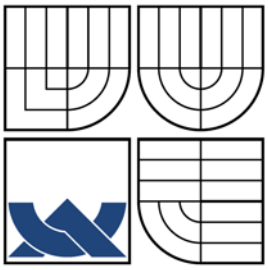
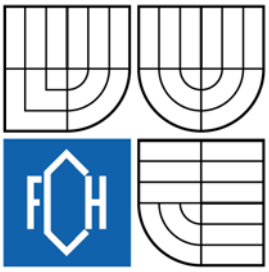


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLÁKNOVÉ VÝZTUŽE PRO POLYMERNÍ KOMPOZITY

FIBRE REINFORCEMENTS FOR POLYMER COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR´S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
ANTONÍN KNOB

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2010

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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0424/2009**	Akademický rok: **2009/2010**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Antonín Knob**	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	**prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vláknové výztuže pro polymerní kompozity

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše z oblasti polymerních kompozitů a rozhraní mezi fázemi
Porozumění vlivu povrchových úprav výztuží na vlastnosti kompozitu
Zkušební příprava vlákny vyztužených kompozitů a charakterizace smykových vlastností na rozhraní mezi vláknem a polymerní matricí

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Antonín Knob Student(ka)	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem závislosti mechanických vlastností polymerních kompozitů na rozhraní vlákno-matrice pro různé druhy vláken a typ jejich povrchové úpravy. Jako matrice byla použita polyesterová pryskyřice, výztuží byla skleněná a uhlíková vlákna. Vzorek testovaného kompozitu byl tvořen válcovitým polymerním tělískem umístěným na svazku vláken. Pro výrobu kompozitu byla použita vlákna bez povrchové úpravy a vlákna s komerční povrchovou úpravou. Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice bylo použito univerzální zkušební zařízení Zwick.

ABSTRACT

The bachelor thesis is concerned with an influence of surface modification of fibrous reinforcements on mechanical properties at the fiber-matrix interface in fiber-reinforced polymer composites. Polyester resin was used as a matrix, glass and carbon fibers were the reinforcements. The composite sample consisted of polymer matrix in a form of cylindrical body placed on a bundle of fibers. Untreated fibers and fibers with a commercial sizing were used for fabrication of composite samples. The tensile test using a materials testing machine (Zwick) was employed to evaluate adhesion at the fiber-matrix interface.

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

KNOB, A. *Vláknové výztuže pro polymerní kompozity.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 48 s. Vedoucí bakalářské 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

OBSAH:

1 ÚVOD 7

2 TEORETICKÁ ČÁST 8

2.1 Kompozitní materiály 8
2.1.1 Typy kompozitů 8
2.1.1.1 Rozdělení podle tvaru a uspořádání výztuže 8
2.1.1.2 Rozdělení podle typu výztuže 8
2.1.1.3 Rozdělení podle povahy matrice 9
2.1.1.4 Rozdělení podle výrobní technologie 9

2.2 Matrice polymerního kompozitu 10
2.2.1 Matrice z termosetu 10
2.2.1.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP) 10
2.2.1.2 Vinylesterové pryskyřice (VE) 13
2.2.1.3 Epoxidové pryskyřice (EP) 16
2.2.1.4 Fenolické pryskyřice (PR) 17
2.2.2 Termoplastické matrice 18

2.3 Výztuž vláknitého polymerního kompozitu 19
2.3.1 Skleněná vlákna 20
2.3.1.1 Struktura a vlastnosti 20
2.3.1.2 Výroba 21
2.3.2 Uhlíková vlákna 23
2.3.3 Organická vlákna 24
2.3.4 CVD, PCS křemíková vlákna 24

2.4 Mezifáze 25
2.4.1 Adheze 25
2.4.1.1 Smáčení 25
2.4.1.2 Vazebné typy 26
2.4.2 Řízená mezifáze 27
2.4.2.1 Organosilanová vazební činidla 27
2.4.2.2 Aktivace povrchu reaktivními činidly 29
2.4.2.3 Plazmová polymerace 29

2.5 Testování kompozitních materiálů 30
2.5.1 Měření pevnosti mezifází 31

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 33

3.1 Použité materiály 33
3.1.1 Polymerní matrice 33
3.1.2 Vyztužující vlákna 34

3.2 Příprava vzorku ... 35
3.2.1 Technologie přípravy ... 36
3.2.1.1 Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice ... 36
3.2.1.2 Příprava kompozitního vzorku ... 36
3.2.2 Vytvrzování pryskyřice ... 37

3.3 Tahová zkouška ... 38

4 VÝSLEDKY A DISKUZE ... 40

4.1 Tahová zkouška na univerzálním zkušebním zařízení Zwick ... 40
4.1.1 Neupravená skleněná vlákna ... 40
4.1.2 Komerčně upravená skleněná vlákna ... 42
4.1.3 Uhlíková vlákna ... 43
4.1.4 Srovnání tahových zkoušek vzorků s různými vlákny ... 44

5 ZÁVĚR ... 45

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY ... 46

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ ... 47

1 ÚVOD

Hledání nových perspektivních konstrukčních materiálů vedlo v minulosti, vedle vývoje polymerních materiálů, také k vývoji polymerních kompozitů s vláknovou výztuží. Dnes jsou již nedílnou součástí většiny náročných konstrukčních aplikací v širokém spektru oborů. Jejich vysoce užitné mechanické vlastnosti jsou neustále zdokonalovány dalším vývojem. Progresivita a vysoká užitnost předurčují použití polymerních vláknových kompozitů v tak náročných vědních a průmyslových oborech, jako jsou kosmonautika, letectví, automobilový průmysl či vývoj nových materiálů pro vojenské účely a hi-tech technologií.

Nejdůležitější parametr ovlivňující výslednou užitnou hodnotu polymerního kompozitu je především výběr polymerní matrice, druhu vyztužujících vláken a jejich povrchová úprava. Právě povrchová úprava vláken je nejdůležitější pro zajištění spojení kovalentní vazbou mezi matricí a vyztužujícími elementy. Vzniká tak dvoufázový systém vzájemně oddělený mezivrstvou neboli tzv. mezifází. Správné pochopení vlivu mezifáze na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu je tedy klíčové pro jejich další zdokonalování. Současný výzkum se tak zabývá nejen výrobou nových vláken o vyšších užitných vlastnostech, ale i vývojem nových povrchových úprav, které by zajišťovali pevnější spojení na mezifázi.

Aby bylo možné vzájemně kvalitativně posuzovat vlastnosti kompozitu v závislosti na volbě různých druhů vláken a jejich povrchové úpravě, byla vyvinuta řada testovacích metod využívajících jak mikro, tak makrokompozitní vzorky. Reprodukovatelnost dat, získaných testováním kompozitních vzorků však často bývá velice zkreslená vzhledem ke skutečným vlastnostem průmyslově produkovaných výrobků.

Cílem této práce je tedy posouzení vlivu povrchové úpravy u různých druhů vyztužujících vláken na mechanické vlastnosti makrokompozitního vzorku při využití krátkých svazků vláken. Samotné testování probíhalo pomocí tahové zkoušky na univerzálním tahovém zařízení Zwick. Aby byla zajištěna co nejlepší reprodukovatelnost získaných dat, byly primárně použity komerčně dostupné materiály a chemikálie.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

Kompozitním materiálem rozumíme heterogenní systém složený ze dvou nebo více fází. Jednotlivé fáze se stýkají na mezifázovém rozhraní, tzv. „mezifázi“. Základními složkami kompozitu jsou obvykle spojitá matrice a nespojitá výztuž, které se významně odlišují svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Cílem výroby kompozitu je tedy spojení užitných charakteristik výztuže a matrice do jednoho systému. Ve srovnání s matricí má nespojitá výztuž výrazně odlišné mechanické vlastnosti (především mnohem vyšší pevnost, tvrdost, modul pružnosti a jiné) a matrice dodá kompozitu potřebný užitný tvar a vysokou houževnatost. Výztuž tedy výrazně zlepšuje užitnou charakteristiku kompozitu oproti spojité matrici. Aby však bylo dosaženo vysokých užitných vlastností kompozitu, je třeba zajistit dostatečně pevné spojení fází v mezifázi, zprostředkující přenos napětí mezi výztuží a matricí.

2.1.1 Typy kompozitů

2.1.1.1 Rozdělení podle tvaru a uspořádání výztuže [1]

Částicové izotropní kompozity – Diskontinuální výztuží jsou částice nevláknového charakteru nebo whiskery. Objemový podíl částic je obecně menší než u dlouhovláknových kompozitů (jednotky až desítky procent), výsledné vlastnosti tedy více určuje matrice, kdy opět záleží na objemovém procentu zastoupení materiálu matrice. Částice nejčastěji nejsou vzájemně orientovány.

Vláknové anizotropní kompozity – Výztuž tvoří vlákna, jejichž délka je výrazně větší než jejich průměr. Vlákna jsou uspořádána přibližně v jednom směru.

Lamináty (vrstevnaté kompozity) – V ideálním případě izotropní kompozity, u kterých se postupně střídají vrstvy s výztuží o jednom výrazně větším rozměru.

2.1.1.2 Rozdělení podle typu výztuže

Vláknová výztuž – tvořena vlákny o různé délce a průměru, směrovanými souběžně nebo nepravidelně, rozlišujeme výztuž krátkovláknovou (délka/průměr menší než 100) a dlouhovláknovou (délka/průměr větší než 100). [1]

Whiskery – diskontinuální monokrystalická výztuž velkého povrchu a tvarem dle konkrétního krystalového uspořádání. Nejčastěji se používají, podle potřebných užitných vlastností, whiskery na bázi keramiky, SiO_2, Al a Ti. [2]

Vločky a destičky – částice s hladkým povrchem, mohou tvořit až 80 % objemový podíl kompozitu, výrazně snižují anizotropní charakter. Do polymerních matric se nejčastěji používají slídové vločky jako levná a účinná výztuž. [2]

Nanotrubičky – částice s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Nevýhodou je pouze vysoká cena a nízká adheze k matrici. [2]

Vybrané typy výztuží jsou uvedeny v Tab. 1.

Tabulka 1: Některé z běžných typů výztuže. [1]

Typ výztuže	Velikost (μm)		Příklad výztuže
	D (průměr)	L (délka)	
Monofilamenty	100 - 150	∞	SiC (SCS-6^{TM}), B
Multifilamenty	7 - 30	∞	Sklo, C (HS & HM), Sklo, Nicalon^{TM}, Kevlar^{TM} 49
Krátká vlákna	1 - 10	50 - 5000	Saffil^{TM}, Kaowool, Fibertrax^{TM}
Whiskery	0,1 - 1	5 - 100	SiC, Al_2O_3
Částice (nespojitý prášek)	5 - 20	5 - 20	SiC, Al_2O_3, B_4C, TiB_2

2.1.1.3 Rozdělení podle povahy matrice [1]

Kompozity s termoplastickou matricí – Matrice je tvořena dlouhými molekulami termoplastu, při zahřátí taje na viskózní kapalinu. Kompozity s termoplastickou matricí mají dobré mechanické vlastnosti, ale výroba je složitější především v důsledku velké viskozity a nízké smáčivosti.

Kompozity s matricí z termosetu – Jako matrice je nejčastěji používaná epoxy-pryskyřice, nenasycená polyesterová, fenolické a vinylesterové pryskyřice. Při vytvrzování je vytvořena trojrozměrná sesíťovaná dále netvarovatelná pevná struktura. Výhodou je nízká viskozita a vysoká smáčivost při zpracování.

Kompozity s kovovou matricí – Používané kovy jsou hliník, hořčík a titan. Výztuž vylepšuje jejich mechanické a fyzikální vlastnosti. Nevýhodou je vysoká afinita ke kyslíku, a tím i reakce na mezifázi, které ovlivňují kvalitu spojení matrice s výztuží. Kompozity s kovovou matricí jsou obvykle isotropní.

Kompozity s keramickou matricí – Matrice je tvořena komplexem sklo-formujících oxidů, nejčastěji borosilikátů a aluminosilikátů. Zrna plniva jsou neuspořádaně rozptýleny.

2.1.1.4 Rozdělení podle výrobní technologie [1, 3]

1.) Výroba formováním
- Ruční kladení a stříkání
- RTM (resin transfer moulding) – lisování s přenosem pryskyřice
- SMC (sheet moulding compound) - lisování tenkostěnných dílů
- DMC (dough moulding compound), BMC (bulk moulding compound) – lisování silnostěnných dílů za vyššího tlaku
- TMC (thick moulding compound) – kontinuální lisování

2.) Výroba vstřikováním
- RRIM, (Reinforced reaction injection moulding) – vstřikování do uzavřené formy

3.) Výroba impregnací
- Pultruze (kontinuální tažení profilů)
- Ovíjení/Navíjení (kontinuální výroba výztuží)
- Výroba prepregů (impregnace vrstev vláken, výroba pásů)

2.2 Matrice polymerního kompozitu

Matrice kompozitu je pojivem jeho výztuže. Tvoří podstatnou část jeho užitných vlastností, udává zejména houževnatost. Důležitou charakteristikou matrice je schopnost smáčet vyztužovací materiál a chemicky se vázat na jeho povrch. Klíčová je především struktura a charakter mezifáze na rozhraní matrice-výztuž.

Při výrobě vláknitých polymerních kompozitů jsou používány převážně matrice na bázi termosetů nebo matrice termoplastické (Tab. 2). Z hlediska náročnosti výroby jsou výhodnější matrice z termosetů, a to především kvůli jejich nižší viskozitě před vytvrzením. Při výrobě kompozitů s termoplastickou matricí, její viskozita je 2 – 4 krát větší než matrice z termosetu, dochází k nedostatečnému smáčení vláken a s tím spojené strukturní vady (bubliny, nedostatečné smáčení tkanin, atd.).

Tabulka 2: Srovnání vybraných vlastností různých typů matric. [1]

Matrice	Hustota ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	Modul pružnosti E (GPa)	Pevnost v tahu σ* (GPa)	Tepelná roztažnost α ($K^{-1} \cdot 10^{-6}$)	Tepelná vodivost K ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Termosety					
epoxidové p.	1,1 – 1,4	3 – 6	0,035 – 0,1	60	0,1
polyesterové p.	1,2 – 1,5	2,0 – 4,5	0,04 – 0,09	100 – 200	0,2
Termoplasty					
PP	0,9	1,0 – 1,4	0,02 – 0,04	110	0,2
PEEK	1,26 – 1,32	3,6	0,17	47	0,2
Hliník	2,7	70	0,2 – 0,6	24	130 - 230
Borosilikátové sklo	2,3	64	0,1	3	12

2.2.1 Matrice z termosetu [1, 3, 4]

V technologii vláknových kompozitů jsou nejpoužívanější, mají velmi dobré zpracovatelské vlastnosti. Nejčastěji jsou využívány matrice na bázi nenasycených polyesterů (UP), epoxidů (EP), fenolických pryskyřic (PR) a vinylesterů (VE).

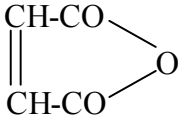
2.2.1.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

Jsou tvořeny roztokem lineárních nenasycených polyesterů s reaktivní C=C vazbou v ředícím reaktivním rozpouštědle schopném polymerace, nejčastěji styrenem.

Pro přípravu delších řetězců je nutné použití di-kyselin a diolů.

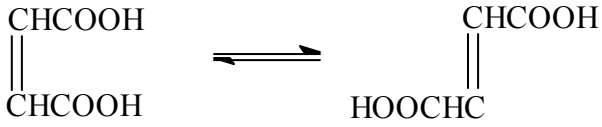
Syntéza:

Základní reaktanty při výrobě UP jsou anhydrid kyseliny maleinové

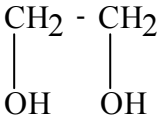


,

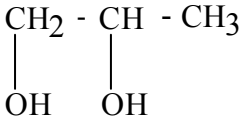
kyselina maleinová, která z 90% izomeruje na kyselinu fumarovou,



a různé typy diolů, nejčastěji ethylenglykol

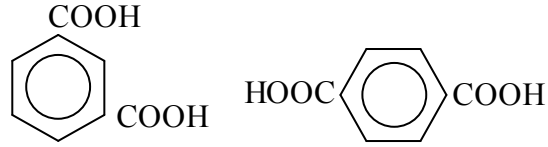


a propylenglykol

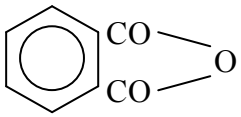


Izomerace kyseliny maleinové na fumarovou je žádoucí, neboť při vytvrzení pryskyřice s kyselinou fumarovou vznikají přímé řetězce, které zlepšují mechanické vlastnosti vytvrzeného kompozitu. Izomerace na fumarátovou formu lze realizovat také zahříváním vytvrzené pryskyřice po dobu několika hodin na 150 – 200°C.

Vzhledem k vysoké reaktivitě UP pouze s diolem a kyselinou maleinovou resp. fumarovou a nevyhovujícím mechanickým vlastnostem se polyestery připravují s použitím modifikátoru (modifikující kyselinou) v řetězci. Nejčastěji jsou používány izomery kyseliny ftalové: metaftalová a paraftalová:

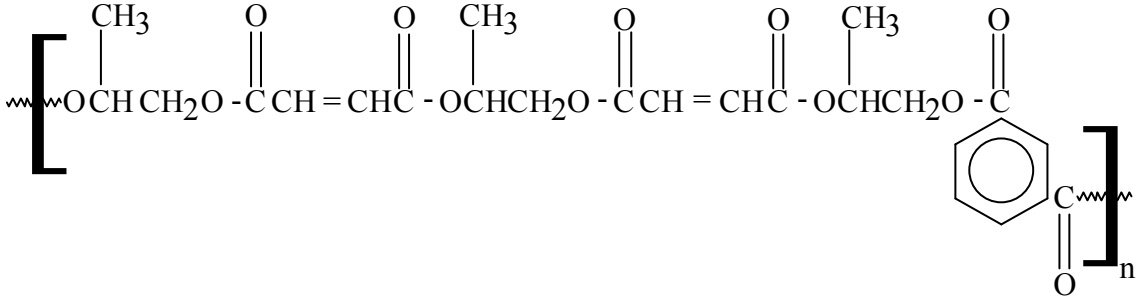


nebo ftalanhydrid



místo méně reaktivní ortoftalové.

Esterifikace je prováděna nejčastěji v tavenině při 180 – 220°C v inertní atmosféře N_2 nebo CO_2. Vzniká řetězec nenasyceného polyesteru:

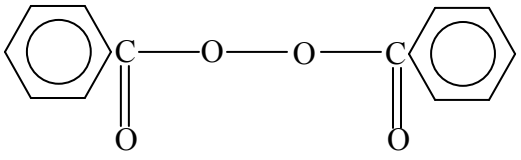


Vytvrzování UP pryskyřic:

Oligomerní řetězce jsou při vytvrzování spojovány síťovací radikálovou kopolymerací pomocí styrenových můstků. Navázání styrenových můstků je umožněno přítomností vinylenových skupin -CH=CH- na monomerních jednotkách.

Iniciace:

Iniciátorem jsou volné peroxidové radikály vzniklé termickým štěpením organických diperoxidů, například dibenzoylperoxid



Teplota vytvrzování je dána typem použitého iniciátoru. Pro urychlení iniciační reakce jsou často používány urychlovače (akcelerátory) na bázi kovových solí, v nichž kationt může existovat ve dvou různých kladných oxidačních stavech (např. kobalt):

$R - O\text{-}O - H + Co^{2+} \Rightarrow R - O\bullet + OH^- + Co^{3+}$ (rychlá reakce) resp.

$R - O\text{-}O - H + Co^{3+} \Rightarrow R - O\text{-}O\bullet + H^+ + Co^{2+}$ (pomalá reakce).

Následuje atak radikálu na nestabilní dvojnou vazbu oligomeru (M_1 – UP, M_2 – styren):

$$R\bullet + M_1 \longrightarrow RM_1\bullet$$

$$R\bullet + M_2 \longrightarrow RM_2\bullet$$

Propagace:

Vzniklý sekundární radikál roste postupnou reakcí s dalšími molekulami monomeru za vzniku prostorové zesíťované makromolekuly. Rozlišujeme čtyři elementární adiční reakce:

$$RM_1\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} RM_1M_1\bullet$$

$$RM_1\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} RM_1M_2\bullet$$

$$RM_2\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} RM_2M_1\bullet$$

$$RM_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} RM_2M_2\bullet$$

Konstanty k_{ij} jsou rychlostní konstanty jednotlivých reakcí. Poměry $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ a $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ jsou kopolymerační parametry charakterizující danou kopolymeraci. Pokud jsou $k_{ii} >> k_{ij}$ ($r_i >> 1$), vznikají pouze homopolymery (polystyren a polyester). Když je poměr $r_i < 1$, vzniká kopolymer a v případě, že je $r_i << 1$, vzniká alternující kopolymer (monomery 1 a 2 se pravidelně střídají). Pokud je poměr $r_i = 1$, vzniká náhodný kopolymer.

Terminace:

Terminace disproporcionací:

$$R\text{—}CH_2\text{—}CHX\bullet + \bullet CHY\text{—}CH_2\text{—}R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R\text{—}CH_2\text{—}CH_2X + CHY{=}CH_2\text{—}R$$

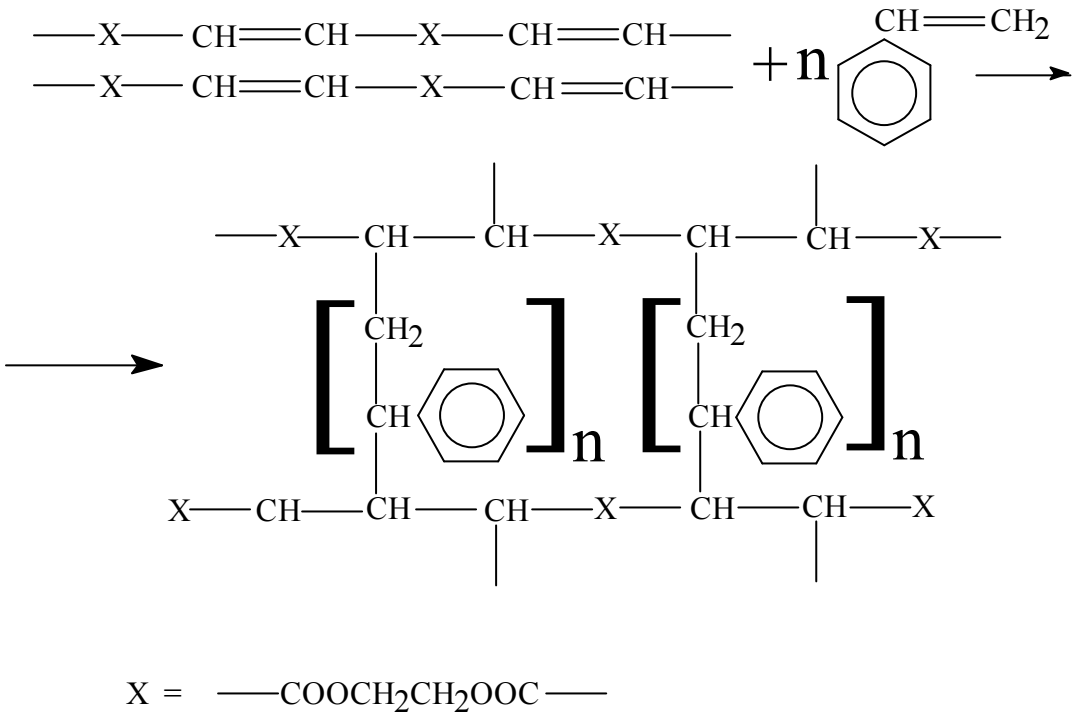
Terminace srážkou radikálů:

$$R(M)_x\bullet + R(M)_y\bullet \longrightarrow R(M)_{x+y}R$$

Terminace přenosem řetězců (rostoucí radikál se nasytí při srážce s rozpouštědlem, nečistotou, monomerem nebo polymerem a vzniká nový radikál schopný růstu):

$$R^{\bullet} + XY \longrightarrow RX + Y^{\bullet}$$

Schematicky lze kopolymerační reakci oligomeru se styrenem znázornit následovně (Obr. 1):

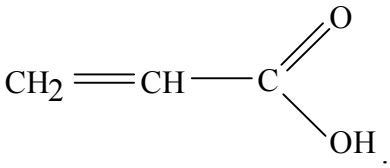


$X = \text{——}COOCH_2CH_2OOC\text{——}$

Obr. 1: Síťování nenasycené polyesterové pryskyřice.

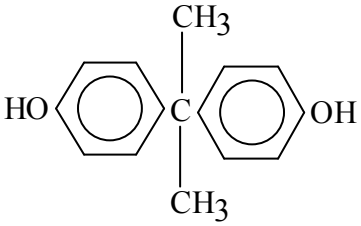
2.2.1.2 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Tvoří poměrně úzké spektrum termosetů použitelných pro kompozity založené na reakci dianových epoxidů a kyseliny akrylové

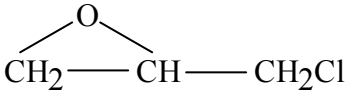


Přesněji jsou nazývány jako epoxidové vinylestery.

Základní surovinou pro výrobu je dian resp. bis-fenol A



a sloučenina s epoxidovou vazbou, nejčastěji epichlorhydrin

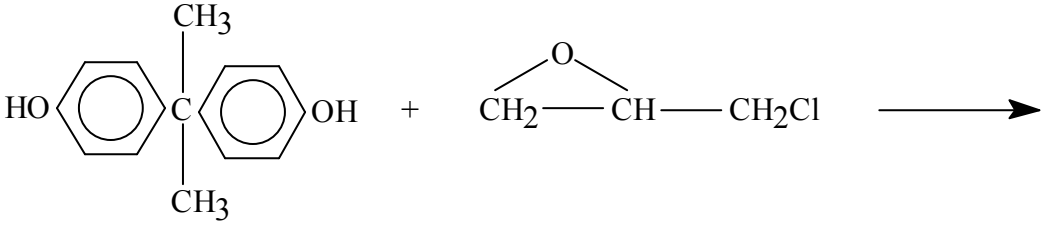


Kyselina akrylová dává pryskyřici charakter polyesteru.

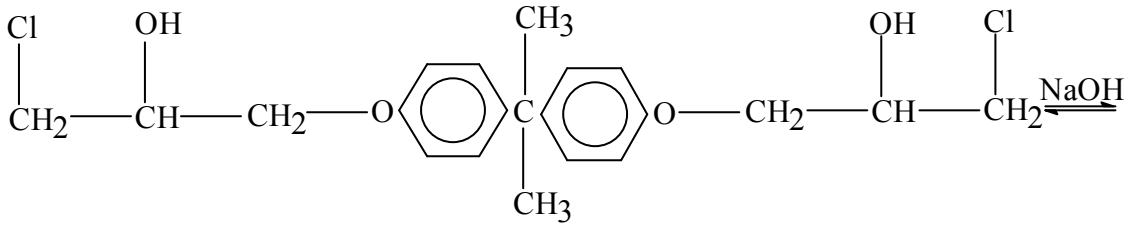
Na rozdíl od UP jsou vinylesterové pryskyřice zesíťovány pouze na koncích řetězců přes vinylové dvojné vazby, dochází tím snadněji ke konformačním změnám, přičemž výsledkem je vyšší houževnatost. Současně přítomnost volných hydroxylových skupin vede k lepší adhezi na skleněná vlákna a tím k lepšímu přenosu napětí na vlákna.

Syntéza:

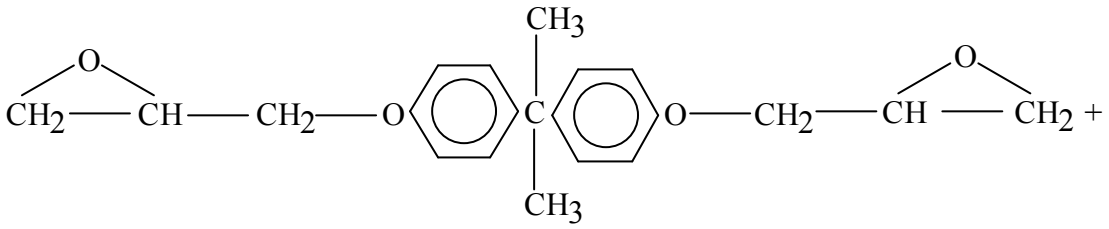
V prvním kroku dochází k alkalické kondenzaci epichlorhydrinu a bis-fenolu A, probíhá reakce epoxidového kruhu s fenolickým hydroxylem a následně odštěpení HCl z chlorhydrinetherů za opětovného vzniku epoxidových skupin (Obr. 2):



dian epichlorhydrin



diandichlorhydrinether

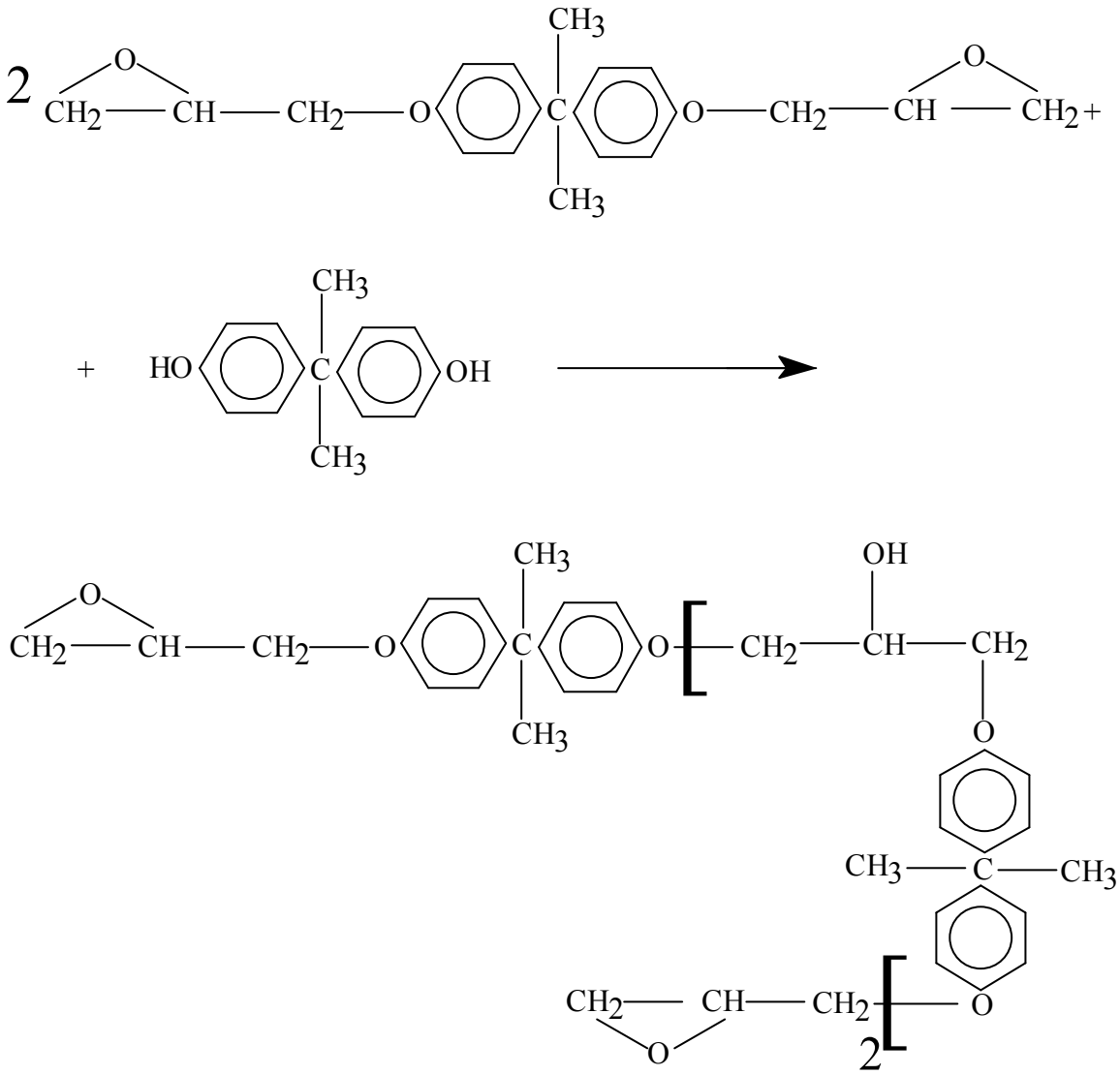


diandiglycidylether neboli 2,2-bis[para-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan

+ 2 NaCl + 2 H_2O

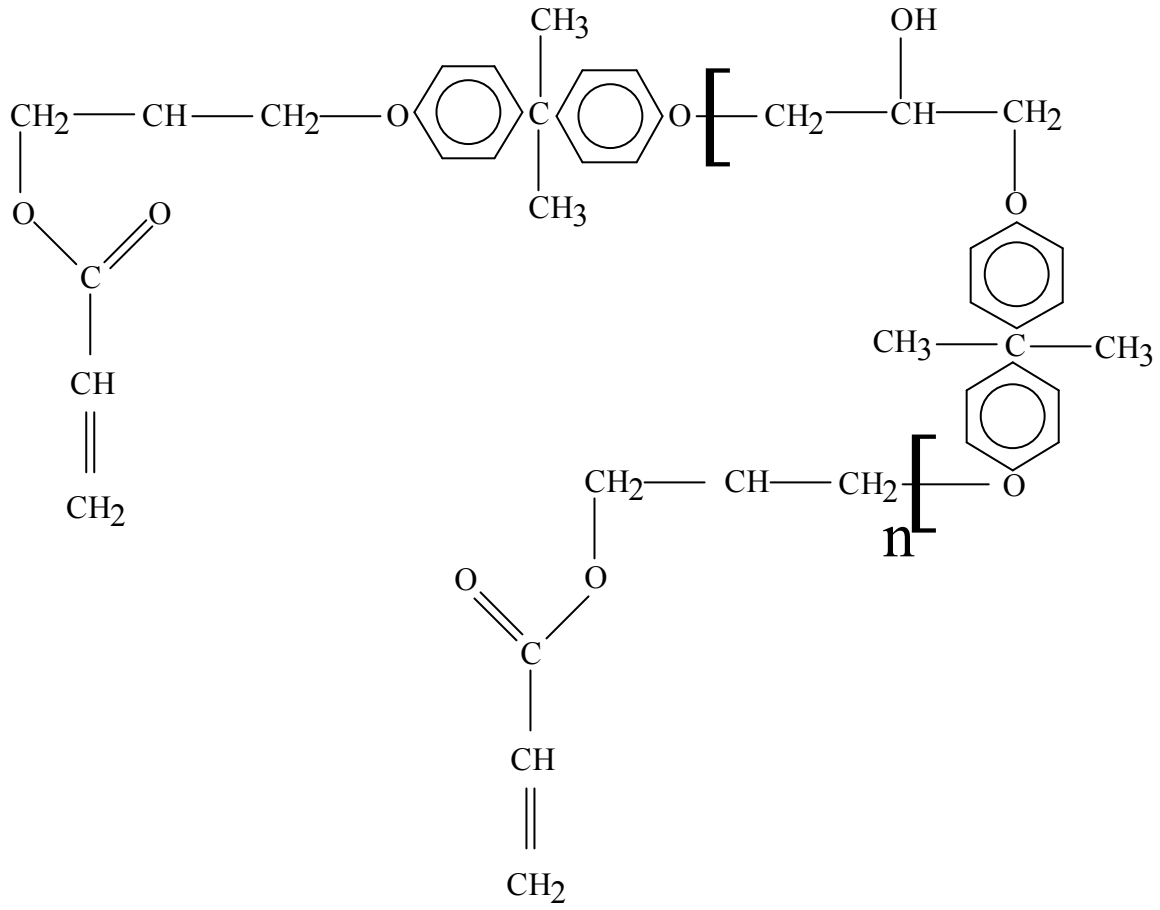
Obr. 2: Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s dianem.

Vzniklé diandiglycidylethery dále reagují s hydroxylem dalšího bis-fenolu A za vzniku epoxidového oligomeru (Obr. 3):



Obr. 3: Vznik epoxidového oligomeru.

V druhém kroku je provedena esterifikace epoxidových skupin kyselinou akrylovou (Obr. 4):



Obr. 4: Výsledek esterifikace epoxidových skupin kyselinou akrylovou.

Jedinou podmínkou esterifikace je nepřekročení reakční teploty, kdy dochází k esterifikaci vnitřních hydroxylových skupin, došlo by k navýšení počtu esterových vazeb a ztrátě chemické odolnosti. Výsledkem syntézy je polymer zakončený reaktivními vinylovými skupinami – $CH=CH_2$ schopnými rychlé radikálové polyadiční reakce.

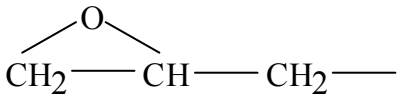
Vytvrzování:

Probíhá obdobně jako u nenasycených polyesterů za použití styrenu a iniciátoru na bázi organického diperoxidu, nejčastěji dibenzoylperoxidu. Vytvrzování probíhá za zvýšené teploty, protože při průběhu polymerace dochází ke zvyšování teploty skelného přechodu (T_g) s růstem konverze. Pokud by T_g překročila reakční teplotu, došlo by k omezení rychlosti transportu nezreagovaným monomerů v celém objemu polymeru. Pro dosažení 100% konverze je tedy potřeba udržovat teplotu stále nad T_g.

2.2.1.3 Epoxidové pryskyřice (EP)

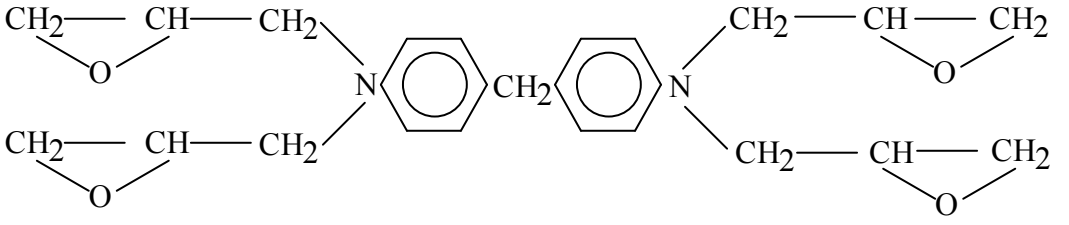
Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny s oxiranovou (epoxidovou) skupinou. Patří mezi látky reaktivní, a to zejména z pohledu přítomnosti energeticky bohatého epoxidového kruhu.

Epoxidové pryskyřice lze rozdělit do dvou základních skupin. Typ obsahující glycidylové (2, 3-epoxypropylové) skupiny:



,

např. epoxynovolaky, připravené reakcí epichlorhydrinu s dalším vhodným reaktantem a pryskyřice glycidylaminové, např. N, N, N', N'-tetraglycidyl-4, 4'-diaminodifenylmethan (TGDDM)



používané v technicky náročných špičkových aplikacích.

Vzhledem k tomu, že epoxidový kruh lze otvírat působením různých druhů chemických látek, mají epoxidové pryskyřice široké spektrum využití. Při vytvrzování se také neodštěpují vedlejší produkty a současně s otevřením epoxidového kruhu nedochází k polymeračnímu smrštění, čehož se využívá při výrobě přesných kompozitů a kompozitů složených z velkých dílců. Současně epoxidové pryskyřice vynikají dobrou adhezí k neupraveným skleněným vláknům a používají se v aplikacích, kde se najde využití pro jejich dobré elektroizolační a mechanické vlastnosti spojené s chemickou odolností zejména proti vodě, roztokům alkálií a kyselin.

Syntéza pryskyřic glycidového typu s použitím epichlorhydrinu a dianu:

Prvotní krok je totožný se syntézou vinylesterových pryskyřic za vzniku diandichlor-hydrinetheru a následného odštěpení chlorovodíku za opětovného vzniku epoxidových skupin. Část chlorhydrinetherových skupin (hydrolyzovatelný chlór), podle parametrů rovnovážné reakce, zůstává také v konečném produktu. Delší epoxidové řetězce vznikají reakcí volné epoxidové skupiny s dalším dianem.

Vytvrzování epoxidových pryskyřic:

Lze provádět různými způsoby. Jejich použití závisí na konečném využití pryskyřice a technologickém postupu pracování. Síťovací činidlo použité při vytvrzování výrazně ovlivňuje konečné chemické vlastnosti vytvrzené pryskyřice.

Příklady možností vytvrzování epoxidových pryskyřic:

Vytvrzování POLYADICÍ: probíhá na epoxidových skupinách, síťovací činidla jsou sloučeniny s volnými atomy vodíku

Vytvrzování POLYKONDENZACÍ: probíhá na hydroxylových skupinách

Vytvrzování POLYMERACÍ: dochází k polymeraci epoxidových skupin, iniciátorem jsou silné anorganické kyseliny, aryl- a alkyl kovy, Friedel – Craftsovy katalyzátory

Vytvrzování reakcí s polyfunkčními aminy: síťovacím činidlem jsou primární a sekundární alifatické polyaminy, reakce probíhá za teploty okolí.

2.2.1.4 Fenolické pryskyřice (PR)

Vznikají nejčastěji jako produkt reakce fenolu a formaldehydu, ale ve speciálních aplikacích se používá i vyšších aldehydů a substituovaných fenolů.

Novolak (dvoustupňová pryskyřice) je charakterizována molárním poměrem formaldehydu/fenolu menším než 1 s přídavkem kyselého katalyzátoru. Samotný novolak je termoplastický, nemá dostatek methylenových spojovacích elementů na zesíťování, ale

použitím hexamethylentetraminu, resp. jeho termickým rozkladem, z něj vznikají -CH2- můstky, které pryskyřici vytvrdí. Vedlejším produktem termického rozkladu je amoniak.

Resol (jednostupňová pryskyřice) je charakterizován molárním poměrem formaldehyd/fenol větším než 1 s přídavkem alkalického katalyzátoru. Jako vedlejší produkt polykondenzace se uvolňuje voda.

Pro zvýšení hustoty síťování se používá termické dotvrzování za teploty 170 – 180°C.

Fenolické termosety se vyznačují vysokou tvrdostí, modulem pružnosti a naopak malou houževnatostí, největší předností je termomechanická, povětrnostní a elektrická odolnost.

2.2.2 Termoplastické matrice

Na rozdíl od matric z termosetů nejsou zesíťované. Kvůli vysoké viskozitě, způsobené relativně nízkou teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m (Tab. 3), je technologie zpracování náročnější a výztuž bývá termoplastem předimpregnována, což zvyšuje cenu hotového kompozitu. Na druhou stranu však termoplastické matrice poskytují i některé výhody, jako jsou především odolnost proti atakům různých chemických sloučenin, dobrou tepelnou stabilitu, dielektrické vlastnosti a nízkou absorpci vody. Jejich využití spočívá především
v leteckém průmyslu a speciálních aplikacích pro vojenství. Nejčastějšími termoplastickými matricemi jsou polypropylen (PP), nylon 66 a polyether ether keton (PEEK), přičemž jako výztuž jsou využívána převážně uhlíková vlákna.

Tabulka 3: Srovnání vlastností termosetů a termoplastů z hlediska prostorové stability a stability ve vnějším prostředí. [1]

Vlastnost	Termosety		Termoplasty		
	Epoxidové pryskyřice	Polyesterové pryskyřice	Nylon 66	PP	PEEK
Teplota tání (°C)	…	…	265	164	334
Teplota deformace (°C)	50 - 200	50 - 110	120 - 150	80 - 120	150 – 200
Smrštění po vytvrzení (%)	1 - 2	4 - 8	…	…	…
Absorpce vody (24 h, 20°C), (%)	0,1 – 0,4	0,1 – 0,3	1,3	0,03	0,1
Chemická odolnost	Dobrá, atakovány silnými kyselinami	Atakovány silnými kyselinami a alkáliemi	Dobrá, atakovány silnými kyselinami	Vynikající	Vynikající

2.3 Výztuž vláknitého polymerního kompozitu

Vláknová výztuž kompozitu je složka kompozitu určující jeho pevnostní charakteristiky, především pevnost v tahu a tlaku. Nese největší podíl mechanického napětí, které je na kompozit přenášeno z vnějšího prostředí. Na kvalitě spojení výztuže s matricí (mezifáze) závisí, jaká velká část vnějšího napětí bude přenesena na vlákno.

Rozeznáváme několik základních typů nejčastěji používané vláknové výztuže:

Anorganická vlákna: kovová (W, Mo, Al, Be, slitiny s Al a Ti)
skleněná
uhlíková, na bázi bóru, minerální

Organická vlákna syntetická: aramidová vlákna (Kevlar)
polyamidová vlákna (Nylon)
jiná polymerní vlákna (PP, PE, …)

Organická vlákna přírodní: vlna, hedvábí
celulóza, bavlna, dřevní vlákna, sisal, juta, atd.

V polymerních kompozitech jsou nejčastěji používána vlákna anorganická, převážně skleněná a uhlíková, a z vláken organických aramidová (Tab. 4). Vzájemně se liší především v pevnostních charakteristikách, ceně, fyzikálních vlastnostech a chemické odolnosti. Vzhledem k ceně jsou nejčastěji používána vyztužení ze skleněných vláken ve formě rovingu, vyztužující rohože nebo tkaniny.

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti některých typů výztuže. [3]

Vlákna	Hustota ρ ($g \cdot cm^3$)	Modul pružnosti v tahu E (GPa)	Pevnost v tahu σ* (MPa)	Deformace do lomu (%)
Anorganická:				
Azbest	2,56	160	3100	1,9
Sklo	2,54	70 – 85	2200 – 3500	2,05
Borová vlákna	2,65	420	3500	0,8
SiC	2,60	250	2200	0,9
Uhlík	1,86	300 – 800	2700	0,7
Al_2O_3/SiO_2	3,2 – 3,9	300 – 414	1800 – 2000	0,3 – 0,8
Organická:				
Kevlar 29	1,45	60	2700	5,0
Kevlar 49	1,45	130	2900	2,5
Kevlar 129	1,44	120	3000	3,0
Kevlar 149	1,45	190	2600	2,5
PE Spectra	0,97	172	3000	1,7
PBT	1,50	250	2400	1,5
Len	1,30	180	2600	3,1

2.3.1 Skleněná vlákna [1, 3, 4, 5]

2.3.1.1 Struktura a vlastnosti

Základem skleněných vláken je silikát (SiO_2) s příměsí oxidů (především oxidy Ca, B, Na, Fe a Al). Materiál vláken je nejčastěji amorfní. Při vystavení vysokým teplotám nebo dlouhodobým ohřevem dochází k nežádoucím změnám mechanických vlastností. Skleněná vlákna jsou nejčastěji používaná výztuž v polymerních kompozitech, zejména kvůli kombinaci výhodná cena-výhodné užitné vlastnosti (zejména dobré pevnostní charakteristiky, odolnost proti vysokým teplotám, nehořlavost, dobré elektrické vlastnosti a chemická odolnost).

Nejpoužívanější typem skla pro výrobu vláken je E sklo se soustavou oxidů $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot MgO \cdot B_2O_3$ a E sklo neobsahující bór se základem $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot MgO$. Podle dalších příměsí jsou produkována také speciální skleněná vlákna, která se liší svými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi a chemickou odolností (Tab. 5 a 6).

Speciálním typem skla je S sklo, které je používáno jako náhrada za uhlíková vlákna převážně pro vojenské účely. Jeho použití omezuje snižování pevnosti v tahu při teplotách nad 600 °C.

Tabulka 5: Charakteristické značení některých druhů skla. [4]

Typ skla	Vlastnost
E, electrical	Nízká elektrická vodivost
S, strength	Vysoká pevnost
C, chemical	Vysoká chemická odolnost
M, modulus	Vysoká tuhost
A, alkali	Vysoce alkalické sklo
D, dielectric	Nízká dielektrická konstanta

Tabulka 6a: Charakteristické složení některých druhů skla. [4, 5]

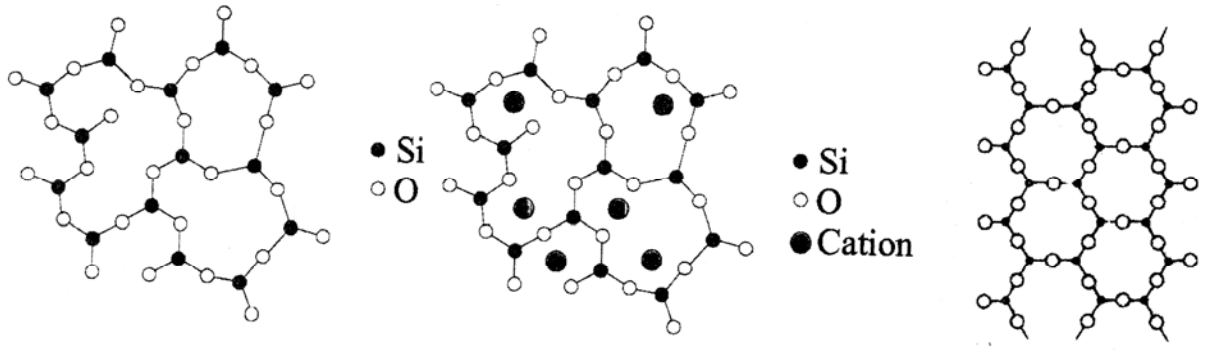
Příměs	E sklo	S sklo	D sklo	C sklo
SiO_2 (%)	52 – 56	64 – 66	72 – 75	64 – 68
Al_2O_3 (%)	12 -16	24 – 25	0 – 1	3 – 5
B_2O_3 (%)	5 – 10	…	21 – 24	4 – 6
CaO (%)	16 – 25	0 – 0,1	0 – 1	11 – 15
MgO (%)	0 – 5	9,5 - 10	…	2 – 4
Na_2O, K_2O (%)	0 – 2	0 – 0,2	0 – 4	7 – 10
Jiné oxidy (%)	0 – 1	0 – 1	0 - 1	0 – 1

Tabulka 6b: Charakteristické vlastnosti některých druhů skla. [4, 5]

Typ skla	Hustota ($g \cdot cm^3$)	Pevnost v tahu (MPa)	Modul pružnosti (GPa)	Tažnost (%)
E sklo	2,58	3445	72,3	4,8
S sklo	2,46	4890	86,9	5,7
D sklo	2,11	2415	51,7	4,6
C sklo	2,52	3310	68,9	4,8

Modul pružnosti a pevnost je dána strukturou skla ve vlákně, kdy je centrální atom křemíku v tetraedrické struktuře základní jednotky SiO_2 obklopen čtyřmi atomy kyslíku, které tvoří můstky a spojují jednotlivé základní tetraedrické jednotky kovalentní vazbou. Tvoří se tak trojrozměrná síť tetraedrů, v jejichž dutinách jsou přítomny ostatní prvky příměsí (Obr. 4). Dalším síťovacím prvkem může být B_2O_3. Přítomnost prvků s nižší valencí, jako jsou Ca, Na a K, vede k rozbití struktury tetraedrů v důsledku vzniku nových iontových vazeb s kyslíkem, což v důsledku vede ke snížení tuhosti a pevnosti vláken. Na druhou stranu se však zlepšuje tvárnost. Zároveň vykazují skleněná vlákna izotropní charakter, kdy některé vlastnosti, například modul pružnosti, nemění své hodnoty vzhledem k působení vnější síly v kolmé i vodorovné ose vlákna. [1]

Skleněná vlákna vykazují hydrofilní charakter povrchu, přičemž některé přítomné oxidy (SiO_2, Al_2O_3, …) tvoří v přítomnosti vody vazby s hydroxylovými skupinami a tím pádem dochází k povrchové adsorpci, což vede ke zhoršení adhezivních vlastností k matrici v důsledku snížení povrchové energie vlákna. Výsledkem je tedy nutnost vlákna předimpregnovat vhodnou vazebnou látkou, která má dobrou afinitu jak ke skleněnému vláknu, tak k polymerní matrici.



(A) (B) (C)

Obr. 5: Srovnání amorfní siliky (A), skla (B) a krystalického SiO_2 (C). [3]

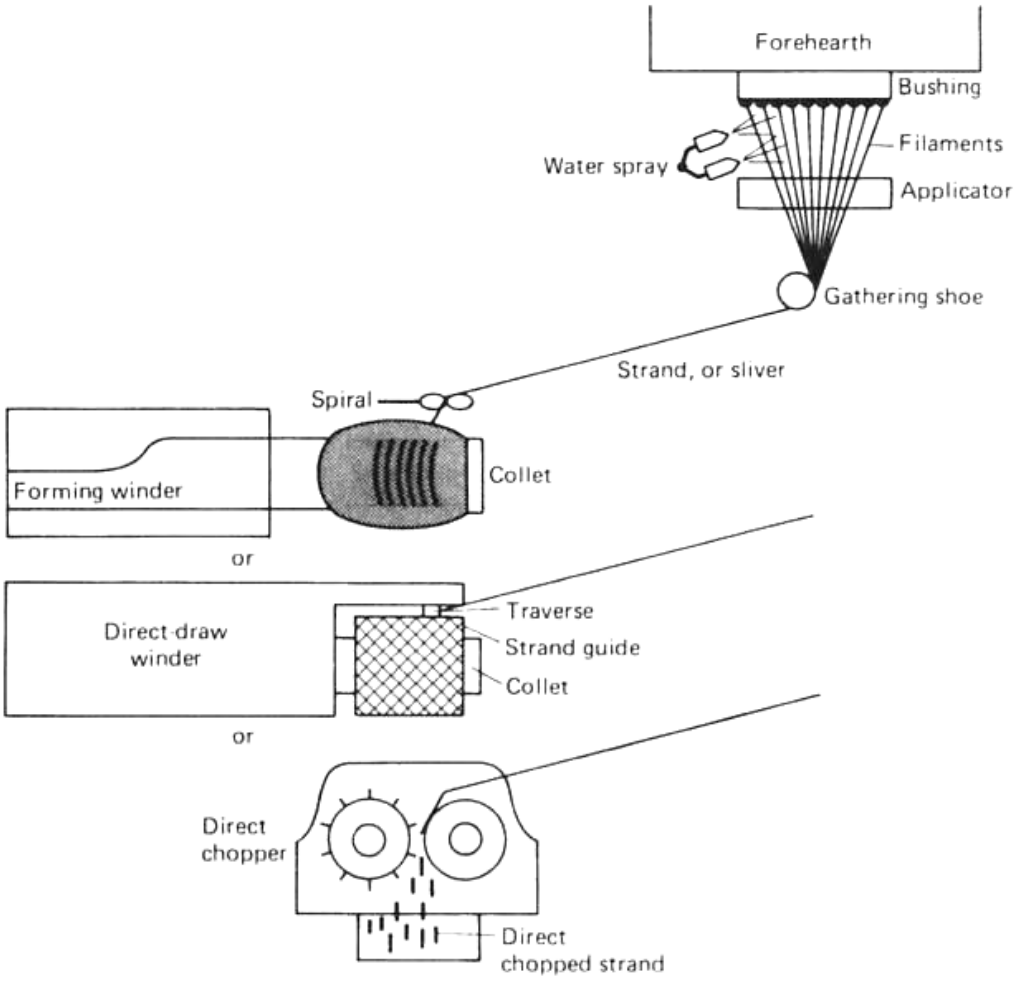
2.3.1.2 Výroba

Největšího objemu výroby dosahují skleněná vlákna vyráběná ze skloviny typu E nebo typu C. Typ E vykazuje lepší mechanické vlastnosti a typ C lepší chemickou odolnost. Základní surovinou sklářského kmene je především křemenný písek (asi 70 %), vápenec, uhličitan sodný, potaš, kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$) a případně odpadní sklo. Sklářský kmen (Tab. 7) se taví přibližně při 1400 – 1500 °C.

Tabulka 7: Složení sklářského kmene pro výrobu skleněných vláken ze skloviny typu E a typu C ve firmě Saint-Gobain Vertrotex Litomyšl. [6]

Příměs (Typ E)	% směsi	Příměs (Typ C)	% směsi
SiO_2	52 – 56	SiO_2	62 – 67
Al_2O_3	12 -16	Al_2O_3	1 – 4
B_2O_3	5 – 10	B_2O_3	3 – 6
CaO	16 – 25	CaO, MgO	9 – 12
MgO	0 – 5	Fe_2O_3	0 – 1
TiO_2	0 – 0,8	P_2O_5	0 – 1
Fe_2O_3	0,05 – 0,4	Na_2O, K_2O	0 – 1
F_2, Na_2O, K_2O	0 - 3		

Samotné vlákno je produkováno tzv. kontinuální technologií, kdy se na jednom konci válcové pece sází sklářský kmen a na druhém je pomocí platinových vaniček kontinuálně vytahováno vlákno (Obr. 6). Průměr vlákna je nejčastěji 3,5 – 20 μm. Samotné vlákno je náchylné ke zlomům a je velice abrazivní, proto je na jeho povrch aplikován lubrikant. Lubrikant zlepšuje manipulovatelnost s vlákny, ale zároveň potlačuje adhezi vlákna k matrici. Z toho důvodu je nanášeno apretační činidlo, převážně na bázi organosilanů, které potenciálně reaguje s matricí.

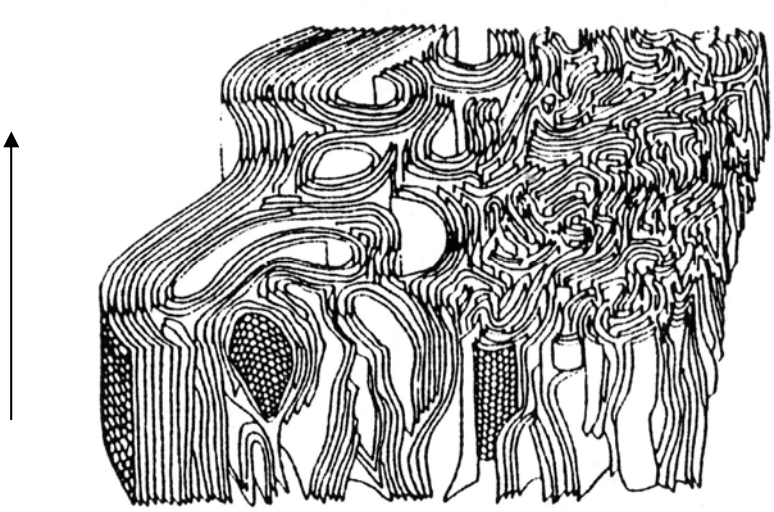


Obr. 6: Schéma procesu vytahování vlákna a jeho další zpracování. [4]

2.3.2 Uhlíková vlákna

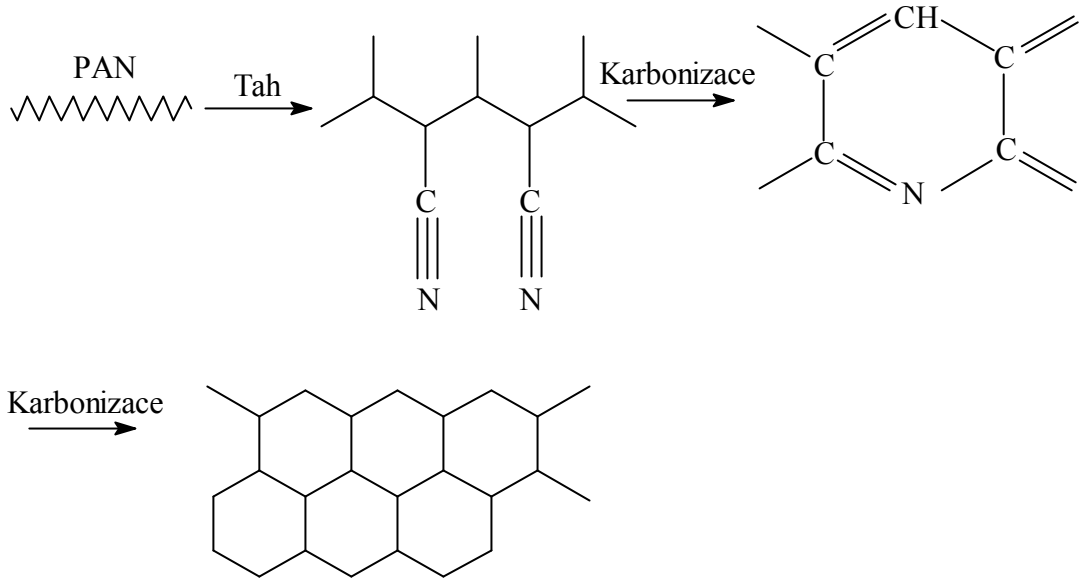
Uhlíková vlákna jsou specifická svojí vysokou pevností, tepelnou odolností a modulem pružnosti společně s nízkou měrnou hmotností.

Uhlíková vlákna, obvykle v průměru 8 μm, jsou složena z malých krystalů grafitu. V rovině kruhů jsou uplatňovány kovalentní vazby, ale kruhy samotné jsou vázány pouze slabými Van der Waalsovými silami, proto je jejich charakter vysoce anizotropní. Krystaly vlákna jsou orientovány paralelním směrem k dlouhé ose vlákna (Obr. 7). [1]



Obr. 7: Struktura uhlíkového vlákna (orientace podélné osy naznačena šipkou). [1]

Výroba uhlíkových vláken je poměrně technologicky náročná a provádí se karbonizací viskózových nebo akrylonitrilových (Obr. 8) vláken.



Obr. 8: Výroba uhlíkových vláken z PAN. [3]

Alternativní výroba spočívá ve zvlákňování tzv. anizotropní smoly v tavenině případně pyrolytickou depozicí uhlovodíků z plynné fáze.

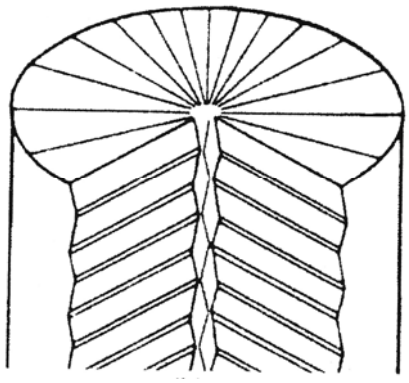
Uhlíková vlákna se dělí podle modulu pevnosti a pružnosti na HS („high strength“) vlákna, označovaná jako vysokopevnostní, a na HM („high modulus“) vlákna, označovaná jako vysokomodulová, která se vyznačují vysokým modulem pružnosti v tahu. [3]

2.3.3 Organická vlákna

Nejpoužívanějšími typy synteticky vyrobených organických vláken jsou vlákna aramidová a vlákna polyethylenová.

Aramidové (aromatické polyamidové) vlákno se řadí mezi vysokomodulová vlákna s výrazně anizotropním charakterem a nízkou měrnou hmotností. Příčinou jsou slabé vazebné interakce spojující aromatické kruhy vedoucí k tvorbě fibril a mikrofibril. Aramidová vlákna jsou nehořlavá, za teplot nad 400 °C uhelnatí. Nevýhodou je nízká odolnost proti UV záření a vlhku. Výroba probíhá pomocí extruze a spřádání, kdy je roztok polymeru ve vhodném rozpouštědle (např. kyselina sírová) protahován skrz zvlákňovací trysku, čímž je dosaženo vysokého stupně orientace (Obr. 9). Po odstranění rozpouštědla je vlákno dále ošetřeno tepelně. [1]

Polyethylenová UHMWPE vlákna, *ultra-high molecular weight polyethylene*, jsou zvlákňována z roztoku podobně jako vlákna aramidová. Makromolekuly polyethylenu jsou po průchodu zvlákňovací tryskou orientovány v podélné ose vlákna, čímž je dosaženo zejména vysoké pevnosti v tahu.



Obr. 9: Supramolekulární struktura aramidového vlákna Kevlar^{TM} 49. [1]

2.3.4 CVD, PCS křemíková vlákna

Vlákna na bázi karbidu křemíku (SiC) jsou atraktivní zejména pro kombinaci nízké měrné hmotnosti, vysokou tuhostí a pevností v kombinaci s dobrou tepelnou stabilitou a vodivostí.

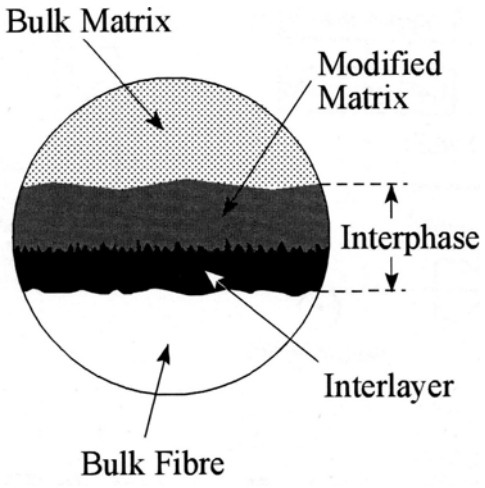
CVD monofilamenty (*Chemical Vapour Deposition monofilaments*) velkého průměru (100 – 150 μm) jsou produkovány depozicí na vláknitý prekurzor (především uhlíková vlákna o průměru 30 μm a wolframová vlákna o průměru 10 μm). Jádrové vlákno je protahováno reaktorem a plynný silan obsahující uhlík (např. methyltrichlorsilan – CH_3SiCl_3) prochází komorou reaktoru, přičemž je za vysoké teploty deponován na povrch jádrového vlákna, kde zanechává vrstvu SiC.

PCS multifilamenty (o průměru asi 15 μm) jsou vyráběny analogicky jako uhlíková vlákna pomocí PAN, kdy je použit prekurzor na bázi polykarbosilanů (PCS). [1]

2.4 Mezifáze

Jedná se o tenkou hraniční vrstvu na rozhraní vlákno-polymer určující velikost přenosu napětí z matrice do vyztužujících vláken. Mezifáze je tedy klíčová pro celkovou odolnost kompozitní struktury proti působení vnějšího prostředí. V případě dokonalé adheze vlákna k polymerní matrici nesou vyztužující dlouhá vlákna veškeré napětí v kompozitu a deformovatelná matrice nenese téměř žádné napětí.

Mezifáze (mezivrstva) může být neřízená nebo řízená. Při neřízené mezifázi nejsou vyztužující vlákna nijak povrchově upravena a polymerní matrice může nebo nemusí být ovlivněna přítomností vláken. Charakter chemického složení mezifáze je stejný jako polymer, avšak má odlišnou mikrostrukturu. Tloušťka neřízené mezifáze se pohybuje od 1 do 100 nm. Adheze povrchově neupravených vláken je vzhledem k matrici obvykle špatná. Oproti tomu řízená mezifáze (Obr. 10), realizovaná jako nanášení tenké reaktivní vrstvy na povrch vyztužujícího vlákna, poskytuje mnohem lepší adhezi vlákna k polymerní matrici a zároveň umožňuje tvorbu vazeb jak k výztuži, tak k matrici. Nanášené vrstvy mají definovatelnou strukturu a vlastnosti. Mezi ně patří zejména speciální povrchové úpravy realizované při výrobě vlákna (apretace). Reálný kompozit však obsahuje oba typy mezifází. [7]



Obr. 10: Schematický obrázek mezifáze kompozitu. [8]

2.4.1 Adheze

2.4.1.1 Smáčení

Důležitým faktorem ovlivňujícím adhezi je smáčení. Dobré smáčení povrchu vlákna polymerem je základním předpokladem pro vytvoření účinné vazby vlákno-matrice.

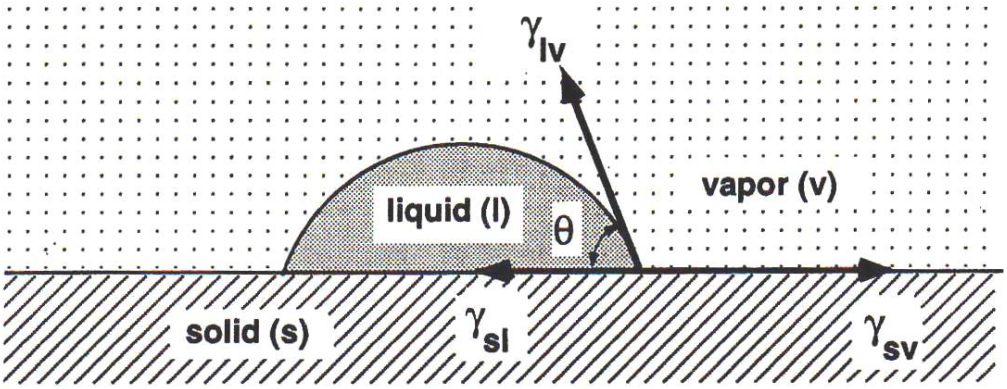
Smáčení povrchu tuhého tělesa je charakterizováno kontaktním úhlem θ (Obr. 11), přičemž rovnováha horizontálních složek sil v bodě na okraji kapky je vyjádřena Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sl} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{lv}$$

kde: γ_{sl} je povrchová energie (povrchové napětí) kapaliny
γ_{sv} je povrchová energie tuhého tělesa
γ_{lv} je energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny

Při ideálním smáčení je $\theta = 0°$, $\gamma_{sv} = \gamma_{lv}$ a $\gamma_{sl} = 0$.

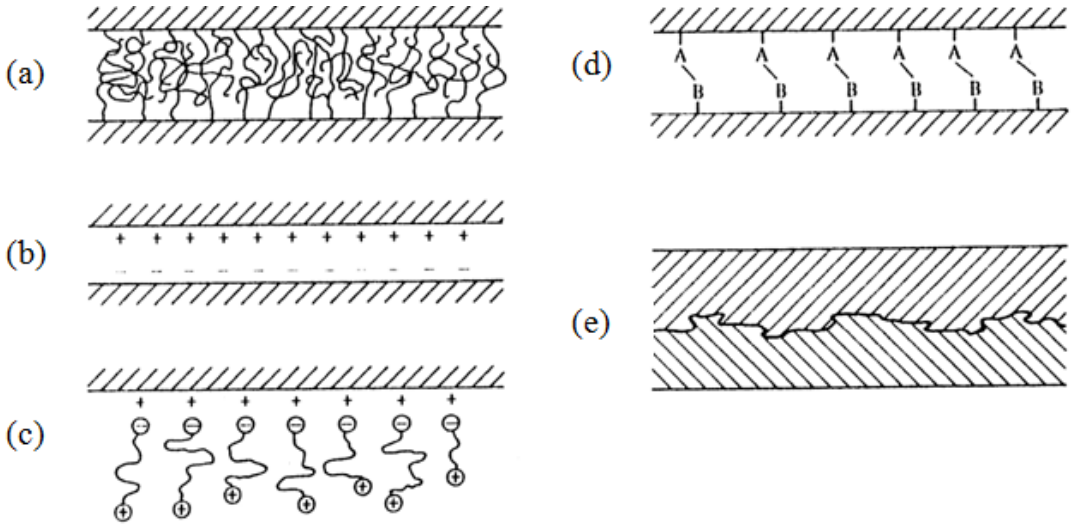
Vzhledem k tomu, že povrchové energie vláken a kapalných matric jsou známé, můžeme podle jejich hodnot vyjádřit schopnost smáčení vláken matricí, přičemž v systémech, kde je povrchová energie vláken větší než povrchová energie matric, můžeme usuzovat na dobré smáčení vyztužujících vláken matricí (např. skleněná vlákna, kde γ_{sv} = 560 mJ · m^{-2}, jsou dobře smáčena polyesterovou pryskyřicí, kde γ_{sl} = 35 mJ · m^{-2}). [7]



Obr. 11: Smáčení tuhého tělesa kapalinou. [9]

2.4.1.2 Vazebné typy

Stejně jako smáčení, tak vazebné typy ovlivňují kvalitu adheze. Při těsném kontaktu povrchů mezi vláknem a matricí se vždy uplatní slabá interakce van der Waalsovými silami. Pokud nesou povrchy elektrický náboj opačného znaménka, je vazba zpevněna elektrostatickou přitažlivou silou. V případě výrazné drsnosti povrchů je adhezivní vazba zprostředkována mechanicky. Uvedené příklady však nepatří u kompozitů mezi dominantní a řadí se mezi slabé mezifázové interakce. [7]



Obr. 12: Mezifázové vazby tvořené (a) molekulovým zapletením, (b) elektrostatickou interakcí, (c) kationovými skupinami na koncích molekul přitahovanými k aniontovému povrchu, majícími za následek orientaci polymeru k povrchu vlákna, (d) chemickou reakcí, (e) mechanickým spojením. [1]

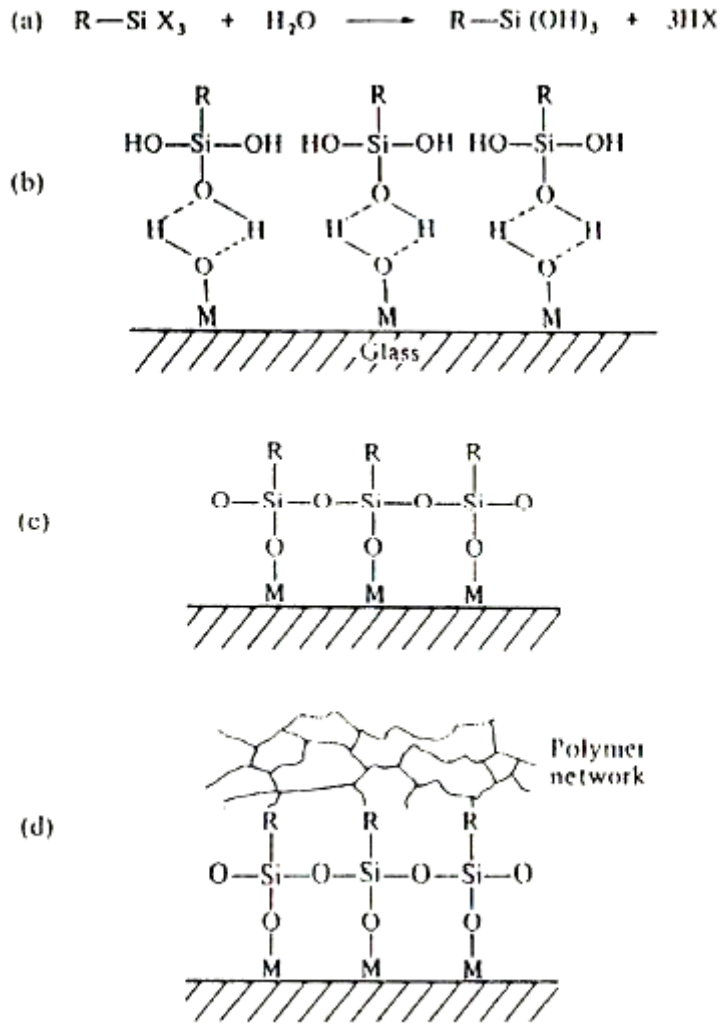
Nejdůležitější mezifázovou vazbou je vazba chemická. Obecně platí, že skleněná vlákna (a současně i většina jiných anorganických a některá organická) mají na povrchu přítomny pevně adsorbované molekuly vody nebo hydroxylové skupiny, které slouží jako reaktivní skupiny pro ukotvení řízených mezivrstev. Důležitá je také struktura hydroxylů, která je regulována teplotně, ovlivňující reaktivnost a výběr látek vhodných pro depozici na povrch vlákna.

2.4.2 Řízená mezifáze

2.4.2.1 Organosilanová vazební činidla

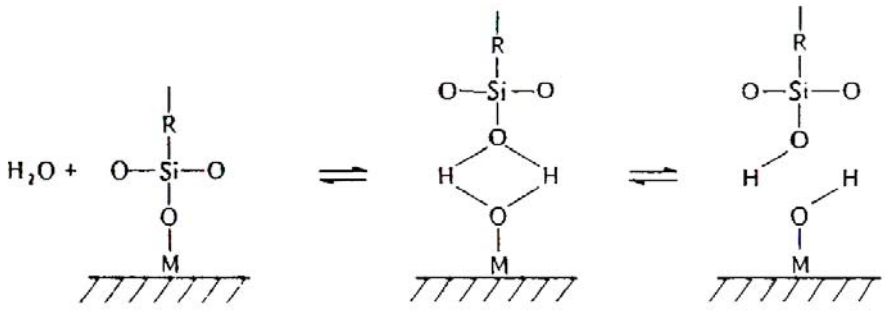
Jsou nejčastěji používaným typem vazebných činidel. Jejich primární funkcí je pevná vazba mezi oxidy na povrchu vlákna a molekulami polymeru tvořícími matrici. Tato vazebná činidla se na vlákno nejčastěji deponují již v průběhu jeho výroby. Typ organosilanů (obecný vzorec $R\text{-}Si\text{-}X_3$) se volí tak, aby uhlovodíkový zbytek na jeho konci odpovídal polymerní matrici.

Koncové skupiny X představují hydrolyzovatelné skupiny (ethoxy, methoxy, Cl). Silan je hydrolyzován na odpovídající silanol (Obr. 13 (a)) a do toho tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu vytváří vodíkové můstky s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna (Obr. 13 (b)). Sušením je odstraněna voda a dochází ke kondenzačním reakcím mezi molekulou silanolu a povrchem vlákna současně s reakcemi mezi sousedními molekulami silanolů (Obr. 13 (c)). Výsledkem je polysiloxanová vrstva chemicky vázaná k povrchu vlákna s uhlovodíkovými zbytky směřujícími od vlákna (Obr. 13 (d)). [7]



Obr. 13: Organosilanová vazební činidla. [7]

Organosilanová vazba je však hydrolyticky nestabilní [10], přičemž rovnováha mezi vznikem a rozpadem je dána koncentrací vody v systému. Zvýšená koncentrace vody vede k hydrolýze a k rozpadu vazby. Po jejím odstranění dochází pouze k částečné obnově organosilanových vazeb.



Obr. 14: Nestabilní organosiloxanová vazba. [1]

Tabulka 8: Mechanické vlastnosti PBT vyztuženého skelnými vlákny. [11]

Úprava	Pevnost v tahu (psi)			Modul pružnosti v tahu (psi · 10^5)		
	Vzduch	Voda**	Vroucí voda***	Vzduch	Voda**	Vroucí voda***
PBT	7600	7500	1700	3,5	2,8	3,0
Vlákna bez úpravy	9300	8400	3000	11,2	8,3	7,0
A – 1100*	14200	13100	6600	11,9	10,3	8,5

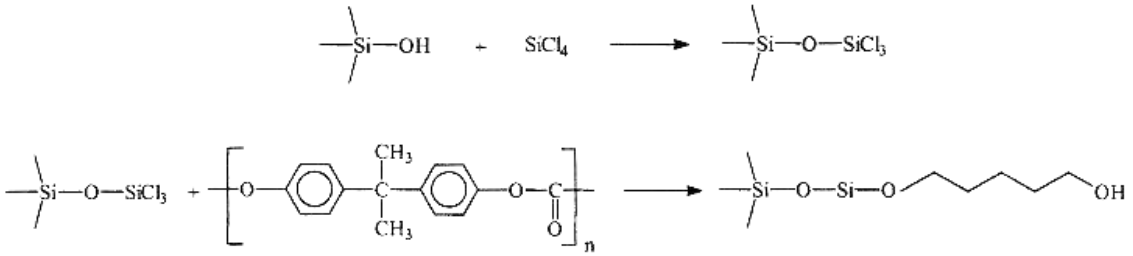
* - úprava γ-Aminopropyltriethoxysilanem

** - 16 hodin ve vodě o teplotě 50 °C

*** - 7 dní ve vodě o teplotě 100 °C

2.4.2.2 Aktivace povrchu reaktivními činidly [3]

Jedná se o alternativní postup úpravy povrchu vyztužujících vláken. Jedním z možných postupů je aplikace reaktivního chloridu křemičitého ($SiCl_4$) z bezvodého prostředí nanášením na vlákna, kde prudce reaguje s hydroxylovými skupinami. Aktivovaný komplex je možno následně nechat reagovat s polymerními řetězci obsahujícími vhodnou hydroxylovou skupinu. Nevýhodou postupu je produkce odpadní HCl.

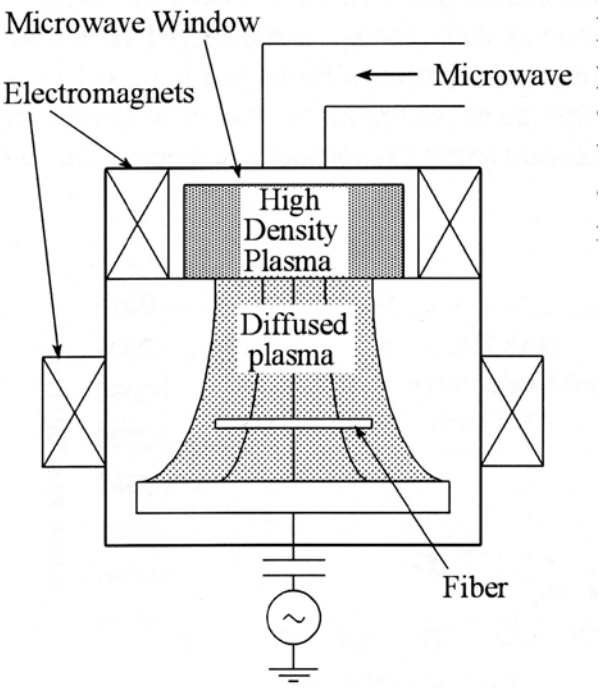


Obr. 15: Princip aktivace vlákna $SiCl_4$ a reakce s polykarbonátem na bázi dianu.

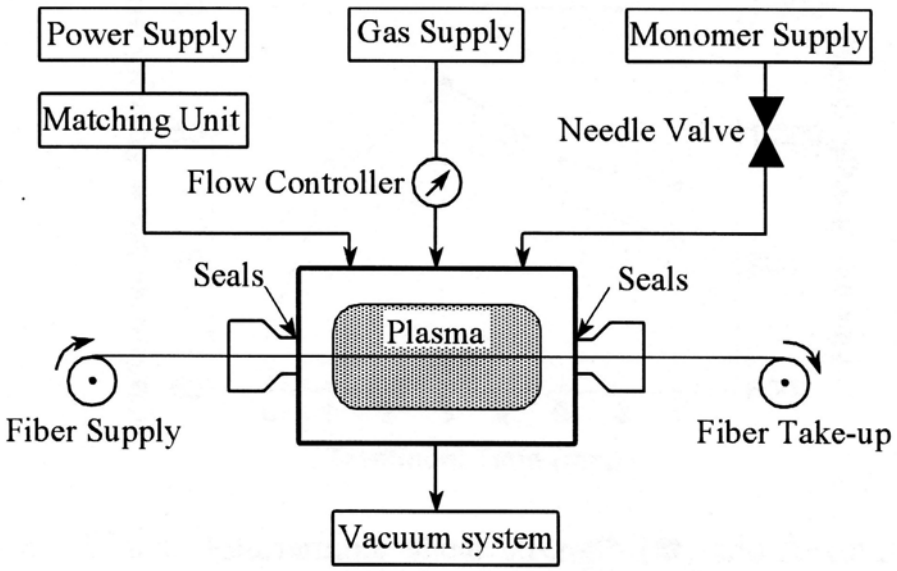
2.4.2.3 Plazmová polymerace [8]

Při plazmové polymeraci jsou polymerní materiály formovány aktivací organických par a plynů nízkoteplotním plazmatem (Obr. 16 a 17). Na rozdíl od běžných polymeračních reakcí vzniká při plazmové polymeraci plazmový polymer atomového charakteru ve formě tenké vrstvy. Polymer vzniká rekombinací aktivovaných fragmentů ionizovaných v plazmatu z molekul monomerů.

Výroba polymeru plazmovou depozicí umožňuje vytvořit speciální podmínky pro syntézu specifických polymerních vrstev o různém složení, chemické struktuře, morfologii povrchu, což následně ovlivňuje mechanické vlastnosti a reaktivitu na povrchu vrstvy. Lze vyrábět hydrofilní i hydrofobní plazmové polymery, které mají dobrou adhezi jak k různým druhům vláken, tak k různým matricím. Depoziční podmínky (zejména nízký tlak a téměř bezvodé prostředí) umožňují vytvořit vlákno bez kontaktu s vlhkostí. To se projeví zejména v hydrolytické stabilitě v systému vlákno-matrice.



Obr. 16: Schematický diagram konfigurace zdroje plazmatu. [8]



Obr. 17: Schéma kontinuálního plazmatického modifikátoru povrchu vláken. [8]

2.5 Testování kompozitních materiálů

Stále se rozvíjející používání kompozitů a použití netradičních kompozitních materiálů vedlo k rozvoji značného množství zkušebních metod. Jelikož je použití kompozitů geograficky nerovnoměrné, vznikají neunifikované zkoušky a standardy pod dohledem různých standardizačních institucí. V Evropě dochází k postupné unifikaci těchto zkušebních metod pod hlavičkou ISO (International Standards Organization). Získaná data jsou tedy nejčastěji využívána jako kontrola kvality výroby. Největším problémem je však globální unifikace používaných metod, kdy je potřeba zajistit standart přesného způsobu zatěžování

na předmětu unifikované velikosti (např. pro test interlaminární smykové pevnosti nebo pevnosti v ohybu) a znalost napěťových poměrů ve zkoušeném tělese idealizovaných rozměrů. [3]

Z hlediska výztuže lze testovací metody rozdělit na zkoušky kompozitů s jednostranně orientovanými vlákny a zkoušky při použití tkaných a netkaných vyztužujících rohoží.

Metody testování adheze výztuž-matrice rozdělujeme na přímé, nepřímé a metody testování kompozitní laminy.

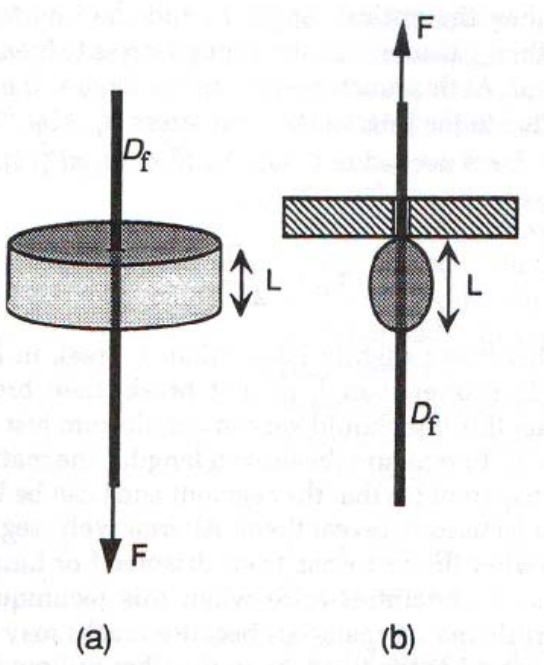
Tabulka 9: Typy testovacích metod adheze výztuž-matrice. [12]

Metody PŘÍMÉ	Metody NEPŘÍMÉ	Metody testování kompozitní laminy
• Vytržení vlákna • Fragmentace vlákna • Vytlačení vlákna • Komprese vlákna	• Metoda proměnlivého zakřivení • Komprese tenké vrstvy • Komprese koule • Vytržení svazku vláken • Dynamicko-mechanická metoda • Metoda kontrastního napětí	• Ohybovou silou (90°) • Příčnou silou (90°) • Rohovou delaminací • Lámáním • 4 – point shear (čtyřbodový test*) • 3 – point shear (tříbodový test*) • Short beam shear (test krátkých trámečků*)

* neexistují ustálené české ekvivalenty

2.5.1 Měření pevnosti mezifází [12]

Pevnost mezifáze zásadně ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu, a to především adhezní síly na rozhraní vlákno-mezifáze a na rozhraní mezifáze-matrice a kohezní síly v mezifázi. Pro stanovení pevnosti vazby se používají kvantitativní testy s jedním vláknem zabudovaným v matrici kompozitu. Zkoumanou vlastností je smyková pevnost mezifáze a získanou kvantitativní veličinou je tzv. střední pevnost mezifáze ve smyku τ_{int} (předpokladem je dokonalá adheze, orientace vlákna ve směru působení síly a stejná povrchová úprava a smáčení vlákna v podélném směru). Stanovení veličiny τ_{int} lze dosáhnout metodami přímými (Obr. 18) i nepřímými.



Obr. 18: Přímé metody měření pevnosti mezifází ve smyku: pull-out test (a), microdroplet test (b). [12]

Při pull-out testu je vlákno vytahováno z disku z polymerní matrice, při microdroplet testu je vlákno vytahováno z nanesené kapičky polymeru. Výsledná veličina τ_{int} je stanovena jako síla připadající na plochu rozhraní potřebná k vytažení vlákna z polymerní matrice:

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

Problémem používaných metod však je, že jednotlivý výrobci používají různé technologie výroby kompozitů a hodnoty pevnosti ve smyku zjištěné při laboratorních testech mezivrstvy nemusí odpovídat reálným hodnotám v kompozitních výrobcích.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Polymerní matrice

Pro modelové vzorky byla použita komerční pryskyřice **HP 349 F** na bázi kyseliny isoftalové se zvýšenou kompatibilitou se skleněnými vlákny (výrobce Sirca S. p. A., Itálie).

Parametry HP 349 F v expedičním stavu:

Viskozita (25 °C):	650 – 750 mPa·s
Obsah styrenu:	37 – 39 %
Teplota skelného přechodu:	120 °C

Parametry HP 349 F po vytvrzení:

Pevnost v tahu:	65 MPa
Pevnost v ohybu:	110 MPa
Prodloužení v tahu:	2,5 %

Aditiva používaná pro HP 349 F

Styren (CAS: 100-42-5), Xn

Síťovací činidlo, transparentní kapalina.

Mr = 104,152 g·mol^{-1}

ρ (20 °C) = 0,906 g·cm^{-3}

T_t = -30,628 °C

T_v = 145,14 °C

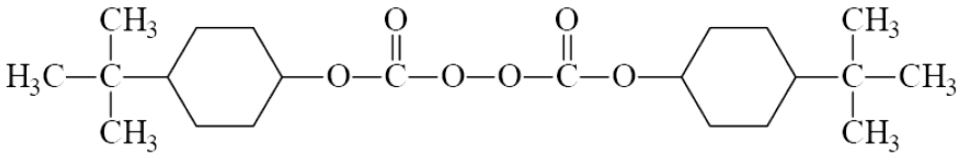
$T_{vzplanutí}$ = 31 °C

Perkadox® 16S (di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát, CAS: 15520-11-3) [13]

Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko

Vysokoteplotní iniciátor, bílý prášek.

Mr = 398,5 g·mol^{-1}

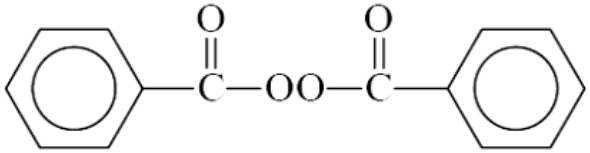


Perkadox® CH-50L (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem, CAS: 94-36-0) [14]

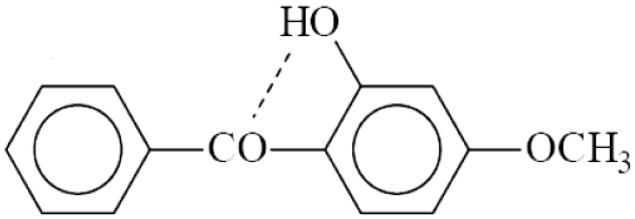
Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko

Nízkoteplotní iniciátor, bílý prášek.

Mr = 242,2 g·mol^{-1}



Uvasorb® MET/C (2-hydroxy-4-methoxy benzophenon, CAS: 131-57-7) [15]
Výrobce: 3V Sigma S. p. A., Bergamo, Itálie
Stabilizátor UV záření, žlutý prášek.
Mr = 228,2 g·mol^{-1}



MOLD WIZ INT-PUL-24
Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA
Směs primárních a sekundárních aminů s kopolymery mastných kyselin a esterů organických fosfátů. Lubrikant zlepšující smáčivost vláken. [9]

3.1.2 Vyztužující vlákna

Pro testy byla použita vlákna bez povrchové úpravy (výroba leden 2008), vlákna s povrchovou úpravou P 707 provedenou výrobcem (výroba leden 2008) a uhlíková vlákna.

Skleněná vlákna
Použita skleněná vlákna typu E ve formě rovingu produkována ve firmě Saint-Gobain Vertex, s.r.o.., Litomyšl, ČR (1200 vláken ve svazku, průměr vláken 19 μm).

Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti vláken (E sklo): [6]
Teplota měknutí: 850 °C
Teplota odvláknění *(defiberizing temperature)*: 1150 – 1250 °C
Hustota: 2,6 g·cm^{-3} (tavenina skla)

Uhlíková vlákna
Použita uhlíková vlákna Torayca T700S C – 12000 – 50C produkovaná firmou Toray Carbon Fibers America, Inc., USA.

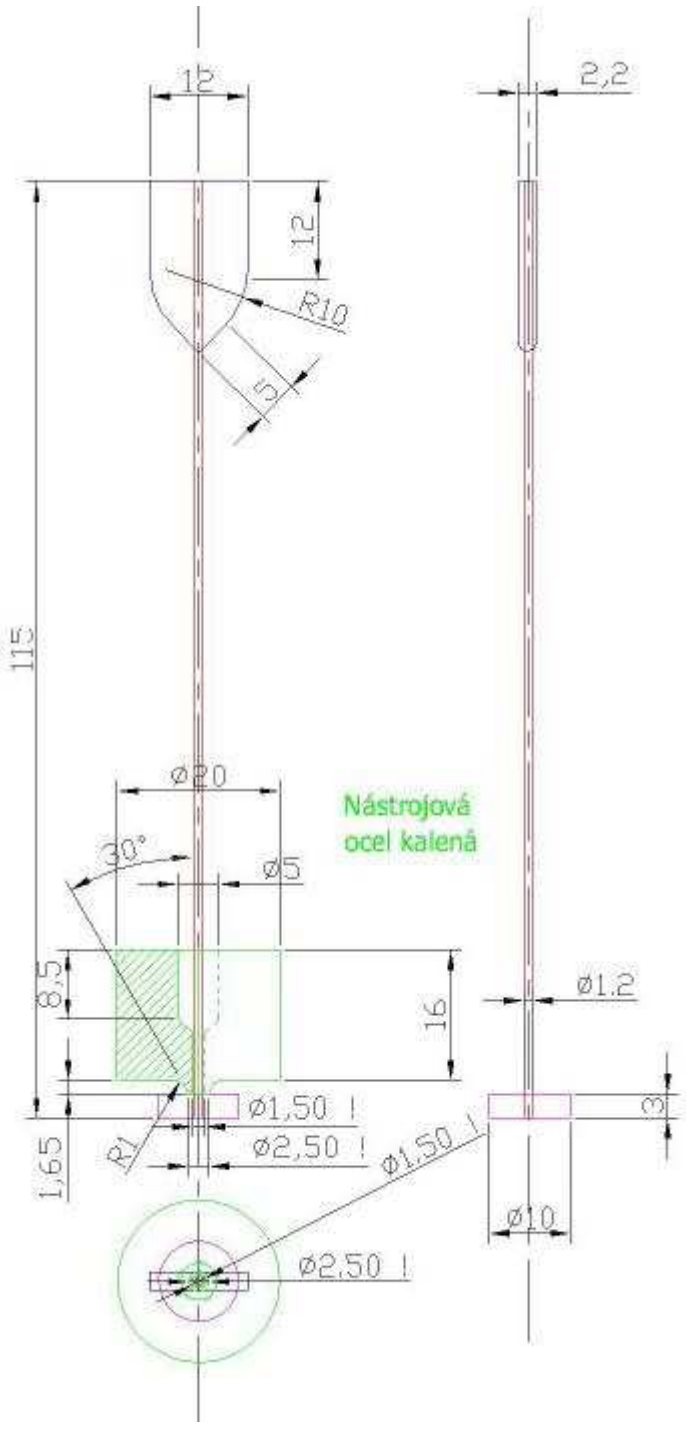
Charakteristika a vlastnosti vláken:

Průměr vláken:	7 μm
Počet vláken ve svazku:	12000 (nekroucená vlákna s povrchovou úpravou)
Kompatibilita s matricemi:	matrice epoxidové, fenolické, polyesterové, vinylesterové
Pevnost v tahu:	4900 MPa
Modul pružnosti v tahu:	230 GPa
Prodloužení v tahu:	2,1 %
Hustota:	1,80 g·cm^{-3}

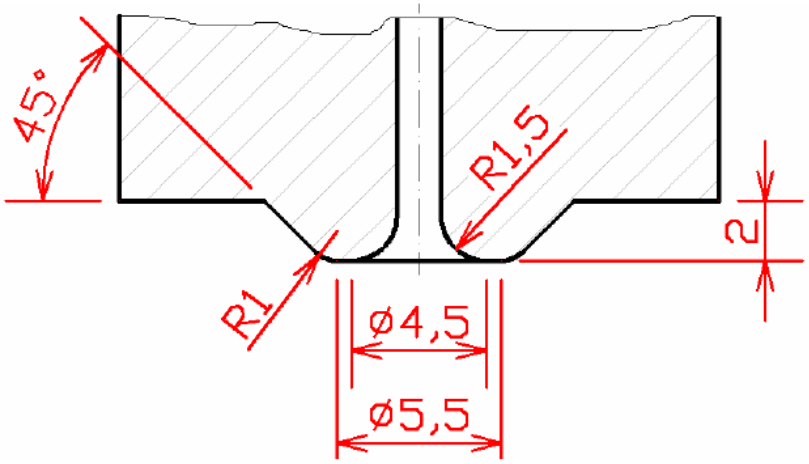
3.2 Příprava vzorku

Vzorky byly připraveny jako pryskyřicí smáčená vlákna ve formě rovingu zalitá do válcovitého disku z polyesterové pryskyřice o přesně daných rozměrech. Pro uchycení vzorku do univerzálního testovacího zařízení Zwick byla použita lopatka vytvrzená z totožné polyesterové pryskyřice jako disk (technologie přípravy v kap. 3.2.1).

Cílem navržené metody přípravy a testování vzorků je zajištění lepší reprodukovatelnosti výsledků, než při použitích metod měření smykové pevnosti mezifáze s jedním vláknem v polymerní matrici (viz. přímé metody testování smykové pevnosti v kap. 2.5.1).



Obr. 19: Schéma modelového vzorku kompozitu.



Obr. 20: Schéma a rozměry kovového hrotu pro testování vzorků kompozitů.

3.2.1 Technologie přípravy

3.2.1.1 Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice

Formy pro přípravu polymerních disků a lopatek byly připraveny z komerčního Lukoprenu N 1522 vytvrzením za laboratorní teploty (Obr. 21, 22).

LUKOPREN N 1522, Lučební závody a. s. Kolín [16, 17]

Univerzální silikonový dvousložkový kaučuk pro zhotovování forem na odlitky s nízkou adhezí po vytvrzení. Vytvrzení přiloženým katalyzátorem C 21 (dávkování: 2 hmot. %).

Katalyzátor C 21:	dibutylcíndilaurát (20 hm. %, CAS 77-58-7)
	tetraethylsilikát (< 20 hm. %, CAS 78-10-4)
Tepelná odolnost:	- 50 až 180 °C
Lineární smrštění:	max. 1 %

3.2.1.2 Příprava kompozitního vzorku

Pro přípravu kompozitního tělíska byl použit následující postup:

Nejprve byla namíchána směs aditiv (složení kap. 3.1.1), která byla důkladně promíchána skleněnou tyčinkou v PE vaničce s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí podle požadovaného poměru (kap. 3.1.1). Směs byla ponechána 20 minut odstát, aby se uvolnily bublinky vzniklé při promíchávání. Následně bylo do injekční stříkačky odebráno potřebné množství pryskyřice pro doplnění forem.

Připravený svazek vláken (přibližně o délce 20 cm) byl pomocí pinzety ukončené bužírkami postupně namáčen do lázně s pryskyřicí, dokud nedošlo k úplnému prosycení. Následně byl svazek protažen kruhovým otvorem (průměr 1 mm) v lukoprenové formě. Tím bylo zajištěno vytvarování kruhového průřezu svazku. Svazek vláken byl znovu protažen čistou lukoprenovou formou, která byla vložena do Petriho misky s otvorem ve středu, zatížen na volném konci, aby nedošlo k deformaci, a forma byla následně doplněna pryskyřicí. Následoval první vytvrzovací proces.

Po vytvrzení první části kompozitního vzorku byla odstraněna Petriho miska s lukoprenovou formou a přečnívající část svazku vláken a část disku byla postupně

obroušena na horizontální rotační brusce na výšku přibližně 5,00 mm (jednotlivé hodnoty byli zaznamenány pro pozdější analýzu). Na volný konec svazku vláken byl vložen kovový kruhový hrot (Obr. 20) a podle požadované délky tělíska (Obr. 19) byl svazek impregnovaných vláken vložen do lukoprenové formy na lopatku vzorku, kde byl ponořen do polyesterové pryskyřice a doplněn. Následoval druhý vytvrzovací proces.

Po vyjmutí ze sušárny byla kompozitní lopatka opatrně ručně plošně obroušena, aby byla zajištěna co největší styčná plocha s čelistmi universálního testovacího zařízení Zwick tak, aby nedošlo k porušení vláken.

Obr. 23: Příprava polymerního tělíska na svazku vyztužujících vláken.

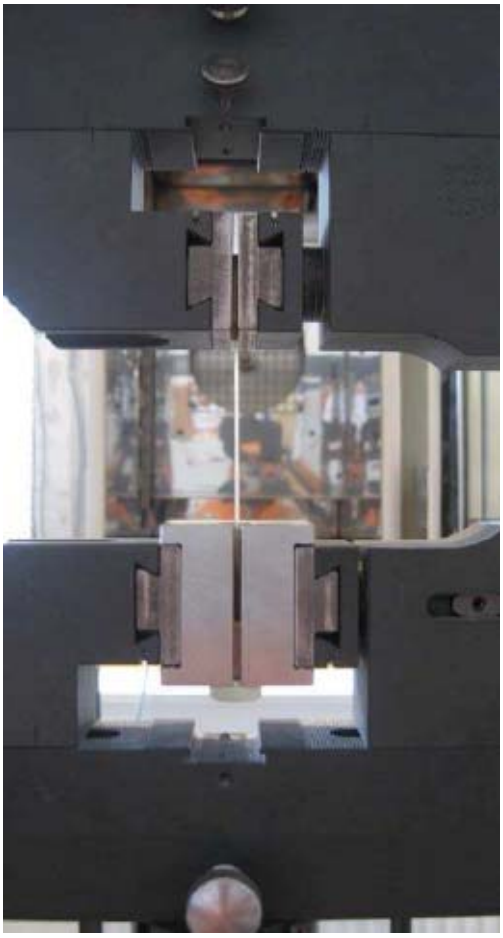
3.2.2 Vytvrzování pryskyřice

Pro vytvrzování polyesterové pryskyřice byl použit následný postupný vytvrzovací proces:

1) Nárůst na teplotu 45 °C, celková doba 5 minut.
2) Výdrž při 45 °C, celková doba 30 minut.
3) Nárůst na teplotu 100 °C, celková doba 30 minut.
4) Výdrž při 100 °C, celková doba 30 minut.
5) Nárůst na teplotu 140 °C, celková doba 30 minut.
6) Výdrž při teplotě 140 °C, celková doba 60 minut.
7) Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu.

3.3 Tahová zkouška

Pro tahovou zkoušku bylo použito univerzální testovací zařízení Zwick Z010/TH2A firmy Zwick GmbH & Co, Ulm, SRN (Obr. 24, 25).



Obr. 24, 25: Testovací zařízeni Zwick a upevnění modelového vzorku do čelistí měřícího aparátu.

Postup tahové zkoušky:

Přístroj byl nastaven dle požadovaného testu a studované tělísko (s navlečeným ocelovým hrotem) bylo vsazeno do hliníkové předlohy, která byla umístěna do spodních čelistí měřícího zařízení Zwick (Obr. 25). Plochá lopatka byla umístěna mezi horní čelisti pohyblivé části stroje. Po kontrole upevnění byla spuštěna samotná zkouška.

Nastavení Univerzálního přístroje Zwick:

Pozice horní pohyblivé zarážky:	1380 mm
Pozice dolní pohyblivé zarážky:	560 mm
Aktuální rozteč čelistí:	50 mm
Horní hranice síly:	9000 N

Nastavení testu:

Typ zatěžování:	Deformační
Rychlost zatěžování:	1 mm/min
Hodnota předpětí:	5 N
Rychlost předpětí:	1 mm/min
Zaznamenávání dat:	časový interval 0,5 s

Vynulování síly po předpětí

Ukončení testu při poklesu síly pod 50% maximální síly

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Tahová zkouška na univerzálním zkušebním zařízení Zwick

Pro vyhodnocení tahových křivek byly sledovány tyto veličiny:

$\boldsymbol{h}\,[\boldsymbol{mm}]$ - výška polymerního disku zkušebního tělíska

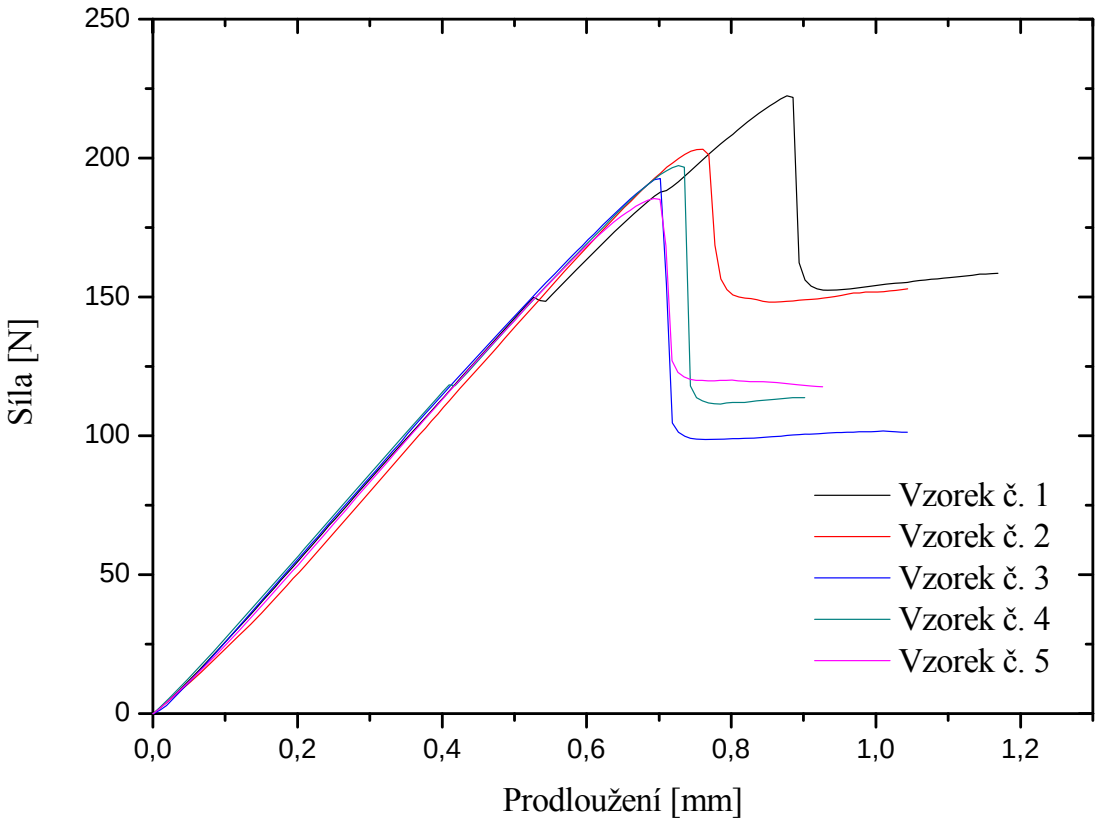
$\boldsymbol{F}\,[\boldsymbol{N}]$ - maximální síla (při vytrhnutí svazku vláken)

$\frac{\boldsymbol{F}}{\boldsymbol{h}}\left[\frac{\boldsymbol{N}}{\boldsymbol{mm}}\right]$ - maximální síla přepočítaná na výšku jednoho milimetru polymerního disku

$\boldsymbol{\sigma}\,[\boldsymbol{MPa}]$ - orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer vypočítaná pro průměr svazku vláken d = 0,9 mm

Výpočet orientační hodnoty smykového napětí: $\boldsymbol{\sigma} = \frac{\boldsymbol{F}}{\boldsymbol{\pi} \cdot \boldsymbol{d} \cdot \boldsymbol{h}}\,[\boldsymbol{MPa}]$

4.1.1 Neupravená skleněná vlákna



Obr č. 26: Tahové křivky komerčně neupravených vláken.

Tabulka č. 10: Vyhodnocení tahových křivek komerčně neupravených vláken.

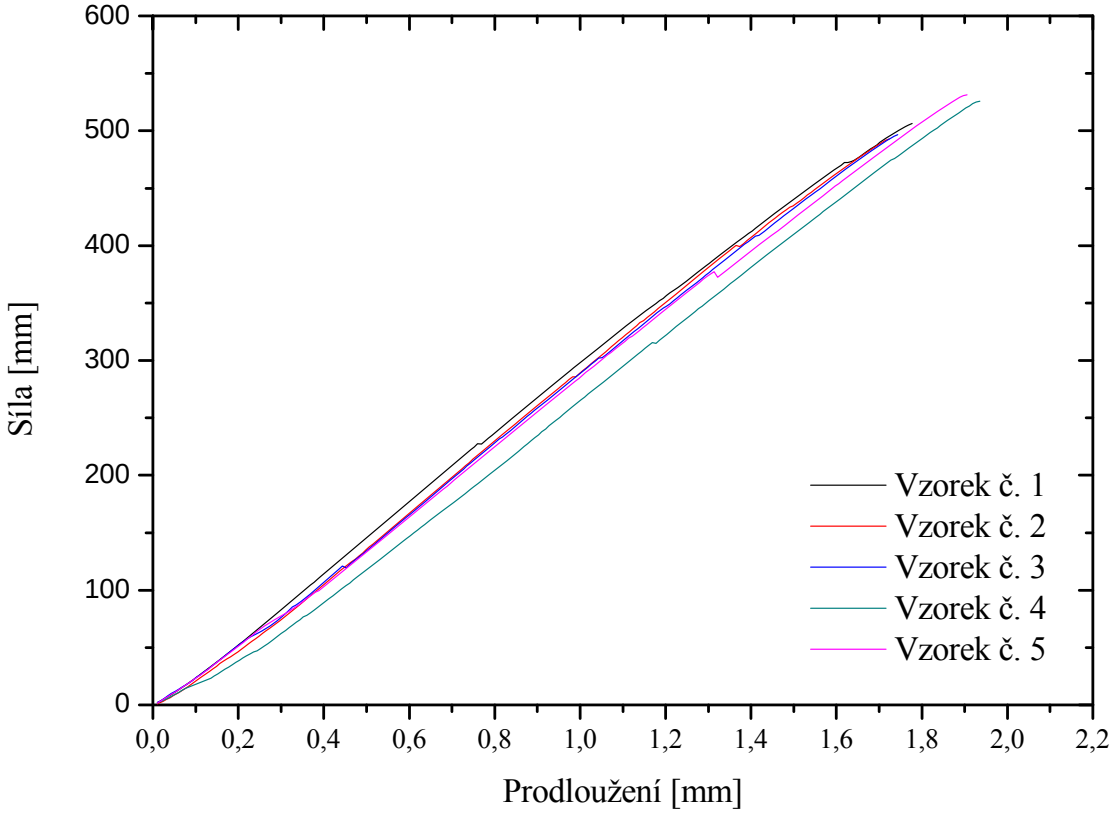
Číslo vzorku	$h\,[mm]$	$F\,[N]$	$\frac{F}{h}\left[\frac{N}{mm}\right]$	$\sigma\,[MPa]$
1	4,92	222	45,2	16,0
2	4,85	203	41,9	14,8
3	4,80	196	40,8	14,4
4	4,86	197	40,6	14,4
5	4,88	185	37,9	13,4
Průměr:	4,86	201	41,3	14,6
Směrodatná odchylka:	0,04	13,7	2,63	0,93
Relativní odchylka:	**0,90 %**	**6,84 %**	**6,36 %**	**6,36 %**

Graf tahových křivek komerčních neupravených vláken (datum výroby leden 2008) vykazuje při srovnání sledovaných hodnot u jednotlivých křivek relativní směrodatnou odchylku 6,4 %. Průměrná hodnota síly potřebné k vytržení svazku vláken z polymerního disku je 200 N.

Svazek vláken byl z polymerního disku při maximální síle vždy povytažen, takže nedošlo k rozlomení samotného disku (na křivce znázorněno vertikálním poklesem křivky). Následně docházelo k postupnému vytahování vláken při výrazně menší síle (horizontální průběh křivky). Vzhledem k tomu, že vlákna bez povrchové úpravy netvoří chemické vazby s polymerní matricí, měla by hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/matrice dosahovat malých čísel prezentovanými pouze třením. Přesto však, jak bylo patrné i v průběhu měření, byla zjištěná hodnota smykového napětí relativně vysoká a lze tedy usuzovat, že na vláknech při výrobním procesu ulpělo malé množství organosilanového činidla. V testu je tento trend patrný při výrazném poklesu síly po dosažení jejího maxima, kdy dojde k porušení chemických vazeb. Následně už jsou uplatňovány pouze síly třecí.

Prodloužení skleněných vláken bez povrchové úpravy činilo přibližně 0,75 – 0,9 mm, což je vzhledem k délce volného svazku asi 1 %.

4.1.2 Komerčně upravená skleněná vlákna



Obr č. 27: Tahové křivky komerčně upravených vláken (úprava P 707).

Tabulka č. 11: Vyhodnocení tahových křivek komerčně upravených vláken (úprava P 707).

Číslo vzorku	$h\,[mm]$	$F\,[N]$	$\frac{F}{h}\left[\frac{N}{mm}\right]$	$\sigma\,[MPa]$
1	5,01	506	101	35,8
2	4,82	493	102	36,2
3	4,85	497	102	36,2
4	4,76	56	110	39,1
5	5,02	531	106	37,4
Průměr:	4,89	511	104	36,9
Směrodatná odchylka:	0,12	17,3	3,85	1,36
Relativní odchylka:	**2,39 %**	**3,39 %**	**3,68 %**	**3,68 %**

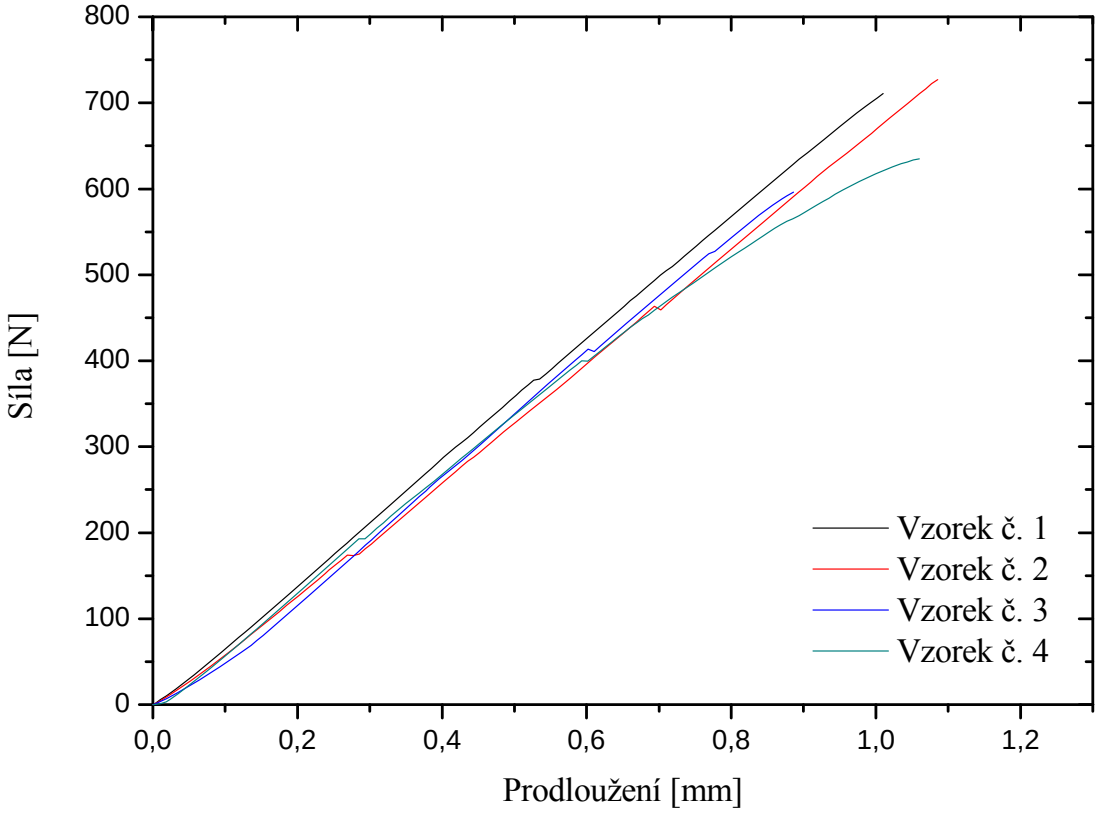
Graf tahových křivek komerčně upravených vláken (datum výroby leden 2008, úprava P 707) vykazuje při srovnání sledovaných hodnot jednotlivých křivek relativní směrodatnou odchylku 3,7 %. Průměrná hodnota síly potřebné k vytržení svazku vláken z polymerního disku je 510 N.

Když bylo dosaženo síly potřebné k vytržení svazku vláken, došlo u všech zkoumaných vzorků tělísek ke fragmentaci polymerního disku na několik částí. Na svazku vláken v místě styku s polymerním diskem byly patrné zbytky pryskyřice vytržené právě z polymerního disku. Jednotlivé zlomy resp. propady na křivce jsou způsobeny praskáním jednotlivých

vláken nebo jejich velmi malých svazků. Při testu bylo praskání zřetelně slyšitelné. Důvodem je nestejnoměrné napnutí jednotlivých vláken ve svazku po vytvrzení pryskyřice.

Prodloužení skleněných vláken s úpravou P 707 činí přibližně 1,8 – 2 mm (cca 2 % z celkové délky volného svazku).

4.1.3 Uhlíková vlákna



Obr č. 28: Tahové křivky komerčně upravených uhlíkových vláken.

Tabulka č. 12: Vyhodnocení tahových křivek komerčně upravených uhlíkových vláken.

Číslo vzorku	$h\,[mm]$	$F\,[N]$	$\frac{F}{h}\left[\frac{N}{mm}\right]$	$\sigma\,[MPa]$
1	5,04	676	134	47,4
2	5,00	727	145	51,4
3	4,71	596	127	44,8
4	4,70	635	135	47,8
Průměr:	4,86	658	135	47,9
Směrodatná odchylka:	0,18	56,1	7,75	2,74
Relativní odchylka:	**3,76 %**	**8,52 %**	**5,73 %**	**5,73 %**

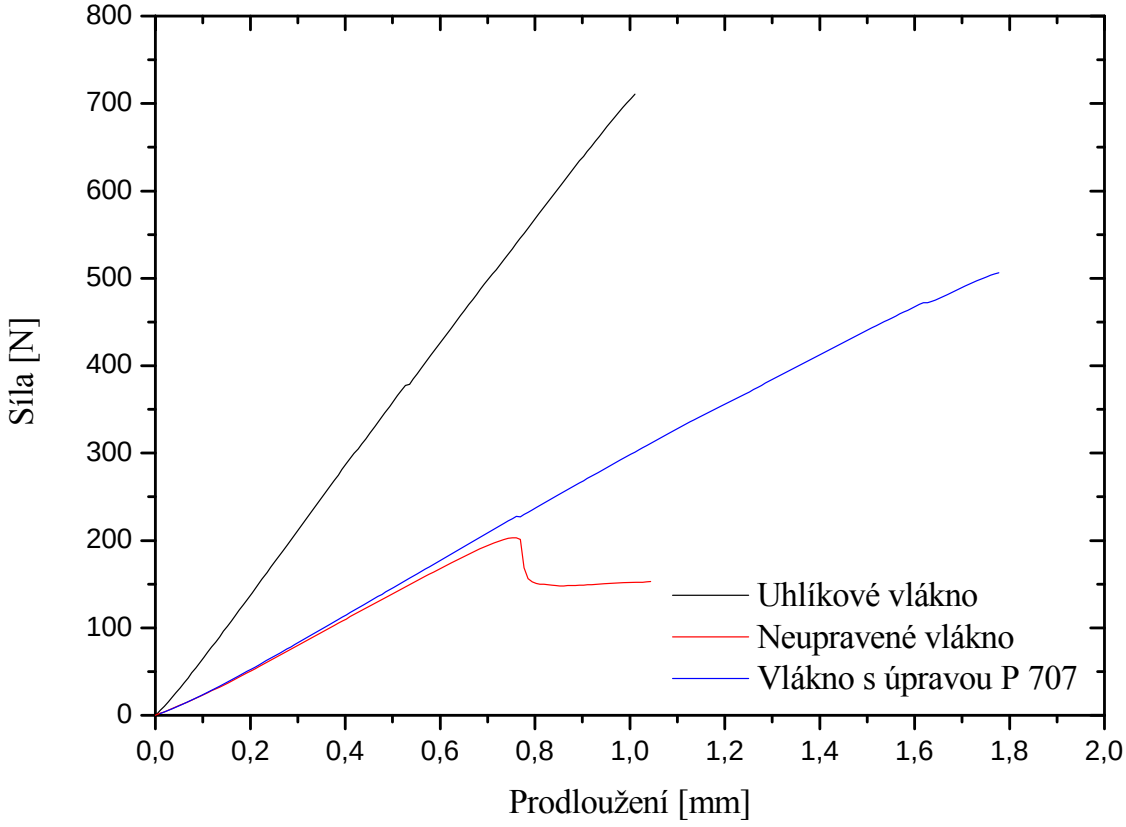
Graf tahových křivek komerčně upravených uhlíkových vláken vykazuje při srovnání sledovaných hodnot jednotlivých křivek relativní směrodatnou odchylku 5,7 %. Průměrná hodnota síly potřebné k vytržení svazku vláken z polymerního disku je 658 N.

Přibližně v polovině případů došlo při vytržení uhlíkového vlákna ke fragmentaci polymerní matrice nebo k jejímu částečnému prasknutí. Disk prasknul, nebo byl rozlomen

na několik částí, paprsčitě směrem od středu, kde byla vedena vyztužující vlákna. Vlákna při obvodu svazku těsně přiléhající k vytvrzené pryskyřici disku byla při zkoušce vytržena ze svazku a zůstala vázána k polymerní matrici.

Prodloužení svazku uhlíkových vláken se pohybovalo kolem 1 mm, což činí přibližně 1 % z celkové volné délky svazku.

4.1.4 Srovnání tahových zkoušek vzorků s různými vlákny



Obr č. 29: Srovnání tahových křivek komerčně neupravených, komerčně upravených a uhlíkových vláken.

Tabulka č. 13: Vyhodnocení tahových křivek komerčně neupravených vláken.

Číslo vzorku	$h\,[mm]$	$F\,[N]$	$\frac{F}{h}\left[\frac{N}{mm}\right]$	$\sigma\,[MPa]$
1. UV	5,04	679	134	47,4
2. NSV	4,85	203	41,9	14,8
3. P 707	5,01	506	101	35,8

Na obrázku č. 29 jsou znázorněny tahové křivky všech druhů testovaných vláken (neupravená, s komerční úpravou P 707, uhlíková). Jednotlivé křivky reprezentují přibližné střední hodnoty z testovaných souborů. Nejlepší adheze je patrná u uhlíkových vláken, avšak všeobecný trend nelze efektivně prokázat, jelikož vzorků s uhlíkovými vlákny bylo testováno pouze malé množství. Jak uhlíková (134 N/mm), tak vlákna s komerční úpravou organosilany (101 N/mm) mají výrazně lepší adhezi k matrici než vlákna bez úpravy (41,9 N/mm).

5 ZÁVĚR

Předmětem bakalářské práce byla příprava a testování makrokompozitních, velikostně specifikovaných tělísek. Vzorek kompozitu byl připraven pomocí polyesterové pryskyřice, jako vyztužující prvek byl použit svazek vláken. Celkem byly testovány tři druhy vláken, skleněná bez povrchové úpravy, skleněná s komerční povrchovou úpravou a uhlíková s komerční povrchovou úpravou. Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-polymerní matrice bylo použito univerzální testovací zařízení Zwick.

Principem mechanického testování kompozitních vzorků bylo kvantitativní zjišťování velikosti síly potřebné k vytržení velikostně specifikovaného svazku vláken z polymerní matrice. Vzhledem k tomu, že absolutní velikost polymerního disku nebyla konstantní, byla zjištěná síla potřebná pro vytržení vláken přepočítána s ohledem na výšku polymerního disku. Jako důležité kritérium se ukázala kvalita provedení a vybroušení úchytných lopatek vzorků, které měli tendenci pod zátěží praskat. Velikost zjištěné síly je přímo úměrná velikosti adhezních sil (kvalitě adheze) a velikosti smykového napětí na rozhraní vlákno-matrice. Hodnota smykového napětí byla stanovena pouze orientačně, protože při zvoleném postupu přípravy kompozitního vzorku nelze přesně stanovit průměr impregnovaného svazku vláken.

Výsledným zpracováním tahových křivek bylo zjištěno, že nejslabší adheze k polyesterové matrici byla sledována u povrchově neupravených skleněných vláken (42 N/mm). Přesto však vykazovala jistou vazbu k matrici, pravděpodobně díky kontaminaci povrchu adhezivními činidly. Výrazně lepší adhezivní vlastnosti byly zjištěny jak u komerčně upravených skleněných vláken (101 N/mm), tak u komerčně upravených uhlíkových vláken (134 N/mm). Adheze upravených skleněných vláken i vláken uhlíkových byla dostatečně silná na to, aby došlo i k poškození resp. fragmentaci polymerního disku, přičemž byly na vytrženém vlákně patrné zbytky materiálu matrice. Jednoznačně vyšší prodloužení volného svazku vláken vykazovala skleněná vlákna (cca 2 %). Uhlíková vlákna vykazovala prodloužení cca 1 %.

Testovací metoda poskytuje reprodukovatelné výsledky pouze v případě, pokud je přísně dodržen postup přípravy makrokompozitních vzorků a současně také postup při konečném testování.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] HULL, D. – CLYNE, T. W. *An introduction to composite material*. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 326 p. ISBN 0-521-38855-4.
[2] RÝGLOVÁ, Š. *Částicové kompozity a některé jejich bioaplikace*. In Bulletin 1/06 [online]. Praha: Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, 2006, [cit. 5. 12. 2009], p. 4 – 31. Dostupné na internetu: http://www.irsm.cas.cz/?Lang=CZE&Menu=20,52,0,0.
[3] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. První vydání. Vysoké učení technické v Brně: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003, 194 str. ISBN 80-214-2443-5.
[4] MIRACLE, D. B., DONALDSON, S. L.: *ASM Handbook Volume 21: Composites*, ASM International, OH, USA 2001. ISBN 0-87170-703-9.
[5] DWIGHT, D. W.: *Glass fiber reinforcements*. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1. p. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
[6] Materiálový list E a C skla a.s. Saint-Gobain Vertrotex [online]. Dostupné na internetu: http://www.vetrotextextiles.com/pdf/Textiles_msds_EN_Rev_320Mars06.pdf, 2006, [cit. 25. 1. 2010].
[7] ČECH, V.: *Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech*. Vyztužené plasty (sborník z konference), Karlovy Vary 1999, str. 98-105.
[8] CECH, V.:New Progress in Composite Interphases: A Use of Plasma Technologies, Proc. FRC 2000, Woodhead Publ., Newcastle 2000, pp.246-252. ISBN 1-85573-550-4.
[9] JANEČEK, P. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s.
[10] PLUDDERMANN, E. P.: *Silane Coupling Agents*. 2nd ed. Plenum press, New York 1991. ISBN 0-306-43473-3.
[11] MARSDEN, J. G.: *Handbook of adhesives*, Chapman and Hall, New York, 1990.
[12] DRZAL, T. L., HERRERA-FRANCO, P. J., HO, H.: *Fiber – matrix interface tests*. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1. ISBN 0-08-0429939.
[13] Technický list Perkadox® 16S Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko [online]. Dostupné na: http://www.polymerpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=533, 2008, [cit. 30.4.2010].
[14] Technický list Perkadox® CH-50L Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko [online]. Dostupné na: http://www.polymerpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=511, 2008, [cit. 30.4.2010].
[15] Technický list Uvasorb® MET/C S. p. A. 3V Sigma [online]. Dostupné na: http://www.polydis.ro/produse/pr_1221828371.pdf, [cit. 30.4.2010].
[16] Technický list Lukopren N a. s. Lučební závody Kolín [online]. Dostupné na: http://lucebni.hink.cz/data/data/Lukopren/Lukopren%20N,%20MT,%20G,%20Katalyzator/Prospekty/Lukopren%20N.pdf, 2010, [cit. 29. 4. 2010].
[17] Bezpečnostní list – Lukopren Katalyzátor a. s. Lučební závody Kolín [online]. Dostupné na: http://lucebni.hink.cz/data/data/Lukopren/Lukopren%20N,%20MT,%20G,%20Katalyzator/Bezpecnostni%20listy/Lukopren%20Katalyzator.pdf, 2008, [cit. 29. 4. 2010].

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

BMC	Bulk moulding compound
CVD	Chemical Vapour Deposition
DBP	Dibenzoylperoxid
DMC	Dough moulding compound
EP	Epoxidová pryskyřice
HS	High strength
HM	High modulus
ISO	International Standards Organization
PCS	Polykarbosilany
M	Molekuly různých monomerů
P 707	Komerční povrchová úprava skleněných vláken
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PP	Polypropylen
PR	Fenolická pryskyřice
R●	Iniciující radikál
R*	Primární radikál
RM*	Sekundární radikál
RRIM	Reinforced reaction injection moulding
RTM	Resin transfer moulding
SMC	Sheet moulding compound
TMC	Thick moulding compound
UHMWPE	Ultra-high molecular weight polyethylene
UP	Nenasycená polyesterová pryskyřice
VE	Vinylesterová pryskyřice
D	Průměr vlákna / částice
d, D_f	Průměr svazku vláken
E	Modul pružnosti v tahu
F	Síla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku
h	Výška polymerního disku
k	Rychlostní konstanta reakce
K	Tepelná vodivost
L	Délka vlákna, částice / výška polymerního disku / výška kapky polymeru
Mr	Relativní molekulová hmotnost
r	Kopolymerační parametr
T_d	Teplota deformace
T_g	Teplota skelného přechodu
T_v	Teplota varu
$T_{vzplanutí}$	Teplota vzplanutí
T_t	Teplota tání
α	Tepelná roztažnost
γ	Povrchové napětí / Povrchová energie
γ_l	Povrchové napětí kapaliny
γ_s	Povrchové napětí tuhého tělesa

γ_{sl}	Povrchové napětí rozhraní tuhého tělesa
θ	Kontaktní úhel
ρ	Hustota
σ	Orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer
σ^*	Pevnost v tahu
τ_{int}	Střední pevnost mezifáze ve ssmyku