



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MECHANICKÁ ODEZVA SKLENĚNÝMI VLÁKNY
VYZTUŽENÉHO POLYMERNÍHO KOMPOZITU**

MECHANICAL RESPONSE OF GLASS FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Veronika Širjovová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1083/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Veronika Širjovová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Mechanická odezva skleněnými vlákny vyztuženého polymerního kompozitu

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z vlákniny vyztužených polymerních kompozitů, jejich smykových a ohybových zkoušek.
- Praktické zvládnutí technologie přípravy kompozitních vzorků.
- Smykové a ohybové testy kompozitů s povrchově neupravenými a upravenými vlákny.
- Vyhodnocení reprodukovatelnosti výsledků a posouzení vlivu povrchových úprav vláken na mechanickou odezvu kompozitu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

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

Veronika Širjovová
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

Tato bakalářská práce se zabývá studiem mechanických vlastností polymerních kompozitů vyztužených skleněnými vlákny v závislosti na povrchové úpravě vláken a na objemovém podílu vláken v kompozitu.

Testovanými vzorky byly kompozitní trámečky tvořené matricí z polyesterové pryskyřice vyztuženou dlouhými skleněnými vlákny bez povrchových úprav a s komerční lubrikací. Pro posouzení míry adheze na rozhraní mezi výztuží a matricí byly prováděny smykové a ohybové testy.

Teoretická část představuje literární rešerši o kompozitech, jejich složkách (matrice, výztuž, mezifáze) a způsobech testování jejich mechanických vlastností. Experimentální část popisuje použité materiály, postupy a metody. Ve výsledkové části je uvedeno posouzení vlivu daných podmínek na smykovou a ohybovou pevnost kompozitu.

ABSTRACT

The bachelor thesis is concerned with mechanical properties of glass fiber-reinforced polymer composites depending on the surface modification of fibers and the volume fraction of fibers in the composite.

The tested samples in a form of composite beams were consisted of polyester matrix reinforced with long glass fibers without surface treatment (unsized) and with commercial sizing. Shear and flexural tests were employed to evaluate adhesion at the fiber-matrix interface.

The theoretical part focuses on literary search for composites, their components (matrix, reinforcement, interphase) and methods of testing their mechanical properties. The experimental part describes used materials, procedures and methods. In the result part, an assessment of the influence of the given conditions on the shear and flexural strength of the composite is summarized.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kompozit, skleněná vlákna, komerční povrchová úprava vláken, vlákna bez povrchové úpravy, polyesterová pryskyřice, objemový podíl vláken, smykový test krátkých trámečků, ohybový test.

KEYWORDS

Composite, glass fibers, sized fibers, unsized fibers, polyester resin, volume fraction of fibers, short beam shear test, flexural test.

ŠIRJOVOVÁ, V. *Mechanická odezva skleněnými vlákny vyztuženého polymerního kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 51 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení práce, předání cenných informací a zkušeností a vytvoření vhodných pracovních podmínek. Dále děkuji Bc. Milanu Zvonkovi za proškolení ohledně přípravy testovaných vzorků.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a svým blízkým za nejen psychickou podporu během celého studia.

Práce vznikla za podpory výzkumného projektu 16-09161S (GAČR).

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Polymerní kompozity	8
2.2	Matrice	9
2.2.1	Termoplastové matrice	9
2.2.2	Termosetové matrice	10
2.3	Vlákna	11
2.3.1	Skleněná vlákna	13
2.3.2	Uhlíková vlákna	14
2.3.3	Aramidová vlákna	15
2.4	Mezifáze	15
2.4.1	Adheze	16
2.4.2	Povrchové úpravy skleněných vláken	17
2.5	Testování mechanických vlastností kompozitů	19
2.5.1	Smykové testy	20
2.5.2	Ohybové testy	20
3	Experimentální část	21
3.1	Materiály	21
3.1.1	Matrice	21
3.1.2	Výztuž	22
3.1.3	Forma	22
3.2	Postup	22
3.2.1	Příprava formy	22
3.2.2	Příprava kompozitního vzorku	23
3.3	Testovací metody	25
3.3.1	<i>Short-beam sher test</i> (metoda krátkých trámečků)	26
3.3.2	Ohybový test	27
4	Výsledky a diskuze	30
4.1	Smykové testy	30
4.2	Ohybové testy	37
4.3	Porovnání vlivu povrchové úpravy vláken	45
5	Závěr	48

Bibliografie.....	49
Seznam zkratek a symbolů.....	51

1 ÚVOD

Kompozity jsou hybridní materiály vzniklé kombinací více materiálů s výrazně odlišnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Cílem je, aby jejich spojením v jeden kompaktní celek došlo k vzájemnému potlačení nedostatků použitých komponent. Tento typ materiálů, inspirovaný biologickými materiály jako je dřevo, kosti, zuby a kůže, otevírá velký prostor pro optimalizaci své struktury vzhledem k podmínkám použití. Proto jsou kompozitní materiály vyhovujícím konstrukčním prvkem v oborech s vysokými nároky na kvalitu, jako je letectví a kosmonautika, odkud se dále rozšířily do pozemní i námořní dopravy, stavebnictví, elektrotechnického průmyslu a dalších oblastí, jako je např. sportovní náčiní.

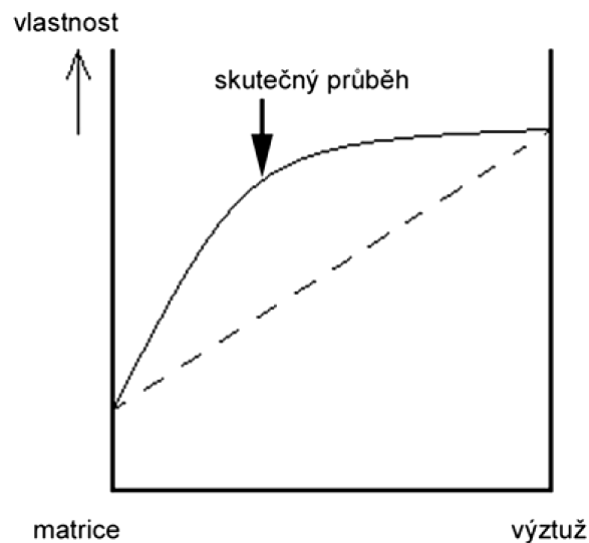
Užité vlastnosti kompozitů závisí nejen na volbě použitých komponent, ale především na pevnosti vazby mezi nimi, tedy kvalitě tzv. mezifáze. Z toho důvodu je výztuž řízeně povrchově upravována nanášením tenkých vrstev s cílem zlepšit adhezi k matrici. Konkrétně u kompozitů na bázi polymerní matrice s vláknovou výztuží je k tomuto účelu běžně používána tzv. lubrikace, tj. roztok obsahující vazebná činidla. [1]

Cílem této bakalářské práce je posouzení vlivu povrchové úpravy skleněného vlákna na adhezi mezi výztuží a polyesterovou matricí a sledování závislosti mechanických vlastností kompozitu na objemovém podílu výztuže. Mechanické vlastnosti budou charakterizovány pomocí smykových a ohybových testů na ručně připravovaných vzorcích polymerního kompozitu vyztuženého dlouhými skleněnými vlákny.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní kompozity

Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z nejméně dvou fází (jedné nebo více nespojitých fází ponořených ve spojitě fázi), s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou (fází) samostatně ani prostou sumací [1, 2], tedy vykazují synergický efekt. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností (viz obr. 2.1) [3].



Obr. 2.1: Diagram synergického chování složek kompozitu [3]

Nespojitá fáze je nazývána výztuž a může být ve formě krátkých nebo dlouhých vláken, částic či vrstev. Spojitá fáze se nazývá matrice a podle ní lze kompozity dělit na polymerní, kovové a keramické. Pro dosažení co nejlepších vlastností kompozitu musí docházet k efektivnímu přenosu napětí z matrice na výztuž. Tenká vrstva na rozhraní fází se nazývá mezivrstva (mezifáze) a její vlastnosti (především adheze k jednotlivým fázím) určují velikost přenosu napětí z nepevné matrice do vláken a odolnost kompozitní struktury vůči působení okolního prostředí. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození kompozitu.

Nejrozšířenější (85 % z celkové produkce) jsou kompozity na bázi polymerů vyztužených anorganickými, příp. keramickými vlákny (*fiber reinforced composites*, FRC). K jejich nejvýznamnějším vlastnostem patří zejména nízká měrná hmotnost při vysokých hodnotách mechanických vlastností, korozní odolnost, velmi nízká tepelná vodivost, vynikající dielektrické vlastnosti, prakticky nulový útlum elektromagnetických vln, flexibilita tvarů a vysoká rozměrová stálost, snadná montáž a minimální požadavky na dlouhodobou údržbu [1]. Výsledné vlastnosti jsou dány vlastnostmi jednotlivých komponentů, jejich vzájemným poměrem a vlastní technologií výroby. Správnou volbou polymerní matrice a vyztužujícího plniva lze vyrobit takové kompozitní materiály, které v některých ohledech mohou překonat kompozity s kovovou maticí [2].

2.2 Matrice

Úkolem matrice je jednak chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením a jednak ji udržovat v požadovaném směru vůči namáhání a dále umožnit přenos vnějších napětí do výztuže [1]. Polymerní matrice se podle vlastností i podle výrobního postupu výrazně liší v závislosti na tom, zda se jedná o termoplast nebo termoset (reaktoplast) [2].

Některé vlastnosti různých typů matric jsou pro porovnání uvedeny v tabulce 2.1, z níž vyplývají nejvýznamnější výhody polymerních matric (viz kap. 2.1).

2.2.1 Termoplastové matrice

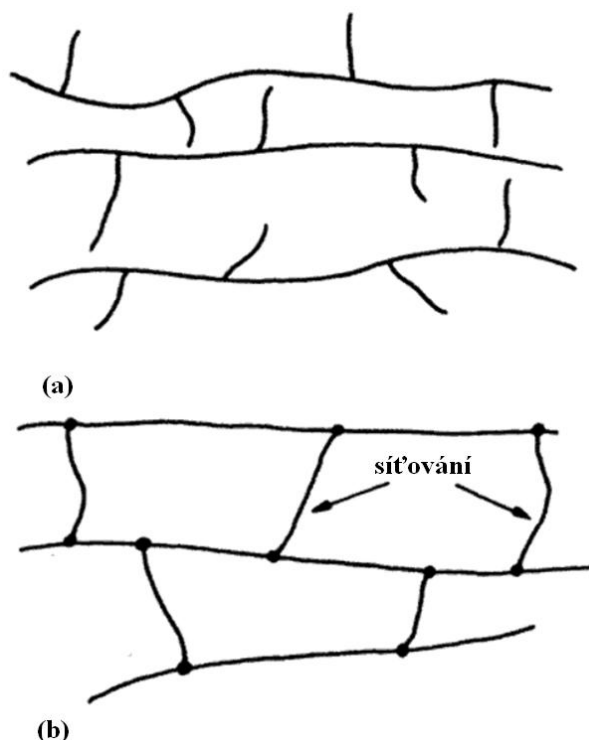
Termoplasty jsou charakteristické tím, že mohou být opakovaně tvarovány, aniž by došlo k jejich poškození. Po zahřátí dochází k přerušení mezimolekulárních interakcí, které drží jednotlivé makromolekuly u sebe, polymer měkne a lze jej tvarovat, po ochlazení opět tvrdne bez změny vlastností. [4, 5]

Jejich využitím lze značně redukovat cenu kompozitů (až o 80 % proti reaktoplastům), což je výsledkem především snadnější výroby i složitých tvarů. Oproti tomu jejich zpracování je mnohem náročnější: v důsledku vysoké viskozity taveniny polymeru dochází ke vzniku defektů při smáčení výztuže, což zhoršuje vlastnosti výsledného kompozitu. [2, 6]

Je možné použít polyamidy (PA6, PA66), polyethylen, polypropylen, polykarbonát, styrenakrylonitril acetáty, polyestery (PET, PBT), polysulfon, polyethersulfon, polyfenylsulfid, polyvynilidenfluorid, tavitelné kopolymery tetrafluorethylenu, polyacetal, polyamid-imid, polyetherether keton, polyetherimid. K vyztužení jsou vhodná vlákna skleněná, uhlíková i aramidová nebo jejich kombinace. [2, 5]

Tabulka 2.1: Vybrané vlastnosti různých typů matric (upraveno) [6]

Matrice	Hustota ρ (Mg m ⁻³)	Modul pružnosti E (GPa)	Pevnost v tahu σ^* (GPa)	Relativní prodloužení ϵ^* (%)	Teplotní roztažnost α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Tepelná vodivost K (W m ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Termosety</i>						
Epoxidové pryskyřice	1,1–1,4	3–6	0,035–0,1	1–6	60	0,1
Polyestery	1,2–1,5	2,0–4,5	0,04–0,09	2	100–200	0,2
<i>Termoplasty</i>						
Nylon 6.6	1,14	1,4–2,8	0,06–0,07	40–80	90	0,2
Polypropylen	0,90	1,0–1,4	0,02–0,04	300	110	0,2
PEEK	1,26–1,32	3,6	0,17	50	47	0,2
<i>Kovy</i>						
Al	2,70	70	0,2–0,6	6–20	24	130–230
Mg	1,80	45	0,1–0,3	3–10	27	100
Ti	4,50	110	0,3–1,0	4–12	9	6–22
<i>Keramika</i>						
Borosilikátové sklo	2,3	64	0,10	0,2	3	12
SiC	3,4	400	0,4	0,1	4	50
Al ₂ O ₃	3,8	380	0,5	0,1	8	30



Obr. 2.2: Schematické znázornění (a) termoplastů a (b) termosetů (upraveno) [5]

2.2.2 Termosetové matrice

Molekuly termosetů jsou navzájem pevně vázány rigidní třidimenzionální sítí (viz obr. 2.2 b), proto jsou-li jednou vytvrzeny polymerační reakcí, nelze je tvarovat. Před vytvrzením jsou většinou nízkomolekulárními kapalinami (pryskyřicemi) o nízké viskozitě, díky níž dochází k dobrému smáčení vláken. Ta jsou do nich buď namočena, nebo ponořena před začátkem polymerace [5].

Nejběžnějšími termosety jsou epoxidové, nenasycené polyesterové a vinylesterové pryskyřice. Vytvrzování za vzniku pevné sítě může probíhat za pokojové teploty, ale vystavením zvýšené teplotě po určený čas lze získat optimální sesíťování a tím i optimální vlastnosti [6].

2.2.2.1 Epoxidové pryskyřice

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je velmi reaktivní a vede ke vzniku sesíťovaných makromolekulárních produktů. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty, dochází jen k malému smrštění [7].

Jsou charakteristické svou vysokou pevností (v tahu, tlaku a ohybu), velmi malým smrštěním, tvrdostí, lepší adhezí k ostatním materiálům, skvělými elektrickými vlastnostmi a chemickou odolností, nízkou absorpcí vlhkosti atd. [8]

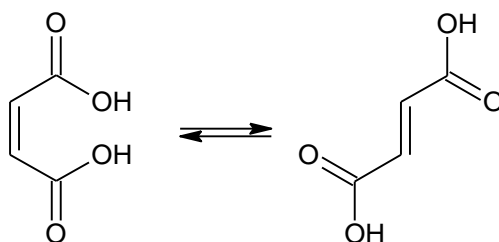
Mají široký rozsah dostupných druhů a tím i velmi širokou oblast použití, nejlepší pevnostní vlastnosti a vytvrzují se obvykle za zvýšených teplot. Mezi výhodné vlastnosti lze zařadit jejich dobrou chemickou odolnost, k nevýhodám patří vyšší cena. Vyžadují podstatně vyšší obsah vyztužujících vláken ve srovnání s polyesterovými a vinylesterovými pryskyřicemi. Mají též podstatně kratší dobu zpracovatelnosti, což je nevýhodou u některých typů technologie výroby kompozitů.

2.2.2.2 Polyesterové pryskyřice

Polyesterové pryskyřice jsou roztoky nenasyčených polyesterů v polymerace schopných (také nenasyčených) monomerech (nejčastěji styrenu), při vytvrzování dochází k sesíťování jejich radikálovou kopolymerací. Tato kombinace přináší řadu výhod: snadná manipulace s kapalným roztokem, snadné vytvrzování za přídavku iniciátoru a velmi dobré vlastnosti vytvrzených produktů, jako transparence, vysoký lesk, dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, odolnost proti vodě, olejům, uhlovodíkům a řadě dalších chemikálií. Objemové smrštění během reakce se pohybuje v rozmezí 5 až 12 % [7].

Nenasycené polyestery se připravují polyesterifikací nasycených diolů (propylenglykol a ethylenglykol) se směsí nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin (maleinová a ftalová) či jejich anhydridů. Během reakce dochází k izomeračnímu přechodu (až z 90 %) kyseliny maleinové na fumarovou (viz obr. 2.3), což je žádoucí, protože je při kopolymeraci se styrenem reaktivnější a tvoří lineární řetězce, vzniklé matrice pak mají lepší mechanické a fyzikální vlastnosti. [7, 9, 10]

Typ použitých kyselin a diolů velmi ovlivňuje vlastnosti, jako je chemická odolnost či hořlavost. Podle použitého materiálu se klasifikují na isoftalické, tereftalické a ortoftalické. Ortoftalické polyestery se vytvrzují při pokojové teplotě, jsou nejlevnější, ale jejich pevnost a odolnost proti korozi je nižší. Proto jsou častěji používány isoftalické a tereftalické polyestery, i přes jejich mírně vyšší cenu, ale vyšší pevnost a odolnost vůči korozi. Výběr pryskyřice je ovlivněn i pracovními teplotami a jejich schopností smáčet vyztužující vlákna [8].



Obr. 2.3: Znárodnění izomerie kyseliny maleinové (vlevo) a fumarové (vpravo)

2.2.2.3 Vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice jsou v podstatě styrenovými roztoky epoxidových pryskyřic, esterifikovaných kyselinou methakrylovou, popř. fumarovou. Poněvadž obsahují v molekule jen málo hydrolyzovatelných skupin, jsou odolnější vůči kyselinám a roztokům alkalických hydroxidů, mají vynikající pevnost a houževnatost, ale vyšší cenu. Často jsou používány jako krycí vrstva pro ochranu kompozitních výrobků proti korozi. Odolávají vyšším teplotám a velmi dobře smáčejí vyztužující vlákna [7].

2.3 Vlákna

V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení uvedených vlastností [3].

Reálná pevnost kompaktních materiálů je většinou o několik řádů menší, než jejich teoretické hodnoty. To je přičítáno nedokonalostem a vadám v materiálu, především trhlinám

a nečistotám, které leží kolmo ke směru působícího zatížení. V důsledku malých průřezových rozměrů jsou tyto negativní vlivy u vláken minimalizovány, a proto mají v porovnání s kompaktem větší pevnost ve směru délky [11].

Geometrie vláken v kompozitu je velice důležitá, neboť kompozit má nejlepší mechanické vlastnosti ve směru podél vláken na rozdíl od směru příčného. To je příčinou vysoké anizotropie vlastností kompozitů, (tj. mechanické vlastnosti se liší podle směru, ve kterém jsou sledovány). Toho je možné s výhodou využít a patřičně vyztužit pouze namáhané části výrobku.

Tabulka 2.2: Vybrané vlastnosti různých typů vláken (upraveno) [5]

Vláknno	Charakteristický průměr (μm)	Hustota (g cm ⁻³)	Modul pružnosti (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)	Relativní prodloužení (%)
<i>Skleněné</i>					
E-sklo	10	2,54	72,4	3,45	4,8
S-sklo	10	2,49	86,9	4,30	5,0
<i>PAN-uhlikové</i>					
T-300	7	1,76	231	3,65	1,4
AS-1	8	1,80	228	3,10	1,32
AS-4	7	1,80	248	4,07	1,65
T-40	5,1	1,81	290	5,65	1,8
IM-7	5	1,78	301	5,31	1,81
HMS-4	8	1,80	345	2,48	0,7
GY-70	8,4	1,96	483	1,52	0,38
<i>Smolné uhlikové</i>					
P-55	10	2,0	30	1,90	0,5
P-100	10	2,15	758	2,41	0,32
<i>Aramidové</i>					
Kevlar 49	11,9	1,45	131	3,62	2,8
Kevlar 149		1,47	179	3,45	1,9
Technora		1,39	70	3,0	4,6
<i>Polyethylenové</i>					
Spectra 900	38	0,97	171	2,59	3,5
Spectra 1000	27	0,97	172	3,0	2,7
<i>Bor</i>	140	2,7	393	3,1	0,79
<i>SiC</i>					
Monofilní	140	3,08	400	3,44	0,86
Nicalon (multifilní)	14,5	2,55	196	2,75	1,4
<i>Al₂O₃</i>					
Nextel 610	10–12	3,9	380	3,1	
Nextel 720	10–12	3,4	260	2,1	
<i>Al₂O₃-SiO₂</i>					
Fiberfrax (nespojité)	2–12	2,73	103	1,03–1,72	

Nejrozšířenějšími vláknovými výztužemi jsou vlákna skleněná (90 % celkové produkce), dále se používají uhlíková, aramidová a v menší míře polyethylenová, případně jiná. Pokud je pro výrobu kompozitu použito více typů vláken, jedná se o tzv. *hybridní kompozit*. Některé vlastnosti komerčně dostupných vláken různých materiálů jsou pro porovnání uvedeny v tabulce 2.2, všechna mají vysokou tuhost a relativně nízkou hustotu. Kvůli velmi malým průměrům vláken se v praxi pracuje se svazky. [5, 6]

2.3.1 Skleněná vlákna

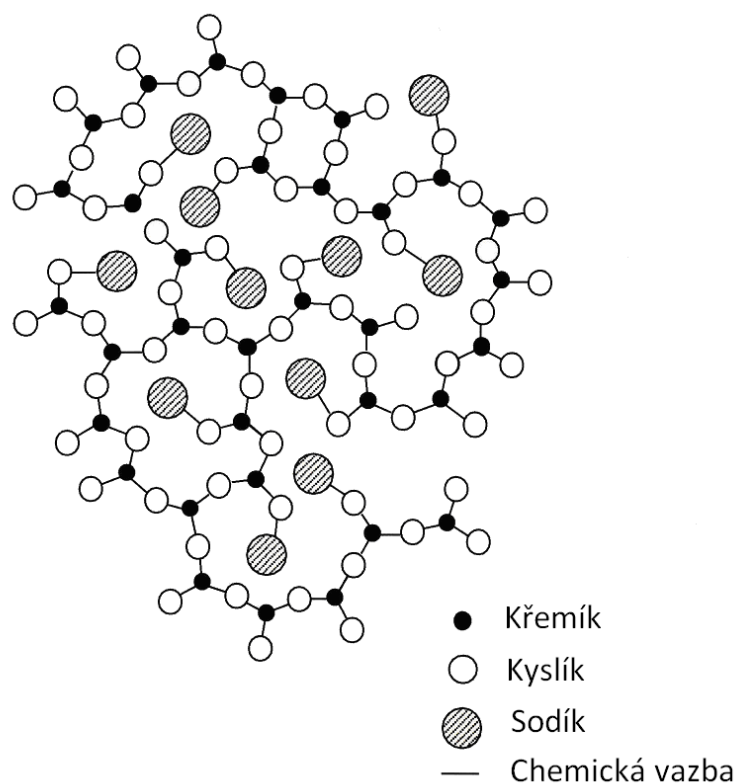
Skleněná vlákna (*glass fibers*, GF) jsou nejběžnějšími ze všech výztuží pro kompozity s polymerní maticí, především kvůli nízké ceně, vysoké chemické odolnosti, výborným izolačním vlastnostem a pevnosti v tahu. Nevýhodami jsou relativně nízký modul pružnosti a vysoká hustota v porovnání s ostatními vlákny (viz tabulka 2.2). Velký povrch v poměru k hmotnosti způsobuje mnohem nižší chemickou odolnost, než u masivního skla. Adsorpce vlhkosti a jiných povrchově aktivních látek nepříznivě ovlivňuje mechanické, elektrické i adsorpční vlastnosti. Skleněné vlákno má vysokou pružnost: po natažení se vrací do původního stavu vcelku bez plastických ztrát. Je však málo odolné v ohybu: k narušení dochází, když deformace vnější vrstvy dosáhne velikosti protažení při přetrhu. Zvláknování se provádí tažením viskózní skloviny skrz trysky, následuje nanášení lubrikace pro snazší manipulaci i ochranu vláken a navíjení na cívku. [2, 5, 12]

Struktura skleněných vláken je kvůli extrémně rychlému chlazení tenkého profilu podobná struktuře skelné taveniny. Tvoří ji amorfní třídimenzionální síť složená z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$, obohacená o tzv. modifikátory, jedno- či dvojjazné prvky, které slouží k narušení kontinuity sítě. Zjednodušený dvojdimenzionální model je znázorněn na obr. 2.4. Během tažení vlákna vznikají do jisté míry orientované vazby a anizotropní struktura. Původní povrch čerstvě vyrobeného vlákna je dokonale hladký, ale chemicky velmi aktivní a proto hygroskopický, pokrývá se vodním filmem, který nepříznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti. [12, 13]

Podle chemického složení a jemu odpovídajících specifických vlastností byla skleněná vlákna rozdělena na několik typů významově označených písmeny, z nichž nejběžnější jsou uvedeny v tabulce 2.3. Nejlevnějším a tedy i nejpoužívanějším typem (95 % komerční výroby) je E-sklo, bezalkalické boritohlinitokřemičité sklo na bázi soustavy oxidů $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Díky velmi nízkému obsahu alálií (max. 2 %, běžně do 0,2 %) vykazuje minimální elektrickou vodivost a dobrou odolnost proti adsorpci vody, avšak malou odolnost proti korozi vlivem kyselin a zásad. V porovnání s E-sklem dosahuje S-sklo (soustava oxidů $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) vyšší pevnosti v tahu, modulu pružnosti a teplotní odolnosti. C-sklo (soustava $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) je více odolné korozi vlivem kyselin, ale má nižší pevnost. [6, 10, 12, 13]

Tabulka 2.3: Rozdělení skleněných vláken podle vlastností [14]

Označení	Charakteristika
E (<i>electrical</i>)	Nízká elektrická vodivost
S (<i>strenght</i>)	Vysoká pevnost
C (<i>chemical</i>)	Vysoká chemická odolnost
M (<i>modulus</i>)	Vysoká tuhost
A (<i>alkali</i>)	Vysoký obsah alkálií
D (<i>dielectric</i>)	Nízká dielektrická konstanta

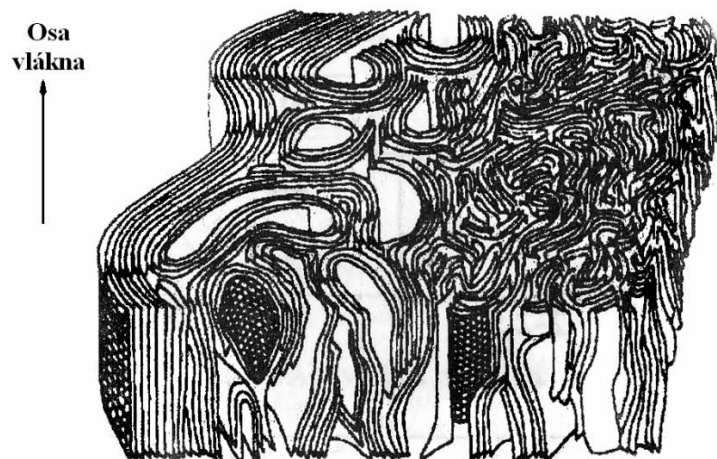


Obr. 2.4: Model amorfnní atomární struktury skla (upraveno) [13]

2.3.2 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna (*carbon fibers*, CF) se skládají z malých krystalů turbostratického grafitu, jedné z alotropických modifikací uhlíku. Jeho struktura je podobná krystalům grafitu, ale jednotlivé vrstvy nejsou srovnané pravidelně (viz obr. 2.5). K získání vysoké pevnosti je potřebné, aby byly vrstvy srovnané souběžně s osou vlákna.

Jsou vyráběna karbonizací organických (nejčastěji polyakrylonitrilových) vláken v inertní atmosféře (N_2 , Ar), nebo pyrolýzou dehtových a asfaltových smol zvláknovaných z taveniny. Vlastnosti výsledných vláken závisí na teplotách dosažených během výroby, typické jsou vysoké mechanické vlastnosti, nízká hmotnost a vysoká tepelná stabilita, ale také vysoká cena. [2, 3, 6]



Obr. 2.5: Schematické znázornění struktury uhlíkového vlákna (upraveno) [6]

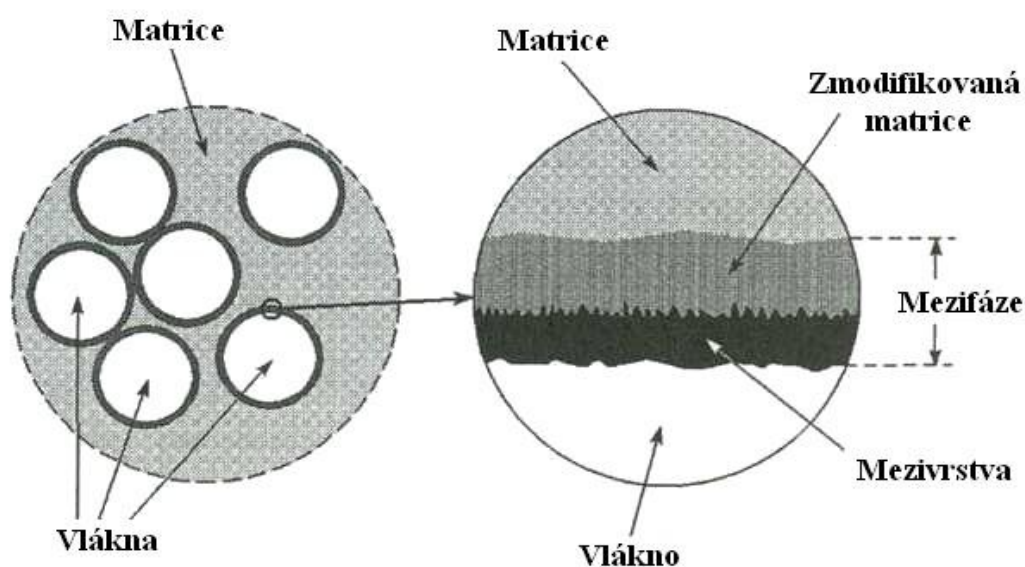
2.3.3 Aramidová vlákna

Aramidy jsou vysoce krystalické aromatické polyamidy, nejznámějším komerčním zástupcem je Kevlar. Přítomnost aromatických jader zajišťuje vyšší tuhost a chemickou i teplotní stabilitu, ale také citlivost na UV záření. Vlivem strukturní molekulární konfigurace vláken mají slabé tlakové pevnosti. Jsou zcela stabilní do 150 °C, rozkládají se při teplotě asi 425 °C. Výroba spočívá ve zvláknování z taveniny. [2, 5]

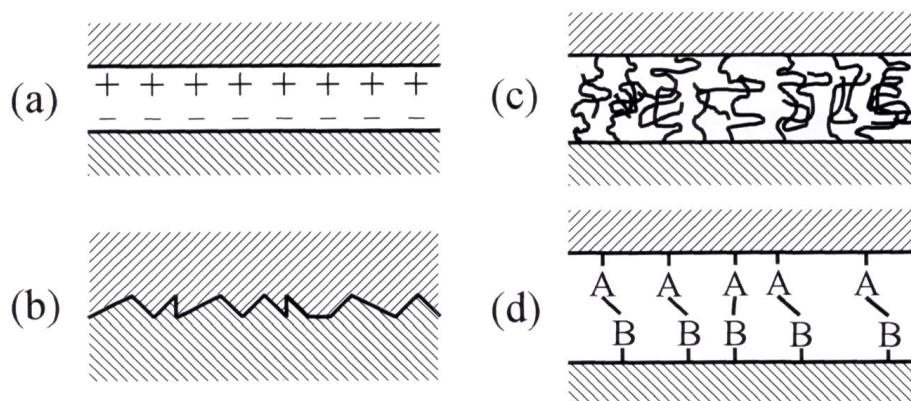
2.4 Mezifáze

Mezifáze je třídímní oblast mezi vláknem a matricí o určité tloušťce, tedy ne pouze dvojdimenzionální styčná plocha (rozhraní). Může být neřízená nebo řízená, v prvním případě jsou pro kompozit použita povrchově neupravená vlákna. Část matrice může být ovlivněna přítomností vláken a vzniklá mezivrstva o tloušťce 1 až 100 nm má stejné chemické složení jako polymer, ale jinou fyzikální strukturu. Řízená mezifáze se skládá z nanosené funkční mezivrstvy a části matrice ovlivněné přítomností upraveného vlákna, tzv. zmodifikované matrice. Schematické znázornění mezifáze představuje obr. 2.6, nalevo je vyobrazen řez vláknovým kompozitem a napravo detail oblasti na povrchu vlákna. V oblasti mezifáze lze pozorovat dvě rozhraní: jedno mezi vláknem a mezifází, které je relativně ostré, a druhé mezi matricí a mezifází, které je difúzní. V případě řízené mezifáze je zde ještě třetí vnitřní rozhraní mezi mezivrstvou a zmodifikovanou matricí.

Vlastnosti mezifáze, především adheze na rozhraních, určují velikost přenosu napětí z nepevné matrice do vláken a odolnost celé kompozitní struktury vůči působení okolního prostředí. Většinou je adheze povrchově neupravených výztuží špatná, což vedlo k cílevědomým povrchovým úpravám výztuží, kdy jsou na povrch vláken nanášeny definovaným a reprodukovatelným způsobem tenké mezivrstvy (10 až 100 nm), které zlepšují jejich smáčení a zlepšují kompatibilitu mezi vláknem a matricí tvorbou pevného a houževnatého spoje mezi oběma fázemi. Je známo mnoho technik úpravy povrchu vláken a liší se v závislosti na povaze (materiálu) vlákna. [1, 15, 16, 17]



Obr. 2.6: Schematické znázornění mezifáze (upraveno) [18]



Obr. 2.7: Schematické znázornění typů adhezních vazeb: elektrostatické přitahování (a), mechanická vazba vlivem drsnosti povrchů (b), molekulární spletnice - interdifúze (c), chemická vazba (d) (upraveno) [1]

2.4.1 Adheze

Primární funkcí mezifáze je přenos napětí z matrice na vlákna a ochrana vláken před poškozením okolní atmosférou. Schopnost této oblasti přenášet napětí závisí na síle (pevnosti) mezifáze, mechanických vlastnostech vlákna, matrice i mezifáze a vazebných silách (adhezi). [16]

Prvním předpokladem dobré adheze je těsný (na úrovni atomů) kontakt povrchů dvou těles. V případě kapaliny a tuhého tělesa mluvíme o smáčení tuhého tělesa (vlákna) kapalinou (polymerem). Smáčivost povrchů je charakterizovaná povrchovou energií: je-li povrchová energie vláken větší než povrchová energie matrice, je velmi pravděpodobné dobré smáčení vláken polymerem. [1, 2, 17]

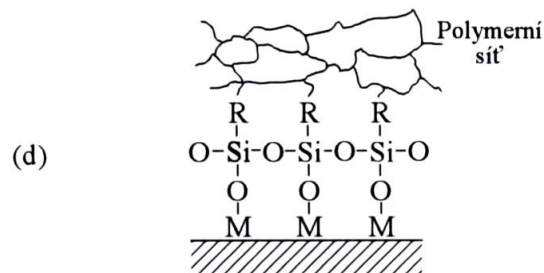
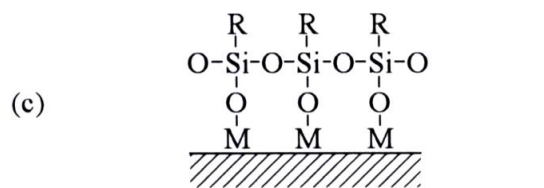
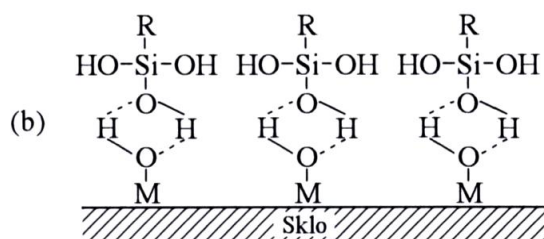
Dalším faktorem, který ovlivní kvalitu adheze, je druh vazby mezi dvěma stykovými plochami. Při těsném kontaktu povrchů dvou materiálů se vždy uplatní slabá vazba prostřednictvím van der Waalsových sil. Jestliže povrchy nesou elektrický náboj opačného znaménka, potom je vazba zpevněna elektrostatickou přitažlivou silou (obr. 2.7 a). V případě jisté drsnosti povrchů je adhezní vazba zprostředkována navíc čistě mechanicky (obr. 2.7 b), což se projeví především při namáhání ve smyku. Uvedené typy vazby patří mezi slabé interakce a u kompozitů nejsou dominantní. Na rozhraní dvou polymerních materiálů může dojít k vzájemné difúzi volných konců řetězců a vytvoření spletnců, které vedou k podstatnému zpevnění vazby (obr. 2.7 c). Nejpevnějším typem adhezní vazby je chemická vazba (obr. 2.7 d), která vzniká chemickou reakcí na rozhraní a váže oba povrchy.

Adhezi podstatně ovlivňují také pnutí při rozhraní materiálů. Tepelná pnutí vznikají při změnách teploty (příprava mezivrstev, vlastní výroba kompozitu) následkem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti materiálů. Vlastní pnutí závisí na řadě faktorů, jako jsou podmínky nanášení mezivrstev nebo např. objemové změny způsobené fázovou transformací nebo vytvrzováním termosetových pryskyřic. Mohou mít charakter tahových i tlakových pnutí, navíc se může měnit např. s hloubkou v mezivrstvě. [1, 6]

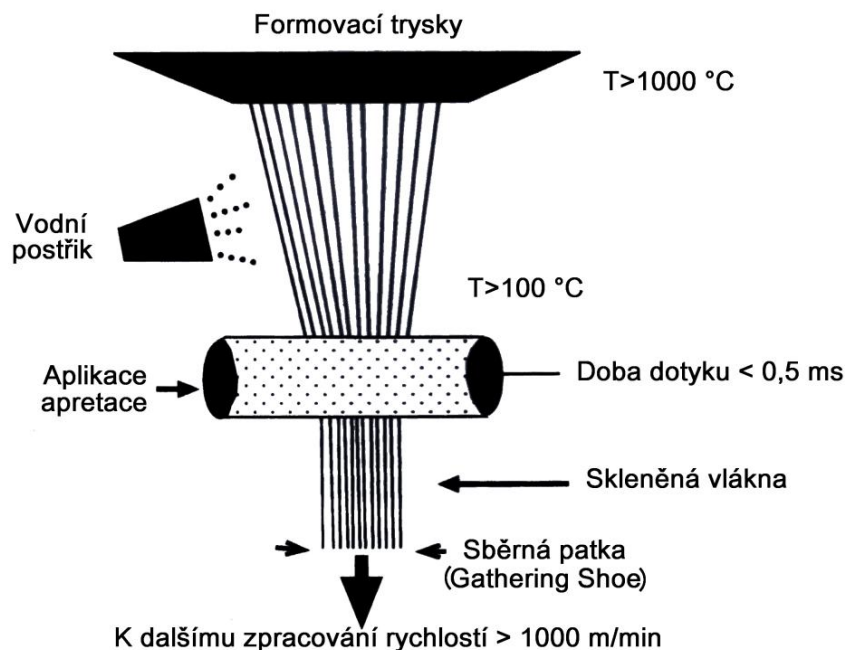
2.4.2 Povrchové úpravy skleněných vláken

Drsnost, smáčení i reaktivitu povrchu vláken lze upravit mnoha způsoby. Běžná komerční vazebná činidla na skleněná vlákna jsou funkční organokřemičitany, známé jako silany. Jejich chemickou strukturu představuje vzorec $R-Si-X_3$, kde X značí hydrolyzovatelnou skupinu, jako jsou methoxy, ethoxy, případně Cl, po jejíž hydrolyze vzniká odpovídající silanol (obr. 2.8 (a)). Silanová vazebná činidla se běžně nanáší na skleněná vlákna z kapalného roztoku (mokrý chemický proces) za účelem vytvoření lubrikace (apretace), tj. funkční vrstvy zlepšující přenos napětí z matrice do výztuže zvýšením smáčivosti vlákna, adheze, kompatibility atd., a zároveň ochraňující povrch vlákna před vlhkostí a reaktivním prostředím. Hlavními složkami většiny apretačních roztoků jsou vazebné činidlo a polymerní filmotvorné látky, dále pak obsahují maziva, antistatika, nukleační činidla, povrchově aktivní látky a látky upravující pH (kyseliny nebo zásady). [1, 5, 13, 19]

K nanesení vazebného činidla dochází již během výroby skleněných vláken. V řádu milisekund od ztuhnutí jsou vlákna rychle (20-30 m/s, doba dotyku cca 0,5 ms) tažena přes tenkou vrstvu apretačního roztoku na povrchu aplikačního válce, který se pomalu otáčí částečně ponořený v zásobní lázni, jak je znázorněno na obr. 2.9. Dochází k tvorbě vodíkové vazby mezi molekulami silanolu a -OH skupinami na povrchu vlákna (obr. 2.8 (b)). Při následném sušení je voda odstraněna a dochází ke kondenzačním reakcím jak mezi molekulou silanolu a povrchem vlákna, tak i mezi sousedními molekulami silanolů (obr. 2.8 (c)). Výsledkem je polysiloxanová vrstva chemicky vázaná k povrchu vlákna s volnými R- skupinami směřujícími od vlákna (důsledek působení odpudivých sil). Po sružení upravených



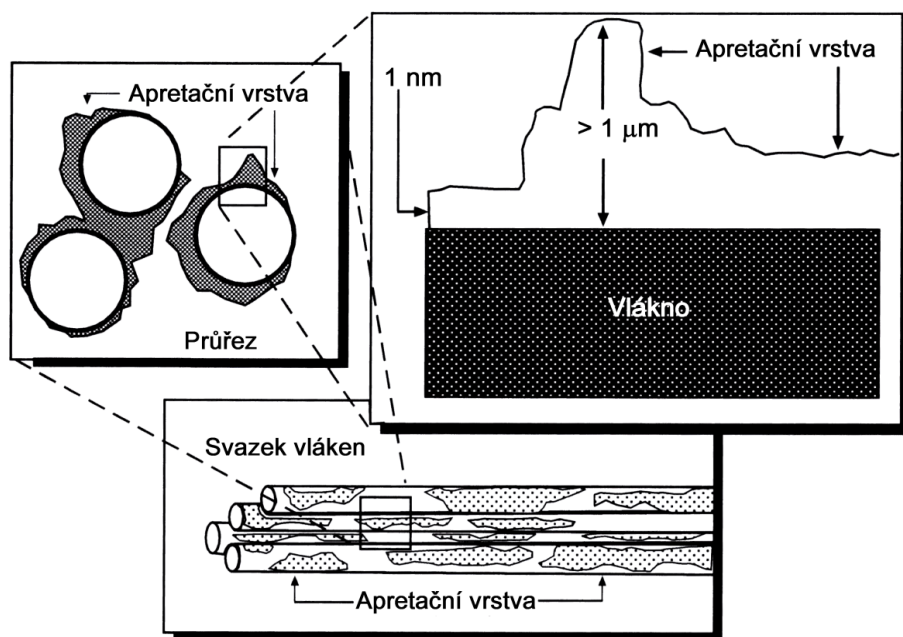
Obr. 2.8: Znázornění reakcí silanového vazebného činidla: (a) hydrolyza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matrici [1]



Obr. 2.9: Schéma uspořádání komerční výroby skleněných vláken (upraveno) [13]

vláken s matricí reaguje funkční skupina s pryskyřicí za vzniku chemické vazby mezi vláknem a matricí (obr. 2.8 (d)). Pro dosažení vysoké efektivity vazebného činidla musí být tedy tato skupina s matricí pryskyřicí dobře kompatibilní. Komerční skleněná vlákna běžně obsahují 0,2-2 hm. % lubrikační vrstvy. [1, 5, 13]

Komerční apretace skleněných vláken jsou heterogenní, co se týče tloušťky a jednotnosti vrstvy (tloušťka kolísá od méně než 10 nm po více než 1 μm , viz obr. 2.10), molekuly silanového vazebného činidla mají tendenci ke shlukování, rychleji vytváří siloxanové oligomery než tvoří vazbu se skleněným povrchem. Hustota vytvořených siloxanových vazeb je nízká a vazby jsou hydrolyticky nestabilní, což snižuje přenos napětí. Pouze 10-20 % celkové apretace je vázáno na povrch vlákna a toto množství je přímo úměrné pevnosti kompozitu ve smyku. Alternativou může být oxidace povrchu vlákna, která způsobí zvýšení povrchové energie a tím i lepší smáčení pryskyřicí. Oxidace lze docílit např. působením koronového výboje (polyethylenová vlákna), nebo leptáním kyselinami, při čemž lze navíc dosáhnout větší drsnosti vláken, což v důsledku zvětšení plochy povrchu vláken může vést ke zvýšení vazebné pevnosti. Působením plazmatu vznikají na povrchu volné radikály a ionty. Použití nízkoteplotního plazmatu zvyšuje reaktivitu povrchu vlákna. Dalšími modifikátory povrchu vláken může být použití plamene, UV záření nebo laseru. [1, 6, 13, 19, 20]



Obr. 2.10: Nákres nejednotnosti apretační vrstvy (upraveno) [13]

2.5 Testování mechanických vlastností kompozitů

Testování kompozitů poskytuje informace o vzniku chemických vazeb, kohezní síle uvnitř mezifáze a míře adheze prezentované povrchovou energií výztuže a matrice. Mechanické vlastnosti je nezbytné testovat jak pro předběžnou charakterizaci nových materiálů, především k prvotnímu porovnání s již existujícími konkurenty během vývoje, tak i k získání podrobných konstrukčních dat kompozitu připraveného k použití, před uvedením do praxe. Pro účely srovnání musí být metody reprodukovatelné, jednoduché, ekonomické, praktické a vyžadují relativně jednoduché uspořádání zkušební vzorku.

Základní mechanické vlastnosti materiálu, tj. reakce kompozitního materiálu na aplikované mechanické zatížení, mohou být stanoveny za použití tahového, tlakového a smykového zatěžování, nebo ohybem, který je v podstatě kombinací těchto tří základních zatěžovacích režimů. Primárně jsou používány statické metody, ty představují odezvu materiálu na monotónní působení napětí až do porušení v řádu desítek sekund až několika minut. Další možností jsou únavové metody, při kterých dochází k opakování několikanásobně menšího zatížení v krátkých intervalech.

Techniky testování adheze mezi vlákny a matricí se dělí na přímé, nepřímé a laminární. Přímé a nepřímé metody využívají namáhání mezivrstvy ve smyku a umožňují stanovit tzv. smykovou pevnost na rozhraní (*interfacial shear strength*). Testovaným vzorkem je jedno vlákno zabudované do matrice. Mezi přímé metody patří např. *single fiber pull-out* (vytažení vlákna), *single fiber fragmentation* (fragmentační test) a *single fiber microindentation* (mikroindentační test), jenž jsou znázorněny na obr. 2.11. Nepřímé metody zastupuje *variable curvature* (metoda proměnlivého zakřivení), *ball compression* (komprese koule) a *fiber bundle pull-out* (vytržení svazku vláken). Laminární metody testují kompozitní materiál jako celek a jsou založeny především na principu smyku (kap. 2.5.1) a ohybu (kap. 2.5.2). Parametry zkoumaného vzorku, uspořádání a průběh samotného testu, vykazování dat i zpracování výsledků jsou pro jednotlivé metody definovány normami. [1, 21, 22]

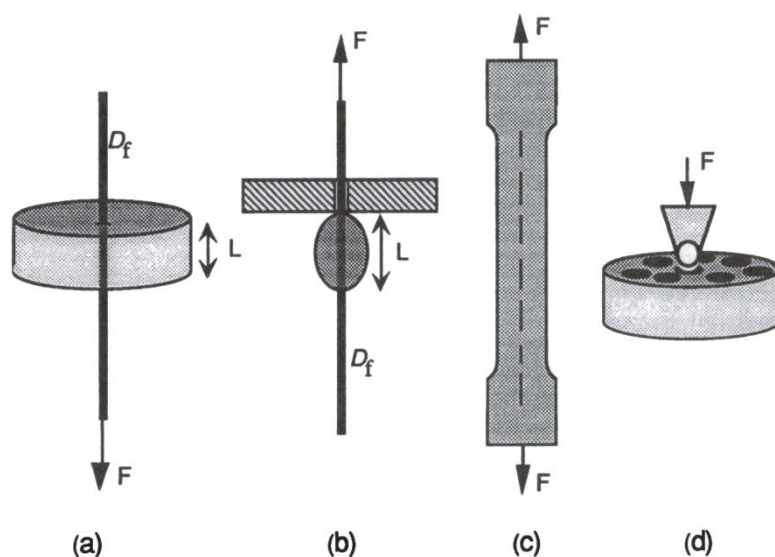
2.5.1 Smykové testy

Metody založené na smykovém namáhání se používají k měření vlastností, jako jsou pevnost ve smyku a modul pružnosti ve smyku [5]. Existuje několik způsobů, jak v materiálu vyvolat smykové napětí, jedním z nejsnazších je aplikace torzního (kroutícího) zatížení, při němž dochází k vzájemnému stáčení průřezů kolmých k podélné ose vzorku. Mezi torzní metody spadá *thin-walled tubes torsion* (krut tenkostěnné trubky) a *solid rods torsion* (krut tyče). Prostého smyku lze dosáhnout např. aplikací dvou stejně velkých sil opačného směru na testovaný materiál. Pod tyto metody se řadí *Iosipescu shear test* (Iosipescova metoda - vzorek s V-vrubem), *two- and three-rail shear* (testování s dvojitým a trojitým vedením) a *double-notched shear* (vzorek s dvojitým vrubem). Smyk při kombinovaném namáhání je vyvolán mezi jednotlivými vrstvami vzorku po aplikaci specifického zatížení, tahového u metody $\pm 45^\circ$ *laminare tensile shear* (jednoosý tah $\pm 45^\circ$ laminátu) nebo ohybového u *short beam shear* (metoda krátkých trámečků).

Problémem u těchto testů je obtížnost určení, kdy došlo k selhání ve smyku. Smykové selhání obvykle začíná jako síť malých trhlin v matrici, ale protože vlákna obvykle ještě nebyla porušena, je kompozit stále schopen nést napětí. Žádná z dnes dostupných metod není schopna v materiálu vyvolat čistě smykové napětí (tj. bez přítomnosti jakékoli jiného napětí), i když některé jsou tomuto stavu mnohem blíže než ostatní. [22]

2.5.2 Ohybové testy

Pro stanovení pevnosti v ohybu a ohybového modulu se používá *three- and four-point loading* (tří- a čtyřbodový ohyb), tato metoda je oblíbená především pro jednoduchost provedení. Měřený vzorek umístěný na podpůrných trnech je ohýbán jedním (tříbodový) nebo dvěma (čtyřbodový) zatěžovacími trny, čímž je vystaven kombinovanému namáhání: spodní povrch vzorku je namáhán v tahu, horní povrch v tlaku a uprostřed tělíska dochází ke smyku. Při tříbodovém uspořádání ohybové zkoušky je napětí koncentrováno uprostřed testovaného tělíska pod působícím trnem, v případě čtyřbodového uspořádání je napětí mezi oběma zatěžovacími trny konstantní. [22]



Obr. 2.11: Nákres přímých metod pro měření pevnosti ve smyku: (a) vytažení vlákna, (b) *microdroplet test*, (c) fragmentační test, (d) mikroindentační test [23]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály

3.1.1 Matrice

Pro přípravu kompozitních vzorků byla použita nenasyčená polyesterová pryskyřice **POLY DS 183 B1** isoftalového typu od dodavatele Skolil Kompozit spol. s r.o., Praha. Obsah styrenu 33 - 37 %, viskozita v nevytvrzeném stavu 900 - 1 100 mPa·s, některé vlastnosti pryskyřice ve vytvrzeném stavu, jak je uvádí dodavatel, jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Vlastnosti POLY DS 183 B1 ve vytvrzeném stavu

Vlastnost	Hodnota
Pevnost v ohybu [MPa]	130
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	3700
Tvarová stálost za tepla [°C]	86
Celkové objemové smrštění [%]	8,3

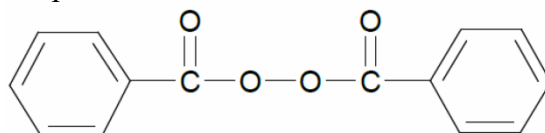
K rozpuštění pryskyřice při mytí použitého nádobí byl použit **acetone** (CAS: 67-64-1), od firmy Lach-Ner, s.r.o., Neratovice.

3.1.1.1 Aditiva

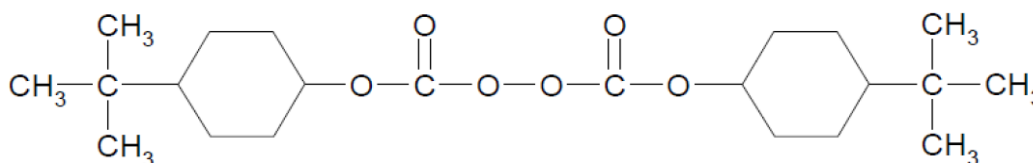
Při zpracování pryskyřice byla použita následující aditiva:

Síťovací činidlo **styren** (CAS: 100-42-5), od firmy Prefa Kompozity a.s., Brno.

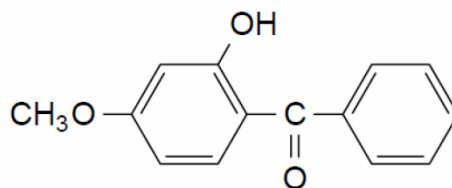
Vysokoteplotní iniciátor **Perkadox CH-50X** (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem, CAS: 94-36-0). Výrobce: AkzoNobel Functional Chemicals, Amersfoort, Nizozemsko. Maximální skladovací teplota 25 °C.



Nízkoteplotní iniciátor **Perkadox 16** (di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát, CAS: 15520-11-3). Výrobce: AkzoNobel Polymer Chemistry, Amersfoort, Nizozemsko. Maximální skladovací teplota 20 °C.



Absorbér UV-záření **Uvasorb MET** (2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, CAS: 131-57-7). Výrobce: 3V Sigma S.p.A., Bergamo, Itálie.

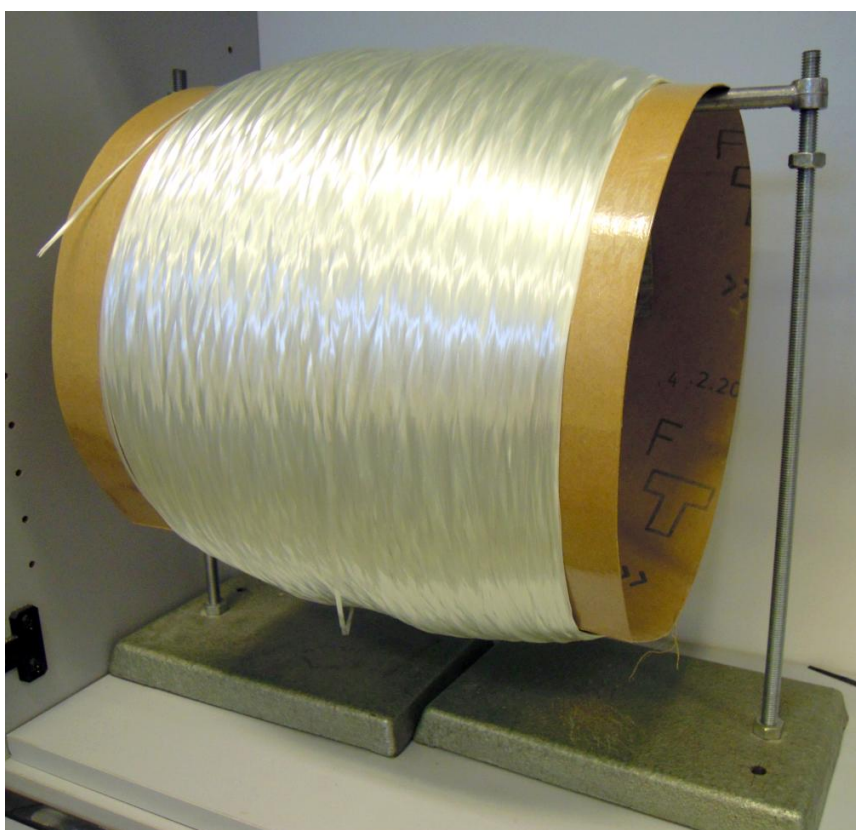


Aditivum zlepšující smáčivost vláken za současného snížení viskozity pryskyřice **MOLD WIZ INT-PUL-24** (synergická směs organických mastných kyselin, esterů a aminových neutralizačních činidel). Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA.

3.1.2 Výztuž

Jakožto výztuž byla použita skleněná vlákna typu E ve formě rovingu (obr. 3.1) od výrobce Saint-Gobain Adfors CZ, s.r.o., Litomyšl, ČR, střední průměr vláken cca 19 μm , 1 200 tex, svazek obsahuje 1 600 vláken.

Pro přípravu zkušebních vzorků byla použita vlákna bez povrchové úpravy (*unsized glass fibers*, UGF) a s komerční povrchovou úpravou typu 707 provedenou výrobcem (*sized glass fibers*, SGF). Modul pružnosti vláken byl stanoven na $60,5 \pm 3,2$ GPa u vláken bez povrchové úpravy a $60,2 \pm 3,7$ GPa u vláken s komerční povrchovou úpravou, pevnost vláken byla stanovena na 991 ± 364 MPa u vláken bez povrchové úpravy a 2700 ± 301 MPa u vláken s komerční povrchovou úpravou [24].



Obr. 3.1: Snímek rovingu skleněných vláken

3.1.3 Forma

Forma pro přípravu kompozitního trámečku byla vyrobena z komerčního Lukoprenu N 1522 od firmy Lučební závody a. s. Kolín. Jedná se o univerzální typ dvousložkového silikonového kaučuku pro výrobu forem s omezenou adhezí. Tepelná odolnost vytvrzené formy je -50 až 250 $^{\circ}\text{C}$, lineární smrštění max. 0,3 %. Součástí balení je i Lukopren Katalyzátor N, jenž je 20% roztokem dimethylcínu neodekanoátu (CAS: 68928-76-7) v etylsilikátu (CAS: 78-10-4).

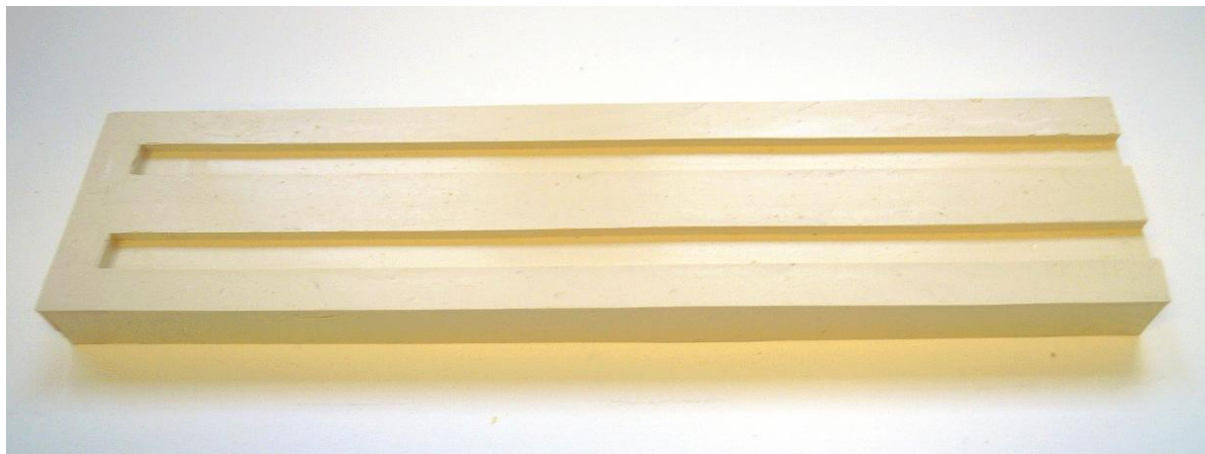
3.2 Postup

3.2.1 Příprava formy

V PE kelímku bylo skleněnou tyčinkou důkladně promícháno dostatečné množství lukoprenu (cca 300 g) se 3 hm. % katalyzátoru. Z připravené dobře homogenizované směsi byla odlita

forma se dvěma komorami o rozměrech 3×10 mm v průřezu a 250 mm (pro výrobu krátkých trámečků) nebo 330 mm (pro výrobu dlouhých trámečků) na délku. Odlitek byl vytvrzen za laboratorních podmínek. Hotová forma je zobrazena na obr. 3.2.

Jednu formu je možné pro přípravu vzorku použít opakovaně, ale pouze v omezeném počtu. Při teplotách dosažených během vytvrzování vzorku dochází k malým tvarovým změnám formy, po několika cyklech jsou změny patrné i na tvaru vyrobeného kompozitu.



Obr. 3.2: Snímek formy na kompozitní trámečky

3.2.2 Příprava kompozitního vzorku

Z důvodu měření dvou typů testovacích metod (viz kap. 3.3) bylo nutné připravit dva typy vzorků kompozitů: krátké a dlouhé trámečky. Podstata výroby je u obou vzorků stejná, liší se pouze v rozměrech.

3.2.2.1 Příprava pryskyřice

Dostatečné množství pryskyřice (cca 50 g) bylo v PE kelímku smícháno s předem připravenou směsí aditiv v hmotnostních poměrech uvedených v tabulce 3.2. Po důkladné homogenizaci byla směs v uzavřeném kelímku 30 min ponechána v klidu kvůli uvolnění vmíchaných vzduchových bublin.

Tabulka 3.2: Složení matriční pryskyřice pro přípravu kompozitních vzorků

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

3.2.2.2 Příprava výztuže

Roving skleněných vláken byl nastříhán na jednotlivé svazky o délce 220 mm (pro výrobu krátkých trámečků) nebo 300 mm (pro výrobu dlouhých trámečků). V případě vláken bez povrchové úpravy byly svazky pro snazší manipulaci na obou koncích slepeny lepicí páskou.

Počet potřebných svazků byl vypočten na základě požadovaného objemového podílu vláken podle rovnice 3.1 a zaokrouhlen na celé číslo, konkrétní použité hodnoty (vzorky o rozměrech průřezu 3×10 mm) jsou uvedeny v tabulce 3.3.

$$N = \frac{b \cdot d \cdot V_f}{n \cdot \pi \frac{d_f^2}{4}}, \quad (3.1)$$

kde N je počet svazků [ks], b a d jsou rozměry průřezu trámečku [mm], V_f je objemový podíl vláken [-], n je počet vláken ve svazku [ks] a d_f je průměr vláken [mm].

Tabulka 3.3: Počet svazků odpovídající objemového podílu výztuže

Objemový podíl (%)	Počet svazků (ks)
30	20
35	23
40	27
45	30

3.2.2.3 Vlastní příprava trámečku

Injekční stříkačkou bylo do komory formy nadávkováno přiměřené množství pryskyřice, do níž byly postupně vkládány jednotlivé svazky. Během smáčení vláken bylo dbáno na to, aby byl svazek dobře prosycen a aby se jednotlivá vlákna nekřížila, v případě potřeby byla opatrně vyrovnána. V momentě, kdy přítomné množství pryskyřice už nebylo dostačující pro smáčení dalších svazků, byla zbytková pryskyřice vymačkána a postup byl opakován, dokud nebyly zabudovány všechny svazky. Před vytvrzením byl otevřený konec komory zaslepen zátkou a forma byla mírně přeplněna pryskyřicí kvůli vyrovnání úbytku objemu způsobenému smrštěním při vytvrzování.

3.2.2.4 Vytvrzování pryskyřice

Připravený trámeček byl vytvrzen v laboratorní sušárně za procesu s těmito režimy:

- Nárůst na teplotu 45 °C za 5 minut
- Výdrž při 45 °C po 30 minut
- Nárůst na teplotu 100 °C za 30 minut
- Výdrž při 100 °C po 30 minut
- Nárůst na teplotu 140 °C za 30 minut
- Výdrž při teplotě 140 °C po 60 minut
- Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu

Současně se vzorkem byl vytvrzen i zbytek pryskyřice kvůli jeho bezpečné likvidaci.

3.2.2.5 Finální úpravy vzorku

Vytvrzený kompozit (obr. 3.3) byl nařezán na 20 nebo 92 mm dlouhé dílčí trámečky, které byly zbroušeny na metalografické brusce za mokra na délku 18,00 nebo 90,00 ± 0,30 mm a v ocelovém přípravku na požadovanou tloušťku 3,00 ± 0,15 mm. Takto připravené trámečky byly osušeny v sušárně a uloženy do označeného sáčku na vzorky.



Obr. 3.3: Snímky kompozitního vzorku před řezáním a broušením (nahore) a po něm (dole)

3.3 Testovací metody

Všechna měření proběhla na univerzálním testovacím zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, Německo, obr. 3.4) za laboratorních podmínek. Přesné rozměry zkušebních tělísek byly měřeny digitálním posuvným měřítkem Absolute Ddigmatic Caliper (Mitutoyo Ltd., U.K.) s přesností $\pm 0,005$ mm.

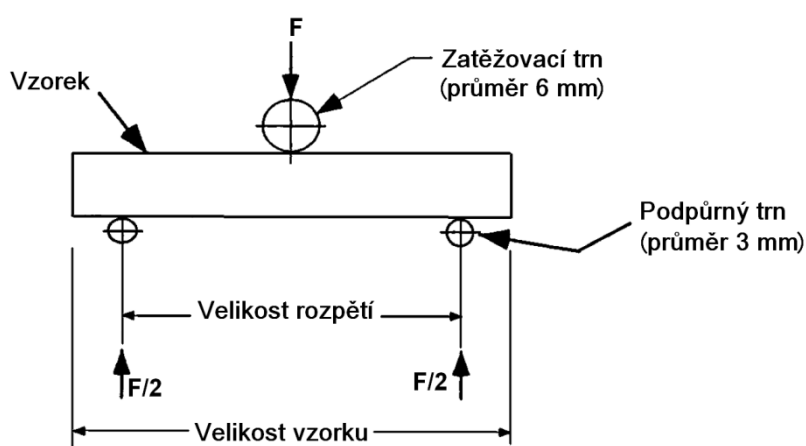


Obr. 3.4: Snímek testovacího zařízení Zwick

3.3.1 Short-beam shear test (metoda krátkých trámečků)

Pro posouzení míry adheze mezi matricí a výztuží byl prováděn smykový test krátkých trámečků podle normy ASTM D 2344/D 2344M.

Při této metodě je vzorek kompozitu podroben třibodovému ohybu za použití velmi malého rozpětí podpurných trnů (viz obr. 3.5), čímž se eliminuje vliv ohybové deformace. Tato skutečnost umožňuje měřit pevnost krátkého trámečku (*short-beam strength*). Velikost smykového napětí je přímo úměrná působící síle a nezávislá na délce rozpětí [22]. Rozpětí podpěr je dáno jako čtyřnásobek tloušťky vzorku s přesností $\pm 0,3$ mm, přičemž by měl vzorek na obou koncích přesahovat přes podpěry alespoň o velikost své tloušťky. Zatěžovací trn by měl být umístěn uprostřed mezi podpěrami s přesností $\pm 0,3$ mm [25].



Obr. 3.5: Schéma smykového zatížení plochého laminátu (upraveno) [25]

3.3.1.1 Průběh testování

Hardware (siloměrná hlava, čelisti) i software (podmínky měření, záznam hodnot) měřicího přístroje Zwick byly nastaveny v souladu s požadovanou normou. Byly změřeny rozměry zkušebního tělesa, to bylo poté označeno číslem, umístěno na podpurné trny a vycentrováno. Deformace zatěžovacím trnem proběhla za konstantní rychlosti posunu trnu. Po ukončení měření byl postup opakován s dalším nepoškozeným vzorkem.

Měření proběhlo za těchto podmínek:

- Rozměr vzorků: $l = 18$ mm, $b = 10$ mm, $d = 3$ mm
- Počet vzorků v sérii: 10
- Rozpětí: $L = 13$ mm
- Poloměr trnů: $R_1 = 3$ mm, $R_2 = 1,5$ mm
- Měřicí hlava: 10 kN
- Předzatížení: 20 N
- Rychlost zatěžování: 1 mm/min
- Ukončení zkoušky: pokles o 30 % F_{\max} nebo pokud dojde k porušení tělesa.

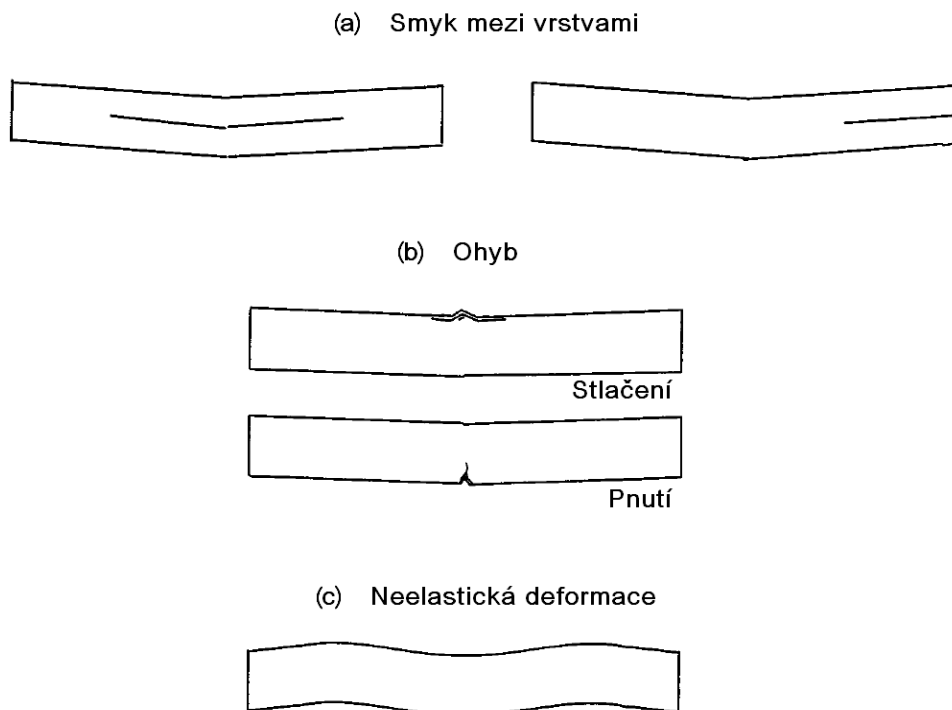
3.3.1.2 Vyhodnocení

Z naměřených dat byla vypočtena pevnost testovaných tělísek dle rovnice 3.2:

$$T = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot b \cdot d}, \quad (3.2)$$

kde T je pevnost krátkého trámečku [MPa], F_{\max} je maximální dosažená síla [N] a b a d jsou šířka a tloušťka vzorku [mm].

Při vyhodnocování byl brán zřetel také na stav vzorku po ukončení testu. Na obr. 3.6 jsou vyobrazeny různé typy porušení vzorku krátkého trámečku. Správně aplikované smykové zatížení způsobí delaminaci vzorku (obr. 3.6 (a)), ohybové zatížení vytváří tlak na vrchní a pnutí na spodní straně trámečku (obr. 3.6 (b)), případně může dojít k neelastické (plastické) deformaci (obr. 3.6 (c)).

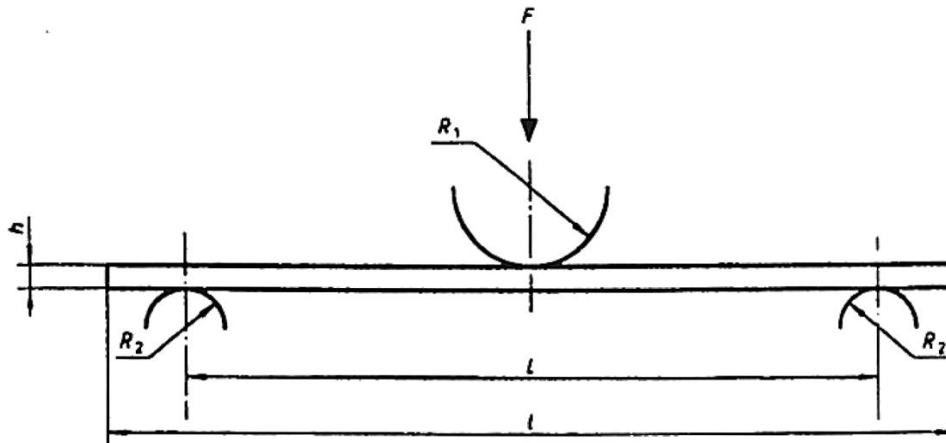


Obr. 3.6: Znázornění typických způsobů porušení během testu krátkého trámečku (upraveno) [25]

3.3.2 Ohybový test

Pro stanovení ohybových vlastností byl prováděn tříbodový ohybový test kompozitních trámečků podle normy ASTM D790.

Tato metoda spočívá v tříbodovém ohybu kompozitního vzorku tvaru hranolu (viz obr. 3.7), během něhož se měří zvyšující se silové zatížení a odpovídající průhyb tělesa [26]. Poměr rozpětí podpěr ku tloušťce vzorku by měl být 16:1 nebo větší kvůli eliminaci smykového napětí, neboť to může výrazně ovlivnit měření modulu. Zatěžovací trn by měl být umístěn uprostřed mezi podpěrami. Rychlost zatěžování by měla být vypočtena podle rovnice 3.3. [27]



Obr. 3.7: Uspořádání při tříbodovém zatěžování [26]

$$w = \frac{Z \cdot L^2}{6 \cdot d}, \quad (3.3)$$

kde w je rychlost posunu trnu [mm/min], Z je rychlost deformace 0,01 (tj. 1 %/min), L je rozpětí podpěr [mm] a d je tloušťka vzorku [mm].

3.3.2.1 Průběh testování

Postup měření je stejný jako v případě smykového testu (kap. 3.3.1.1), rozdíl je pouze v podmínkách:

- Rozměr vzorků: $l = 90$ mm, $b = 10$ mm, $d = 3$ mm
- Počet vzorků v sérii: 6
- Rozpětí: $L = 60$ mm
- Poloměr trnů: $R_1 = R_2 = 5$ mm
- Měřicí hlava: 10 kN
- Předzatížení: 1 N
- Rychlost zatěžování: 2 mm/min
- Ukončení zkoušky: pokles o 30 % F_{\max} nebo pokud dojde k porušení tělesa

3.3.2.2 Vyhodnocení

Ohybové napětí v kterémkoliv bodu naměřené závislosti deformace na zatížení lze vypočítat podle rovnice 3.4. Při použití poměru rozpětí ku tloušťce větším než 16:1 dochází k průhybu vzorku o více než 10 % délky rozpětí podpěr, čímž se na podpůrných trnech vyvíjí značné koncové síly, které ovlivňují moment síly v trámečku. Rovnice 3.5 zahrnuje korekci tohoto jevu.

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}, \quad (3.4)$$

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \cdot \left[1 + 6 \cdot \left(\frac{D}{L} \right)^2 - 4 \cdot \left(\frac{d}{L} \right) \cdot \left(\frac{D}{L} \right) \right], \quad (3.5)$$

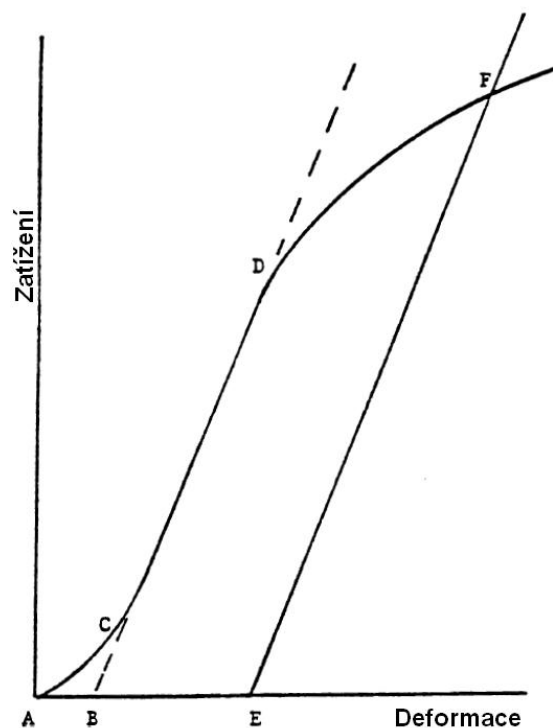
kde σ_B je ohybové napětí [MPa], F je působící síla [N], L je rozpětí podpěr [mm], b a d jsou šířka a tloušťka vzorku [mm] a D je průhyb středové osy vzorku uprostřed rozpětí podpěr [mm].

Modul pružnosti v ohybu se stanovuje podle rovnice 3.6 ze směrnice elastické (lineární) oblasti křivky zatížení-deformace, jež je znázorněna na obr. 3.8 jakožto přerušovaná přímka a lze ji vypočítat podle rovnice 3.7:

$$E_B = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3}, \quad (3.6)$$

$$m = \frac{\Delta F}{\Delta D}, \quad (3.7)$$

kde E_B je modul pružnosti v ohybu [MPa], L je rozpětí podpěr [mm], m je směrnice nejstrmější části elastické oblasti křivky [N/mm], b a d jsou šířka a tloušťka vzorku [mm], ΔF je rozdíl mezi dvěma hodnotami působící síly v elastické oblasti [N], ΔD je rozdíl mezi dvěma průhyby odpovídajícími zvoleným hodnotám síly [mm].



Obr. 3.8: Schematický graf závislosti průhybu na zatížení s oblastí elastické deformace (upraveno)

[27]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

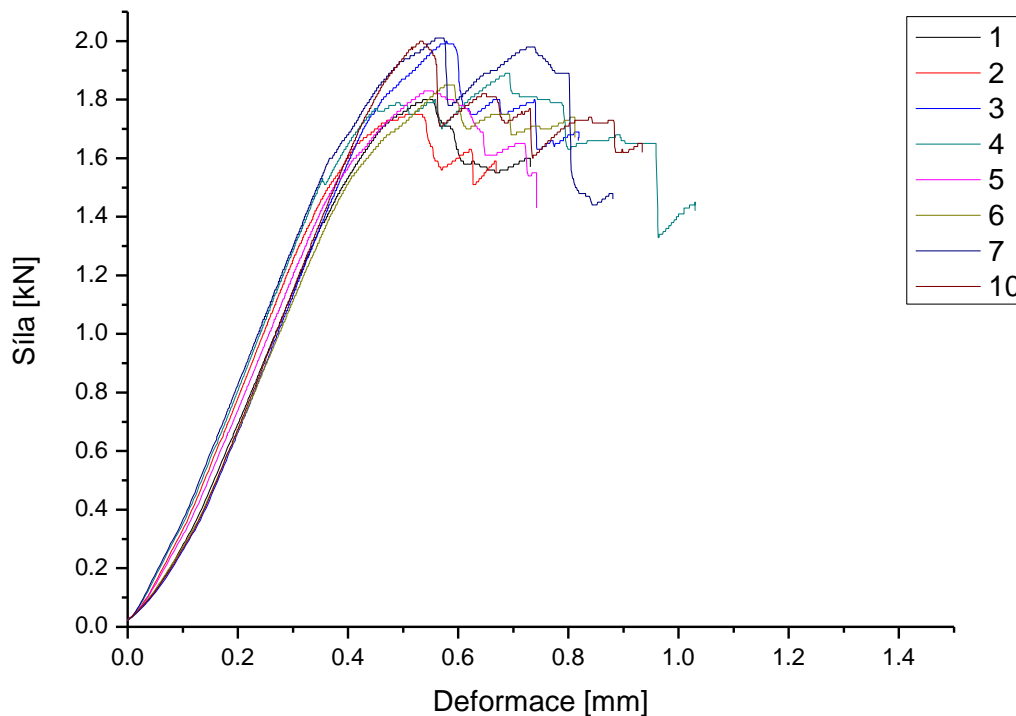
4.1 Smykové testy

Testování smykových vlastností (viz kap. 3.3.1) bylo prováděno na ručně vyráběných (postup viz kap. 3.2.2) vzorcích kompozitů s komerční povrchovou úpravou vyztužujících skleněných vláken o objemovém podílu výztuže 45, 40, 35 a 30 % a bez komerční povrchové úpravy vláken o objemovém podílu výztuže 40 %. Během testu byla zaznamenávána závislost deformace (průhybu) tělíska D na působící síle (zatížení) F , dále byly měřeny tloušťka d a šířka b tělísek, maximální dosažená síla F_{\max} a z těchto dat byla vypočtena pevnost krátkého trámečku T (podle rovnice 3.2).

Obrázky 4.1 až 4.5 představují grafy závislosti deformace vzorku na působící síle krátkých trámečků pro jednotlivé vzorky, tabulky 4.1 až 4.5 shrnují naměřené a vypočtené hodnoty smykových vlastností jednotlivých vzorků.

Ve všech grafech je patrná lineární část měřené závislosti zobrazující elastickou (vratnou) deformaci kompozitu a kaskádovitá část, v níž každý malý pokles značí přetržení jednotlivých vláken a prudké poklesy odpovídají delaminaci, tj. stavu, kdy je smykové napětí vyvolané uprostřed vzorku natolik veliké, že ve vrstvách dochází k odtržení matrice od výztuže.

Důvodem postupného praskání výztuže, jenž je během měření slyšitelné, je její nestejněměrné napnutí, ke kterému mohlo dojít jak při vkládání do pryskyřice (vlákna byla různě napnuta již v rámci jednoho svazku), tak i vlivem smrštění během vytvrzování. Aplikované zatížení se rozkládá jen na ta vlákna, která jsou napnutá; nejsou-li napnuta všechna stejně, působící síla se soustředí jen na část výztuže. V momentě, kdy tato výztuž selže (propad na křivce), se napne další část vláken, čímž se kompozit opět „zpevní“ (vzrůst na křivce), dokud zase není porušen. Proto je možné dosáhnout maximální pevnosti i po přetržení některých vláken.

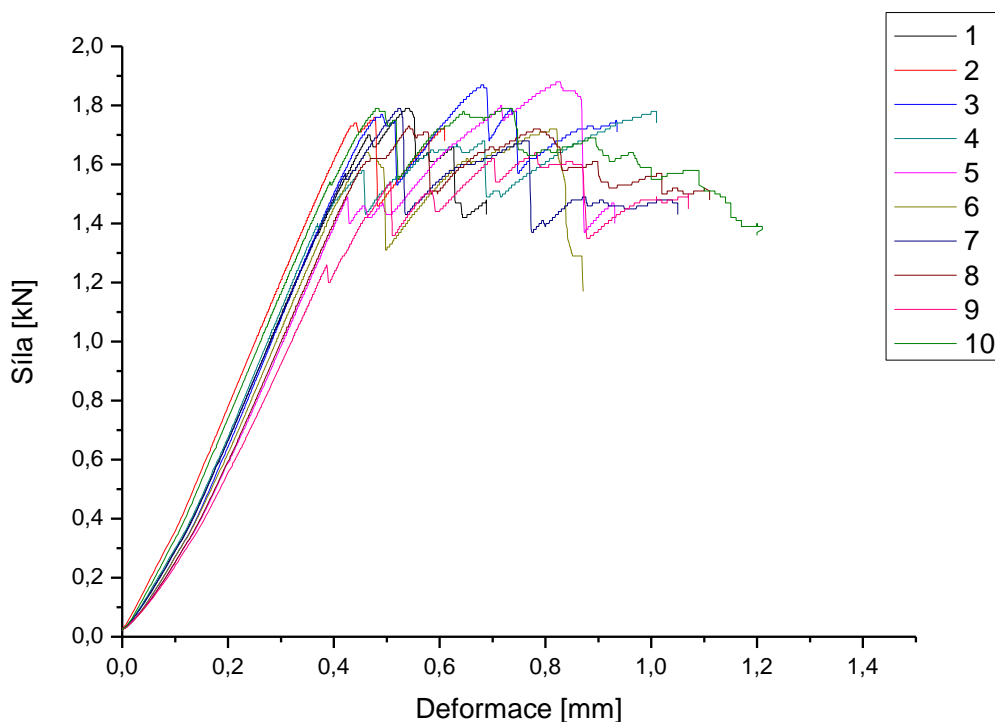


Obr. 4.1: Graf závislosti deformace vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 45\%$

Tabulka 4.1: Vyhodnocení smykových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 45\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (kN)	T (MPa)
1	2,95	9,41	1,80	48,7
2	2,97	9,58	1,75	46,2
3	2,98	9,70	2,00	51,8
4	2,97	9,73	1,89	49,0
5	2,96	9,48	1,83	48,9
6	2,96	9,58	1,85	49,0
7	2,96	9,76	2,01	52,2
8	2,96	9,78	2,00	51,8
9	2,96	9,78	1,80	46,7
10	2,93	9,55	1,74	46,6
Průměr:			1,87	49,1
Směr. odchylka:			0,10	2,2
Rel. směr. odchylka [%]:			5,49	4,5

Průměrná pevnost krátkých trámečků se 45 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $49,1 \pm 2,2$ MPa. Na směrnici lineární části křivek má vliv geometrie trámečku a přítomnost napětí. Malá odchylka křivek v této oblasti značí dobrou přesnost výroby a tím i reprodukovatelnost připravených vzorků.

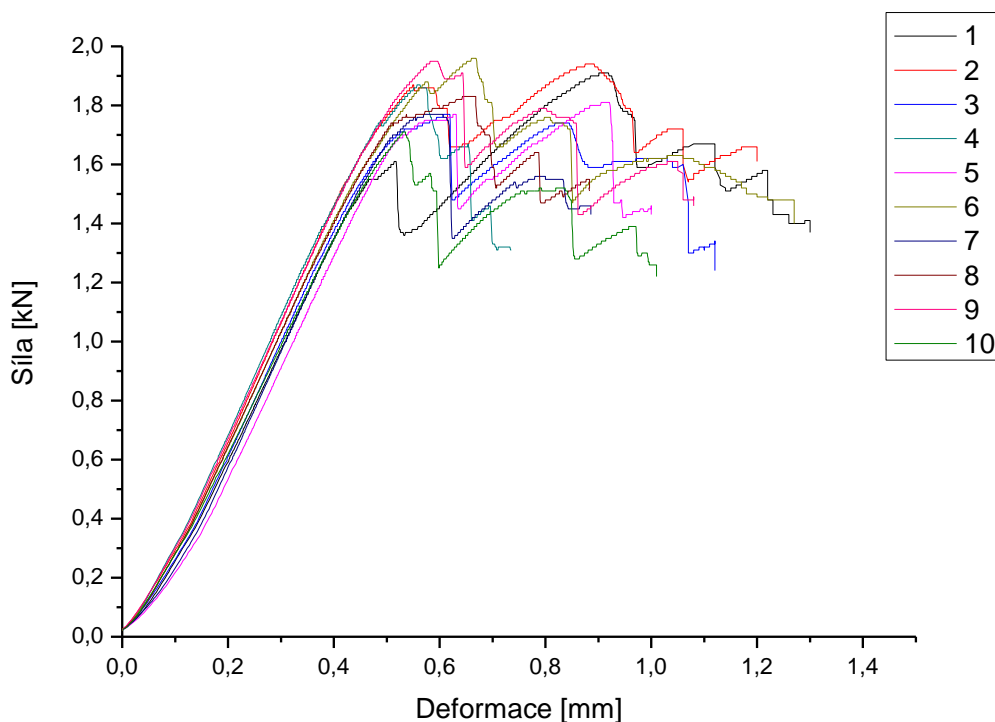


Obr. 4.2: Graf závislosti deformace vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 40\%$

Tabulka 4.2: Vyhodnocení smykových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 40\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (kN)	T (MPa)
1	2,90	9,76	1,79	47,4
2	2,80	9,69	1,76	48,7
3	3,04	9,64	1,87	47,8
4	2,91	9,67	1,78	47,6
5	2,85	9,63	1,88	51,4
6	2,83	9,68	1,72	47,1
7	2,87	9,57	1,79	48,8
8	2,88	9,39	1,73	48,0
9	2,93	9,47	1,64	44,2
10	2,95	9,41	1,79	48,4
Průměr:			1,77	47,9
Směr. odchylka:			0,07	1,8
Rel. směr. odchylka [%]:			3,98	3,7

Průměrná pevnost krátkých trámečků se 40 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $47,9 \pm 1,8$ MPa. Rozsáhlejší kolísání křivek odpovídá většímu množství porušení jednotlivých vláken, jak bylo popsáno výše. Je pravděpodobné, že pokud by byla všechna vlákna napnuta totožně, bylo by dosaženo vyšší pevnosti (zatížení by se rozkládalo mezi více vláken najednou).

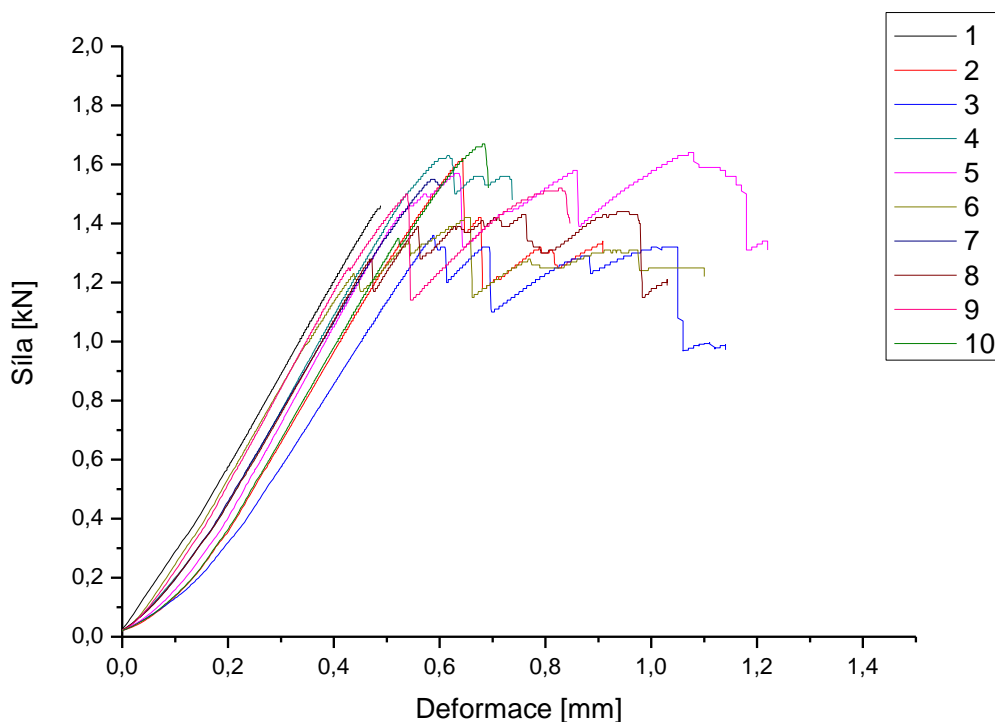


Obr. 4.3: Graf závislosti deformace vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 35\%$

Tabulka 4.3: Vyhodnocení smykových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 35\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (kN)	T (MPa)
1	2,92	9,63	1,91	50,9
2	2,97	9,68	1,94	50,5
3	2,97	9,78	1,77	45,7
4	2,94	9,55	1,87	49,9
5	2,94	9,85	1,81	46,9
6	2,98	9,70	1,96	50,9
7	2,96	9,83	1,77	45,6
8	2,97	9,70	1,83	47,7
9	2,94	9,58	1,95	52,0
10	2,91	9,73	1,71	45,3
Průměr:			1,85	48,6
Směr. odchylka:			0,09	2,6
Rel. směr. odchylka [%]:			4,70	5,3

Průměrná pevnost krátkých trámečků se 35 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $48,6 \pm 2,6$ MPa. Na kvalitě vzorku se pravděpodobně projevila i „pohodlnost“ jeho výroby. Obsah vláken byl dostatečný pro úplné a rovnoměrné zaplnění objemu trámečku a zároveň nebylo třeba výztuž příliš stlačovat. Menší množství svazků k prosycení také znamená kratší čas výroby a tedy i snazší manipulaci s pryskyřicí.

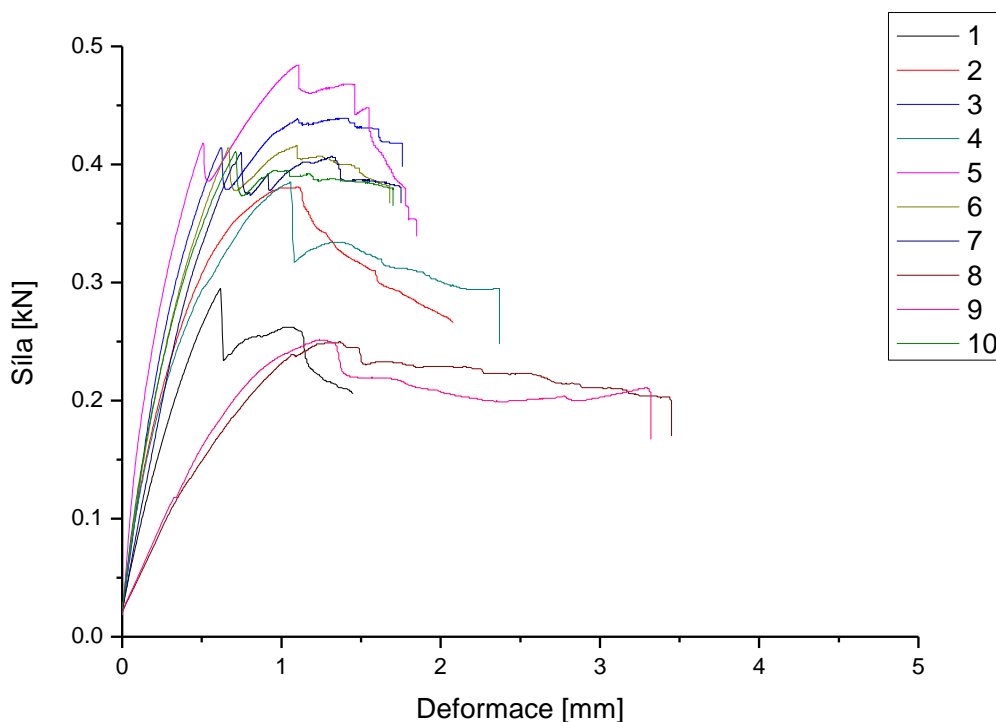


Obr. 4.4: Graf závislosti deformace vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 30\%$

Tabulka 4.4: Vyhodnocení smykových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 30\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (kN)	T (MPa)
1	2,72	9,37	1,46	42,9
2	2,65	9,66	1,62	47,3
3	2,69	9,61	1,36	39,4
4	2,78	9,72	1,63	45,2
5	2,80	9,50	1,64	46,3
6	2,76	9,59	1,42	40,3
7	2,76	9,58	1,55	44,1
8	2,82	9,58	1,44	40,0
9	2,85	9,35	1,52	42,7
10	2,80	9,70	1,67	46,0
Průměr:			1,53	43,4
Směr. odchylka:			0,11	2,8
Rel. směr. odchylka [%]:			7,02	6,5

Průměrná pevnost krátkých trámečků se 30 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $43,4 \pm 2,8$ MPa. Nižší pevnost než u vzorků s vyšším objemovým podílem výztuže může být zapříčiněna nerovnoměrným rozložením vláken v objemu vzorku. Vlivem vymačkávání pryskyřice během výroby (viz kap. 3.2.2.3) byla vlákna soustředěna u spodní strany trámečku. Vzorek tedy nebyl homogenním kompozitem v celém objemu, vrchní část byla tvořena křehkou vrstvou pryskyřice o nižší pevnosti.



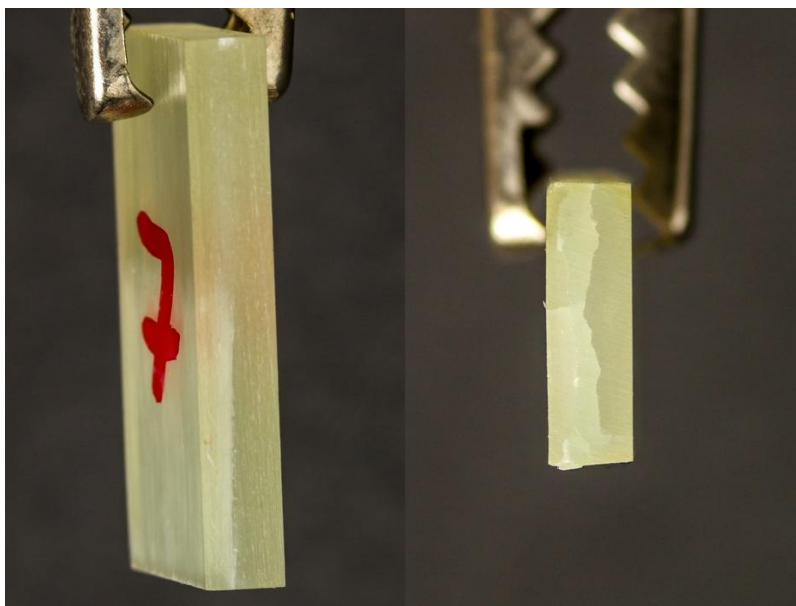
Obr. 4.5: Graf závislosti deformace vzorku na působící síle: neupravená vlákna, $V_f = 40\%$

Tabulka 4.5: Vyhodnocení smykových vlastností vzorku s neupravenými vlákny, $V_f = 40\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (kN)	T (MPa)
3	3,12	9,94	0,44	10,6
4	2,94	9,96	0,39	9,9
5	3,15	9,83	0,48	11,7
6	3,02	9,64	0,42	10,7
7	3,15	9,67	0,41	10,1
10	2,99	9,76	0,41	10,6
Průměr:			0,42	10,6
Směr. odchylka:			0,03	0,6
Rel. směr. odchylka [%]:			8,04	6,1

Průměrná pevnost krátkých trámečků se 40 obj. % skleněných vláken bez povrchové úpravy je $10,6 \pm 0,6$ MPa. V grafu si lze povšimnout kromě nízké maximální síly i širokého vrcholu křivek, který vypovídá o postupném uvolňování (vytahování) vláken z matrice, což také svědčí o malé míře adheze.

Z výpočtů byly vyřazeny hodnoty tělísek č. 1, 2, 8 a 9 (na obr. 4.5 je patrný odlišný průběh měřené závislosti daných tělísek) z důvodu lokálního nedostatečného prosycení vláken pryskyřicí, kompozit tedy nebyl kompaktní. Tento nedostatek se projevil už během řezání trámečků roztržením nespojených vláken, během testování pak došlo velmi rychle k plastické deformaci vzorku.



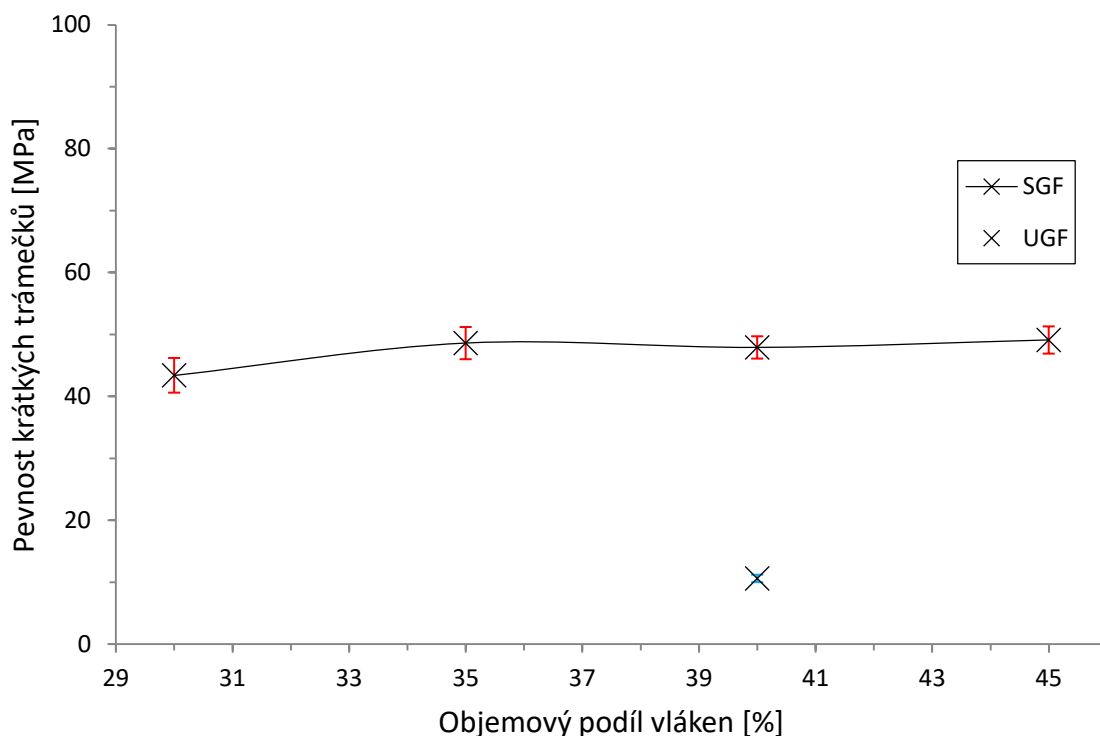
Obr. 4.6: Snímky krátkých trámečků s upravenými vlákny po měření, z boku (vlevo) a příčný průřez (vpravo)



Obr. 4.7: Boční snímky krátkých trámečků s neupravenými vlákny po měření

Obr. 4.6 zobrazuje detail krátkých trámečků vyztužených upravenými vlákny po měření, na kterých je viditelná puklina vzniklá delaminací ve smyku. Na obr. 4.7 je patrná plastická deformace vzorků s neupravenými vlákny. Křehká pryskyřice popraskala, zatímco vlákna se pouze prohnula, což značí nízkou přilnavost složek a tím i nízký přenos napětí z matrice na výztuž. Vpravo je zobrazen vzorek, který musel být vyřazen kvůli nedostatečnému prosycení, jak bylo uvedeno u výsledků vzorku s neupravenými vlákny. Na snímku je viditelné zmiňované roztřepení vláken.

Obr. 4.8 shrnuje naměřené pevnosti krátkých trámečků v závislosti na objemovém podílu vláken. V rozmezí relativních odchylek (pravděpodobné příčiny výkyvů jsou popsány u výsledků jednotlivých vzorků) je pevnost krátkých trámečků u vzorků s povrchově upravenými vlákny nezávislá na objemovém podílu výztuže pro 35 – 45 obj. % skleněných vláken.



Obr. 4.8: Graf závislosti pevnosti krátkých trámečků na objemovém podílu vláken (SGF - upravená skleněná vlákna, UGF - neupravená skleněná vlákna)

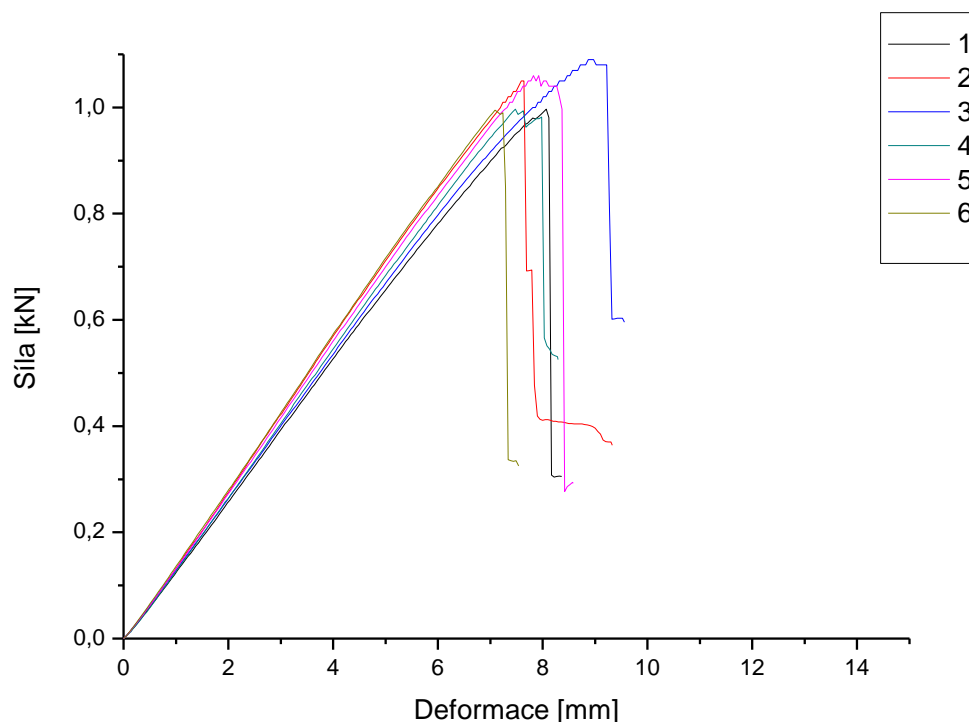
Lze ovšem předpokládat, že při velmi nízkých objemových podílech výztuže bude pevnost klesat, neboť nebude během testu docházet k delaminaci kompozitu, ale k porušení samotné pryskyřice. Tento předpoklad dobře koresponduje s faktem, že vzorek o 30 obj. % vláken, dosáhnul zhruba o 10 % nižší pevnosti než ostatní vzorky.

Pevnost vzorku s neupravenými vlákny je zřetelně nižší, odpovídá zhruba 22 % pevnosti kompozitu s upravenými vlákny o stejném objemovém podílu výztuže. To vypovídá o nízké adhezi mezi výztuží a matricí, neboť nedochází ke kýženému přenosu napětí na vlákna.

4.2 Ohybové testy

Testování ohybových vlastností (viz kap. 3.3.2) bylo prováděno na ručně vyráběných (postup viz kap. 3.2.2) vzorcích kompozitů s komerční povrchovou úpravou vyztužujících skleněných vláken o objemovém podílu výztuže 45, 40, 35 a 30 % a bez komerční povrchové úpravy vláken o objemovém podílu výztuže 40 %. Během testu byla zaznamenávána závislost deformace (průhybu) tělíska D na působící síle (zatížení) F , dále byly měřeny tloušťka d a šířka b tělísek, maximální dosažená síla F_{\max} , průhyb při maximální síle D_{\max} , z těchto dat byla dále vypočtena pevnost v ohybu σ_B , jenž odpovídá maximálnímu ohybovému napětí (podle rovnice 3.5, jelikož rozpětí podpěr bylo větší než šestnáctinásobek tloušťky tělíska), směrnice křivky v elastické oblasti m (podle rovnice 3.7, kde ΔD bylo vypočteno z hodnot na přelomu 1 mm u upravených resp. 0,25 mm u neupravených vláken, aby odpovídalo lineární oblasti), a modul pružnosti v ohybu E_B (podle rovnice 3.6).

Obrázky 4.9 až 4.13 představují grafy závislosti deformace (průhybu) dlouhých trámečků na působící síle pro jednotlivé vzorky, tabulky 4.6 až 4.10 shrnují naměřené a vypočtené hodnoty ohybových vlastností jednotlivých vzorků.

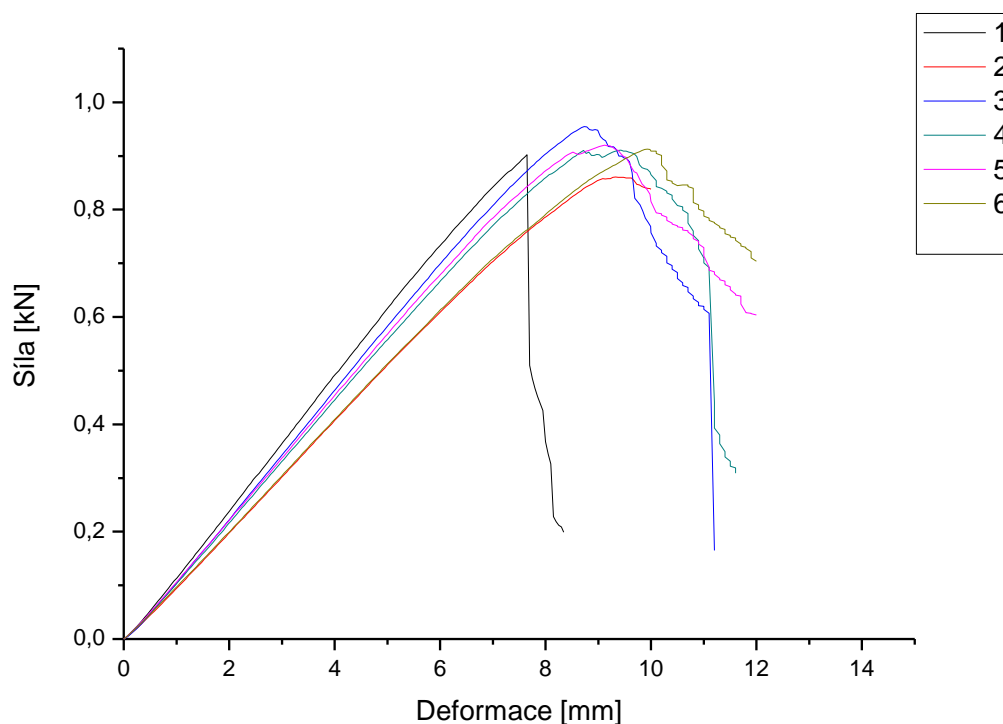


Obr. 4.9: Graf závislosti průhybu vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 45\%$

Tabulka 4.6: Vyhodnocení ohybových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 45\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (N)	D_{\max} (mm)	σ_B (MPa)	m (N/mm)	E_B (GPa)
1	3,00	9,53	997,00	8,07	1131,5	132,3	27,8
2	3,07	9,63	1050,77	7,64	1116,3	142,0	27,5
3	3,14	9,79	1089,79	8,92	1119,2	134,9	24,0
4	3,07	9,68	997,47	7,48	1050,6	135,8	26,2
5	3,05	10,60	1059,21	7,92	1041,9	141,1	25,3
6	3,06	9,61	995,40	7,09	1055,1	142,8	28,0
Průměr:			1031,61	7,85	1085,8	138,2	26,5
Směr. odchylka:			40,47	0,62	40,6	4,4	1,6
Rel. směr. odchylka [%]:			3,92	7,95	3,7	3,2	5,9

Průměrná pevnost v ohybu trámečku se 45 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $1085,8 \pm 40,6$ MPa a průměrný modul pružnosti je $26,6 \pm 1,6$ GPa. Jak je patrné z prudkého poklesu křivek, trámečky tohoto vzorku během testu praskaly najednou při relativně malém průhybu (cca 13 % rozpětí podpěr), na spodní straně došlo jen k mírnému roztřepení vláken a na vrchní straně byl patrný otlak zatěžovacího trnu, což svědčí o velké pevnosti. Vzorky také jeví známky delaminace (puklina uprostřed).

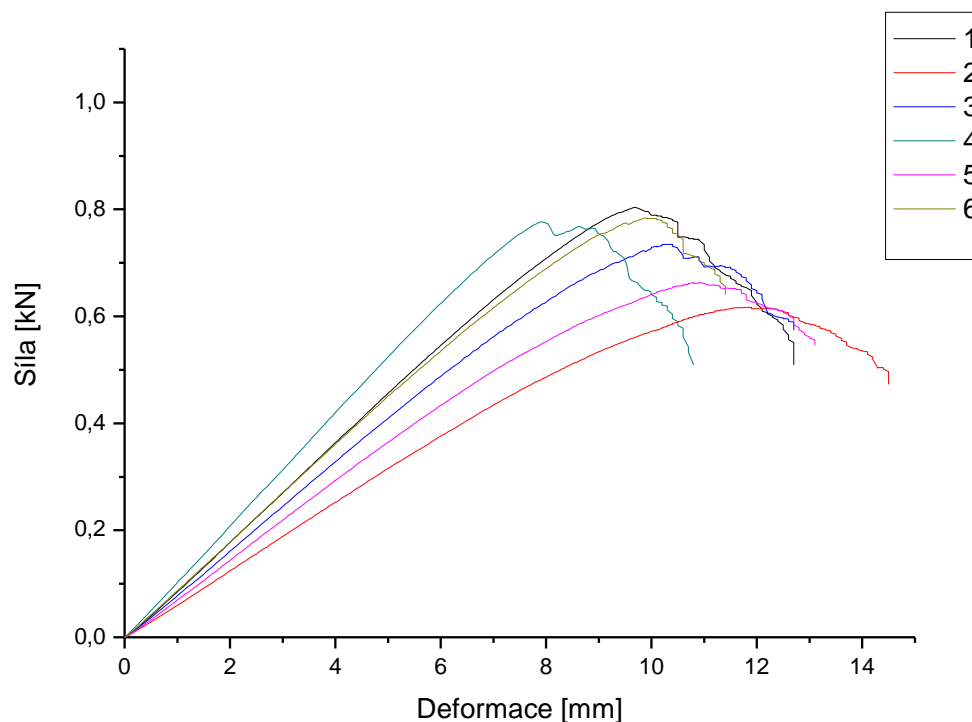


Obr. 4.10: Graf závislosti průhybu vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 40\%$

Tabulka 4.7: Vyhodnocení ohybových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 40\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (N)	D_{\max} (mm)	σ_B (MPa)	m (N/mm)	E_B (GPa)
1	3,06	9,75	901,78	7,65	952,5	123,6	23,9
2	3,09	10,40	860,95	9,33	868,5	101,4	17,8
3	3,09	9,67	954,62	8,73	1020,9	115,7	21,9
4	3,09	9,49	911,49	9,43	1010,1	111,1	21,4
5	3,10	9,70	919,65	9,12	983,2	114,5	21,4
6	3,12	9,88	912,87	9,93	965,2	101,7	18,3
Průměr:			910,23	9,03	966,7	111,3	20,8
Směr. odchylka:			30,22	0,78	54,7	8,6	2,3
Rel. směr. odchylka [%]:			3,32	8,67	5,7	7,7	11,1

Průměrná pevnost v ohybu trámečku se 40 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $966,7 \pm 54,7$ MPa a průměrný modul pružnosti je $20,8 \pm 2,3$ GPa. Postupný pokles křivek odpovídá postupnému praskání jednotlivých vláken na spodní (vnější) straně ohýbaného vzorku. Praskání bylo během testu viditelné i slyšitelné.

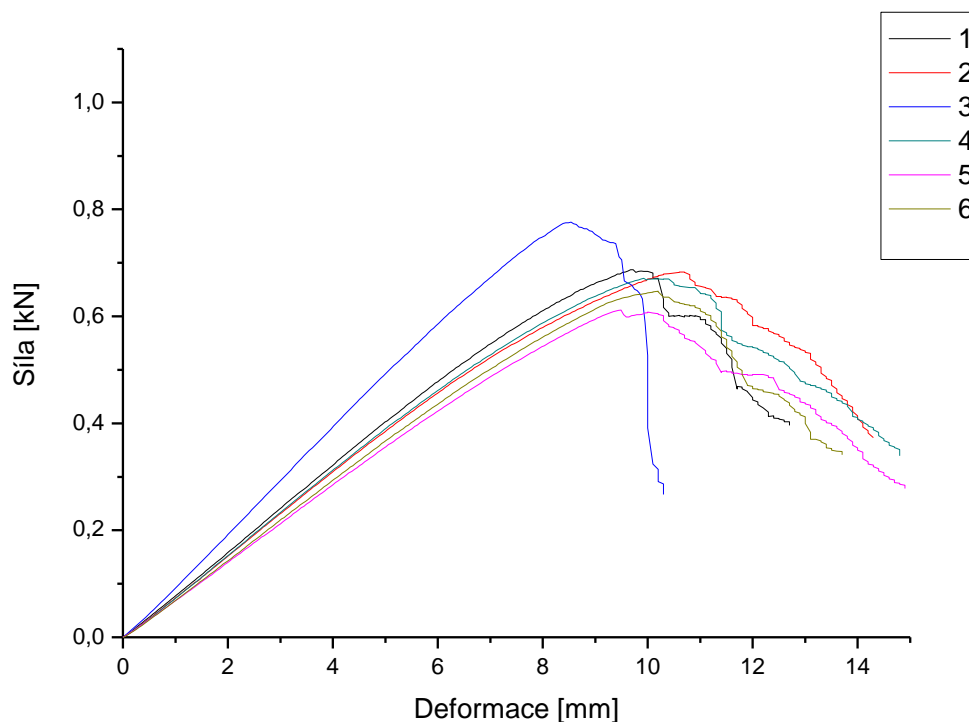


Obr. 4.11: Graf závislosti průhybu vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 35\%$

Tabulka 4.8: Vyhodnocení ohybových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 35\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (N)	D_{\max} (mm)	σ_B (MPa)	m (N/mm)	E_B (GPa)
1	3,13	9,69	803,56	9,69	855,3	91,6	16,6
2	3,03	10,02	616,91	11,82	720,0	63,6	12,3
3	3,05	9,60	735,42	10,29	846,0	81,2	16,1
4	3,06	9,63	776,63	7,92	835,4	105,2	20,6
5	3,08	9,82	663,16	10,77	741,0	73,3	13,8
6	3,07	9,55	784,39	9,87	885,2	88,3	17,3
Průměr:			730,01	10,06	813,8	83,9	16,1
Směr. odchylka:			74,61	1,29	67,0	14,6	2,9
Rel. směr. odchylka [%]:			10,22	12,87	8,2	17,4	17,9

Průměrná pevnost v ohybu trámečku se 35 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $813,8 \pm 67,0$ MPa a průměrný modul pružnosti je $16,1 \pm 2,9$ GPa. Relativně velké rozdíly mezi jednotlivými křivkami svědčí o nižší reprodukovatelnosti připravených vzorků. Pravděpodobně došlo během výroby vzorku ke křížení vláken, které má za následek rozdílné napnutí. Pnutí ve vzorku také mohlo být ovlivněno smrštěním pryskyřice během vytvrzování, vzhledem k větší délce trámečků než u smykového testu se toto smrštění projevuje více.

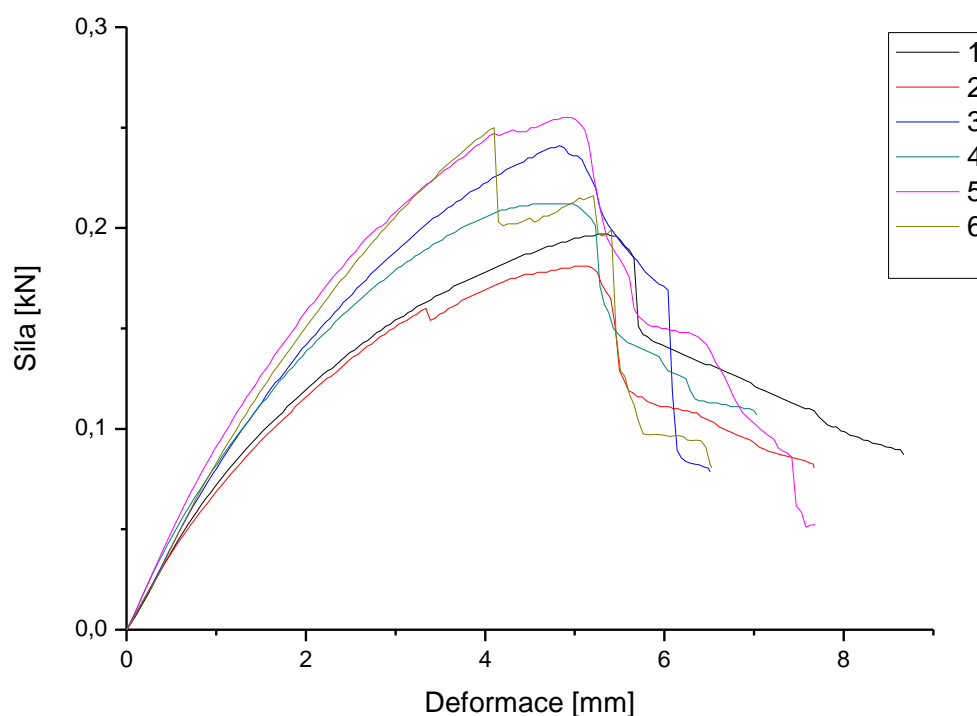


Obr. 4.12: Graf závislosti průhybu vzorku na působící síle: upravená vlákna, $V_f = 30\%$

Tabulka 4.9: Vyhodnocení ohybových vlastností vzorku s upravenými vlákny, $V_f = 30\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (N)	D_{\max} (mm)	σ_B (MPa)	m (N/mm)	E_B (GPa)
1	3,03	9,75	687,03	9,67	776,0	80,5	16,0
2	2,97	9,90	683,31	10,62	811,9	75,1	15,6
3	3,03	9,75	775,51	8,54	852,1	99,2	19,8
4	2,97	9,52	670,89	9,92	813,3	79,0	17,1
5	2,97	9,72	612,33	9,49	719,1	71,6	15,2
6	2,99	10,07	646,81	10,16	736,1	73,4	14,7
Průměr:			679,31	9,73	784,8	79,8	16,4
Směr. odchylka:			54,67	0,71	50,7	10,1	1,8
Rel. směr. odchylka [%]:			8,05	7,26	6,5	12,6	11,2

Průměrná pevnost v ohybu trámečku se 30 obj. % skleněných vláken s komerční povrchovou úpravou je $784,8 \pm 50,7$ MPa a průměrný modul pružnosti je $16,4 \pm 1,8$ GPa. Při porovnání obr. 4.11 a 4.12 je patrné, že u kompozitu s 30 obj. % se podařilo připravit vzorky s vyšší reprodukovatelností než u 35 obj. %, přestože je výroba vzorků s nižším obsahem vláken náročnější.

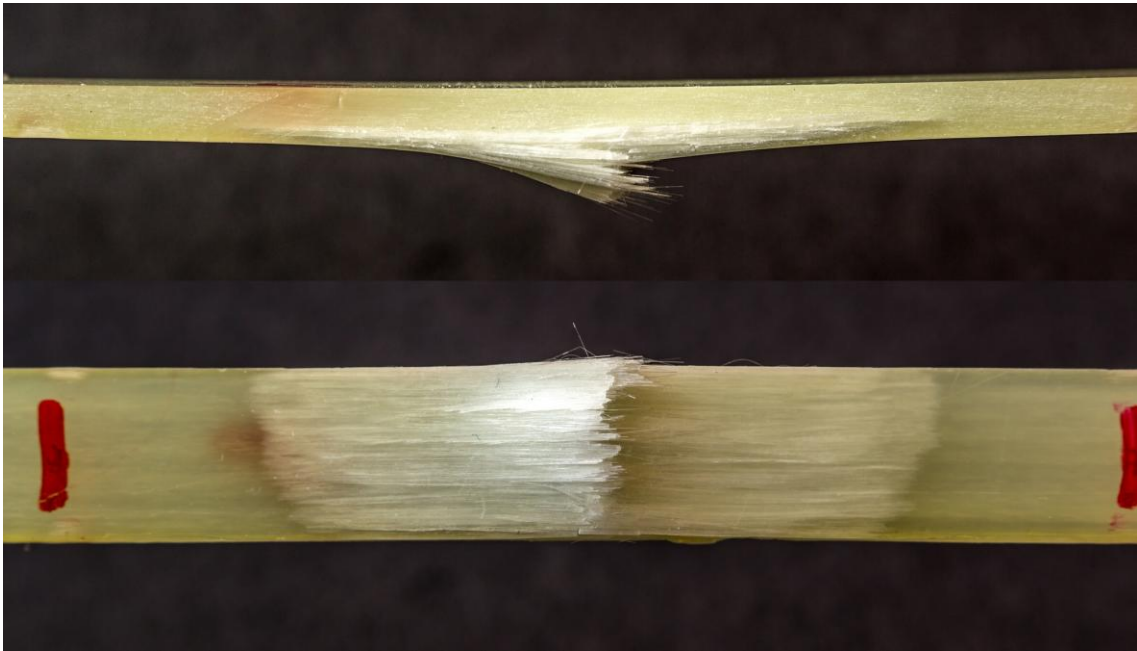


Obr. 4.13: Graf závislosti průhybu vzorku na působící síle: neupravená vlákna, $V_f = 40\%$

Tabulka 4.10: Vyhodnocení ohybových vlastností vzorku s neupravenými vlákny, $V_f = 40\%$

Číslo tělíska	d (mm)	b (mm)	F_{\max} (N)	D_{\max} (mm)	σ_B (MPa)	m (N/mm)	E_B (GPa)
1	3,03	9,75	197,00	5,36	204,0	82,2	16,4
2	2,98	9,92	181,07	5,10	189,9	80,4	16,5
3	3,00	10,17	240,69	4,83	242,1	80,8	15,9
4	3,01	9,82	212,46	4,73	219,5	98,6	19,9
5	2,98	9,88	255,01	4,96	268,0	100,9	20,8
6	3,02	9,81	250,34	4,10	255,4	74,1	14,8
Průměr:			222,76	4,85	229,8	86,2	17,4
Směr. odchylka:			30,43	0,43	30,4	10,9	2,4
Rel. směr. odchylka [%]:			13,66	8,80	13,2	12,7	13,8

Průměrná pevnost v ohybu trámečku se 45 obj. % skleněných vláken bez povrchové úpravy je $229,8 \pm 30,4$ MPa a průměrný modul pružnosti je $17,4 \pm 2,4$ GPa. Průběh testování tohoto vzorku byl naprosto odlišný od vzorků s upravenými vlákny. Výztuž nepraskala, došlo k rozdělení na rozhraní shluku vláken a vrchní vrstvy pryskyřice za současného zvlnění této vrstvy (v prostoru mezi zatěžovacím a podpurným trnem) už při relativně malém průhybu (cca 8 % rozpětí podpěr).



Obr. 4.14: Snímky vzorku s upravenými vlákny po ohybové zkoušce, z boku (nahore) a zespodu (dole)



Obr. 4.15: Boční snímek vzorku s neupravenými vlákny po ohybové zkoušce

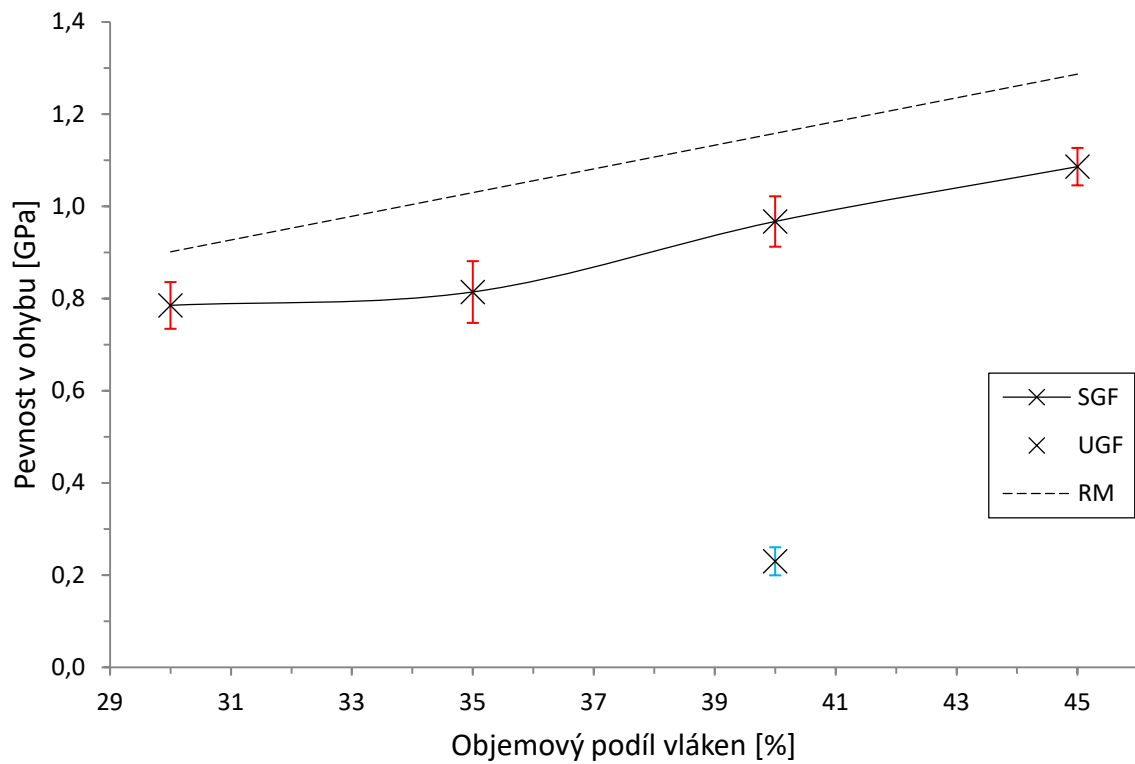
Na obr. 4.14 je viditelné popraskání vláken na spodní straně kompozitu (vnější straně ohybu) po ohybovém testu. Roztřepení vypovídá o tom, že k praskání docházelo postupně, což také odpovídá postupnému klesání křivek měřené závislosti. Na obr. 4.15 je zobrazeno výše zmíněné zvlnění vzorku s neupravenými vlákny. Vazba mezi pryskyřicí a vláknem byla natolik slabá, že přednostně došlo k odloupení svrchní vrstvy pryskyřice od vláken. Vzorek se značně deformoval již za menšího průhybu, než vzorky s upravenými vlákny.

Obr. 4.16 a 4. 17 shrnují naměřené ohybové pevnosti a moduly pružnosti v závislosti na objemovém podílu výztuže. Teoreticky by obě vlastnosti kompozitu měly odpovídat váženému průměru vlastností složek (rovnice 4.1 a 4.2), podle tzv. směšovacího pravidla (*rule of mixtures*, RM) [6]. Tato predikce je v grafech znázorněna přerušovanou přímkou (použité hodnoty vlastností matrice viz tab. 3.1 a vláken viz kap. 3.1.2).

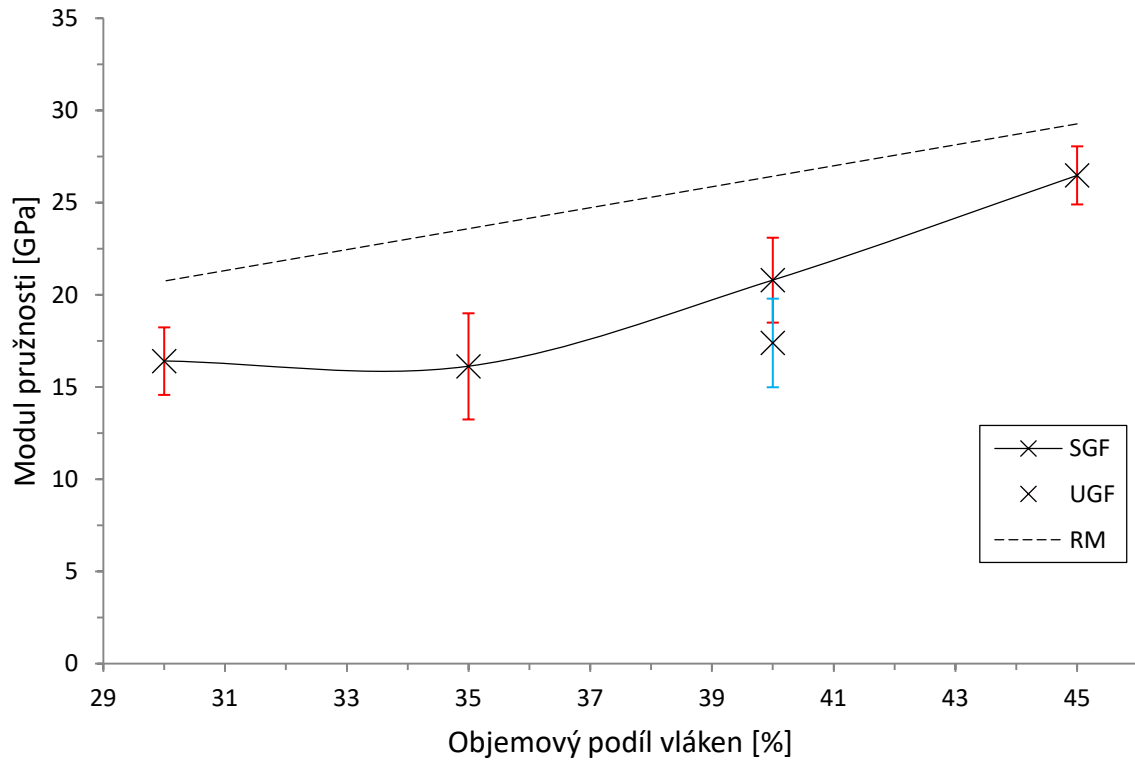
$$E_B = (1 - V_f) \cdot E_m + V_f \cdot E_f, \quad (4.1)$$

$$\sigma_B = (1 - V_f) \cdot \sigma_m + V_f \cdot \sigma_f, \quad (4.2)$$

kde E_B je modul pružnosti v ohybu [GPa], V_f je objemový podíl vláken [-], E_m je modul pružnosti matrice [GPa], E_f je modul pružnosti vláken [GPa], σ_B je pevnost v ohybu [GPa], σ_m je pevnost matrice [GPa] a σ_f je pevnost vláken [GPa].



Obr. 4.16: Graf závislosti pevnosti v ohybu kompozitu na objemovém podílu vláken (SGF - upravená skleněná vlákna, UGF - neupravená skleněná vlákna, RM - směšovací pravidlo)



Obr. 4.17: Graf závislosti modulu pružnosti v ohybu kompozitu na objemovém podílu vláken (SGF - upravená skleněná vlákna, UGF - neupravená skleněná vlákna, RM - směšovací pravidlo)

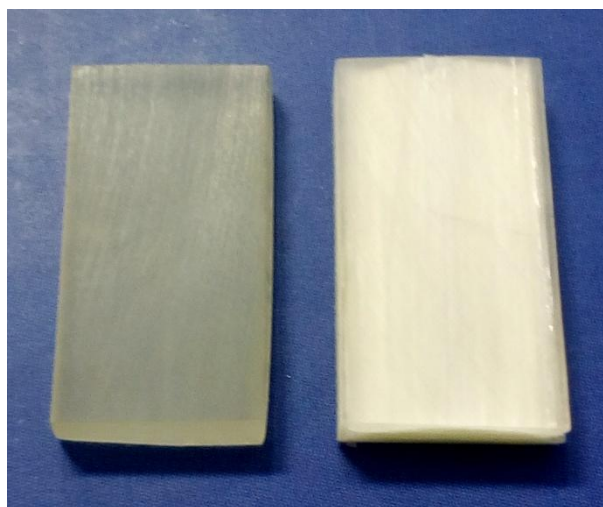
Trend pevnosti i modulu pružnosti odpovídá směšovacímu pravidlu, tedy se zvyšujícím se objemovým podílem obě tyto veličiny rostou, nicméně naměřené hodnoty těch teoretických nedosahují. Modul pružnosti je nižší průměrně o 5 GPa, tj. cca o 20 %, a pevnost o 0,2 GPa, tedy cca o 16 %. K malým odchylkám od predikce směšovacím pravidlem může dojít v důsledku napětí, mají-li složky kompozitu rozdílné Poissonovy konstanty [6] (poměr relativního prodloužení ku relativnímu příčnému zkrácení), větší rozdíly značí nedokonalost vzorku (křížení a napnutí vláken), která je ale vlivem ruční výroby nevyhnutelná.

4.3 Porovnání vlivu povrchové úpravy vláken

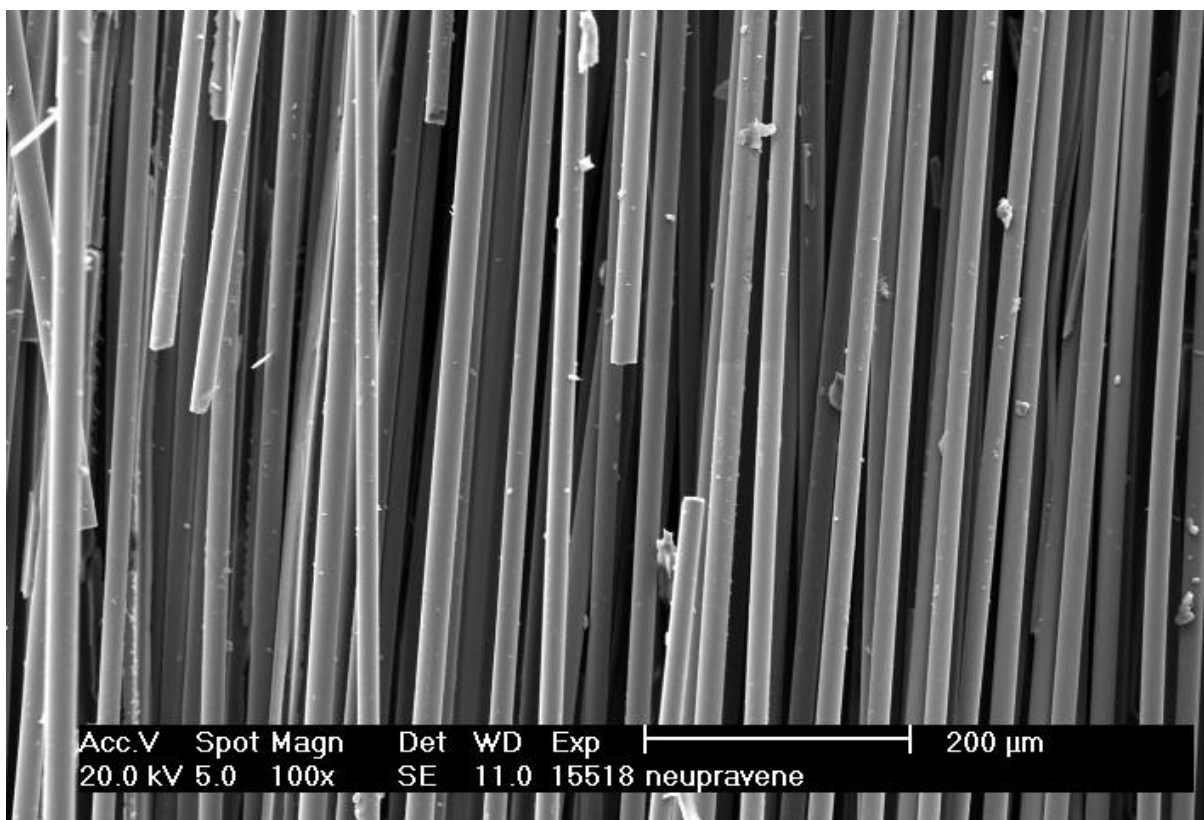
Vzhledem k propracované teorii o vzniku kovalentních vazeb na rozhraní skleněných vláken a polymerní matrice za použití silanových vazebných činidel (kap. 2.4.2) bylo předpokládáno, že vzorek vyrobený z vláken bez jakékoliv povrchové úpravy bude mít výrazně nižší adhezi mezi výztuží a matricí (jenž se v makroskopickém měřítku projevuje jako smyková pevnost kompozitu), než vzorek vyrobený z vláken upravených. Výsledky shrnuté na obr. 4.8 a 4.16 tento předpoklad potvrzují: pevnost krátkých trámečků s neupravenými vlákny činila zhruba 22 % pevnosti trámečků s vlákny upravenými komerční lubrikací, a pevnost v ohybu kompozitních vzorků s neupravenými vlákny odpovídala zhruba 23 % pevnosti vzorku s upravenými vlákny o stejném objemovém podílu výztuže.

Na modul pružnosti kompozitu povrchová úprava výztuže z principu vliv nemá, jak ukazuje obr. 4.17 (naměřené hodnoty vzorku s neupravenými vlákny v rámci směrodatné odchylky odpovídají hodnotám vzorku s vlákny upravenými o stejném objemovém podílu). Modul pružnosti se určuje ze směrnice křivky při malých deformacích obou fází, při čemž je smykové napětí velmi nízké (ideálně nulové). Vliv povrchové úpravy se projevuje právě při smykovém zatížení na rozhraní vlákna a pryskyřice.

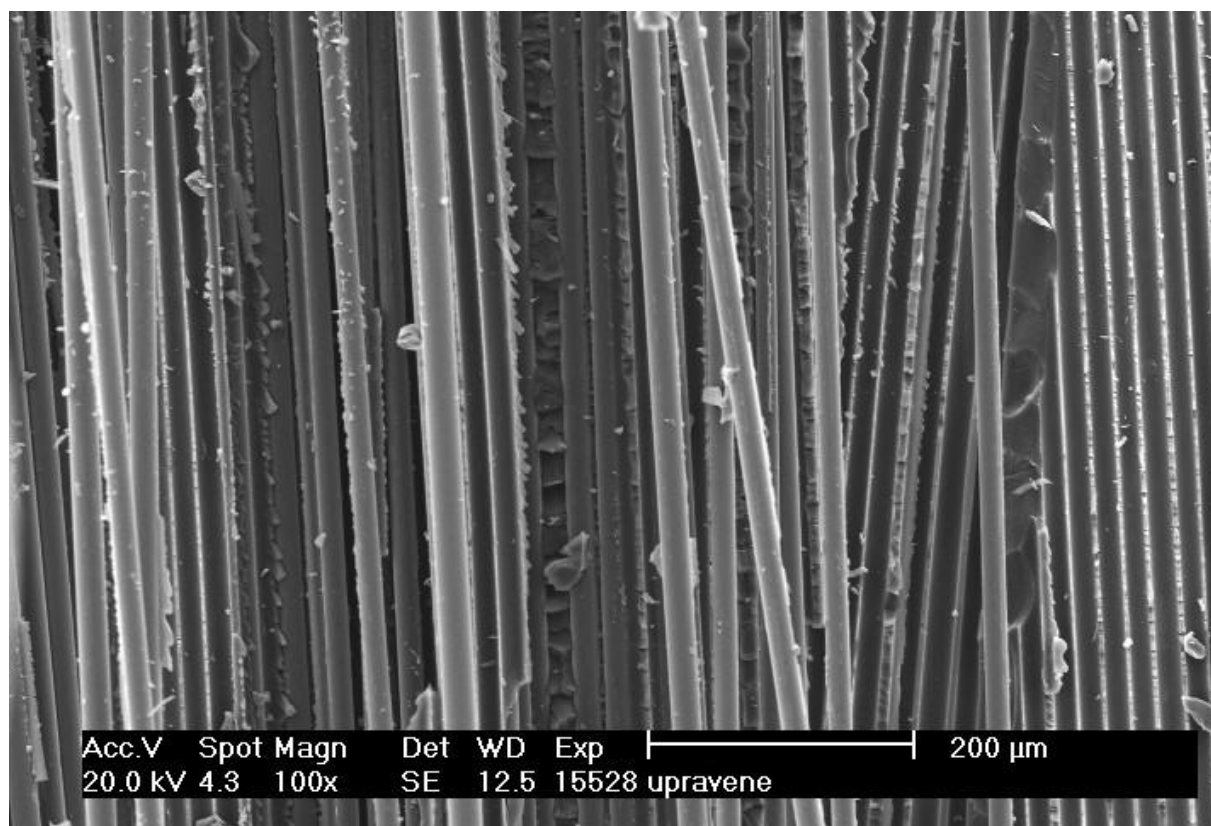
Na obr. 4.18 je zobrazen okem viditelný rozdíl mezi trámečkami s upravenými a neupravenými vlákny. Na fázovém rozhraní mezi neupravenými vlákny a pryskyřicí dochází vlivem špatného smáčení ke vzniku nedokonalostí v podobě bublin. Na nich dochází k rozptylu světla, což se projevuje jako bílé zabarvení vzorku, při detailním pohledu jsou i viditelná jednotlivá vlákna. Oproti tomu povrchově upravená vlákna jsou lépe smáčena pryskyřicí a vzorek se jeví transparentní.



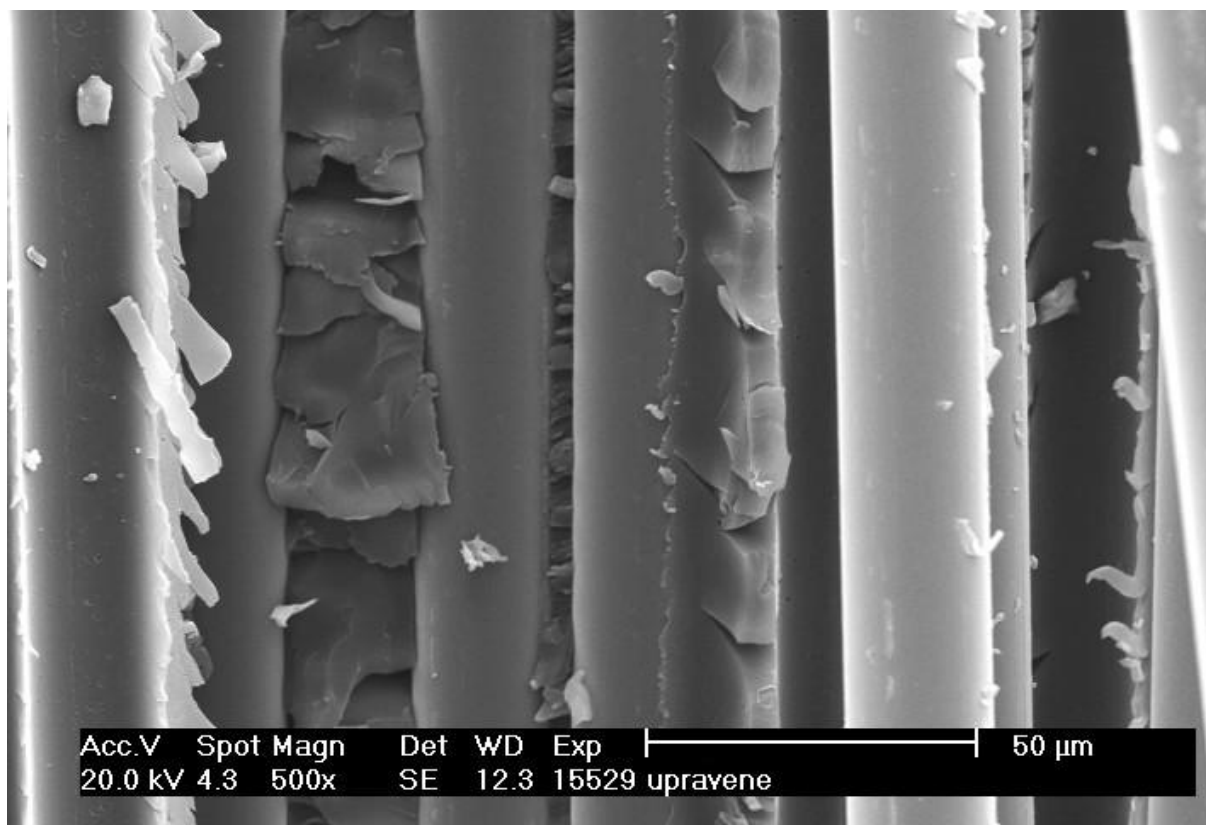
Obr. 4.18: Snímek krátkých trámečků s upravenými (vlevo) a neupravenými (vpravo) vlákny



Obr. 4.19: Snímek SEM porušeného kompozitu s neupravenými vlákny



Obr. 4.20: Snímek SEM porušeného kompozitu s upravenými vlákny



Obr. 4.21: Snímek SEM kompozitu s upravenými vlákny (detail obr. 4.20)

Na obr. 4.19 až 4.21 jsou snímky z řádkového elektronového mikroskopu (*scanning electron microscope*, SEM) plochy zlomu vzniklé při smykové delaminaci krátkých trámečků. Při porovnání snímků vzorků s neupravenými (obr. 4.19) a upravenými (obr. 4.20) vlákny (stejně zvětšení 100×), jsou patrné znaky rozdílné adheze.

Relativně čistý a hladký povrch neupravených vláken vypovídá o tom, že byla z matrice snadno vytržena, což svědčí o přítomnosti malé adheze (zprostředkované nízkými vazebnými interakcemi a mechanickou vazbou), ale dostatečně velké na to, aby se některá vlákna polámala. Velké nečistoty zobrazené na snímku svým tvarem odpovídají volným úlomkům pryskyřice, malé nečistoty mohou být zbytkovou lubrikací, která na vláknech ulpěla vlivem nedostatečně vymytého aplikátoru apretace (výroba neupravených vláken probíhá totožně jako výroba upravených, viz obr. 2.9, ale místo apretačního činidla je na vlákna nanášena destilovaná voda).

Oproti tomu upravená vlákna i po delaminaci kompozitu zůstávají obalena vrstvou pryskyřice, a to důsledkem vzniku kovalentních vazeb na rozhraní, které jsou pevnější než smyková pevnost matrice (dochází ke koheznímu porušení matrice). Šípovité útvary na lomu matrice, které jsou dobře viditelné na obr. 4.21 (zvětšení 500×), značí dosažení vysokého smykového napětí během delaminace.

5 ZÁVĚR

Předmětem bakalářské práce byla příprava kompozitních vzorků tvaru krátkých resp. dlouhých trámečků a měření jejich mechanických vlastností, konkrétně smykových a ohybových pevností a modulů pružnosti v ohybu.

Vzorky byly připravovány vkládáním dlouhých skleněných vláken do polyesterové pryskyřice a následným vytvrzením v kompaktní celek (kompozit). Pro výztuž byla použita vlákna s komerční povrchovou úpravou a bez povrchové úpravy. Zároveň byly vzorky připravovány s různým objemovým podílem výztuže.

Pro posouzení míry adhezních sil mezi výztuží a matricí, jenž se z makroskopického hlediska projevuje jako smyková pevnost kompozitu, byly prováděny smykové testy, které spočívaly v delaminaci vzorků krátkých trámečků, a třibodové ohybové testy, během kterých docházelo k porušení dlouhých trámečků vlivem ohybového zatížení. Výstupem měření byla data o velikosti zatěžovací síly potřebné k selhání vzorku a o odpovídající deformaci. Tato síla je přímo úměrná smykové pevnosti, která charakterizuje míru adheze mezi vlákny a matricí.

Z naměřených dat byla vypočtena pevnost krátkých trámečků, pevnost v ohybu a modul pružnosti kompozitních vzorků v závislosti na povrchové úpravě a objemovém podílu vláken. Výsledky prokázaly, že povrchová úprava vláken má výrazný vliv na pevnost vzorků, tedy že díky vazebným činidlům obsaženým v lubrikaci dochází k tvorbě pevných kovalentních vazeb mezi vláknem a matricí. Pevnost krátkých trámečků s vlákny bez povrchové úpravy byla stanovena na $10,6 \pm 0,6$ MPa, u vzorků s komerční lubrikací o objemovém podílu vláken v rozmezí 35 - 45 % na průměrně $48,5 \pm 2,2$ MPa a při 30 obj. % na $43,4 \pm 2,8$ MPa. Tato data zároveň svědčí o tom, že dochází-li k porušení vzorku vlivem delaminace, tedy k selhání vazeb na rozhraní výztuže a matrice, jeví se pevnost krátkých trámečků na objemovém podílu vláken nezávislá. Pokud je objemový podíl výztuže příliš nízký, bude přednostně docházet k porušení pryskyřice, což se projeví nižší pevností. Dále byla zjištěna přímo úměrná závislost pevnosti v ohybu a modulu pružnosti na objemovém podílu vláken, což dobře koresponduje se směšovací pravidlem. Teoreticky vypočtených hodnot však nedosahují, pevnost v ohybu je nižší průměrně o 16 % a modul pružnosti o 20 %.

Podstatný vliv na výsledky a reprodukovatelnost má kvalita zhotovení vzorků. Přesnou výrobou by mělo být dosaženo stejnoměrného napnutí výztuže a shodné geometrie všech trámečků. Tyto parametry pak ovlivňují tvar křivek měřené závislosti, jenž vypovídá o shodnosti výsledků jedné série.

BIBLIOGRAFIE

- [1] ČECH, Vladimír. Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. In: *Vyztužené plasty*. Karlovy vary, 1999, s. 98-105.
- [2] BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988.
- [3] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [4] BRADY, George. *Materials handbook*. 14th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. ISBN 00-700-7084-9.
- [5] MALLICK, P. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 3rd ed., [expanded and rev. ed.]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. ISBN 08-493-4205-8.
- [6] HULL, Derek. a T. CLYNE. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1996. ISBN 05-213-8855-4.
- [7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [8] ROSATO, Donald a Dominick ROSATO. *Reinforced plastics handbook*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN 18-561-7450-6.
- [9] HYER, Michael. *Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials*. Updated ed. Lancaster, Pa: DEStech Publications, 2009. ISBN 978-193-2078-862.
- [10] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [11] AGARWAL, Bhagwan a Lawrence BROUTMAN. *Vláknové kompozity*. Praha: SNTL, 1987.
- [12] VOLF, Miloš. *Technická skla a jejich vlastnosti*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, 318 s.
- [13] DWIGHT, David. Glass Fiber Reinforcements. *Comprehensive composite materials*. 1. ed. New York: Elsevier Science, 2000, s. 231-261. ISBN 0080429939.
- [14] Glass Fibers. *ASM handbook: Composites*. Vol. 21. Material Park, Ohio: ASM International, 2001, s. 27-34. ISBN 0-87170-703-9.
- [15] CECH, V., E. PALESCH a J. LUKES. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology*. Elsevier, 2013, (83), 22-26.
- [16] ČECH, V. New Progress in Composite Interphases: A Use of Plasma Technologies. In: *Proceedings of FRC 2000*. Newcastle, GB: Woodhead Publishing Ltd, 2000, s. 246-252. ISBN 1-85573-550-4.
- [17] BODNÁROVÁ, Lenka. *Kompozitní materiály ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-214-2266-1.

- [18] DRZAL, Lawrence, Michael RICH a Pamela LLOYD. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *The Journal of Adhesion*. 2006, **16**(1), 1-30. DOI: 10.1080/00218468308074901. ISSN 0021-8464. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00218468308074901>
- [19] CECH, Vladimír. Plasma Polymer Films: From Nanoscale Synthesis to Macroscale Functionality. *Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties*. Boca Raton: CRC Press, 2010, s. 481-527. ISBN 978-1-4200-9402-2.
- [20] CECH, V., A. KNOB, H.-A. HOSEIN, A. BABIK, P. LEPCIO, F. ONDREAS a L.T. DRZAL. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Elsevier, 2014, (58), 84-89.
- [21] DRZAL, Lawrence, Pedro HERRERA-FRANCO a Henjen HO. Fiber–Matrix Interface Tests. *Comprehensive Composite Materials*. Vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 2000, s. 71-111. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00036-X. ISBN 9780080429939.
- [22] ADAMS, Donald. Test Methods for Mechanical Properties. *Comprehensive composite materials*. Amsterdam: Elsevier, 2000, s. 113-148. ISBN 0-08-0429939.
- [23] STOKES, Robert a D. EVANS. *Fundamentals of interfacial engineering*. New York: Wiley-VCH, 1997. ISBN 04-711-8647-3.
- [24] BÁBÍK, A. *Polymerní kompozity s vyššími užitnými vlastnostmi*. Brno, 2013. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [25] D 2344/D2344M - 00. *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*. 00. United States: ASTM, 2000.
- [26] ČSN EN ISO 14125. *Vlákny vyztužené plastové kompozity - Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [27] ASTM D 790 - 03. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. 03. United States: ASTM International, 2003.

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

CF	Uhlíková vlákna (<i>carbon fibers</i>)
FRC	Vlákny vyztužené kompozity (<i>fiber reinforced composites</i>)
GF	Skleněná vlákna (<i>glass fibers</i>)
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PAN	Polyakrylonitril
PBT	Polybutylentereftalát
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylentereftalát
R-	Organický řetězec
RM	Směšovací pravidlo (<i>rule of mixtures</i>)
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop (<i>scanning electron microscope</i>)
SGF	Skleněná vlákna s komerční povrchovou úpravou (<i>sized glass fibers</i>)
UGF	Skleněná vlákna bez povrchové úpravy (<i>unsized glass fibers</i>)
b	Šířka vzorku
d	Tloušťka vzorku
d_f	Průměr vlákna
D	Průhyb středové osy vzorku uprostřed rozpětí podpěr
ΔD	Rozdíl mezi dvěma průhyby
E_B	Modul pružnosti v ohybu
E_f	Modul pružnosti vláken
E_m	Modul pružnosti matrice
F	Síla
ΔF	Rozdíl mezi dvěma hodnotami působící síly
F_{max}	Maximální dosažená síla
l	Délka vzorku
L	Velikost rozpětí podpurných trnů
m	Směrnice nejstrmější části elastické oblasti křivky
n	Počet vláken ve svazku
N	Počet svazků
R_1	Poloměr zatěžovacího trnu
R_2	Poloměr podpurných trnů
T	Pevnost krátkého trámečku
V_f	Objemový podíl vláken
w	Rychlost posunu trnu
Z	Rychlost deformace
σ_B	Pevnost v ohybu
σ_f	Pevnost vláken
σ_m	Pevnost matrice