého tělesa hovoříme o takzvaném smáčení tuhého tělesa kapalinou. Při nakápnutí kapaliny na povrch tuhého tělesa dojde po určité době k ustanovení rovnováhy mezi adhezními silami (tuhé těleso – kapalina) a kohezními silami v kapalině. Výsledný kontaktní úhel θ charakterizuje smáčení povrchu tuhého tělesa kapalinou (obr. 14).



Obrázek 14: Smáčení tuhého tělesa kapalinou [5]

Rovnováhu horizontálních složek sil v bodě na okraji kapky vyjadřuje Youngova rovnice

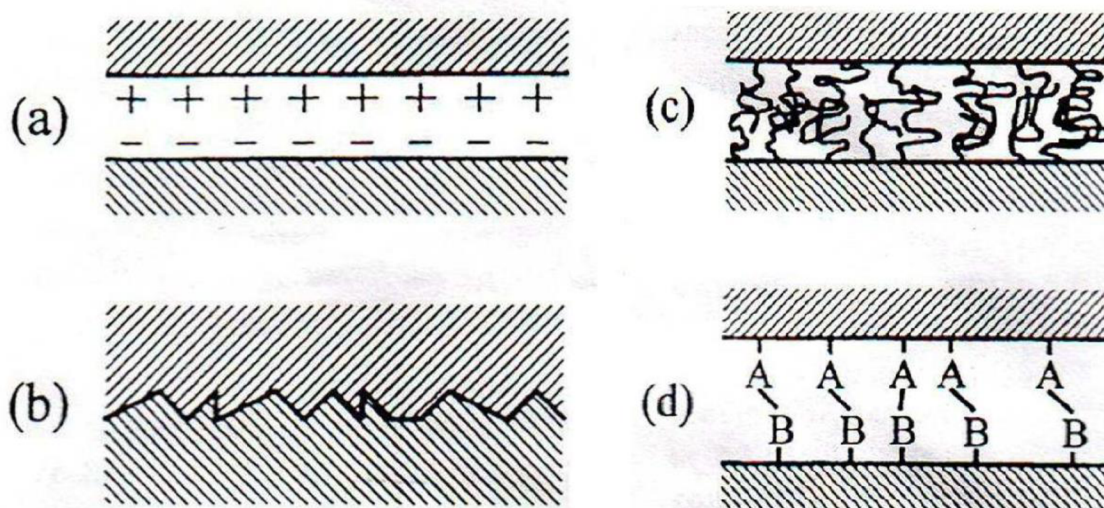
$$\gamma_l \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl}$$

kde γ_l je povrchové napětí kapaliny, γ_s je povrchová energie tuhého tělesa a γ_{sl} je energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny. Z výše uvedené rovnice vyplývá, že čím větší bude povrchová energie tuhého tělesa a čím menší bude energie rozhraní, tím menší bude kontaktní úhel. V případě, kdy $\gamma_l = \gamma_s$ a $\gamma_{sl} = 0$, bude kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$. Tento případ odpovídá dokonalému smáčení. V druhém limitním případě, kdy kapalina neinteraguje s pevnou látkou, bude kontaktní úhel $\theta = 180^\circ$. Energie rozhraní tuhá látka – kapalina bývá většinou menší, než povrchové energie tuhého tělesa či kapaliny.

Povrchová energie vláken a polymerních matric jsou obecně známé veličiny. Dobré smáčení nastává tehdy, když povrchová energie vláken je mnohem větší než povrchová energie matrice. Například skleněná ($\gamma_s = 560 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a uhlíková ($\gamma_s = 70 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) vlákna jsou dobře smáčená polyesterovými ($\gamma_l = 35 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a epoxidovými ($\gamma_l = 43 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) pryskyřicemi. To však neplatí pro polyethylenová vlákna ($\gamma_s = 560 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). [19]

2.4.1.2 Vazební typy

Druh vazby mezi dvěma stykovými plochami je další faktor ovlivňující kvalitu adheze (obr. 10). Při těsném kontaktu dvou ploch se vždy uplatňují slabé vazebné Van der Waalsovy interakce. Jestliže je navíc každý povrch nabit elektrickým nábojem opačným k náboji druhého povrchu, dochází ke zpevnění vazby elektrostatickou přitažlivostí (obr. 15(a)). V případě drsnosti povrchů je vazba zprostředkována mechanicky (obr. 15(b)). Posílení vazby drsností materiálu se projevuje především při namáhání ve smyku. Tyto dva první vazebné typy se řadí mezi slabé vazebné interakce a u kompozitů nehrají dominantní roli. Na rozhraní dvou polymerních materiálů může dojít k vzájemné difuzi volných konců jednotlivých řetězců a vytvoření spletenců. Tento jev má za následek podstatné zpevnění vazby. Tento typ lze využít u kompozitů s termoplastickou matricí a povrchově upravenými vlákny vazebními činidly (obr. 15(c)). Nejpevnějším typem adhezní vazby je však chemická vazba. Komerčně se této adhezní vazby využívá k výrobě kompozitů za použití skelných vláken povrchově upravených organosilany a termosetové matrice (obr. 15(d)). [19]



Obrázek 15: Typy adhezní vazby: (a) elektrostatické přitahování, (b) mechanická vazba vlivem drsnosti povrchu, (c) molekulární spletnice - interdifúze, (d) chemická vazba [19]

2.4.1.3 Pnutí při rozhraní

Pnutí při rozhraní zásadně ovlivňuje adhezi. Toto pnutí lze rozdělit na tepelná pnutí, která vznikají při změnách teploty následkem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti dvou odlišných materiálů, kdy příprava mezivrstev nebo vlastní výroba kompozitního materiálu může probíhat při vyšších teplotách, než za jakých teplot je výsledný materiál následně používán. Další kategorií je vlastní pnutí. Tento druh pnutí závisí na mnoha faktorech, jako jsou například podmínky nanášení mezivrstev nebo objemové změny doprovázející fázovou transformaci či vytvrzování termosetových pryskyřic. Charakter těchto pnutí může být jak tlakový, tak tahový a může se měnit například s hloubkou v mezivrstvě. Vnitřní pnutí lze obvykle snížit temperováním. [19]

2.5 Charakterizace mezivrstev

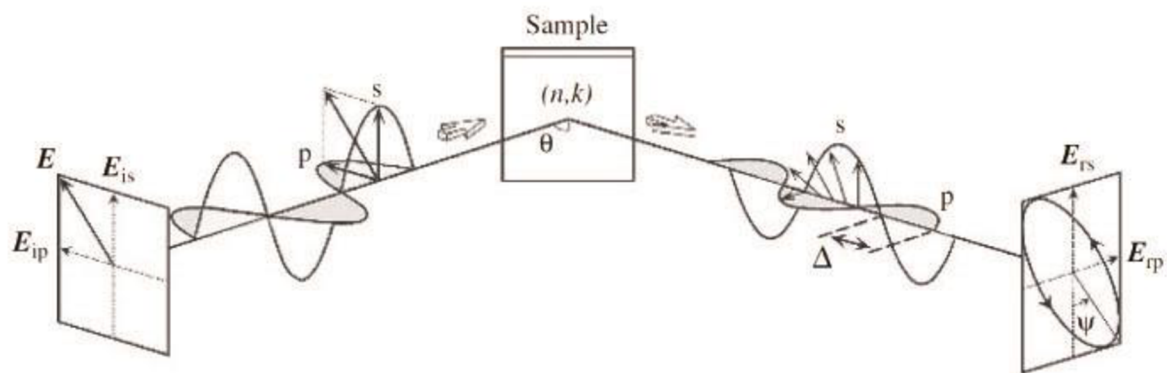
Tenké vrstvy lze charakterizovat mnoha způsoby, například podle samotné tloušťky vrstvy, podle jejich optických, či elektrických vlastností, struktury a chemického složení. Metody použité v této práci jsou kontaktní profilometrie, spektroskopická elipsometrie a infračervená spektroskopie.

2.5.1 Kontaktní profilometrie

Jedná se o poměrně jednoduchou metodu charakterizující povrchovou topografií vzorku na základě drsnosti povrchu. Tato metoda využívá diamantového hrotu, který přejíždí přes povrch vzorku pod zátěží (1 – 50 mg) a na základě vertikální výchylky hrotu převádí analogový signál na digitální. Výhodou kontaktní profilometrie je její jednoduchost a možnost zkoumání topografie i u znečištěných vzorků, kde obvykle nelze použít nekontaktních metod.

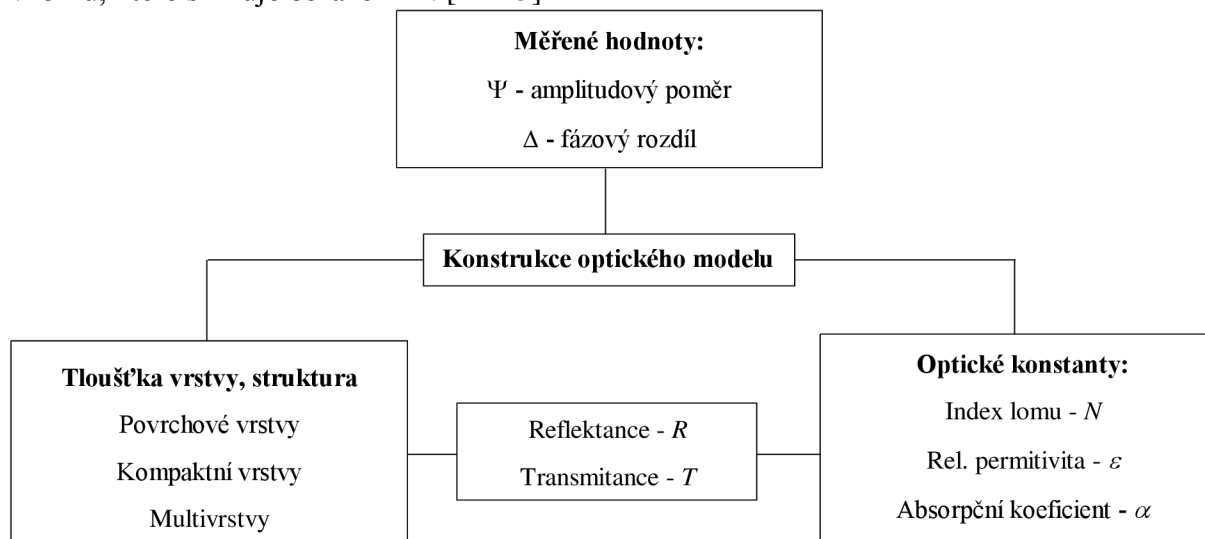
2.5.2 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je optická metoda, která měří změny polarizace světla po odrazu od vzorku (obr. 16). [21]



Obrázek 16: Princip měření optické elipsometrie [22]

Odražené světlo se často stává elipticky polarizovaným. Pro jednu vlnovou délku a jeden úhel dopadu paprsků jsou získávány dva parametry: ψ – amplitudový poměr a Δ – fázový rozdíl. Tyto parametry popisují změnu polarizace paprsku po dopadu vzorku. Spektroskopická elipsometrie se využívá pro stanovení vybraných fyzikálních vlastností vzorku, které shrnuje obrázek 17. [21-23]



Obrázek 17: Fyzikální vlastnosti stanovitelné pomocí elipsometrie [22]

Elipsometr se skládá ze zdroje světla, generátoru polarizace (PSG), vzorku, analyzátoru stavu polarizace (PSA) a detektoru světla. Pro výběr konkrétní vlnové délky využívá elipsometr bílého světla (Xe lampa) a monochromátoru. Některé typy elipsometrů využívají také detektorové pole, které štěpí světelný paprsek z PSG na jednotlivé vlnové délky. Každá z těchto vlnových délek je pak analyzována detektorem určeným pro ni. Dochází tak k měření celého spektra v jednom okamžiku. [21-23]

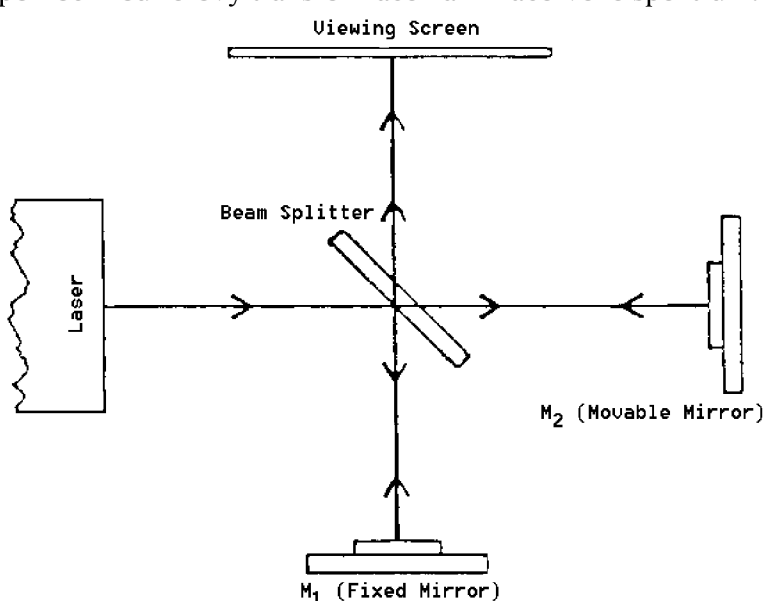
2.5.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie (IR) se stala jednou z nejvýznamnějších analytických metod díky rozsahu informací, které IR spektrum poskytuje. Lze testovat vzorky jak v pevné, tak v plynné či kapalně fázi. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo

vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnčetu bude funkcí lineární. [21, 24]

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, N-H , CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. [24]

Spektrometry s Fourierovou transformací využívají Michelsonův interferometr (obr. 18), kde záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků. Jedna polovina je propuštěna na pohyblivé zrcadlo a druhá směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se následně odráží zpět k děliči, kde dochází k interferenci a tvoří interferogram. Takto získaný signál je převáděn pomocí Fourierovy transformace na infračervené spektrum. [25]



Obrázek 18: Schéma Michelsonova interferometru [25]

2.6 Mechanické testy kompozitů

Mechanickým testováním vláknových kompozitů rozumíme testování pevnosti vazby mezi maticí a povrchově upravenými vlákny. Na celkové pevnosti se podílejí jak kohezní síly v samotné mezivrstvě, tak adhezní síly na rozhraní vlákno – mezifáze a mezifáze – matrice. Mechanické testy kompozitů můžeme rozdělit do tří kategorií a to na přímé, nepřímé a laminární. Přímé a nepřímé metody využívají namáhání mezivrstvy ve smyku a umožňují stanovit smykovou pevnost na rozhraní τ_{int} . Laminární metody pak využívají namáhání jak ve smyku, tak v ohybu. [26, 27]

2.6.1 Přímé metody

2.6.1.1 Pull-out test a microdroplet test

Pull-out test využívá vlákno, které je zabudováno v tenkém disku matrice (obr. 19(a)). Microdroplet test pak vlákno, na kterém je připravená malá kapka polymeru (obr. 19(b)). Pevnost ve smyku je pak určena silou F , kterou je potřeba vyvinout k vytažení vlákna z matrice připadající na plochu rozhraní. [9]

$$\tau_{\text{int}} = \frac{F}{\pi D_f L}$$

2.6.2 Nepřímé metody

2.6.2.1 Single-fiber fragmentation test

Single-fiber fragmentation test (fragmentační test) spočívá v tahovém zatěžování modelového kompozitu s jedním vláknem (obr. 19(c)). Dochází k přenosu napětí z matrice na vlákno prostřednictvím mezivrstvy. Se zvyšováním zátěže dochází k fragmentaci vlákna až do stavu saturace, kdy jsou fragmenty natolik krátké, že napětí na vlákně je nedostatečné pro další fragmentaci. Střední pevnost je pak dána střední délkou fragmentu l_c a pevností vlákna σ_f . [9, 26]

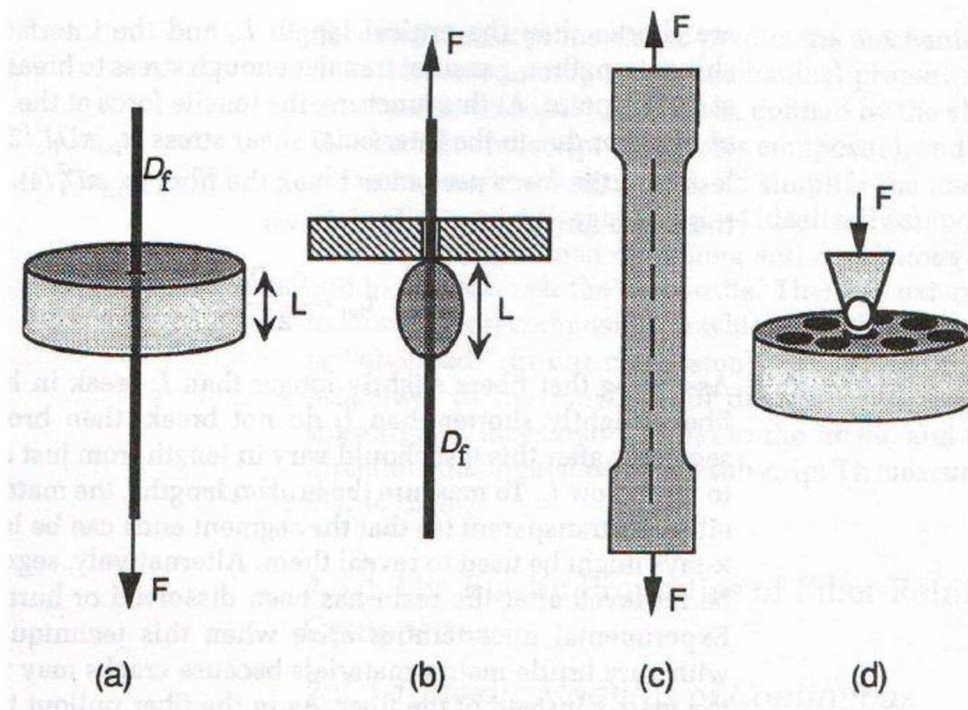
$$\tau_{\text{int}} = \frac{\sigma_f D_f}{2l_c}$$

2.6.2.2 Fibre microindentation test

Fibre microindentation test (mikroindentační test) vyžaduje tenký plátek kompozitu s řezem kolmo k orientaci vláken (obr. 19(d)). Na vlákno pak působí sonda, která jej vytlačuje ven z matrice. Potřebná síla k jeho vytlačení je pak úměrná střední smykové pevnosti,

$$\tau_{\text{int}} = A \left(\frac{4F}{\pi D_f^2} \right) \sqrt{\left(\frac{G_m}{E_f} \right)}$$

kde první člen v závorkách je napětí vlákna v tahu, G_m je modul pružnosti matrice ve smyku, E_f je modul pružnosti vlákna v tahu a konstanta A je stanovena metodou konečných prvků a je funkcí vzdálenosti k nejbližšímu sousednímu vlákně. [9, 26]

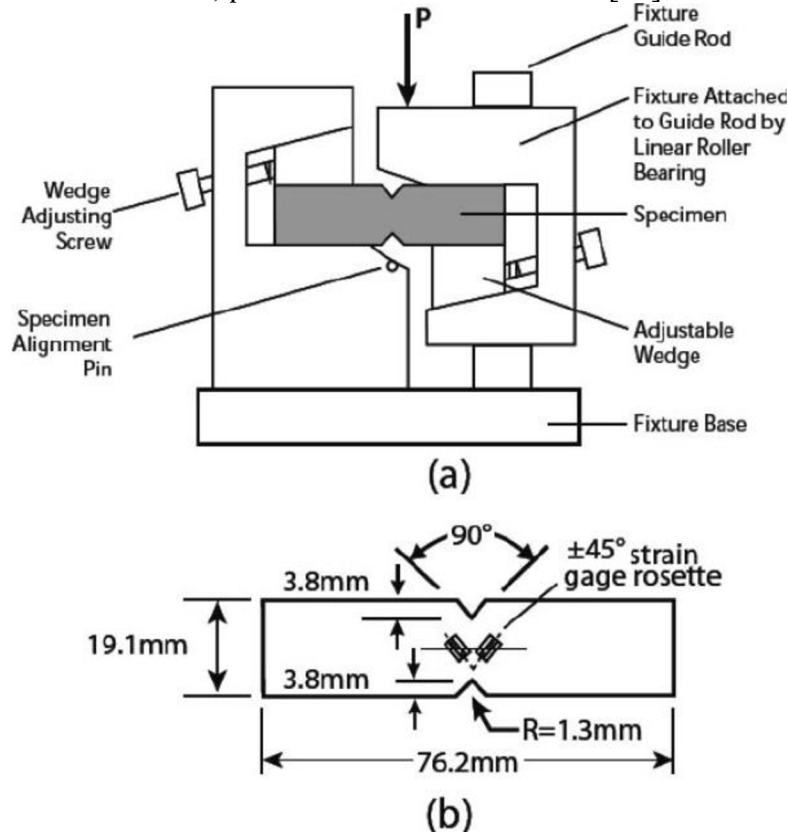


Obrázek 19: Testovací metody pro měření mezivrstvy ve smyku: (a) pull-out test, (b) microdroplet test, (c) single-fiber fragmentation test, (d) fiber microindentation test [9, 26]

2.6.3 Laminární metody

2.6.3.1 Iosipescu shear

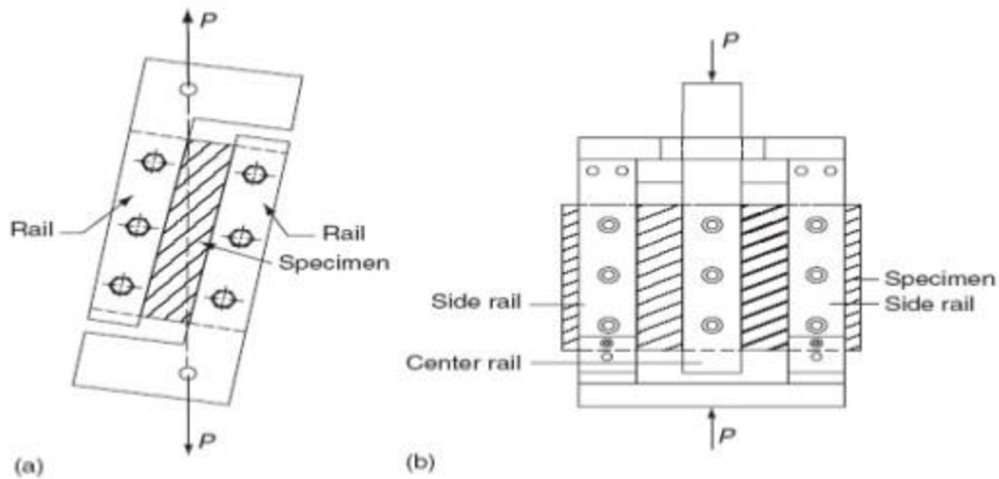
Uchycení vzorku a samotný vzorek používaný pro Iosipescu shear test jsou znázorněny na obrázku 20. Při testování izotropních materiálů dochází ke koncentraci napětí mezi zářezy vzorku. Pro ortotropní materiály jako jsou kompozity se však napětí koncentruje u kořenu zářezů, stále se však jedná čistě o smykové napětí. U kompozitů s křehkou maticí a vlákny orientovanými podél osy vzorku je koncentrace napětí doprovázena viditelnými prasklinami, u kořene zářezu, paralelními ke směru vláken. [27]



Obrázek 20: Iosipescu shear test: (a) schéma zkoušky, (b) rozměry vzorku [27]

2.6.3.2 Rail shear

Tato smyková zkouška je prováděna ve dvou variacích, a to two rail/three rail shear. Schéma obou variací znázorňuje obrázek 21. Nevýhodou této metody je skutečnost, že do vzorku musí být vyvrtány díry, aby jej bylo možné uchytit (6 u two rail a 9 u three rail shear testu). [27]



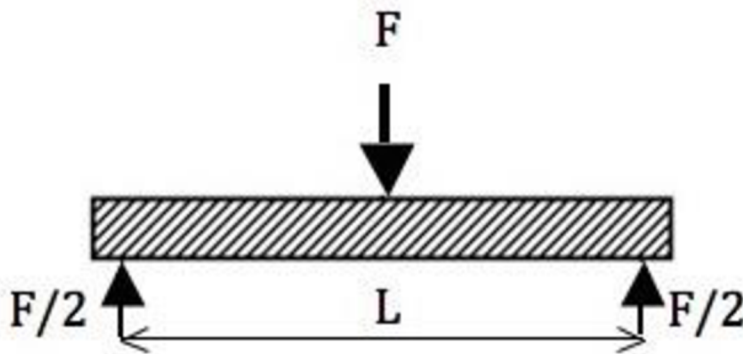
Obrázek 21: Schéma rail shear testu: (a) two rail, (b) three rail [27]

2.6.3.3 Short beam shear

Short beam shear test je obdobou třibodé ohybové zkoušky (obr. 22), je však charakteristický krátkou vzdáleností podpěr, to má za důsledek eliminaci vlivu ohybové deformace. Interlaminární smyková pevnost je pak vyjádřena jako

$$T = \frac{3F}{4tb},$$

kde F je maximální dosažená síla, t je tloušťka vzorku a b je jeho šířka. [27]



Obrázek 22: schéma short beam shear testu [27]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

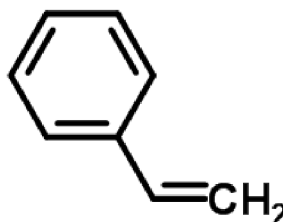
3.1.1 Polymerní matrice

Pro přípravu vzorků na test krátkých trámeček byla použita pryskyřice Poly DS 183 B1 isoftalového typu od dodavatele Skolil kompozit, s.r.o. o viskozitě (25 °C) 900 – 1100 mPa·s⁻¹ a obsahem styrenu v rozmezí 33 – 37 %. Po vytvrzení by tato pryskyřice měla dosahovat následujících vlastností: Pevnost v tahu – 80 MPa, pevnost v ohybu – 130 MPa a prodloužení v tahu – 4,8 %. Složení UP pryskyřice pro přípravu kompozitních vzorků znázorňuje tabulka 7.

3.1.2 Aditiva

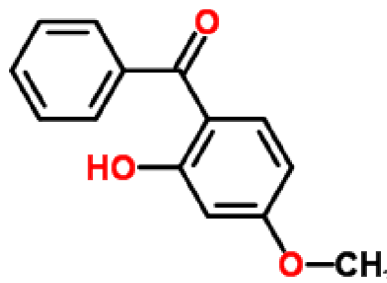
Styren – síťovací činidlo

- Transparentní kapalina
- $M_r = 104,152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho_{20} = 0,906 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $T_v = 145,2 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{vzplanutí}} = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$



Uvasorb® MET – stabilizátor UV záření

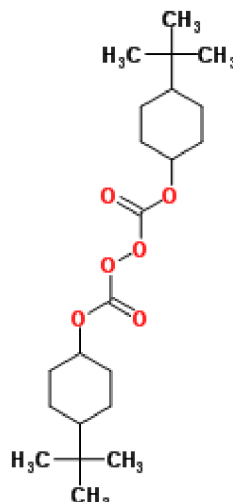
- Výrobce: 3V Sigma S. p. A., Bergamo, Itálie
- Žlutý prášek
- $M_r = 228,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho_{20} = 0,906 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $T_i = 63 - 64,5 \text{ }^\circ\text{C}$



2-hydroxy-4-methoxybenzofenon

Perkadox® 16 – nízkoteplotní iniciátor

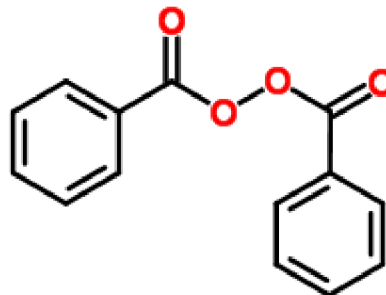
- Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko
- Bílý prášek
- $M_r = 398,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho_{20} = 0,113 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $\rho_{20 - \text{bulk}} = 450 - 480 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- $T_{s \text{ max}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát

Perkadox® CH-50X – vysokoteplotní iniciátor

- Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko
- Bílý prášek
- $M_r = 242,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho_{20} = 1,230 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $\rho_{20 - \text{bulk}} = 0,620 - 0,650 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $T_{s \text{ max}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem

MOLD WIZ INT-PUL-24 – Lubrikant zlepšující smáčivost vláken

- Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA
- Směs organických kyselin, esterů a aminů a neutralizačních činidel

Tabulka 7: Složení UP pryskyřice pro přípravu kompozitních vzorků

Složka	hm. %
Poly DS 183 B1	96,1
Styren	2
Perkadox® CH-50X	1
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5
Uvasorb® MET	0,2
Perkadox® 16	0,2
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5

3.1.3 Skelná vlákna

Pro přípravu vzorků na test krátkých trámečků byla použita skelná vlákna typu E ve formě rowingu od firmy Saint-Gobain Adfors CZ, s.r.o., Litomyšl, ČR 1200 tex, střední průměr vláken je přibližně 19 μm . Pro plazmochemické úpravy byla použita vlákna bez povrchové úpravy.

3.2 Plazmochemická úprava výztuže

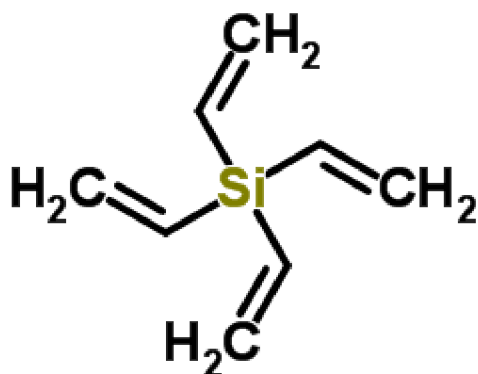
Pro povrchovou úpravu neupravených vyztužujících vláken z E skla byla použita metoda plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD – plasma enhanced chemical vapour deposition), tento proces byl prováděn na depozičním systému A4.

3.2.1 Monomer a pracovní plyny

Jako monomer byl použit Tetravinylsilan (TVS) od výrobce Sigma Aldrich Company, jehož vzorec znázorňuje obrázek 23. Některé základní vlastnosti tetravinylsilanu shrnuje tabulka 8.

Tabulka 8: Vlastnosti tetravinylsilanu [28]

Tetravinylsilan	
Molární hmotnost	136,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota	0,8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$
Teplota varu	130 $^{\circ}\text{C}$
Index lomu	1,442



Obrázek 23: Strukturální vzorec tetravinylsilanu [28]

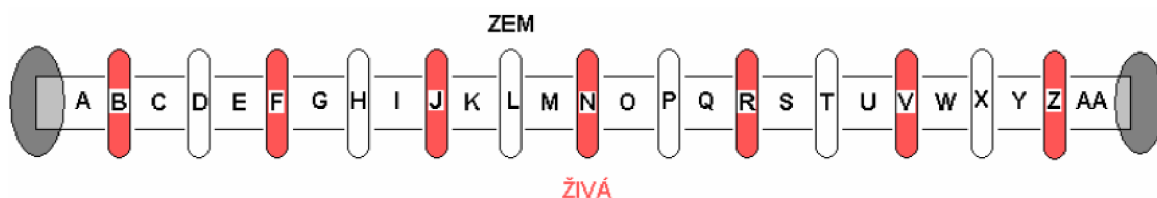
Jako pracovní plyn byl používán kyslík 4,5 od firmy Linde-gas, který byl používán pro předúpravu vláken a při charakterizaci aparatury pro depozici ze směsi TVS/O₂ a Argon 5,0 od firmy Linde-gas používaný pro čištění komory reaktoru a deaktivaci volných radikálů po depozici.

3.2.2 Depoziční systém A4

Tento depoziční systém (obr. 24) byl navrhnout pro přípravu tenkých vrstev jak na plošné substráty umístěné do skleněných vaniček, tak na dlouhé svazky vláken navinuté na skleněnou růžici. Reakční komoru tvoří skleněná trubice dlouhá 1 metr o průměru 4 cm. Podél reakční komory je umístěno celkem 15 elektrod, z nichž je 7 živých a 8 zemních (obr. 25).



Obrázek 24: depoziční aparatura A4



Obrázek 25: Schématické znázornění elektrod umístěných na reakční komoře.

Generace plazmatu je zajištěna pomocí RF generátoru Advanced Energy Cesar 1310 s frekvencí 13,56 MHz a maximálním možným výkonem 1000 W. Tento generátor je schopný pracovat jak v kontinuálním, tak v pulzním režimu. Pulzní režim je založen na střídání zapnutého výkonu (t_{on}) a vypnutého výkonu (t_{off}) v poměrech od 1:1 do 1:99. Nejkratší možná doba pulzu je 1 ms a maximální možný dosažitelný výkon při použití pulzního režimu je 500 W. Efektivní výkon při pulzním režimu je dán následující rovnicí:

$$P_{eff} = P_{total} \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})}$$

Čerpacím systémem u aparatury A4 je synchronní systém Hicube 80 Eco od firmy Pfeiffer Vacuum. Tento systém zahrnuje:

- Turbomolekulární vývěvu Pfeiffer HiPace 80 s maximální rychlostí otáček 1500 Hz, čerpací rychlost $66 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Ar) a rozsahem tlaků $2200 \text{ Pa} - 10^{-5} \text{ Pa}$.
- Membránovou vývěvu Pfeiffer MVP 015 s čerpací rychlostí $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ a rozsahem tlaků $\text{atm.} - 350 \text{ Pa}$.
- Chlazení turbomolekulární vývěvy.

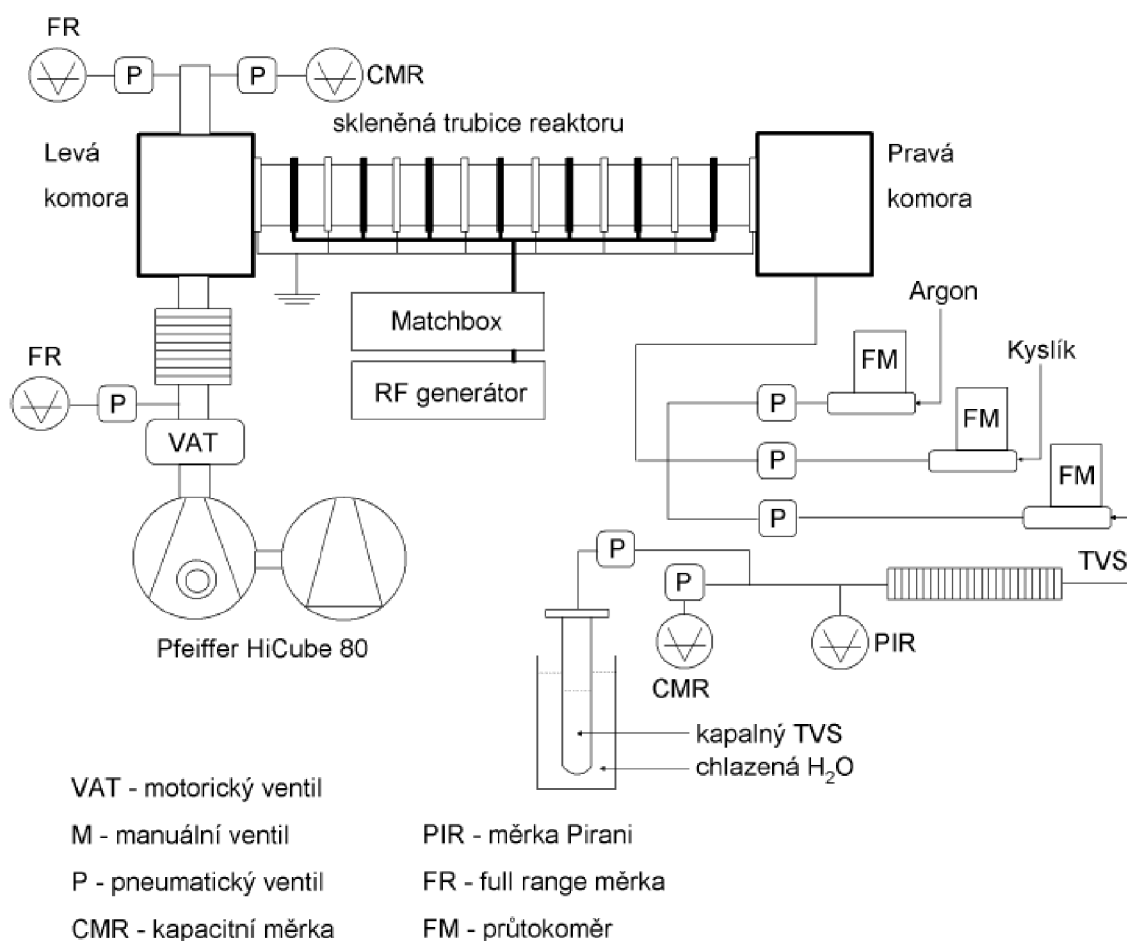
Pro kontrolu a ovládání tlaku slouží systém zahrnující:

- Motorický elektronicky ovládaný motýlkový ventil VAT 615 DN.
- Pneumatický ventil VAT N 7557 ovládaný solenoidem.
- Pneumatické ventily Pfeiffer AVC 016 PA ovládané solenoidy.
- Kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 362 (měřicí rozsah $1 - 10^4$ Pa).
- Kapacitní vakuometry Pfeiffer CMR 364 (měřicí rozsah $10^{-2} - 110$ Pa)
- Širokorozsahové vakuometry Pfeiffer PKR 251 (měřicí rozsah $5 \cdot 10^{-7} - 10^5$ Pa).
- Kapacitní vakuometr Leybold CTR 100 (měřicí rozsah 0,13 - 133 Pa).
- Pirani vakuometr TPR 280 (měřicí rozsah $5 \cdot 10^{-2} - 10^5$ Pa).
- Kontrolér Leybold Capacitron DM 22.
- Kontrolér Pfeiffer MaxiGauge TPG 256.

Pro dávkování monomeru a pomocných plynů slouží systém zahrnující:

- Pneumatické ventily APtech AP 35405 ovládané solenoidy.
- Hmotnostní průtokoměry Bronkhorst F-201CV
- Hmotnostní průtokoměr Bronkhorst F-201DV
- Kontroléry průtoku plynu.

Celkové schéma aparatury A4 je pak znázorněno na obrázku 26:



Obrázek 26: Schéma aparatury A4

3.2.3 Pracovní postup a depoziční podmínky

Depoziční podmínky jsou znázorněny v tabulce 9, Pracovní postup pro přípravu tenkých vrstev byl následující:

- Vzorky byly založeny do reakční komory, aparatura byla uzavřena od okolní atmosféry a byla vyčerpána přes noc na základní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ Pa.
- Do aparatury bylo vpuštěno 10 sccm Ar a pozice hlavního VAT ventilu byla upravena tak, aby tlak v komoře byl 5,7 Pa.
- Byl uzavřen přívod Ar.
- Byla provedena kyslíková předúprava:
 - o Bylo vpuštěno 10 sccm O₂.
 - o Byl zapnut generátor a nastaven na kontinuální výboj o požadovaném výkonu.
 - o Po uplynutí požadované doby byl vypnut výboj a přívod O₂.
- Byl odpuštěn monomer na tlak par cca 1000 Pa (minimálně však 700 Pa).
- Byla provedena depozice:
 - o Byl puštěn monomer (popřípadě v kombinaci s O₂).
 - o Byl nastaven generátor na požadovaný mód a požadovaný výkon.
 - o Po ukončení požadované doby byl vypnut výboj a přívod monomeru.
- Po depozici bylo do reakční komory vpouštěno 10 sccm Ar po dobu 1 hodiny (vyhasínání radikálů).
- Vzorek byl ponechán ve vakuu do druhého dne.
- Aparatura byla zavzdušněna a vzorek byl vyjmut a použit pro další zpracování.

Tabulka 9: Depoziční podmínky

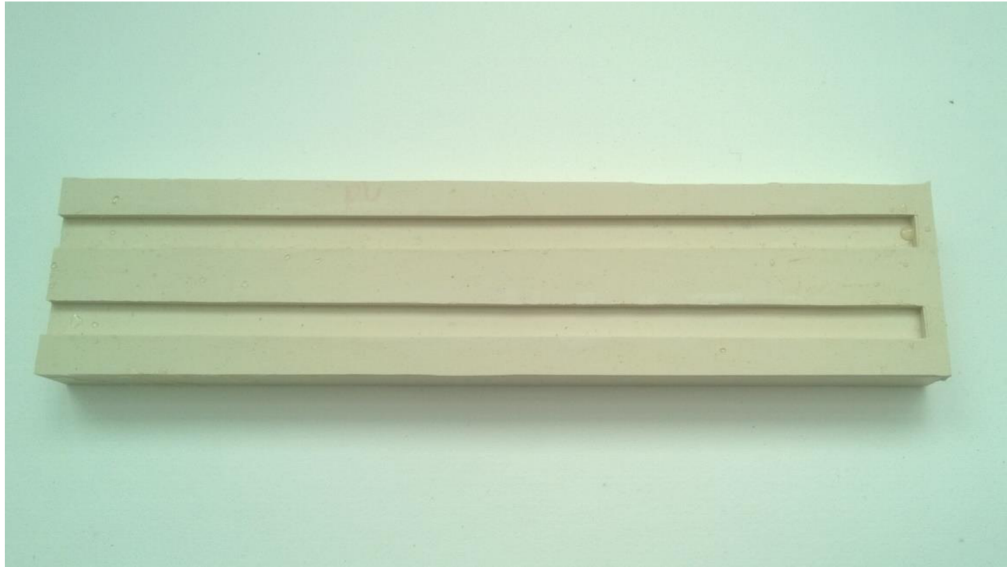
Číslo vzorku	Předúprava O ₂ [min]	TVS [sccm]	P_{eff} [W]	Režim výboje
A4163 – A4168	10	4	2	puls
A4169 – A4174	10	4	10	puls
A4175 – A4180	10	4	25	puls
A4181 – A4186	10	4	75	puls
A4187 – A4192	10	4	150	puls
A4193	30	4	25	puls
A4194	30	4	25	puls
A4195	30	4	25	puls
A4196	30	4	25	puls
A4197	30	4	25	puls

3.3 Laboratorní příprava vzorků

Vzorky byly připravovány jako svazky vláken smáčené polyesterovou pryskyřicí v předem připravených formách o definovaných rozměrech.

3.3.1 Příprava forem

Formy pro přípravu kompozitních vzorků byly připraveny z komerčního Lukoprenu N1522. Lukopren je univerzální silikonový dvousložkový kaučuk s nízkou adhezí po vytvrzení. Vytvrzení probíhalo za pokojové teploty přidávkem 2 hm. % katalyzátoru C21 (dibutylcindilaurát + tetraethylsilikát). Výsledná forma o rozměrech komory 200 mm x 10 mm x 3 mm je znázorněna na obrázku 27.



Obrázek 27: Forma pro přípravu kompozitních vzorků pro short beam shear test.

3.3.2 Příprava vzorků pro short beam shear test

Postup pro přípravu vzorků pro test krátkých trámečků byl následující:

- Byla připravena pryskyřice.
- Vždy bylo nastříháno 30 svazků vláken na délku 20 cm pro dodržení stejného podílového procenta vláken ve výsledném vzorku.
- Do formy byla nalita pryskyřice a na ní vloženo 3 – 5 svazků vláken.
- Vlákná byla pomocí kovové špachtle vyrovnána, aby nedocházelo k jejich křížení a následně byla vymačkána přebytečná pryskyřice. Při tomto procesu rovněž byl dbán důraz na dostatečné prosycení vláken pryskyřicí.
- Poté byla nanášena další vrstva pryskyřice a proces byl opakován, dokud nebylo do kompozitu vpraveno všech 30 použitých svazků vláken.
- Celý trámeček byl poté zalit nadbytkem pryskyřice do vytvoření mírného menisku.
- Celá forma byla následně vložena do sušárny, kde probíhalo vytvrzení. Program pro vytvrzení pryskyřice byl následující:
 - o Nárůst na teplotu 45 °C, celková doba 5 minut.
 - o Výdrž při 45 °C, celková doba 30 minut.
 - o Nárůst na teplotu 100 °C, celková doba 30 minut.
 - o Výdrž při 100 °C, celková doba 30 minut.
 - o Nárůst na teplotu 140 °C, celková doba 30 minut.
 - o Výdrž při teplotě 140 °C, celková doba 60 minut.
 - o Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu.
- Po vychladnutí byla forma vyjmuta ze sušárny a trámeček byl vyloupenut.
- Trámeček byl nařezán na díly dlouhé 20 mm.
- Jednotlivé vzorky byly následně zbrúšeny na metalografické brusce na požadované rozměry (šířka 10,00 ± 0,50 mm, výška 3,00 ± 0,15 mm a délka 18,00 ± 0,10 mm).

Výpočet procentuálního zastoupení vláken v kompozitu:

$$V_f = \frac{n \cdot S_f \cdot 100}{a \cdot b} = \frac{30 \cdot 0,45 \cdot 100}{3,00 \cdot 10,00} = \underline{\underline{45,36 \%}}$$

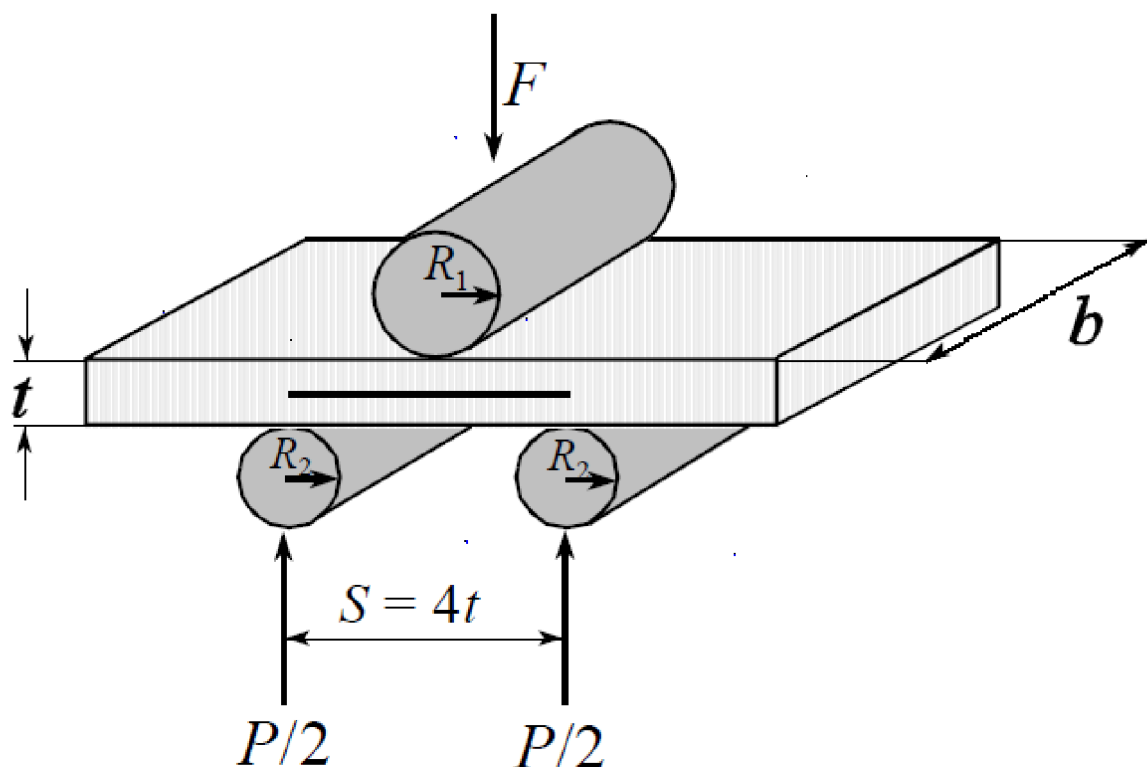
kde n je počet svazků vláken, S_f je plocha svazku v mm^2 , a je výška trámečku v mm a b je šířka trámečku v mm.

3.4 Profilometrie

Měření tloušťky nadeponované vrstvy na plošné křemíkové a skleněné substráty bylo prováděno na přístroji Dektak XT (Bruker). Tento přístroj je umístěn na specializovaném pracovišti na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Pro veškerá měření byl použit hrot o poloměru $12,5\ \mu\text{m}$ a zátěž $2\ \text{mg}$. Byl snímán výškový profil nadeponované vrstvy vztažený k nulové hodnotě, kterou tvořil čistý povrch buď křemíkového či skleněného substrátu. Aby bylo možno změřit tloušťku nadeponované vrstvy, bylo nutno mechanicky odstranit depozit z části substrátu. Toho bylo docíleno vytvořením vrypu na deponované vrstvě. Zvýšenou pozornost pak bylo třeba věnovat síle při tvorbě vrypu, aby nedošlo k porušení samotného substrátu.

3.5 Short beam shear test

Short beam shear test (test krátkých trámečků) byl prováděn na univerzálním testovacím zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, Německo). Používaným testovacím módem byl třibodový test krátkých trámečků. Short beam shear test je obdobou třibodé ohybové zkoušky. Díky krátké vzdálenosti podpěr však dochází k omezení vlivu ohybové deformace a je tedy možno při zatěžování měřit interlaminární smykovou pevnost [29]. Velikost síly je pak přímo úměrná smykovému napětí. Schéma měření short beam shear testu pak znázorňuje obrázek 28:



Obrázek 28: Schéma měření short beam shear testu

Testované těleso je deformováno trnem při jeho konstantní rychlosti posunu $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Ukončení testu nastává tehdy, je-li těleso porušeno, nebo dojde-li k poklesu působící síly o 30 % vzhledem k maximální síle, či je průhyb tělesa roven jeho tloušťce. Normou doporučené poměry pro velikost a tloušťku testovaného tělesa metodou short beam shear test jsou:

$$\frac{L}{t} = 6,0 \text{ a } \frac{b}{t} = 2,0,$$

kde L je délka v milimetrech, t je tloušťka v milimetrech a b je šířka v milimetrech. Současně je určeno rozpětí podpěr S s přesností na 0,3 mm: $\frac{S}{t} = 4,0$ a poloměry podpěr $R_1 = 3 \text{ mm}$ a $R_2 = 1,5 \text{ mm}$ (obr. 28). Interlaminární smyková pevnost τ_{int} pak byla vypočítána podle vztahu:

$$\tau_{\text{int}} = \frac{3 \cdot F_{\text{max}}}{4 \cdot t \cdot b} g \text{ [MPa]},$$

kde F_{max} je maximální dosažená síla [N].

Podmínky a samotné nastavení testování byly následující:

- Rozměr vzorků: $L = 18 \text{ mm}$, $t = 3 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$
- Měřicí hlava: 10 kN
- $R_2 = 1,5 \text{ mm}$
- $R_1 = 3 \text{ mm}$
- Předzatížení: 20 N
- Rychlost zatěžování trnem: $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$
- Ukončení zkoušky: pokles o 30 % F_{max}
- Minimální počet vzorků v sérii: 5

3.6 Spektroskopická elipsometrie

Pro měření vybraných fyzikálních vlastností deponovaných vrstev byl využit spektroskopický elipsometr UVISEL (Horiba Jobin-Yvon) umístěný na FCH VUT v Brně. Zařízení pracuje s 75 W xenonovou lampou. Měření funguje na základě fázi modulované elipsometrie, přičemž hlavní prvky elipsometru jsou zafixované v následujících pozicích: analyzátor – 45° , polarizátor – 45° a modulátor – 0° . Dopad světelného paprsku na povrch vzorku je fixován na úhel $70,3^\circ$. Výstupní signál byl přiváděn na multikanálový spektrograf s monochromátorem FUV 200 analyzující vlnové délky 190 – 830 nm. Finální výstup (ve formě elektrického signálu) byl vyhodnocen za pomoci softwaru DeltaPsi 2. Vzorky byly měřeny v intervalu vlnových délek 300 – 830 nm s krokem po 2 nm.

3.7 Infračervená spektroskopie

Pro měření byl použit FT-IR spectrometr Vertex80v (Bruker optics) umístěný na fakultě chemické, vysokého učení technického v Brně. Zařízení pracuje pod vakuem zajištěným bezolejovou rotační vývěvou a využívá Michelsonův interferometr. Aby bylo zabráněno kontaminaci komory zařízení vzdušnou vlhkostí, je k zařízení nainstalována sušička vzduchu JUN-AIR. Zařízení disponuje separovanou komorou pro vkládaný vzorek oddělenou od komory s optickými komponentami pneumatickými ventily. Všechny funkce spektrometru jsou ovládány obslužným softwarem OPUS. Pro výpočet výsledného spektra bylo nutné nejdříve provést měření naprázdno (bez křemíkové podložky). Ze změřeného signálu bylo pomocí Fourierovy transformace získáno jednonábové referenční spektrum $R(\nu)$. Druhý interferogram byl vytvořen s vloženým vzorkem, čímž bylo získáno jednonábové spektrum vzorku $S(\nu)$. Finální spektrum $T(\nu)$ bylo vypočítáno odpočtem absorpce křemíku od změřeného spektra: $T(\nu) = S(\nu)/R(\nu)$. Spektra byla stanovována v měřicím rozsahu 4000 –

400 cm^{-1} , s rozlišením 0,2 cm^{-1} a krokem po 4 cm^{-1} . Nejčastěji byl využíván 256 násobný počet skenů. Před samotným měřením byl pracovní prostor vyčerpán na tlak $< 200 \text{ Pa}$.

3.8 SEM

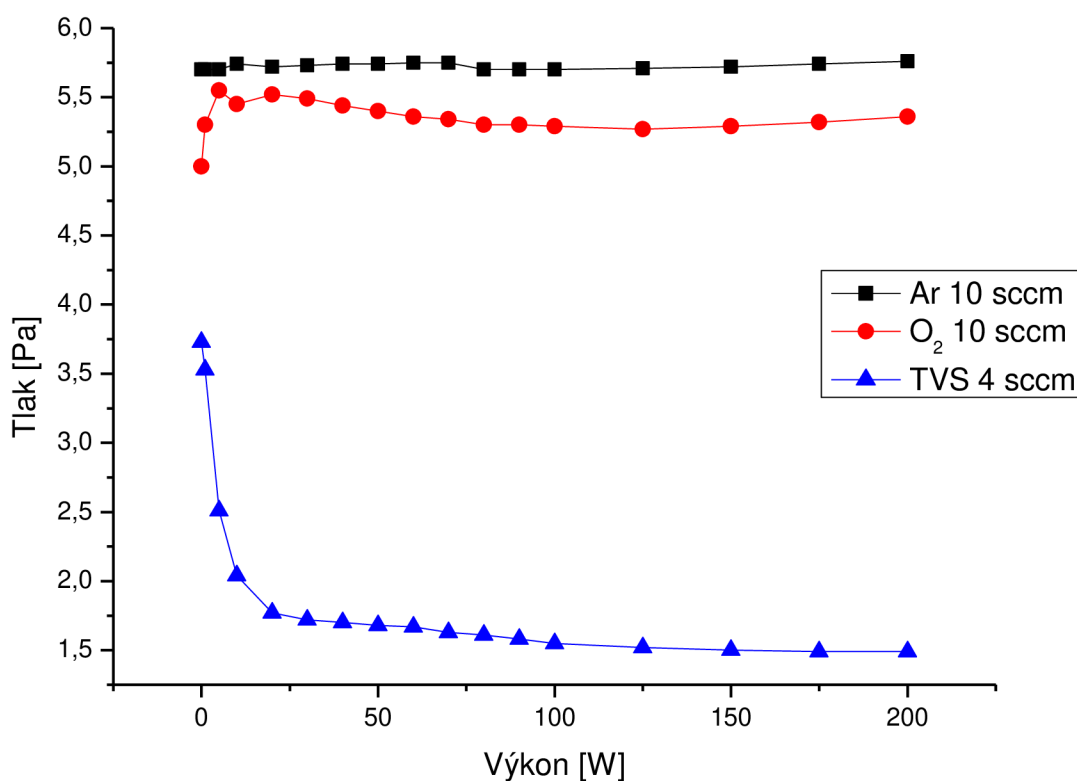
Měření pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo prováděno na fakultě strojního inženýrství, vysokého učení technického v Brně pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Philips XL30. Analyzovány byly trámečky delaminované a rozlomené trámečky po short beam shear testu. Trámečky byly rozlomeny tak, aby bylo vidět obnažená vlákna a mohla být pozorována připravená mezivrstva. Vzorky byly před vložením do elektronového mikroskopu povrchově upraveny nanášením vrstvy zlata, kvůli vodivosti potřebné k měření na elektronovém mikroskopu. K analýze byl využit mód sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 20 kV, tlaku v komoře 10^{-4} Pa .

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace aparatury A4

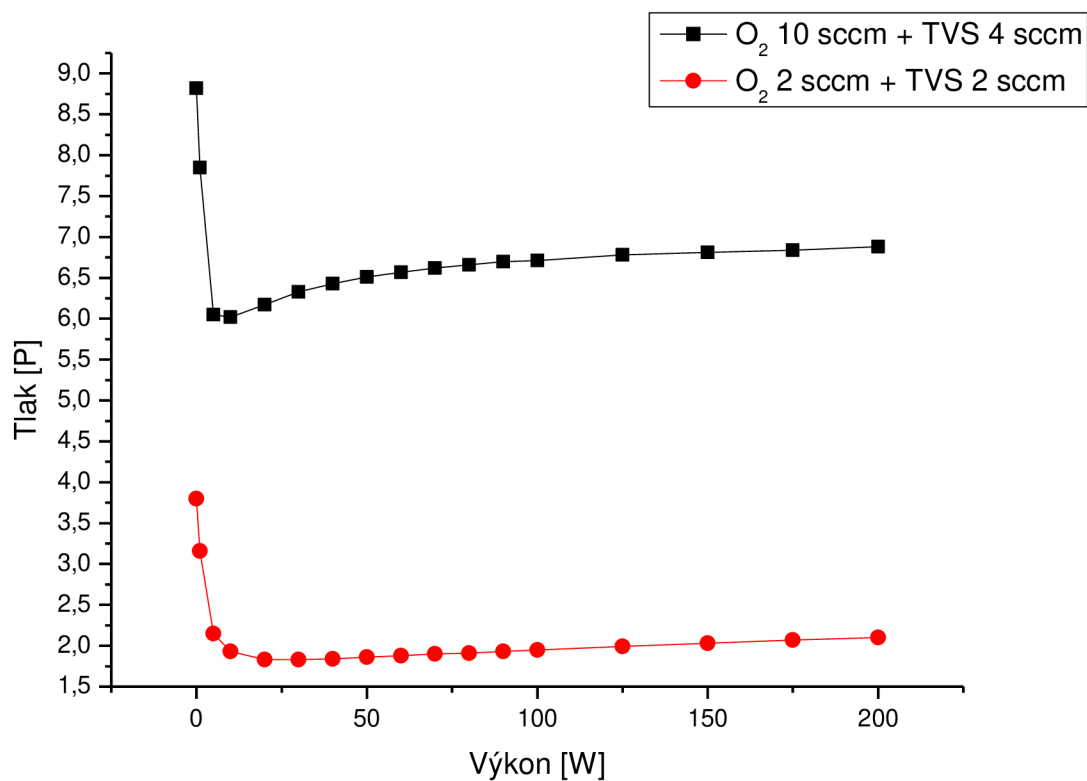
4.1.1 Charakterizace tlaku pro kontinuální výboj

Charakterizace procesního tlaku pro kontinuální výboj proběhla pro plyny při uvedeném hmotnostním průtoku Ar (10 sccm), O₂ (10 sccm) a monomer TVS (4 sccm). Výsledné křivky závislosti tlaku na výkonu znázorňuje obrázek 29. U Argonu pozorujeme téměř lineární průběh bez nárůstu ani poklesu tlaku při zvyšování výkonu. U kyslíku pozorujeme ze začátku mírný nárůst tlaku díky disociaci molekuly kyslíku a následně malé změny tlaku odpovídající rovnováze mezi disociací a rekombinací částic při daném výkonu. U křivky TVS pozorujeme prudký pokles tlaku již při nízkých hodnotách výkonu. Tento jev je způsoben úbytkem reaktivních fragmentů deponováním monomeru na stěny skleněné trubice depoziční komory.



Obrázek 29: Závislost tlaku na výkonu pro kontinuální výboj

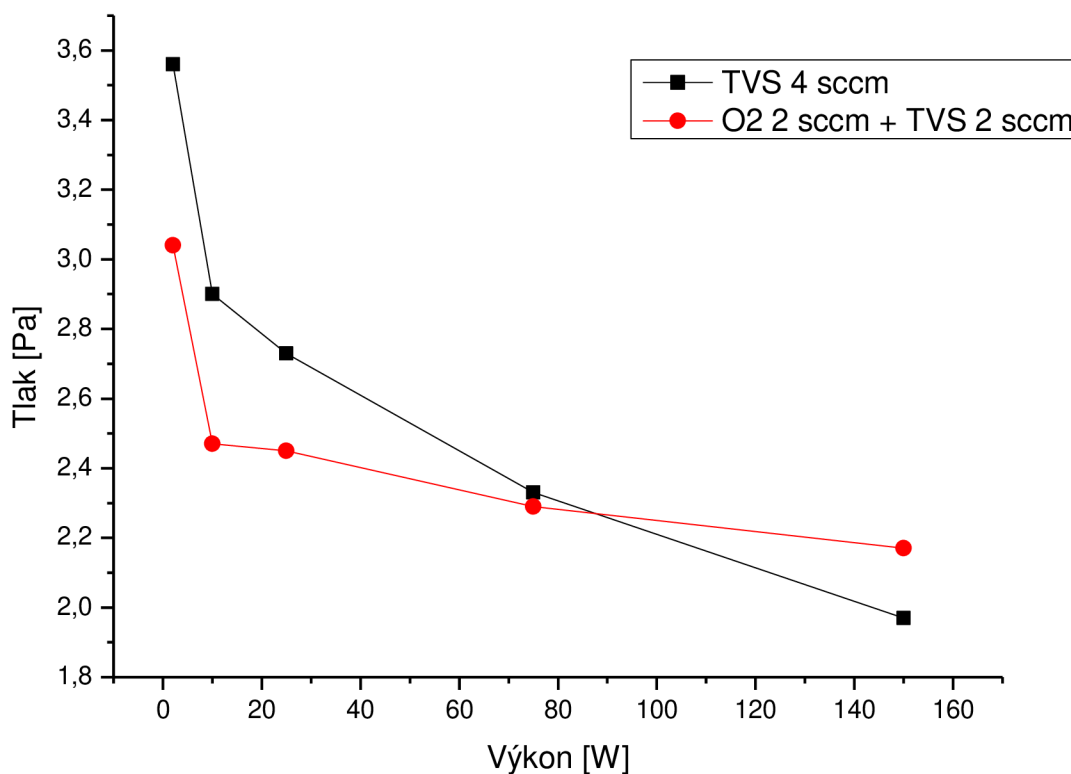
Rovněž byla pozorována závislost tlaku na výkonu pro směsi O₂ a TVS (obr. 30). U směsi O₂ 2 sccm s TVS 2 sccm můžeme pozorovat obdobný průběh závislosti tlaku na výkonu jako u čistého TVS, kdy při počátečním navyšování výkonu dochází k prudkému poklesu tlaku s následným lineárním průběhem a téměř konstantním tlakem. U směsi O₂ 10 sccm s TVS 4 sccm pozorujeme obecně vyšší tlaky z důvodu vyššího průtoku plynů. U této směsi rovněž pozorujeme prudký pokles tlaku při počátečním navyšování výkonu, avšak po dosažení minima při výkonu přibližně 5 W pozorujeme mírný nárůst tlaku. Tento nárůst je způsoben frakcionací molekuly O₂ a molekuly TVS.



Obrázek 30: Závislost tlaku na výkonu pro směsi při kontinuálním výboji

4.1.2 Charakterizace depozičního tlaku při pulzním režimu

V pulzním režimu byla pozorována závislost tlaku na výkonu pro čisté TVS a směs O₂ 2 sccm s TVS 2 sccm (obr. 31). U obou křivek můžeme pozorovat prudký pokles při počátečním navyšování výkonu. Tento jev je způsoben depoziací monomeru na stěny skleněné trubice depoziční komory.

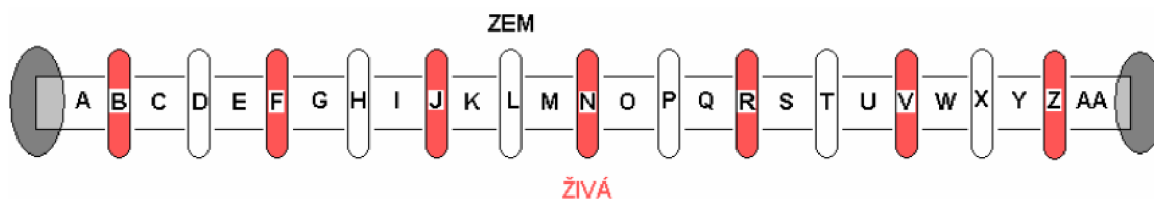


Obrázek 31: Závislost tlaku na výkonu pro TVS a pro směs O₂ 2 sccm s TVS 2 sccm v pulzním režimu

4.1.3 Depozice na plošné substráty

Depozice na plošné křemíkové a skleněné substráty byla prováděna z důvodu stanovení depozičních rychlostí podél depoziční trubice (komory) za různých hodnot efektivních výkonů při pulzním režimu. Dále byly tyto vzorky použity pro stanovení základních chemických vlastností pomocí FTIR a optických vlastností pomocí spektroskopické elipsometrie. Kombinace křemíkových a skleněných substrátů byla volena kvůli úspoře materiálu, kdy křemíkové substráty jsou podstatně dražší než ty skleněné a ke stanovení chemických a optických vlastností nadeponované vrstvy stačí jeden křemíkový substrát na depozici.

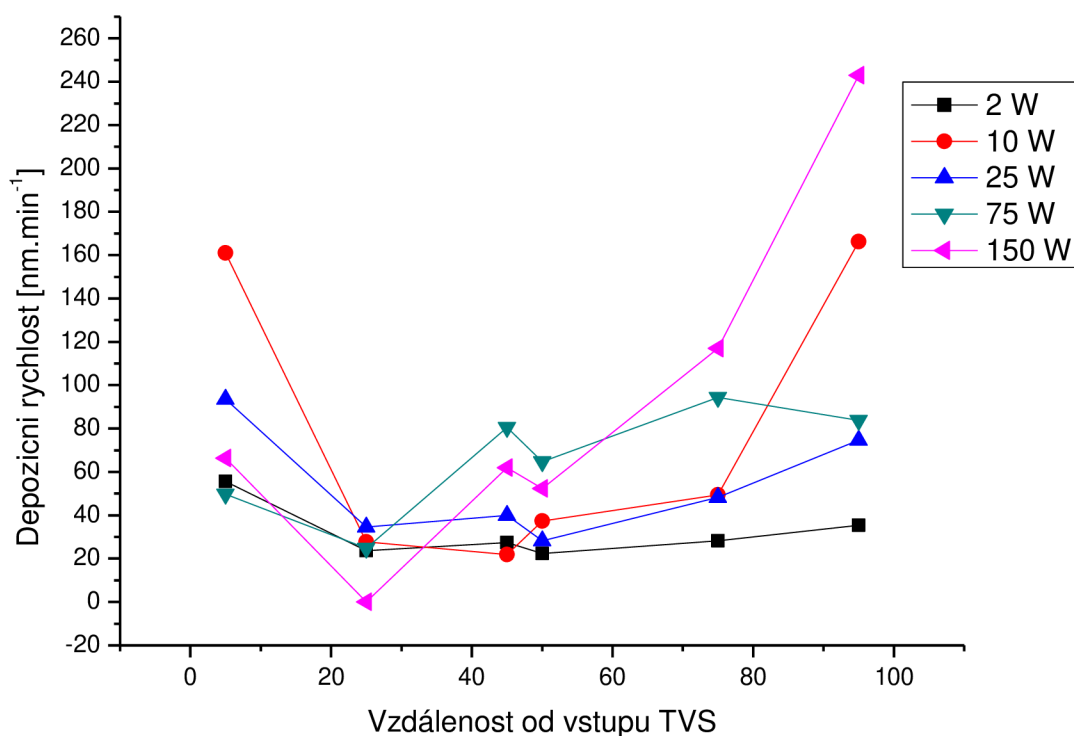
Pro každou depozici bylo použito 6 substrátů umístěných na skleněné vaničky tak, aby byly uprostřed depoziční komory v ose výbojové trubice. Tyto vaničky pak byly rozmístěny v depoziční komoře do pozic A, G, N, O, U a AA (obr. 32), přičemž v pozici O se vždy nacházela vanička s křemíkovým substrátem.



Obrázek 32: Znázornění rozložení plošných substrátů v depoziční komoře (přívod pracovního plynu zprava)

4.1.3.1 Charakterizace depoziční rychlosti TVS v pulsním režimu

Pomocí profilometrie byly změřeny tloušťky nadeponovaných vrstev na plošné křemíkové a skleněné substráty. Obrázek 33 pak znázorňuje depoziční rychlosti jednotlivých efektivních výkonů pulzního režimu v závislosti na vzdálenosti od vstupu pracovního plynu. Tabulka 10 pak znázorňuje průměrné depoziční rychlosti pro jednotlivé výkony. Na začátku a na konci depoziční komory je zřetelně vidět nárůst depoziční rychlosti, v těchto oblastech bylo empiricky pozorováno intenzivnější hoření plazmatu, zejména pak na konci depoziční komory u výstupu pracovního plynu.



Obrázek 33: Depoziční rychlost napříč reakční komorou pro různé výkony v pulsním režimu - TVS 4 sccm

Tabulka 10: Průměrné depoziční rychlosti

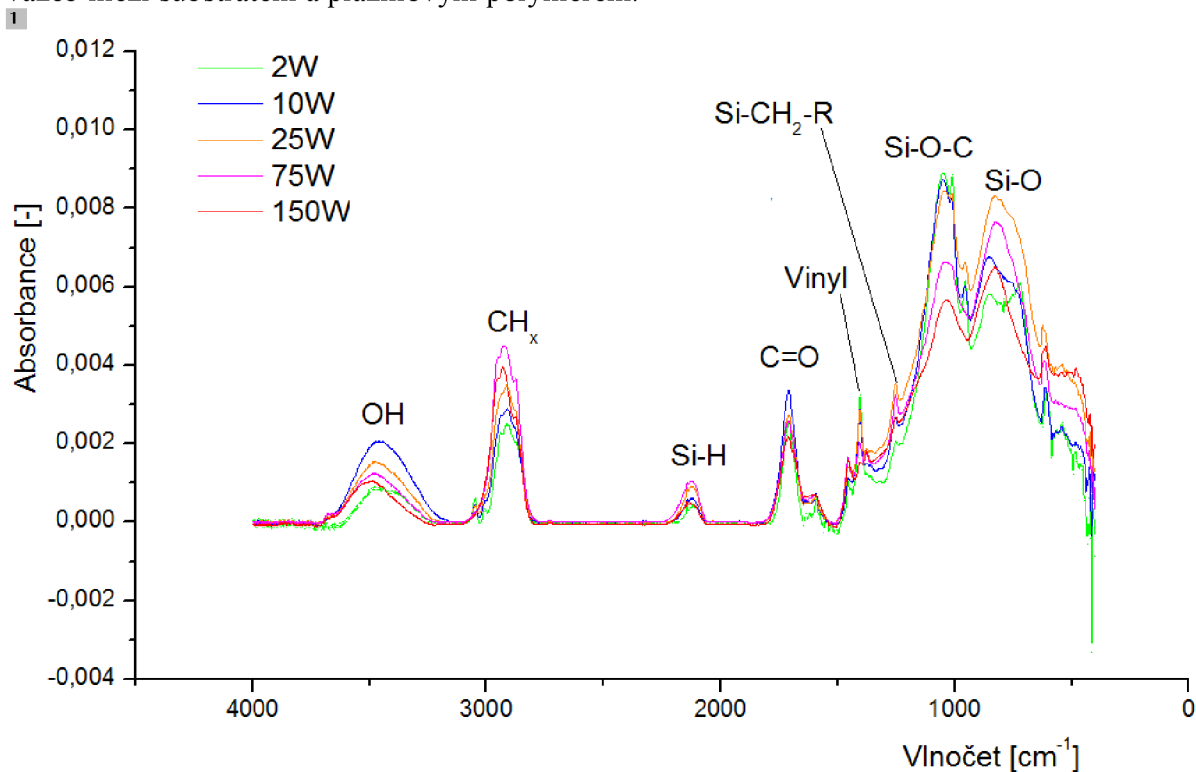
Efektivní výkon [W]	Průměrná depoziční rychlost [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$]
2	32,1
10	77,3
25	53,2
75	66,4
150	90,3

Z tabulky 10 je patrné, že průměrné depoziční rychlosti se mění od 32 do 90 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. U efektivního výkonu 2 W se průměrná depoziční rychlost pohybuje v nižších hodnotách a u efektivního výkonu 150 W naopak dosahuje hodnot vyšších. Pro deposici na vlákna pak byl zvolen efektivní výkon 25 W z toho důvodu, že napříč celou trubicí dochází k nejnižšímu kolísání depoziční rychlosti.

4.1.3.2 FTIR

Pomocí FTIR spektrometru byla získána infračervená spektra připravených tenkých vrstev plazmového polymeru tetravinylsilanu. Spektra byla měřena pro různé efektivní výkony

pulzního režimu (obr. 34). Funkční skupiny O-H a C=O by se ve spektru vůbec neměly vyskytovat, jelikož se jednalo o depozici čistého TVS. Jejich výskyt se dá vysvětlit povrchovou oxidací vrstvy při skladování vzorků, kdy atomy kyslíku difundují do objemu vrstvy. Přítomnost funkčních skupin Si-O-C a Si-O-Si potvrzuje přítomnost kovalentních vazeb mezi substrátem a plazmovým polymerem.

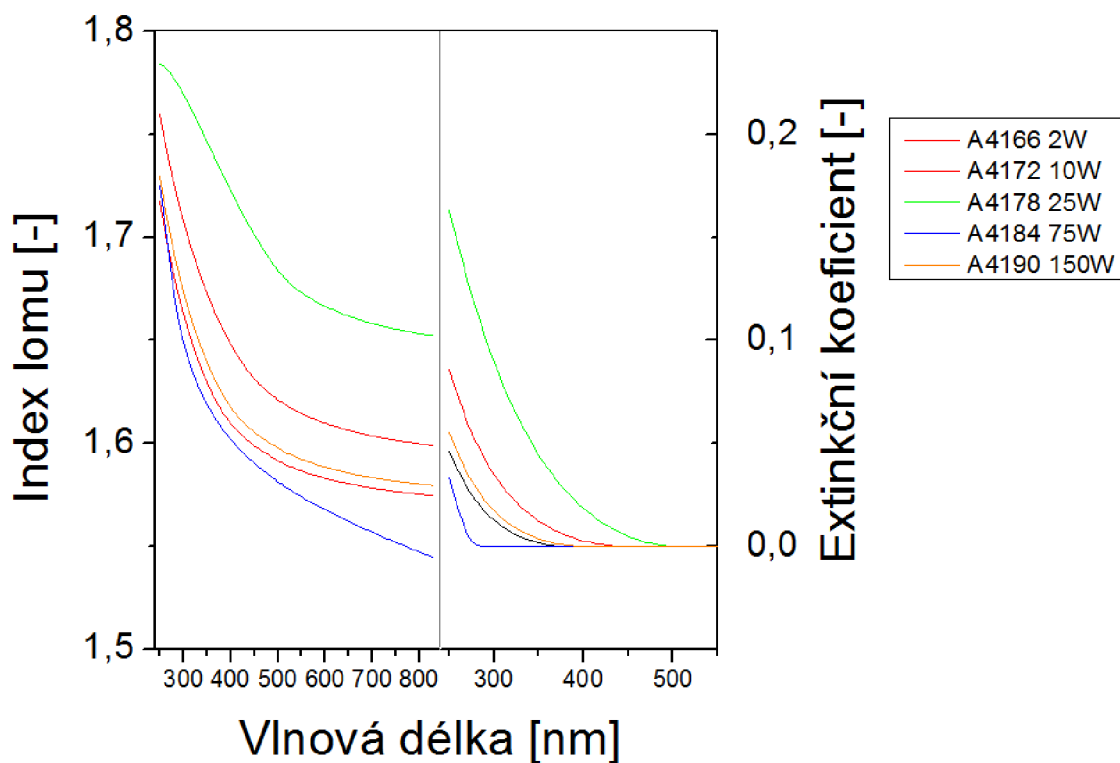


Obrázek 34: FTIR spektrum vybraných vzorků

4.1.3.3 Spektroskopická elipsometrie

Měření optických vlastností připravených tenkých vrstev plazmového polymeru TVS probíhalo pomocí spektroskopické elipsometrie. Cílem tohoto měření bylo porovnání optických vlastností vrstev připravených pomocí různého efektivního výkonu při depozici v pulzním režimu (obr. 35). Křivky indexu lomu vykazují obdobný charakter, kdy při rostoucí vlnové délce dochází k poklesu indexu lomu se saturací při vlnové délce cca 800 nm. Vzhledem k nízkému rozptylu v bodě saturace lze materiály z hlediska optických vlastností považovat téměř za totožné.

Křivky extinčního koeficientu vykazují obdobný trend jako křivky indexu lomu. Tyto křivky souvisí s absorpcí elektromagnetického záření materiálem. Nejdůležitějším bodem je pak místo, kde hodnota extinčního koeficientu dosáhne nulové hodnoty (absorpční hrana).



Obrázek 35: Optické vlastnosti vybraných vzorků

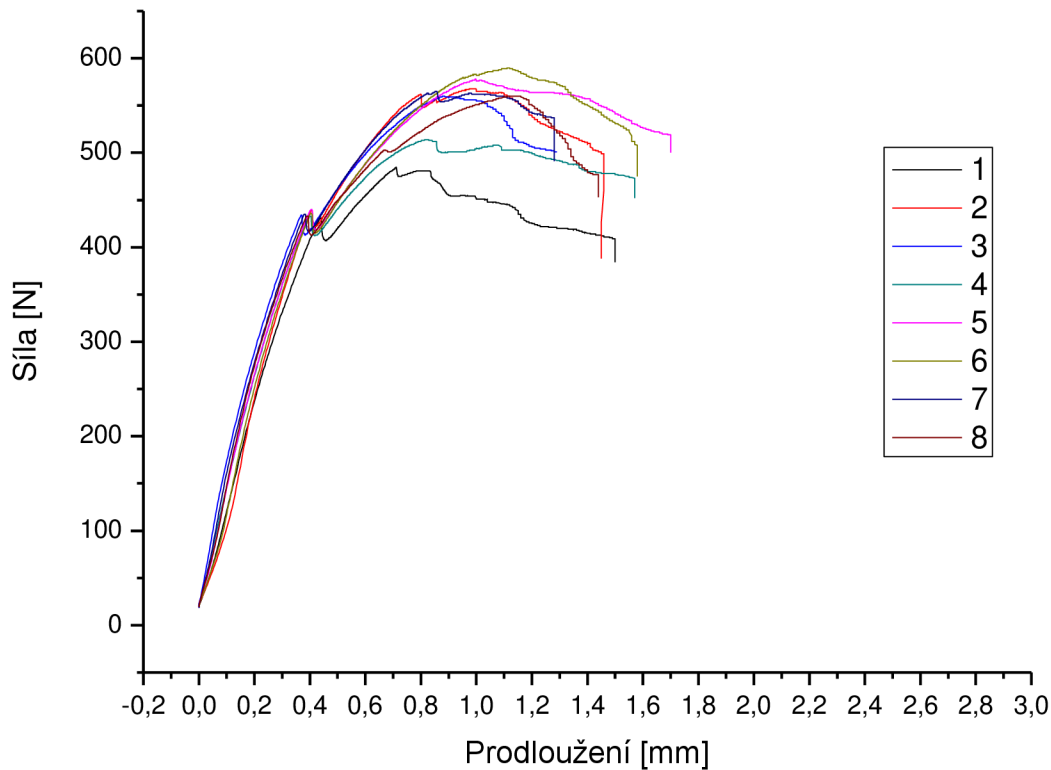
4.2 Short beam shear test

Pomocí short beam shear testu byla měřena závislost působící síly na průhybu krátkého trámce (prodloužení) s hodnotou maximální síly, která odpovídá selhání kompozitu ve smyku. Z těchto hodnot společně s rozměry (tloušťka, šířka) pak byla vypočítána interlaminární pevnost kompozitu ve smyku T [MPa].

Analyzovanými vzorky byly kompozity připravené z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu za efektivního výkonu 25 W a pro porovnání byl rovněž analyzován kompozit připravený ze skelných vláken bez povrchové úpravy úpravy.

4.2.1 Neupravená vlákna

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro povrchově neupravená vlákna znázorňuje obrázek 36, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 12.



Obrázek 36: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z neupravených vláken

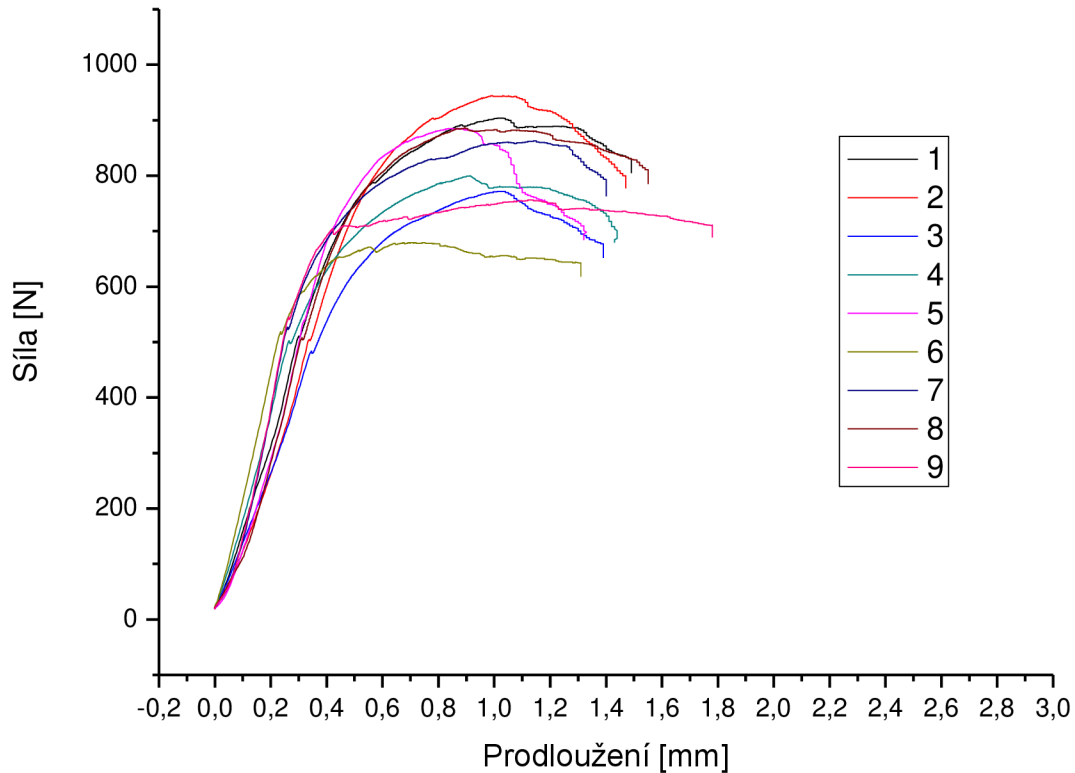
Tabulka 11: Mechanické vlastnosti kompozitu s neupravenými vlákny

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{\max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	3,03	9,87	484,5	12,2
2	3,16	9,53	568,3	14,2
3	3,09	9,64	559,8	14,1
4	3,09	9,4	513,9	13,3
5	3,09	9,78	577,7	14,3
6	3,09	9,72	589,7	14,7
7	3,06	9,77	564,9	14,2
8	3,07	9,79	560,4	14,0
Průměr:			551,3	13,8
Směrodatná odchylka:			37,8	0,9
Relativní směrodatná odchylka [%]			6,9	6,2

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z neupravených vláken průměrné hodnoty $13,8 \pm 0,9$ MPa, což je poměrně nízká hodnota a naznačuje slabou adhezi mezi vlákny a maticí.

4.2.2 Plazmaticky upravená vlákna

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro plazmaticky upravovaná vlákna po dobu 0,5 min znázorňuje obrázek 37, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 14.



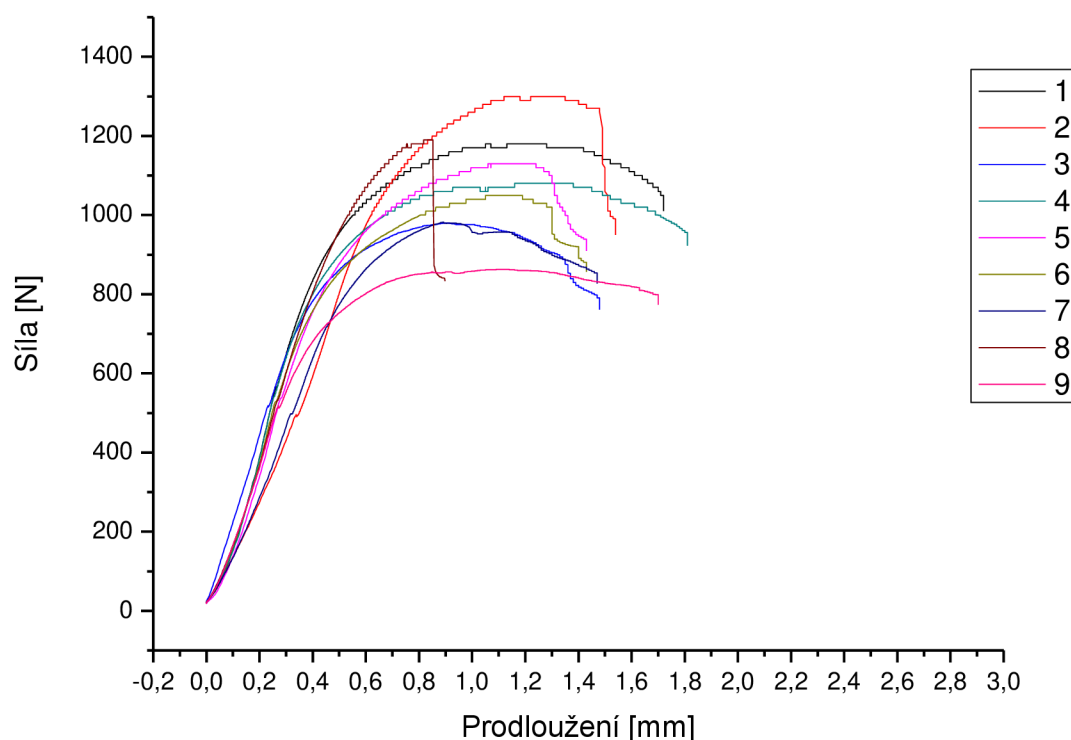
Obrázek 37: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu po dobu 0,5 min

Tabulka 12: Mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravovanými v pulzním režimu při efektivním výkonu 25 W po dobu 0,5 min

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{\max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	2,78	9,6	904,4	25,4
2	2,77	9,63	943,9	26,5
3	2,74	9,6	772,4	22,0
4	2,68	9,42	799,5	23,8
5	2,73	9,61	885,2	25,3
6	2,79	9,32	862,8	24,9
7	2,72	9,59	885,6	25,5
8	2,72	9,53	756,4	21,9
Průměr:			851,3	24,4
Směrodatná odchylka:			67,4	1,7
Relativní směrodatná odchylka [%]			7,9	7,0

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z plazmaticky upravených vláken po dobu 0,5 min průměrné hodnoty $24,4 \pm 1,7$ MPa.

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro plazmaticky upravovaná vlákna po dobu 1 min znázorňuje obrázek 38, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 15.



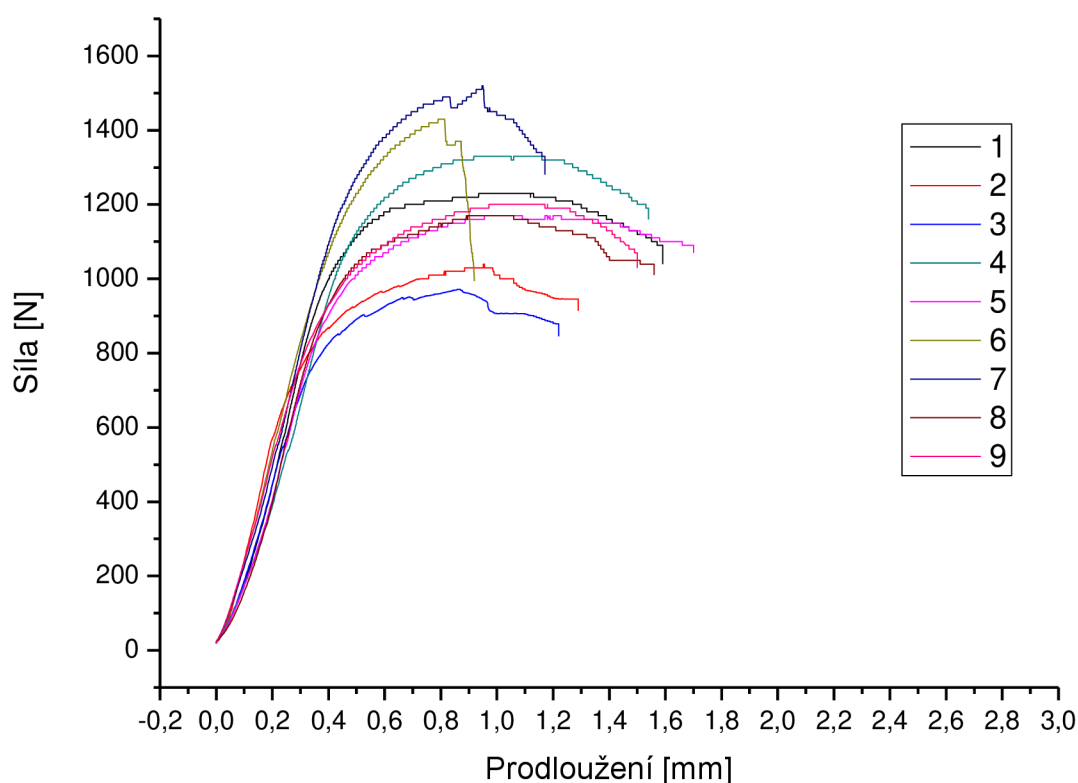
Obrázek 38: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu po dobu 1 min

Tabulka 13: Mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravovanými v pulzním režimu při efektivním výkonu 25 W po dobu 1 min

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{\max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	2,93	9,75	1179,6	31,0
2	2,99	9,7	1303,4	33,7
3	2,88	9,62	980,1	26,5
4	2,77	9,72	1078,8	30,0
5	2,83	9,42	1131,6	31,8
6	2,75	9,58	1047,6	29,8
7	2,93	9,52	981,9	26,4
8	2,98	9,76	1191,2	30,7
9	2,75	9,56	863,2	24,6
Průměr:			1084,1	29,4
Směrodatná odchylka:			133,4	2,9
Relativní směrodatná odchylka [%]			12,3	10,0

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z plazmaticky upravených vláken po dobu 1 min průměrné hodnoty $29,4 \pm 2,9$ MPa.

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro plazmaticky upravovaná vlákna po dobu 2,5 min znázorňuje obrázek 39, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 16.



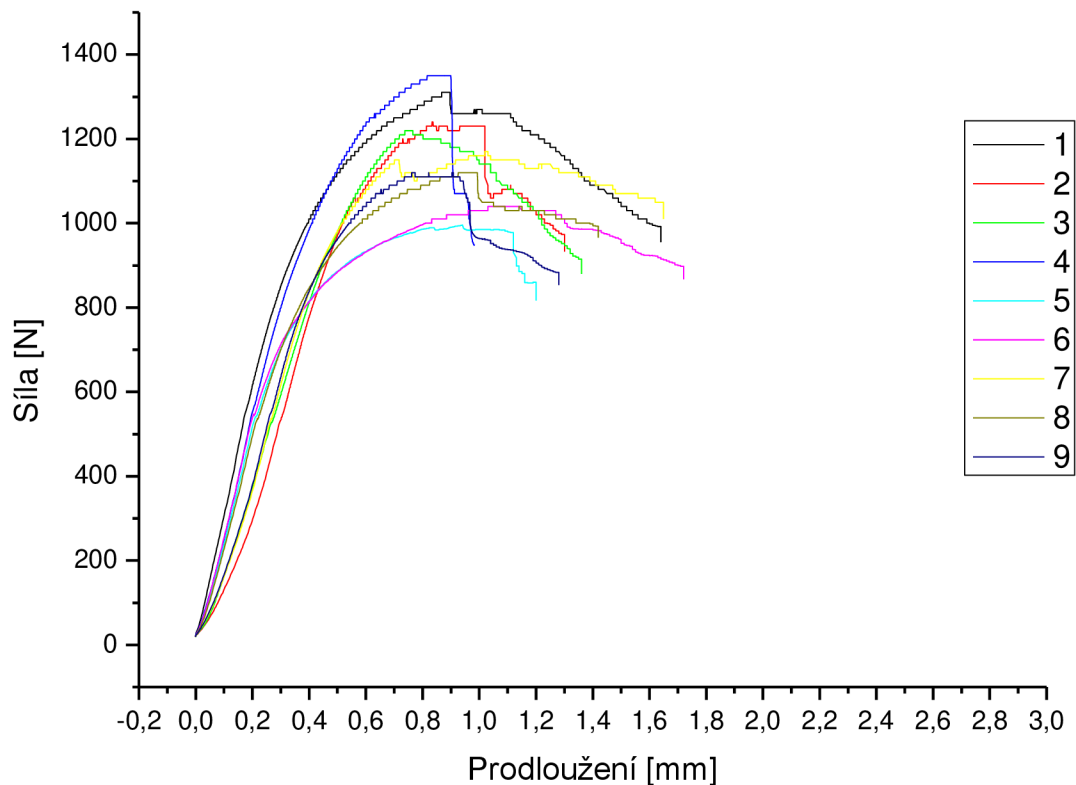
Obrázek 39: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu po dobu 2,5 min

Tabulka 14: Mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravovanými v pulzním režimu při efektivním výkonu 25 W po dobu 2,5 min

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{\max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	3,13	9,73	1230,0	30,3
2	3,08	9,48	1035,4	26,6
3	3,09	9,5	972,0	24,8
4	3,18	9,77	1330,1	32,1
5	3,07	9,64	1168,3	29,6
6	3,11	9,7	1431,3	35,6
7	3,07	9,8	1516,0	37,8
8	3,09	9,65	1169,8	29,4
9	3,06	9,48	1204,6	31,1
Průměr:			1228,6	30,8
Směrodatná odchylka:			174,9	4,0
Relativní směrodatná odchylka [%]			14,2	13,1

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z plazmaticky upravených vláken po dobu 2,5 min průměrné hodnoty $30,8 \pm 4,0$ MPa.

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro plazmaticky upravovaná vlákna po dobu 10 min znázorňuje obrázek 40, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 17.



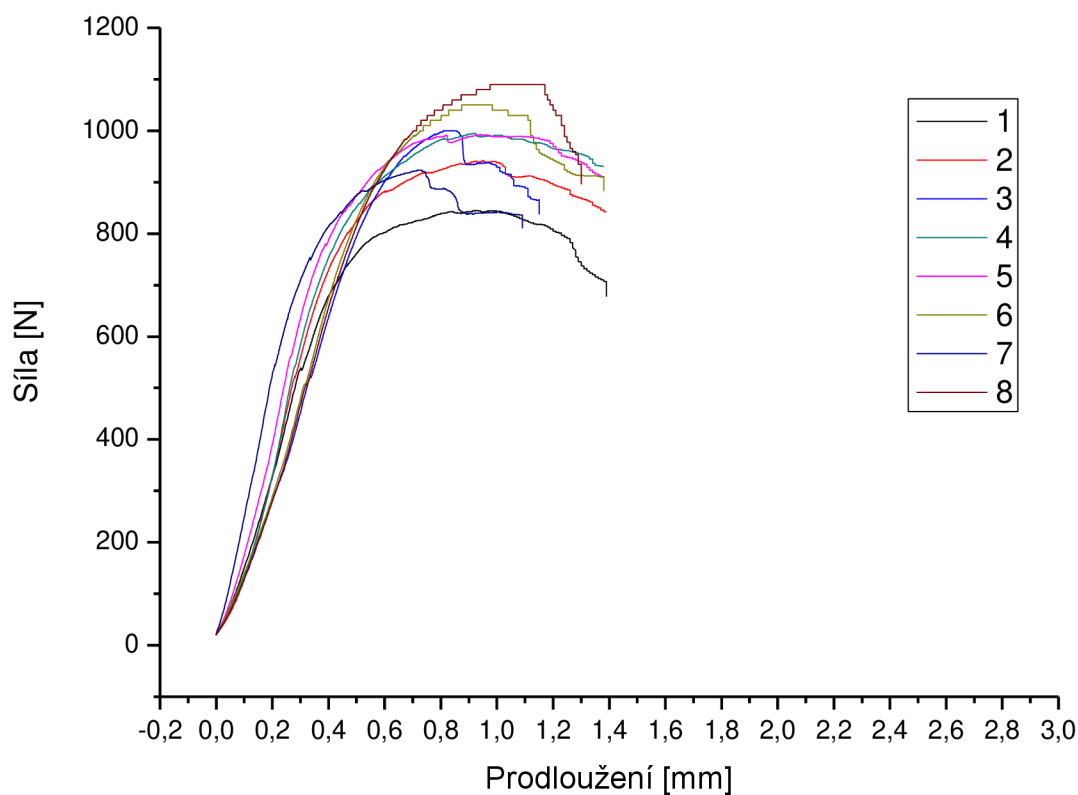
Obrázek 40: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu po dobu 10 min

Tabulka 15: Mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravovanými v pulzním režimu při efektivním výkonu 25 W po dobu 10 min

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	3,01	9,82	1308,2	33,2
2	3,12	9,8	1235,6	30,3
3	3,03	9,77	1224,3	31,0
4	3,06	9,82	1353,3	33,8
5	3,06	9,5	995,9	25,7
6	3,12	9,71	1038,4	25,7
7	3,2	9,69	1165,8	28,2
8	3,09	9,55	1122,7	28,5
9	3,09	9,79	1116,6	27,7
Průměr:			1173,4	29,3
Směrodatná odchylka:			118,6	2,9
Relativní směrodatná odchylka [%]			10,1	10,0

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z plazmaticky upravených vláken po dobu 10 min průměrné hodnoty $29,3 \pm 2,9$ MPa.

Křivky závislosti síly na prodloužení jednotlivých vzorků pro plazmaticky upravovaná vlákna po dobu 20 min znázorňuje obrázek 41, výsledné hodnoty mechanických vlastností pak tabulka 18.



Obrázek 41: Závislost síly na prodloužení pro kompozit z plazmaticky upravených vláken v pulzním režimu po dobu 20 min

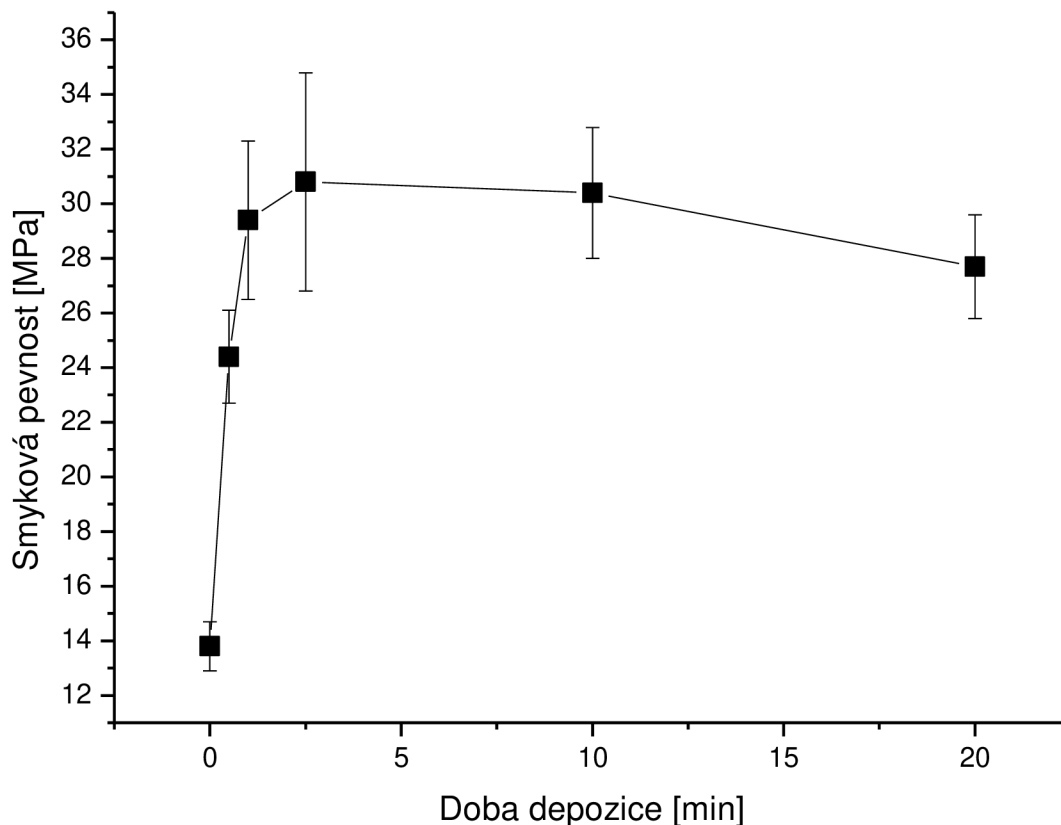
Tabulka 16: Mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravovanými v pulzním režimu při efektivním výkonu 25 W po dobu 20 min

Číslo vzorku	Tloušťka vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	F_{\max} [N]	τ_{int} [MPa]
1	2,69	9,55	844,7	24,7
2	2,69	9,55	941,8	27,5
3	2,73	9,78	1003,2	28,2
4	2,84	9,48	995,3	27,7
5	2,78	9,75	992,6	27,5
6	2,78	9,75	1053,1	29,1
7	2,73	9,78	923,3	25,9
8	2,73	9,75	1092,9	30,8
Průměr:			980,9	27,7
Směrodatná odchylka:			77,4	1,9
Relativní směrodatná odchylka [%]			7,9	6,7

Interlaminární smyková pevnost dosahuje u kompozitu připraveného z plazmaticky upravených vláken po dobu 20 min průměrné hodnoty $27,7 \pm 1,9$ MPa.

4.2.3 Závislost smykové pevnosti na času depozice

Obrázek 42 znázorňuje závislost interlaminární smykové pevnosti T na čase, po který byla plazmaticky upravována vlákna použitá při výrobě testovaných kompozitů. Tabulka 19 pak znázorňuje hodnoty průměrné tloušťky připravené vrstvy a smykové pevnosti na času depozice.



Obrázek 42: Závislost smykové pevnosti na času depozice

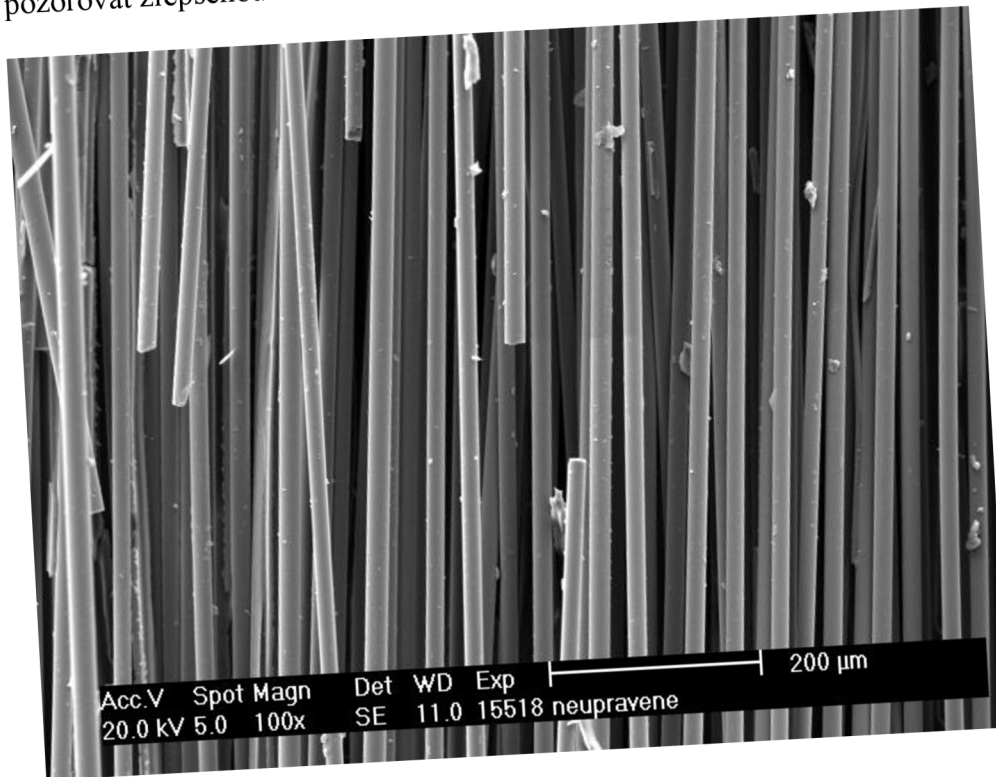
Tabulka 17: Závislost tloušťky připravené vrstvy a smykové pevnosti na času depozice

Čas depozice [min]	Tloušťka vrstvy [nm]	Smyková pevnost [MPa]
0	0	13,8
0,5	26,6	24,4
1	53,2	29,4
2,5	133	30,8
10	532	30,4
20	1064	27,7

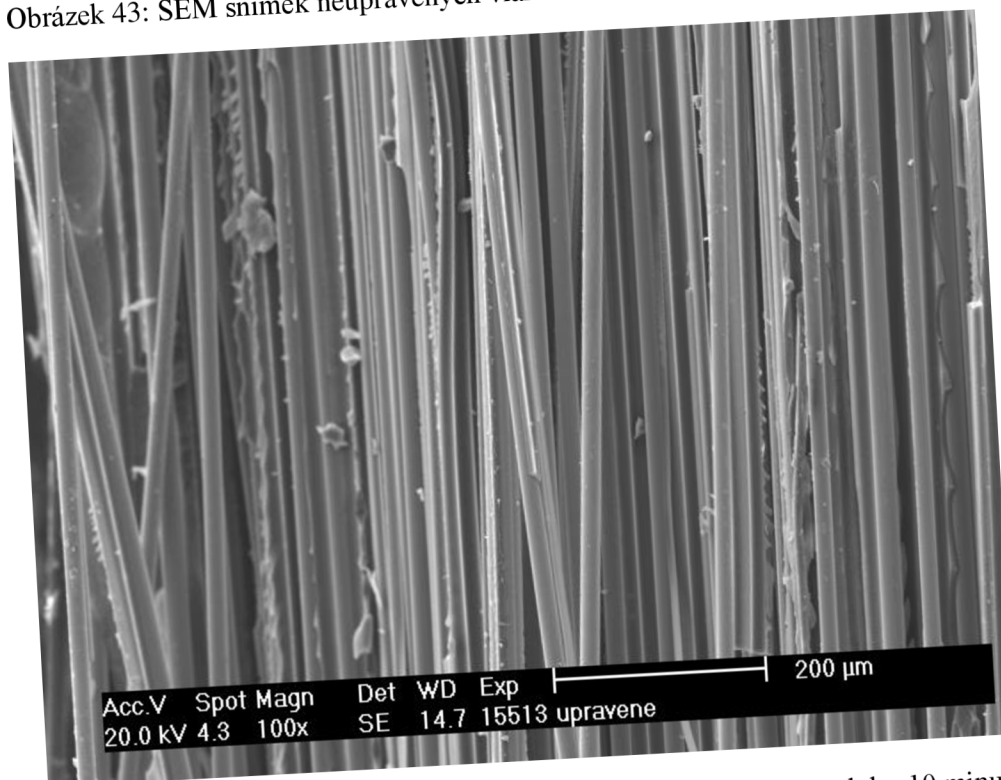
Z výsledků vyplývá, že již při depozici 0,5 minuty (tloušťka vrstvy 26,6 nm) dochází k výraznému navýšení smykové pevnosti, která následně roste s dobou depozice a dosahuje maxima u času 2,5 minut (tloušťka vrstvy 133 nm). Při dalším navyšování depozičního času dochází k mírnému poklesu smykové pevnosti. Veškeré kompozitní vzorky připravené z plazmaticky upravených vláken však vykazují významně vyšší smykové pevnosti než kompozity připravené z vláken neupravených.

4.3 SEM

Obrázek 43 znázorňuje SEM snímek neupravených vláken. Tato vlákna se jeví jako hladká, což naznačuje nedostatečnou adhezi k polymerní matrici. Obrázek 44 pak znázorňuje plazmaticky upravovaná vlákna v pulzním režimu po dobu 10 minut, zde již můžeme pozorovat zlepšenou adhezi v podobě typického zoubkovitého odlamování matrice.

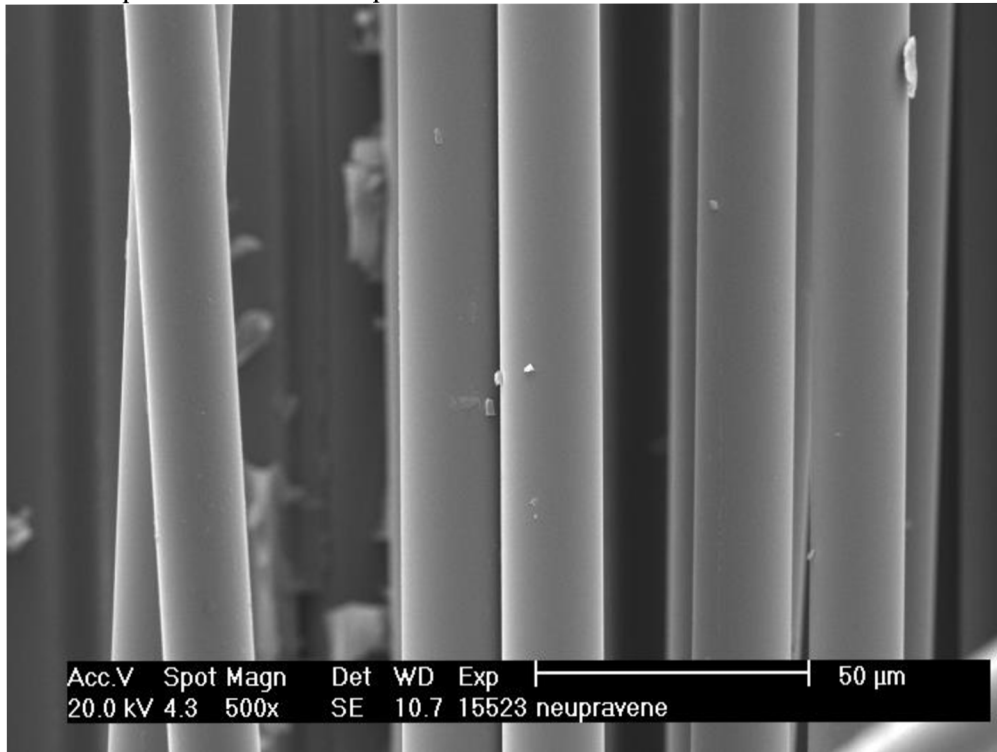


Obrázek 43: SEM snímek neupravených vláken

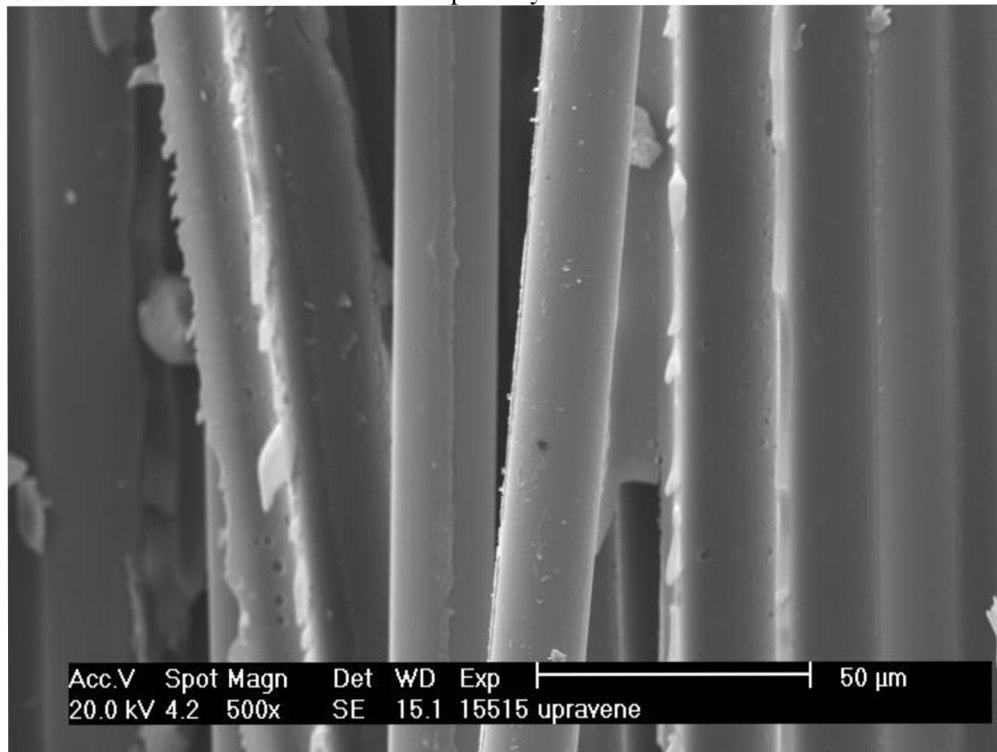


Obrázek 44: SEM snímek upravených vláken v pulzním režimu po dobu 10 minut

Na obrázku 45 můžeme pozorovat detailní zobrazení povrchově neupravených vláken. Nečistoty na povrchu vláken mohou být zbytky odlomené matrice, nebo nečistoty pocházející z vody použité u finální fáze výroby vláken. Na obrázku 46 pak můžeme pozorovat detail vláken povrchově upravených v pulzním režimu po dobu 10 minut. U těchto vláken je patrné větší ulpívání matrice, což svědčí o zvýšení adheze pomocí připravené mezivrstvy. Rovněž můžeme pozorovat samotné porušení mezifáze.

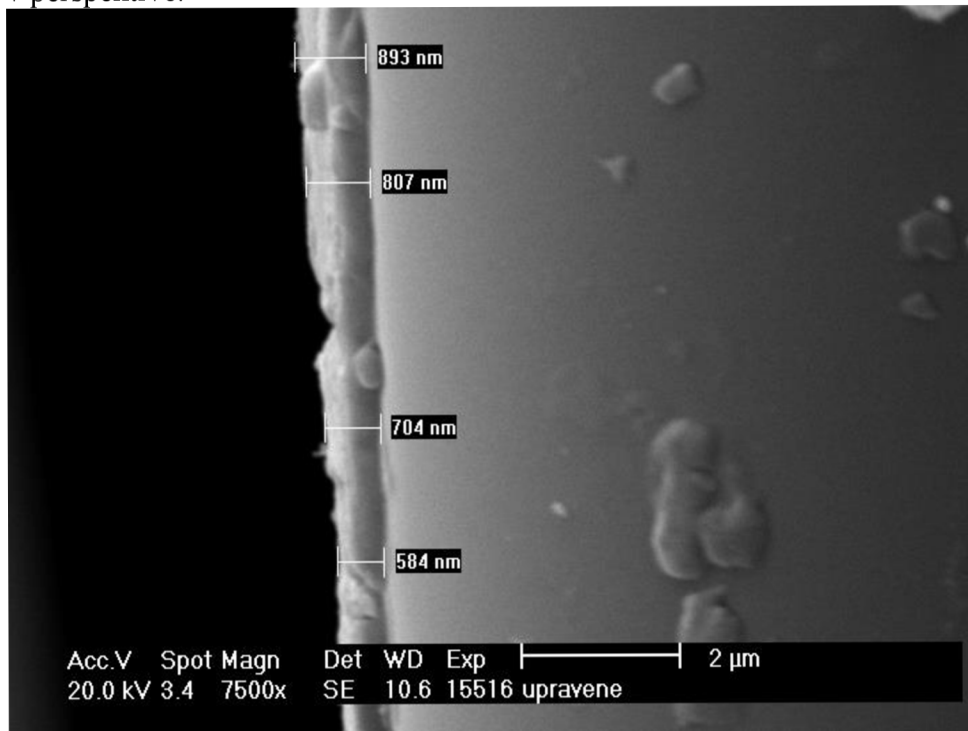


Obrázek 45: SEM snímek - detail neupravených vláken



Obrázek 46: SEM snímek - detail upravených vláken v pulzním režimu po dobu 10 minut

Detail samotného porušení mezifáze pak znázorňuje obrázek 47, kde můžeme pozorovat tloušťku připravené mezivrstvy. Ze snímku je patrná přibližná tloušťka vrstvy 584 nm, což odpovídá průměrné tloušťce vrstvy 532 nm uvedené v Tabulce 19 pro délku depozice 10 min. Vyšší vymezené hodnoty odpovídají tloušťce vrstvy včetně části horní plochy vrstvy viděné v perspektivě.



Obrázek 47: SEM snímek - detail upravených vláken v pulzním režimu po dobu 10 minut

5 ZÁVĚR

Nejprve byla provedena charakterizace nové plazmochemické aparatury A4, kdy byla pozorována závislost tlaku na zvyšujícím se výkonu plazmatu pro různé pracovní plyny a jejich směsi jak při kontinuálním výboji, tak v pulzním režimu. U argonu byla při kontinuálním výboji pozorována lineární závislost bez nárůstu a poklesu tlaku při zvyšování výkonu. U kyslíku pak byl při kontinuálním výboji pozorován mírný nárůst tlaku při počátečním navyšování výkonu způsobený disociací molekuly kyslíku. Při dalším navyšování výkonu byly pozorovány malé změny tlaku odpovídající rovnováze mezi disociací a rekombinací částic při daném výkonu. Charakterizace závislosti tlaku TVS na výkonu byla provedena jak pro kontinuální výboj, tak v pulzním režimu. V obou případech můžeme pozorovat podobný trend, kdy při počátečním navyšování výkonu docházelo k prudkému poklesu tlaku. Tento jev byl způsoben úbytkem reaktivních fragmentů deponováním monomeru na stěny skleněné trubice. Obdobný trend byl pozorován pro směsi TVS s O₂ a to jak pro kontinuální výboj, tak pro pulzní režim.

Dále byla sledována závislost depoziční rychlosti na výkonu v pulzním režimu, kdy byly připraveny tenké vrstvy na plošné substráty. Depoziční rychlost se pohybovala od 32,1 nm·min⁻¹ (výkon 2W) do 90,3 nm·min⁻¹ (výkon 150 W). Rovněž byla pozorována depoziční rychlost v závislosti na umístění vzorku v depoziční komoře. Bylo zjištěno, že depoziční rychlost je výrazně vyšší na okrajích depoziční komory, kde bylo rovněž pozorováno intenzivnější hoření plazmatu.

U tenkých vrstev připravených na plošné substráty byly pozorovány chemické a optické vlastnosti připravených tenkých vrstev. Chemické vlastnosti byly pozorovány pomocí FTIR spektrometrie, kdy bylo potvrzeno propojení mezi substrátem a plazmovým polymerem kovalentními vazbami přítomností funkčních skupin Si-O-C a Si-O-Si. Pro pozorování optických vlastností bylo využito spektroskopické elipsometrie, pomocí které bylo potvrzeno, že při různých výkonech pulzního režimu z hlediska optických vlastností vznikají téměř totožné materiály.

Pro povrchové úpravy vláken byl zvolen pulzní režim o efektivním výkonu 25 W. Tento výkon byl zvolen, jelikož depoziční rychlost vykazovala nejnižší rozptyl podél celé depoziční komory. Z plazmaticky upravených vláken byly připraveny kompozitní vzorky, které byly testovány na smykovou pevnost a následně byla pozorována závislost smykové pevnosti na depozičním časem. Výsledky smykové pevnosti kompozitů připravených z upravených vláken byly rovněž porovnány s výsledky smykové pevnosti vzorků připravených z vláken bez povrchové úpravy. Bylo zjištěno, že již při krátkém depozičním čase došlo k prudkému nárůstu smykové pevnosti, kdy vzorky z povrchově neupravených vláken dosahovaly smykové pevnosti 13,8 MPa a vzorky připravené z vláken upravovaných po dobu 0,5 minuty vykazovaly smykovou pevnost 24,4 MPa. Při dalším navyšování depozičního času pak docházelo k mírnému růstu smykové pevnosti s maximem při depozičním čase 2,5 minuty a hodnotou smykové pevnosti 30,8 MPa. Další navyšování depozičního času pak vedlo k mírnému poklesu smykové pevnosti kompozitních vzorků.

Výsledkem této diplomové práce je zjištění, že kompozitní materiály vyrobené z povrchově upravených vláken pomocí plazmochemické depoziční z plynné fáze v pulzním režimu o efektivním výkonu 25 W vykazují značně vyšších smykových pevností než kompozitní materiály vyrobené z vláken bez povrchové úpravy. Tato práce je však pouhým střípkem ve zkoumání problematiky mezifáze připravené plazmochemickou depoziční z plynné fáze.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Čech, V.: Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. *Proceedins of XXth International Conference on Reinforced P.* Karlovy Vary: Dům techniky Plzeň, s. 98.
- [2] Hull, D., Clyne, T. W.: *An Introduction to Composite Materials.* Cambridge University Press, Cambridge 1996. ISBN 0-521-38855-4
- [3] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymer - výroba, struktura, vlastnosti a použití.* 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] Miracle, D. B., Donaldson, S. L.: *ASM Handbook Volume 21: Composites,* ASM International, OH, USA 2001. ISBN 0-87170-703-9
- [5] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů.* Vysoké učení technické v Brně, Brno 2003 ISBN 80-214-2443-5
- [6] HARPER, CH. A. *Handbook of Plastics, Elastomers, & Composites.* New York: McGraw-Hill, 1996, 3rd ed., 848 p. ISBN 978-0070266933.
- [7] DWIGHT, D. W. Glass fiber reinforcements. *Comprehensive Composite Materials* (Ed. A. Kelly, C Zweben). Amsterdam: Elsevier, 2000, Vol. 1, pp. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
- [8] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů.* 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [9] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty.* Bratislava: Jaga, 2004, 471 s. : il. ISBN 80-8076-007-1.
- [10] Pluddermann, E. P.: *Silane Coupling Agents.* 2nd ed. Plenum press, New York 1991. ISBN 0-306-43473-3
- [11] Madsen, N. B.: *Modification and Characterization of the Interface in Polymer/Inorganic Composites.* Information Service Department, Riso, březen 1999. [online] Dostupné na: <http://www.risoe.dk/rispubl/FYS/fyspdf/tris-r-1113.pdf>. ISBN 87-550-2540-4; 87-550-2541-2
- [12] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.* Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 1-56676-337-1
- [13] HIPPLER, R., Pfau, S., Schmidt, M., K.H. Shoenbach, Eds. *Low Temperature Plasma Physics – Fundamentals Aspects and Applications.* Berlin: Wiley-VCH, 2001
- [14] YASUDA, H. *Plasma polymerization.* Academic Press, Inc., New York, 1985. ISBN 0-12-768760-2
- [15] BITTENCOURT, J.A. *Fundamentals of Plasma Physics.* Third Edition. New York, NY: Springer New York, 2004. ISBN 14-757-4030-1.
- [16] BIEDERMAN, Hynek. *Plasma polymer films.* London: Imperial College Press, c2004, 386 p. ISBN 1-86094-467-1.
- [17] SEGUI, Yvan. *Plasma deposition from organosilicon monomers.* In: D' AGOSTINO, R. (ed.) *Plasma processing of polymers.* Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997, 305-319. ISBN 0-7923-4859-1.
- [18] Eckgold, G: *Design and Manufacture of Composite Structures.* McGraw-Hill, New York 1994. ISBN 1-85573-051-0
- [19] Čech, V.: Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. XX. Vyztužené plasty (sborník z konference), Karlovy Vary 1999, 98-105.
- [20] Čech, V., Příkryl, R., Bálková, R., Vaněk, J. and Grycová, A.: The influence of surface modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties. *J. Adhesion Sci. Technol.* 17 (2003) 1299-1320,
- [21] LINDON, John C. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry.* 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 01-237-4413-X.

- [22] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic ellipsometry principles and applications*. Chichester, England: John Wiley, 2007. ISBN 04-700-6018-2.
- [23] JOBIN, Yvon S.A.S *Spectroscopic ellipsometry*. Příručka k spektroskopickému fázově modulovanému elipsometru UVISEL.
- [24] GÜNZLER, Helmut a Hans-Ulrich GREMLICH. *IR Spectroscopy: An Introduction*. Berlin: Wiley-VCH, 2002. ISBN 3-527-28896-1.
- [25] KLÍČ, Alois, Karel VOLKA a Miroslava DUBCOVÁ. *Fourierova transformace s příklady z infračervené spektroskopie*. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-708-0478-5.
- [26] STOKES, Robert J a D. Fennell EVANS. *Fundamentals of Interfacial Engineering*. New York: Wiley-VCH, 1997, 701 s. ISBN 0-471-18647-3.
- [27] ADAMS, D. F. Test methods for mechanical properties. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zuben, C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 113-148. ISBN 0-08-0429939.
- [28] *Chemspider: search and share chemistry* [online]. Royal society of chemistry, 2015 Dostupné z: <http://www.chemspider.com/>
- [29] ASTM D2344 / D2344M-16, Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

EP		Epoxidové pryskyřice
FTIR		Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDMS		Hexamethyldisilan
HM		Vysokomodulová vlákna
HS		Vysokopevnostní vlákna
IR		Infračervená spektroskopie
PAN		Polyakrylonitrilová vlákna
PECVD		Plazmochemická depozice z plynné fáze
PR		Fenolické pryskyřice
PSA		Analyzátor stavu polarizace
PSG		Generátor polarizace
R•		Radikál
TEOS		Tetraethoxysilan
TMS		Tetramethylsilan
TVS		Tetravinylsilan
UP		Nenasycené polyesterové pryskyřice
VE		Vinylesterové pryskyřice
<i>A</i>		Absorbance
<i>a</i>	[m]	Výška trámečku
<i>b</i>	[m]	Šířka trámečku
<i>E_f</i>	[Pa]	Modul pružnosti vlákna v tahu
<i>F</i>	[N]	Síla
<i>I</i>		Intenzita záření, prošlého vzorkem
<i>I₀</i>		Intenzita záření vycházejícího ze zdroje
<i>l_c</i>	[m]	Střední délka fragmentu
<i>M_r</i>	[g · mol ⁻¹]	Relativní molekulová hmotnost
<i>P_{eff}</i>	[W]	Efektivní výkon
<i>S_f</i>	[m ²]	Plocha svazku
<i>T</i>		Transmitance
<i>T_e</i>	[°C]	Termodynamická teplota elektronů
<i>T_i</i>	[°C]	Termodynamická teplota iontů
<i>T_g</i>	[°C]	Teplota skelného přechodu
<i>t_{on}</i>	[s]	Doba zapnutého výkonu
<i>t_{off}</i>	[s]	Doba vypnutého výkonu
<i>T_{s max}</i>	[°C]	Maximální teplota skladování
<i>T_t</i>	[°C]	Teplota tání
<i>T_v</i>	[°C]	Teplota varu
<i>T_{vz}</i>	[°C]	Teplota vzplanutí
<i>γ_l</i>	[J·m ⁻²]	Povrchové napětí kapaliny
<i>γ_s</i>	[J·m ⁻²]	Povrchová energie tuhého tělesa
<i>γ_{sl}</i>	[J·m ⁻²]	Energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny
<i>Δ</i>		Fázový rozdíl
<i>σ_f</i>	[Pa]	Pevnost vlákna
<i>λ_D</i>	[m]	Debyeova stínící délka
<i>ψ</i>		Amplitudový poměr
<i>ρ₂₀</i>	[kg·m ⁻³]	Hustota při 20 °C
<i>τ_{int}</i>		Interlaminární smyková pevnost
<i>τ</i>	[s]	Průměrný čas, strávený elon. mezi srážkami s neutrálními částicemi

θ	[°]	Kontaktní úhel
ω	[Hz]	Frekvence oscilací částic