



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV DEGRADACE SKLENĚNÝCH VLÁKEN NA
MECHANICKOU ODEZVU POLYMERNÍHO KOMPOZITU**

INFLUENCE OF GLASS FIBER DEGRADATION ON THE MECHANICAL RESPONSE OF A POLYMER
COMPOSITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lenka Součková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1612/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Lenka Součková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv degradace skleněných vláken na mechanickou odezvu polymerního kompozitu

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z oblasti polymerních kompozitů a jejich ohybových testů.
- Praktické zvládnutí technologie výroby kompozitních vzorků a ohybových testů.
- Stanovení pevnosti kompozitu v ohybu v závislosti na stáří vláken a jeho korelace s pevností ve smyku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Lenka Součková
student(ka)

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

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu degradace vláken s komerční povrchovou úpravou na ohybové vlastnosti polymerního kompozitu na bázi nenasycené polyesterové pryskyřice vyztužené dlouhými jednosměrně orientovanými skelnými vlákny. K přípravě sérií kompozitních vzorků byla využita vlákna o stáří 23, 61, 67, 112 a 135 měsíců. Vlastnosti kompozitu obsahujícího 40,5 obj. % vláken byly stanoveny pomocí tříbodového ohybového testu definovaného normou ASTM D790-17. Ze získaných dat byla vyhodnocena pevnost, modul pružnosti v ohybu a deformace vzorku při max. ohybovém napětí. Bylo zjištěno, že degradace samotných vláken a jejich povrchové úpravy vede ke snížení pevnosti v ohybu z původní hodnoty 1,17 GPa. Důvodem bylo snížení adheze mezi vlákny a matricí, tedy i kvality mezifáze, kvůli čemuž docházelo k nedostatečnému přenášení napětí z matrice na vlákno. Tímto způsobený rozdíl v pevnosti kompozitů s vlákny o stáří 23 a 135 měsíců činil 0,19 GPa. Získané hodnoty byly využity pro posouzení korelace mezi pevností kompozitu v ohybu a pevností ve smyku. Pearsonův korelační koeficient stanovený na 0,71 odpovídá silné korelaci. Vliv degradace vláken na modul pružnosti kompozitu v ohybu nebyl prokázán.

ABSTRACT

The bachelor thesis studies the effect of fiber degradation with commercial sizing on the flexural properties of polymer composite based on unsaturated polyester resin reinforced with long unidirectionally oriented glass fibers. Fibres of age 23, 61, 67, 112 and 135 months were used to prepare a series of composite samples. The mechanical properties of a composite containing 40.5% vol of fiber were determined using a three-point bending test defined by ASTM D790-17 standard. From the obtained data, the flexural strength, the flexural modulus and the flexural strain were evaluated. It has been found that the degradation of the fibers and their sizing leads to a reduction in flexural strength. This was due to the reduction of adhesion between the fibers and the matrix, thus also the quality of the interface, which caused insufficient stress transfer from the matrix to the fibre. The resulting difference in strength of composites with fibers aged 23 and 135 months was 0,19 GPa with respect to the origin value of 1,17 GPa. The obtained values were used to assess the correlation between the flexural strength of the composite and the shear strength. Pearson's correlation coefficient set at 0,71 corresponds to a strong correlation. The effect of fiber degradation on the flexural modulus has not been demonstrated.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vláknová výtzuž, polyesterová pryskyřice, povrchová úprava, mezifáze, ohybový test

KEYWORDS

Fiber reinforcement, polyester resin, sizing, interface, bending test

Bibliografická citace

SOUČKOVÁ, Lenka. *Vliv degradace skleněných vláken na mechanickou odezvu polymerního kompozitu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130170>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

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

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu této bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, cenné rady a věnovaný čas. Dále chci poděkovat Ing. Petru Lepciovi, Ph.D. za pomoc a spolupráci při měření.

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Kompozitní materiály.....	7
2.2	Polymerní matrice.....	9
2.2.1	Termosety.....	9
2.2.2	Termoplasty.....	12
2.3	Vláknové výztuže.....	14
2.3.1	Skelná vlákna.....	14
2.3.2	Aramidová vlákna.....	17
2.3.3	Uhlíková vlákna.....	18
2.4	Kompozitní mezifáze.....	19
2.4.1	Smáčení.....	19
2.4.2	Typy vazeb.....	20
2.5	Mechanické testy kompozitů.....	22
2.5.1	Smykové testy.....	22
2.5.2	Ohybové testy.....	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	25
3.1	Použité chemikálie.....	25
3.1.1	Polymerní matrice.....	25
3.1.2	Vláknová výztuž.....	27
3.1.3	Forma pro vytvrzení vzorku.....	27
3.2	Příprava vzorků.....	28
3.2.1	Forma pro vytvrzení vzorku.....	28
3.2.2	Kompozitní vzorek.....	28
3.3	Ohybová zkouška.....	30
3.3.1	Vyhodnocení zkoušky.....	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
5	ZÁVĚR.....	41
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	42
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	44

1 ÚVOD

Tato práce je zaměřena na stanovení pevnosti polymerního kompozitu v ohybu v závislosti na stáří skelných vláken. Skelná vlákna ve spojení s polymerní matricí jsou díky vysoké pevnosti a zároveň nízké hmotnosti již několik desetiletí využívána v automobilovém či leteckém průmyslu a také pro výrobu nosných konstrukcí, sportovních potřeb atd. Výrobci u těchto výrobků často zaručují jejich mechanické vlastnosti, především pevnost. Vzhledem k tomu, že výrobci kompozitů často skladují velké množství různě starých skelných vláken, je pro ně důležité znát výsledné mechanické vlastnosti kompozitu v závislosti na době skladování vláken. Pro pevnost kompozitu je zásadní míra přenosu mechanického napětí z matrice na vlákno. K přenosu tohoto napětí dochází v oblasti mezifáze, jejíž vznik je umožněn přítomností organosilanových vazebných činidel v povrchové úpravě (lubrikaci) vláken. Degradace této povrchové úpravy i samotných vláken způsobená především sorpcí vzdušné vlhkosti a usazování částic prachu na povrchu vláken může mít fatální dopad na mechanické vlastnosti připraveného kompozitu.

První část bakalářské práce představuje teoretický úvod k problematice polymerních kompozitů. V úvodní části jsou shrnuty základní informace, které se vztahují ke kompozitním materiálům. Dále je zde věnována pozornost termoplastům a termosetům komerčně používaným k přípravě polymerních matric. Jsou zde také popsány vlastnosti vláknových výztuží, proces výroby skelných vláken a jejich povrchová úprava. S povrchovou úpravou vláken souvisí část popisující kompozitní mezifázi a faktory, které ji ovlivňují. Nakonec jsou v teoretické části práce popsány metody použité pro analýzu mechanických vlastností kompozitů.

V experimentální části jsou definovány látky použité pro přípravu polymerního kompozitu a postup výroby tohoto kompozitu. Je zde popsána norma ASTM D790-17 definující parametry třibodového ohybového testu, ke kterému bylo využito univerzální testovací zařízení Zwick Z010/TH2A, a použité výpočty potřebné pro stanovení mechanických vlastností.

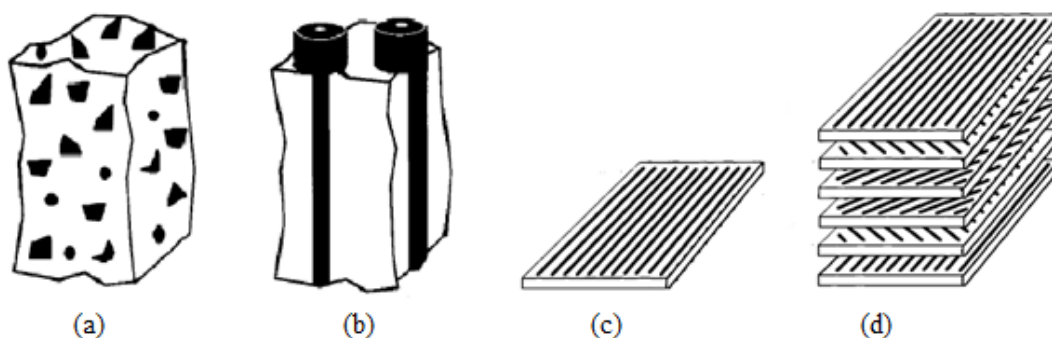
V závěrečné části jsou diskutována naměřená data a zjištěné mechanické vlastnosti získané z ohybových testů připravených kompozitních vzorků. Je zde sledován vliv stárnutí vláken na pevnost v ohybu a modul pružnosti v ohybu, a také korelace pevnosti v ohybu s pevností ve smyku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

Kompozit je materiálový systém složený ze dvou základních fází – matrice a výztuže. Matrice je kontinuální fáze kompozitu, do které je vložena fáze nespojitá, tzv. výztuž. Tyto dvě fáze se výrazně liší svými fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi. Obecně platí, že výztuž je pevnější a tužší než matrice, která je naopak houževnatější. Spojením matrice a výztuže dochází k synergickému efektu, díky čemuž má kompozit lepší užité vlastnosti, než mají fáze použité samostatně. Výsledných vlastností kompozitu nelze dosáhnout ani sumací vlastností jednotlivých fází. Současně si ale matrice i výztuž své vlastnosti zachovávají [1, 2].

Na základě geometrie výztuže jsou kompozity rozděleny na částicové a vláknové (Obr. 2.1). Podskupinou vláknových kompozitů jsou laminy. Lamina je vrstva obsahující stejně orientovaná dlouhá vlákna. Navrstvením lamin tak, že se orientace vláken liší, vzniká laminát [2].

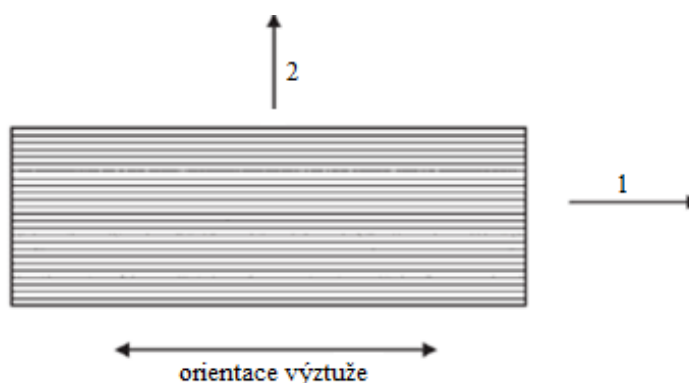


Obr. 2.1: Znázornění částicového (a) a vláknového (b) kompozitu, laminy (c) a laminátu (d) [1, 2]

Kompozity lze klasifikovat i podle typu matrice na polymerní (PMC), kovové (MMC) a keramické (CMC). Polymerní matrice jsou nejčastěji vyztužovány anorganickými vlákny, tj. skelným (GF), keramickými a uhlíkovými (CF). Polymerní kompozity se vyznačují nízkou hmotností, dobrými dielektrickými vlastnostmi a nízkou tepelnou a chemickou odolností. Kovové matrice se využívají v kombinaci s kovovou nebo keramickou výztuží. V porovnání s polymerními matricemi vykazují vyšší pevnost, lomovou houževnatost a odolnost proti opotřebení a také lépe odolávají korozivnímu prostředí při zvýšené teplotě. Pro jejich výrobu se využívá hliník, hořčík, titan a jejich slitiny. Keramika, oxidová i neoxidová, se vyznačuje nízkou houževnatostí. Za účelem jejího zvýšení je vyztužována pomocí vláken či whiskerů na bázi uhlíku, karbidu křemíku nebo nitridu boru. Whisker je výztuž nekruhového průřezu s monokrystalickou strukturou. Zvýšení houževnatosti je způsobeno opakovaným vychýlením trhlin na mezifázovém rozhraní kompozitu, což je důsledkem vytvoření slabé vazby mezi matricí a výztuží [1].

Základní funkcí vláknové výztuže je zvýšení odolnosti matrice vůči mechanickému namáhání. Mechanické vlastnosti kompozitu, modul pružnosti (E) i mechanické napětí (σ), jsou ovlivněny rozložením této výztuže uvnitř matrice. V závislosti na typu a orientaci vláken mohou vykazovat chování izotropního nebo anizotropního materiálu. Částicové kompozity s rovnoměrným rozložením výztuže se chovají jako izotropní materiály, jejich vlastnosti tedy nejsou funkcí orientace. Opakem izotropních materiálů jsou materiály anizotropní. Všechny vláknové kompozity mají anizotropní vlastnosti, protože nemají osu ani rovinu symetrie materiálových vlastností. Speciálním příkladem anizotropie je ortotropie, která je typická pro laminy. Materiálové vlastnosti lamin se liší ve třech navzájem kolmých rovinách [3].

Z tohoto důvodu je při navrhování kompozitního výrobku nutné znát velikost a směr namáhání. Rozlišujeme 2 základní směry namáhání, příčný a podélný (Obr. 2.2) [3].



Obr. 2.2: Schématické znázornění podélného (1) a příčného (2) směru namáhání [2]

Pro namáhání v podélném směru je možné stanovit podélný modul pružnosti v tahu kompozitu (E_1) dle rovnice 2.1.

$$E_1 = E_m V_m + E_f V_f, \quad (2.1)$$

kde $E_{m(f)}$ je modul pružnosti v tahu matrice (výztuže), $V_{m(f)}$ je objemový zlomek matrice (výztuže). V této práci se budu věnovat PMC. Vzhledem k tomu, že pro PMC platí $E_m \ll E_f$, lze vliv matrice na výslednou hodnotu zanedbat. Tímto směšovacím pravidlem je možné stanovit i σ . Pro výpočet příčného modulu pružnosti kompozitu (E_2) platí rovnice 2.2 [3].

$$E_2 = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (2.2)$$

V tabulce 2.1 jsou uvedeny mechanické vlastnosti různých druhů jednosměrných prepregů s epoxidovou pryskyřicí. Prepreg je vláknový kompozit, jehož výztuž je předimpregnovaná částečně vytvrzenou pryskyřicí [4].

Tabulka 2.1: Vlastností prepregů s různým typem výztuže [4]

Typ výztuže	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	ρ (g·cm ⁻³)	V_f (-)
Bor	204	20	2,0	0,67
Kevlar	88	5,6	1,4	0,60
E-sklo	39	18,6	2,1	0,55
S-sklo	43	8,9	2,0	0,50

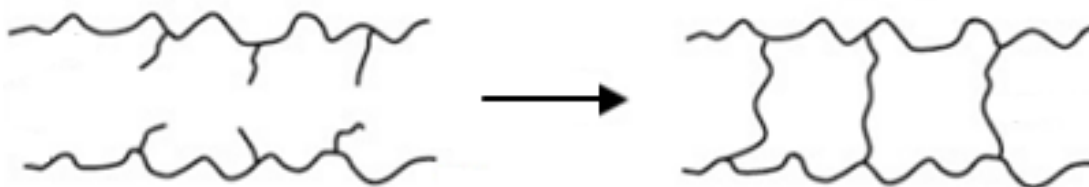
2.2 Polymerní matrice

Matrice, jako spojitá fáze, plní řadu důležitých funkcí, které přímo ovlivňují vlastnosti kompozitního materiálu. Primární funkcí je ochrana vyztužujících vláken před poškozením a jejich udržení v požadovaném směru. Matrice také vyrovnává vnější zatížení a rovnoměrně ho přenáší na výztuž, čímž kompozitu umožňuje odolávat mechanickému namáhání, aniž by došlo k jeho selhání [5].

Polymerní matrice se vyznačují vysokou houževnatostí a nízkými mechanickými vlastnostmi v porovnání s výztuží. Pevnost polymerů je závislá na intermolekulárních a intramolekulárních silách v rámci molekuly. K degradaci polymerního materiálu dochází porušením vazby na hlavním řetězci nebo vazby, která tyto řetězce spojuje. Vlastnosti matrice také určují technologické zpracování kompozitu a jeho praktické využití. K těmto vlastnostem patří nízká měrná hmotnost, teplotní a chemická odolnost, oxidační stabilita nebo elektroizolační vlastnosti [5].

2.2.1 Termosety

Termosety jsou polymery, které jsou po vytvrzení netavitelné a nerozpustné. V průběhu vytvrzování tvoří lineární polymer trojrozměrnou molekulární síť, čímž se kapalná pryskyřice přeměňuje na pevnou látku (Obr. 2.3). Tento proces je nevratný a je iniciován zvýšenou teplotou, vytvrzovacím činidlem nebo světelným zářením. Mechanické vlastnosti matrice jsou závislé na typu monomerní jednotky a hustotě zesíťování. V tabulce 2.2 jsou uvedeny vlastnosti nejvíce používaných termosetů pro výrobu polymerních matic [6].



Obr. 2.3: Schématické znázornění vzniku zesíťované struktury [1]

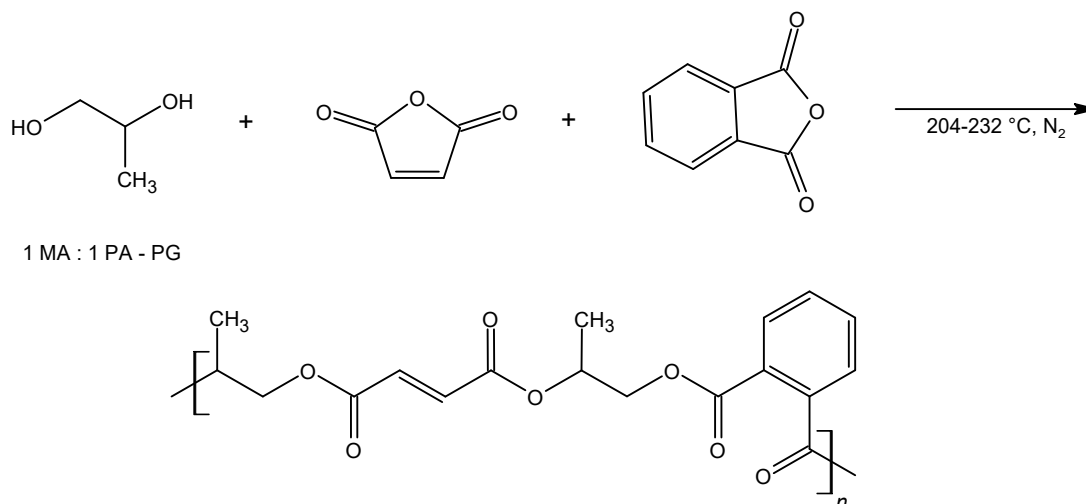
Při přípravě polymerní matrice se používají také aditiva, která usnadňují technologické zpracování nebo mají vliv na vlastnosti finálního produktu. Z technologického hlediska je nejdůležitějším parametrem viskozita pryskyřice. Viskozitu lze ovlivnit smícháním nevytvrzené pryskyřice s ředidlem nebo tixotropním činidlem. Ředidla se dělí na reaktivní a nereaktivní. Jako nereaktivní rozpouštědlo lze označit těkavou látku, která se nezúčastní procesu vytvrzování. Mezi nereaktivní ředidla se řadí aceton, toluen, benzen atd. Reaktivní ředidla se podílejí na vytvrzovací reakci, čímž se stávají součástí výsledné struktury. Mezi pomocná činidla patří také změkčovadla, jejichž účelem je zvýšení houževnatosti matrice. Tyto látky snižují hustotu zesíťování. Důsledkem jejich použití je i pokles pevnosti a tepelné odolnosti. Nejvíce používaná změkčovadla jsou ftaláty. V případech, kdy je snížení pevnosti nežádoucí lze použít butadien-akrylonitrilový kaučuk [5].

Tabulka 2.2: Vybrané vlastnosti některých typů matrice [6]

Matrice	ρ (g·cm ⁻³)	E (GPa)	σ (MPa)
Epoxid	1,2–1,3	2,75–4,10	55–130
Polyester	1,1–1,43	2,1–3,45	34,5–103,5
Vinylester	1,12–1,32	3–3,5	73–81
Fenol	1,00–1,25	3,6	30–50
Polyimid	1,32	3,9	38,6

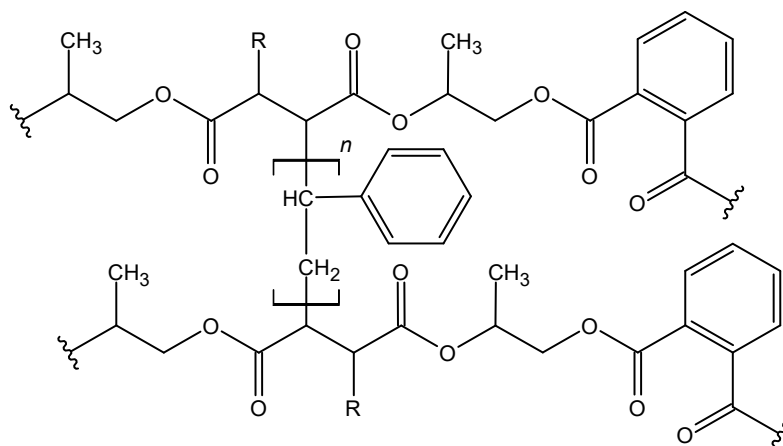
2.2.1.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Základní charakteristikou nenasycených polyesterových pryskyřic (UP) jsou lineární řetězce obsahující opakující se esterové (-COO-) a vinylové (-CH=CH-) skupiny. Vinylové skupiny poskytují adiční centrum pro navázání polymerace schopného monomeru, který funguje jako reaktivní ředidlo při vytvrzovací reakci. Syntéza probíhá polyesterifikační reakcí nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s dioly při teplotách 204–232 °C. Složením reakční směsi je umožněno snadné řízení vlastností jako jsou tepelná stabilita, hořlavost, odolnost vůči vnějším podmínkám, houževnatost atd. Univerzální pryskyřice vznikají syntézou maleinanhydridu, 1,2-propylenglyolu a ftalanhydridu (Obr. 2.4). Ftalanhydrid zastává funkci modifikátoru. Jako modifikátory se často používají nenasycené dikarboxylové kyseliny a jejich anhydridy. Pryskyřice jsou snadno zpracovatelné a jejich výroba je ekonomicky výhodná. Je pro ně typická snížená odolnost vůči alkalickému prostředí [7, 9].

**Obr. 2.4:** Schéma syntézy UP

Kopolymeraci UP s nenasyceným monomerem dochází ke vzájemnému propojení řetězců za vzniku trojrozměrné sítě, které je doprovázeno značným smrštěním. Monomerem je obvykle styren, lze použít i metylmetakrylát a vinyltoluen. Reakce je iniciována volnými radikály, které jsou generovány rozkladem peroxidů a azosloučenin nebo UV zářením. Vytvrzování má exotermní charakter a může probíhat za běžné i zvýšené teploty. Pro vytvrzování při běžné teplotě se do směsi pryskyřice a iniciátoru přidává také urychlovač.

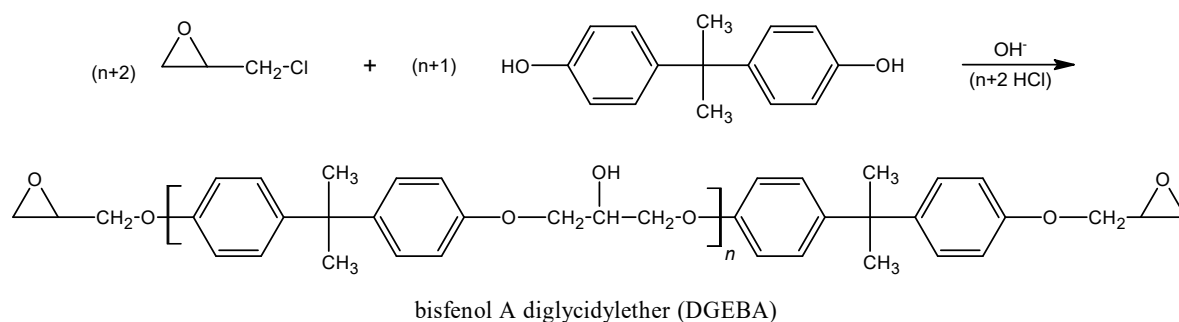
Mezi látky používané jako urychlovače patří kobaltnaté soli organických kyselin, dimetylanilin nebo dietylanilin. Na obrázku 2.5 je znázorněno schéma vytvrzené UP [7].



Obr. 2.5: Znázornění struktury vytvrzené UP

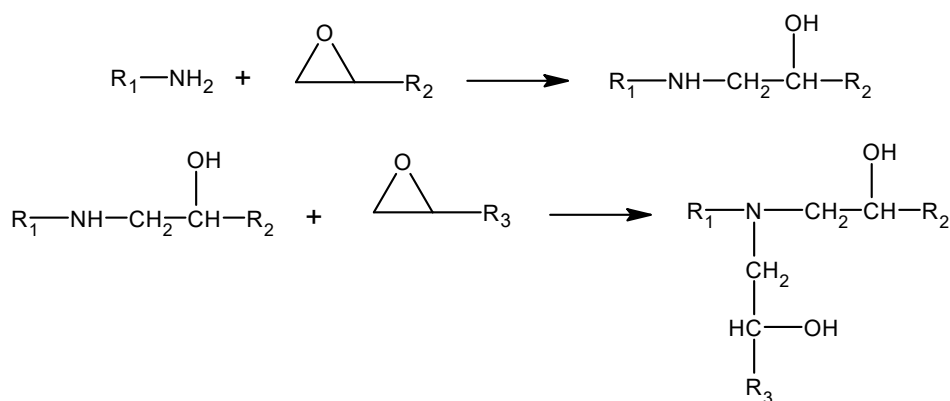
2.2.1.2 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice (EP) jsou polymery obsahující 1 a více epoxidových skupin. Ve většině případů se syntetizují alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s bisfenolem A (Obr. 2.6). Jejich vlastnosti lze snadno modifikovat výběrem reagujících složek a úpravou jejich poměrů. Epoxidové pryskyřice se vyznačují dobrou chemickou a tepelnou odolností, rozměrovou stabilitou, nízkou absorpcí vlhkosti, elektroizolačními vlastnostmi a dobrou adhezí k odlišným materiálům. Nejčastěji jsou vyztužovány GF a CF [7, 8].



Obr. 2.6: Schéma syntézy EP

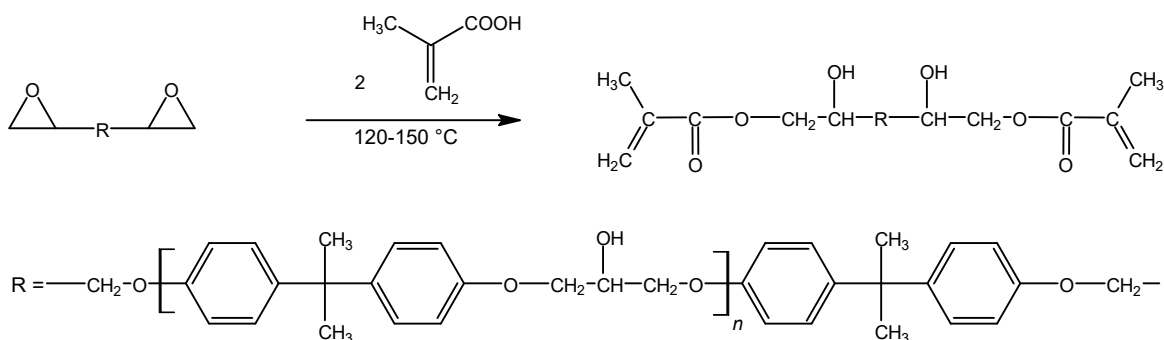
Vytvrzování probíhá pomaleji než vytvrzování ostatních termosetů a musí být prováděno při zvýšené teplotě. Pro vytvrzení existuje velké množství vytvrzovacích činidel, a to aminy, anhydridy, karboxylové kyseliny, fenoly, Lewisovy kyseliny a zásady. Při výběru vytvrzovacího činidla je nutné zvážit konečné využití pryskyřice a technologický postup zpracování. Aromatické aminy se n rozdíl od alifatických aminů používají pro vytvrzování při vyšších teplotách. Pryskyřice vytvrzené aromatickými aminy jsou tepelně odolnější. Problémem aromatických aminů je jejich toxicita. K nejpoužívanějším alifatickým aminům patří diethylentriamin, triethyltetramin a tetraethylenpentamin. Na obrázku 2.7 je znázorněno schéma vytvrzovací reakce při použití sekundárního aminu. Pokud je pryskyřice vytvrzena anhydridy, tak má dobrou smáčivost i elektroizolační vlastnosti [8, 9].



Obr. 2.7: Schéma vytvrzovací reakce

2.2.1.3 Vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice (VE) vznikají syntézou EP s nenasycenou karboxylovou kyselinou. K výrobě VE určených pro kompozitní aplikace se nejčastěji používá kyselina methakrylová. Na obrázku 2.8 je znázorněno schéma reakce kyseliny methakrylátové s DGEBA. Od UP se liší obsahem pouze 2 esterových skupin a navázáním vinylové skupiny, která poskytuje odolnější strukturu na obou koncích polymerního řetězce. Díky přítomnosti hydroxylových (-OH) a akrylátových (CH₂=CH-COOR) skupin lépe smáčí vlákna a mají lepší adhezivní vlastnosti. V porovnání s EP jsou snáze zpracovatelné a levnější. Pryskyřice se vyznačují vysokou odolností vůči korozivnímu prostředí, pevností a houževnatostí. Pro zvýšení tepelné stability se při výrobě používají epoxy-novolaky. Díky těmto vlastnostem nachází uplatnění při výrobě chemicky odolných zařízení, nádrží a potrubí. Vytvrzování probíhá stejným způsobem jako vytvrzování UP (viz kapitola 2.2.1.2) [7, 8].



Obrázek 2.8: Schéma syntézy VE

2.2.2 Termoplasty

Termoplasty jsou vysokomolekulární látky s lineárními nebo mírně rozvětvenými řetězci, které jsou spojeny slabými vazebnými interakcemi. Při zahřívání měknou a tečou a po následném ochlazení jsou pevné. Narozdíl od termosetů lze tento proces opakovat, protože při vytvrzení nepodléhají chemickým reakcím a nedochází tak ke spojení jednotlivých řetězců kovalentními vazbami. Termoplasty se dělí na amorfní a semikrystalické. Semikrystalické obsahují ve své struktuře vysoce uspořádané oblasti, tzv. krystality. Krystality zvyšují pevnost, tuhost, odolnost proti tečení a teplotní odolnost, ale obvykle snižují houževnatost. Termoplasty se v porovnání s termosety vyznačují vysokou viskozitou, čímž je snižována

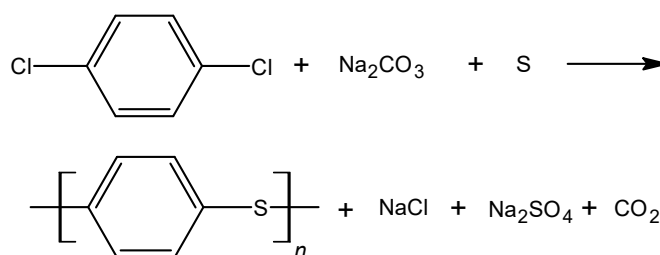
smáčivost vláken a současně to komplikuje zpracování. Zpracování probíhá při vysokých teplotách v rozmezí 260–425 °C [6, 8].

Tabulka 2.3: Vybrané vlastnosti některých typů matrice [8]

Matrice	ρ (g·cm ⁻³)	E (GPa)	σ (MPa)
Polypropylen	0,9	1,0–1,4	25–38
Polyetylen	0,9–1,0	0,7–1,4	20–35
Polyfenylensulfid	1,3–1,4	3,4	80
Polyetheretherketon	1,3–1,35	3,5–4,4	100

2.2.2.1 Polyfenylensulfid

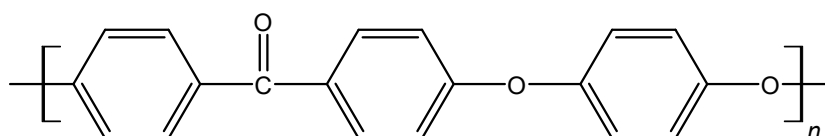
Struktura polyfenylsulfidu je semikrystalická s obsahem krystalitů do 65 %. Lze ho syntetizovat Macallumeho polymerací (Obr. 2.9). Jedná se o reakci p-dichlorbenzenu s alkalickými kovy a sulfidy kovů alkalických zemin, která je katalyzována sírou a probíhá při 300 °C. Řadí se mezi vysoce výkonné termoplasty s dobrými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi a nízkou hustotou. Je vysoce chemicky odolný a za účelem zlepšení mechanických vlastností je vyztužován CF [10].



Obr. 2.9: Schéma syntézy polyfenylsulfidu

2.2.2.2 Polyetherether keton

Polyetherether keton patří do skupiny polyaryletherketonů, jejichž struktura je tvořena ketonovými a etherovými funkčními skupinami uspořádanými mezi aromatickými kruhy (Obr. 2.10). Je to semikrystalický a biokompatibilní termoplast, který se vyznačuje výbornou chemickou a tepelnou stabilitou. Díky biokompatibilitě je využíván pro výrobu ortopedických implantátů. V rámci kompozitních materiálů je vyztužován CF a GF [7].



Obr. 2.10: Strukturální vzorec polyetherether ketonu

2.3 Vláknové výztuže

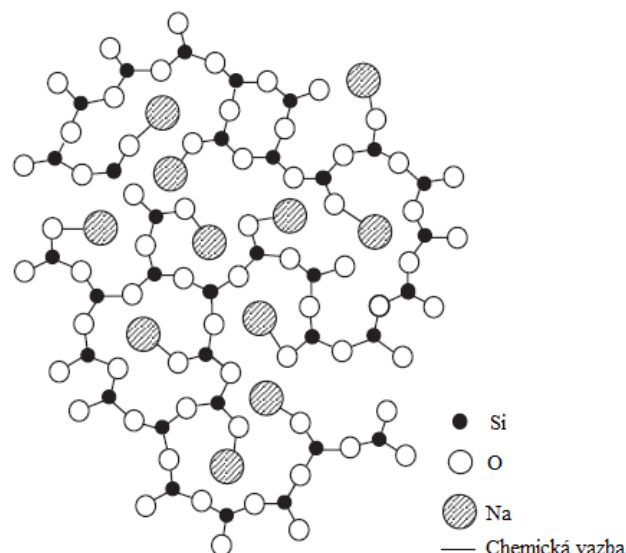
Vlákna se do matrice přidávají za účelem zvýšení její pevnosti a tuhosti. Podle hodnoty tzv. aspektního poměru (l_f/d_f), kde l_f je délka vlákna a d_f je průměr vlákna, se vlákna dělí na krátká a dlouhá. Pro dlouhá vlákna je $l_f/d_f \geq 100$ a pro krátká vlákna platí $l_f/d_f < 100$. U vláken připadá na jednotku délky velmi malý objem materiálů, a proto vykazují mnohem lepší mechanické vlastnosti při namáhání v tlaku i tahu. Vlákno obsahuje mnohem menší množství vad na povrchu i uvnitř materiálu v porovnání s velkými objemovými celky. Mez pevnosti vláken roste se snižujícím se průměrem a délkou. Výskyt vad na povrchu vláken lze omezit jejich povrchovou úpravou. Mechanické vlastnosti některých druhů komerčně používaných vláken jsou uvedené v tabulce 2.4 [2].

Tabulka 2.4: Vybrané vlastnosti některých typů výztuže [2]

Vlákno	σ (MPa)	E (GPa)	ρ (g·cm ⁻³)	d_f (μm)
E-sklo	3450	70	2,58	3–20
S-2-sklo	4480	87	2,48	5–10
Kevlar 49	3800	130	1,44	12
Uhlík (IM, PAN)	4100–6200	275	1,8	5–6
Uhlík (HM, PAN)	4100–5500	280–300	1,9	5–8
Uhlík (HM, smola)	1800–3100	380–620	2,0	11
Uhlík (UHM, smola)	2400	690–970	2,2	10

2.3.1 Skelná vlákna

Sklo je anorganický amorfnní materiál vznikající dostatečně rychlým ochlazením skloviny, které zabraňuje vzniku krystalické struktury. Základní jednotkou skla jsou tetraedry (SiO_4)⁴⁻ tvořící nepravidelnou trojrozměrnou síť. Součástí sítě jsou kationty, tzv. síťové modifikátory, navázané iontovou vazbou na anionty O^{2-} . Modifikátory jsou schopné vytvářet pouze dvě vazby a porušují kontinuitu sítě, čímž snižují teplotu tání a viskozitu skla. Atomy křemíku mohou být nahrazeny tzv. intermediáty. Intermediáty jsou atomy poskytované oxidy Al, Ti a Zr, jejichž funkcí je zvýšení stability sítě. Chemická struktura sodno-křemičitého skla je znázorněna na Obr. 2.11. Tato struktura je příčinou izotropního chování skla, tedy i GF. Obecně jsou všechna skla tvrdá, pevná, průhledná a chemicky odolná. Skelná vlákna mají v porovnání s ostatními druhy výztuží nižší modul pružnosti a jsou náchylná na statickou únavu, která se projevuje snížením pevnosti vláken při dlouhodobém tahovém namáhání [11].



Obr. 2.11: Znázornění chemické struktury sodno-křemičitého skla [12]

Rozlišujeme několik druhů skel, která se liší svým složením a vlastnostmi. Jednotlivé druhy se označují písmenem, které popisuje jeho nejdůležitější vlastnost. Složení vybraných druhů skel je uvedeno v tabulce 2.5. Podle použití se rozlišují 2 typy skel (skelných vláken), a to skla pro komerční použití a pro speciální použití. Komerčně nejvíce používaný typ skla je E-sklo vyznačující s nízkou elektrickou vodivostí, nízkou korozní odolností a max. 2% obsahem alkálií. Mezi speciální typy skel patří A-sklo s vysokým obsahem alkálií. Speciální typy skel se vyznačují vysokou odolností proti korozi (ECR-sklo), vysokou pevností (S-sklo, R-sklo,), vysokou chemickou odolností (C-sklo) a nízkými dielektrickými konstantami (D-sklo) [11, 12].

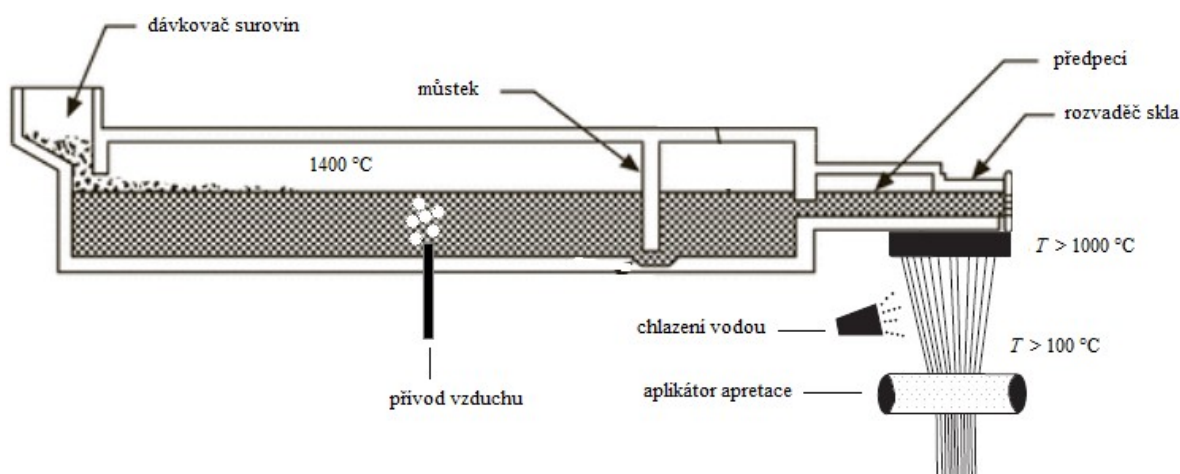
Tabulka 2.5: Složení vybraných druhů skel [12]

Oxid	A-sklo (%)	C-sklo (%)	D-sklo (%)	E-sklo (%)	ECR-sklo (%)	AR-sklo (%)	R-sklo (%)	S-2-sklo (%)
SiO ₂	63–72	64–68	72–75	52–56	54–62	55–75	55–65	64–66
Al ₂ O ₃	0–6	3–5	0–1	12–16	9–15	0–5	15–30	24–25
B ₂ O ₃	0–6	4–6	21–24	5–10	-	0–8	-	-
CaO	6–10	11–15	0–1	16–25	17–25	1–10	9–25	0–0,1
MgO	0–4	2–4	-	0–5	0–4	-	3–8	9,5–10
ZnO	-	-	-	-	2–5	-	-	-
BaO	-	0–1	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	0–1,5	-	-
Na ₂ O + K ₂ O	14–16	7–10	0–4	0–2	0–2	11–21	0–1	0–0,2
TiO ₂	0–0,6	-	-	0–1,5	0–4	0–12	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	1–18	-	-
Fe ₂ O ₃	0–0,5	0–0,8	0–0,3	0–0,8	0–08	0–5	-	0,01
F ₂	0–0,4	-	-	0–1	-	0–5	0–0,3	-

2.3.1.1 Výroba

Základními surovinami pro výrobu E-skla jsou sklářský písek (60–80 % SiO_2), vápenc (CaCO₃), bauxit (Al₂O₃·2H₂O) a kolemanit (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O). Sklo pro výrobu vláken je vyráběno ve vanových pecích tzv. kontinuálním způsobem (Obr. 2.12). Do pece je z jedné strany přiváděn sklářský kmen a na druhé straně je sklo odváděno a jsou z něj tažena GF. K vytápění se používá zemní plyn a roztavené sklo je ještě elektricky přehříváno pomocí molybdenových elektrod. Pro mechanické vlastnosti GF je klíčové, aby bylo sklo chemicky a tepelně homogenní bez obsahu bublin. Bubliny se odstraňují probubláváním a přidávkem čeridel do sklářského kmene. Roztavená a zhomogenizovaná sklovina proudí do předpeci, kde dochází k mírnému ochlazení, a poté putuje do tažného stanoviště [12, 13].

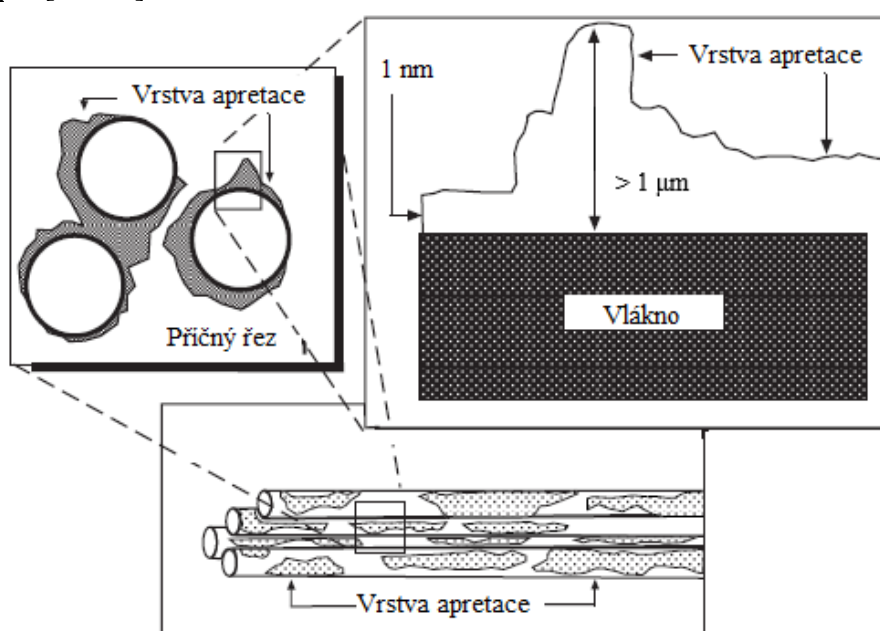
Skelná vlákna vznikají průtokem skloviny skrz otvory elektricky vyhříváné platinové pece. Jedna platinová pec obsahuje 200–8000 otvorů o průměru 1–2 mm. Vznikající vlákna jsou poté chlazená vodou a vzduchem. Při tomto kroku dochází k velmi rychlému ochlazení (10 000 °C·s⁻¹), čímž je zamezeno vzniku krystalické struktury. Po ochlazení je na vlákna nanášena apretace (viz kapitola 2.4.2.1). V průběhu procesu jsou vlákna sdružována do jednoho pramene a navíjena na tzv. kokony rychlostí 7,5–70 m·s⁻¹. Vzhledem k tomu, že je rychlost navíjení rychlejší než průtok roztaveného skla, dochází k napínání vláken a snižování jejich průměru. Průměr skleněných vláken se pohybuje v rozmezí 3–20 μm a je závislý na velikosti otvorů platinové pece, viskozitě skla a rychlosti chlazení a navíjení [11, 12, 13]



Obr. 2.12: Schéma výroby GF [11, 14]

2.3.1.2 Povrchové úpravy (apretace)

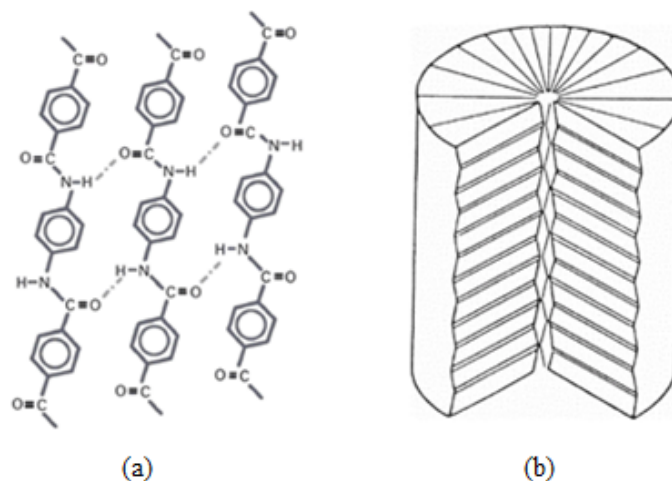
Aporetace je emulze typu V/O, která plní v rámci povrchové úpravy sklených vláken řadu důležitých funkcí. Obsah aporetace vztažený na hmotnost vlákna činí 0,2–2 %, přičemž její vrstva se po celé délce vlákna značně liší a dosahuje hodnoty od 0.01 μm (Obr. 2.13). Skládá se z několika skupin vzájemně interagujících látek. Každá skupina vykazuje specifické vlastnosti a plní jinou funkci. Primárními složkami aporetace jsou filmotvorná (70–90 %) a vazebná (15–20 %) činidla. Filmotvorná činidla vlákna chrání, fixují je a současně je také separují, aby mohly být rovnoměrně smáčeny matricí. K zajištění správné funkce těchto činidel je zapotřebí poměrně značného množství povrchově aktivních látek (emulgátorů), a proto jsou z 10–20 % tvořena emulgátory. Funkcí vazebného činidla je podpora adheze mezi vláknem a výztuží. Mezi další složky patří lubrikační, antistatická a nukleační činidla a regulátory pH [11, 15].



Obr. 2.13: Schématické znázornění rozdílnosti v tloušťce vrstvy aporetace [11]

2.3.2 Aramidová vlákna

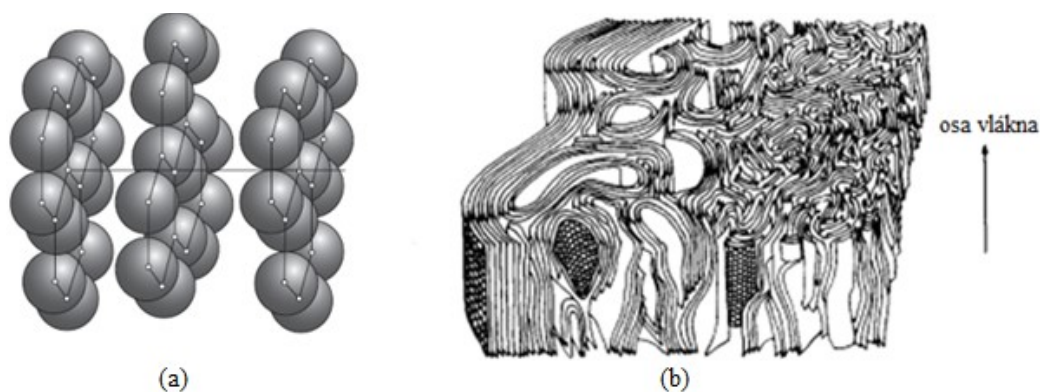
Struktura aramidových (aromatických polyamidových) vláken je tvořena opakující se amidovou vazbou (-CONH-), kdy je minimálně 85 % těchto vazeb navázáno na dva aromatické kruhy. Řetězce jsou orientovány ve směru vlákna a jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami, za vzniku fibriální struktury (Obr. 2.14). Silné kovalentní vazby v přímém směru vlákna a slabé vodíkové vazby v příčném směru jsou příčinou anizotropního chování těchto vláken. Vlákná se připravují polykondenzační reakcí. Příkladem může být kevlar, který vzniká reakcí tereftaloyl chloridu (TCl) a p-fenylendiaminu (PPD). Aramidová vlákna jsou velmi lehká, tuhá, dobře tlumí vibrace a díky přítomnosti silné kovalentní vazby mají velkou pevnost v tahu. Vysoká krystalinita a přítomnosti aromátu dodává vláknům chemickou a teplotní odolnost. Při vystavení UV záření degradují [13, 17].



Obr. 2.14: Znáornění (a) aramidových řetězců a (b) struktury aramidového vlákna [13]

2.3.3 Uhlíková vlákna

Lamelární struktura CF je tvořena vzájemně propojenými vrstvami, ve kterých jsou atomy uhlíku uspořádány do tvaru šestiúhelníku (Obr. 2.15). Vrstvy jsou orientovány paralelně s osou vlákna a jejich propojení je zprostředkováno slabými vazebnými interakcemi. Propojení je částečně náhodné, a proto dochází k deformaci rovin a vzniku dutin. Tato neuspořádanost je důvodem odlišnosti experimentálně a teoreticky stanovených hodnot mechanických vlastností. V závislosti na uspořádání může dojít k poklesu σ až o 50 %. Rozlišují se 4 typy CF, vysokopevnostní, vysokomodulová, středněmodulová a ultravysocemodulová. Uhlíková vlákna jsou využívána k výrobě produktů, u kterých je kladen důraz na pevnost, tuhost, tepelnou odolnost, vynikající únavové vlastnosti a zároveň nízkou hmotnost [13, 16].

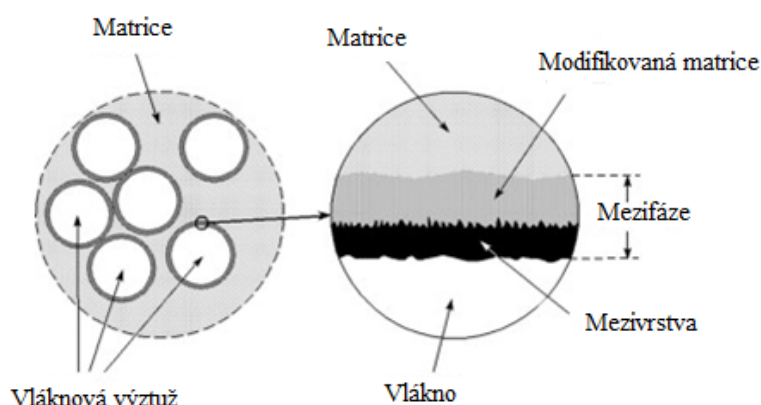


Obr. 2.15: Znáornění (a) uhlíkových vrstev a (b) struktury CF [13]

Uhlíková vlákna jsou vyráběna řízenou pyrolýzou organických prekurzorů, jako jsou polyakrylonitril (PAN) nebo smoly. Za účelem zvýšení orientovanosti struktury jsou vlákna v průběhu výroby pod napětím. Výrobní proces začíná stabilizací zvlákněného prekurzoru, čímž se zajistí netavitelnosti vlákna v dalších krocích výroby. Následuje karbonizace v inertní atmosféře (N_2), po které jsou ve struktuře vlákna zachovány pouze atomy C a H. Karbonizací získává vlákno vysokou pevnost. Posledním krokem je grafitizace v inertní atmosféře, kdy dochází ke zvyšování obsahu uhlíku ve struktuře a zvýšení modulu pružnosti vlákna [13].

2.4 Kompozitní mezifáze

Kompozitní mezifáze je tenká vrstva – přechodová oblast – v místě vzájemného kontaktu matrice a výztuže. Vlastnosti mezifáze jsou určeny chemickou povahou a termodynamickou kompatibilitou těchto dvou složek a kontinuálně se mění. V případě povrchově upraveného vlákna se jedná o tzv. řízenou mezifázi. Tato mezifáze je složena ze 2 základních částí, z chemicky vázané mezivrstvy a modifikované matrice. Modifikovaná matrice vzniká interdifuzí molekul matrice do mezivrstvy (Obr. 2.16). Primární funkcí mezifáze je přenos zatížení z matrice na výztuž. Tento přenos je umožněn existencí mezifázových vazeb. Přítomnost silných vazeb (silné mezifázové spoje) zvyšuje pevnost kompozitu, ale zároveň snižuje jeho houževnatost. Z tohoto důvodu je velmi důležitá volba správné mezivrstvy, aby mohla být zvýšena pevnost i houževnatost současně [6, 18].



Obr. 2.16: Schématické znázornění mezifáze [18]

2.4.1 Smáčení

K vytvoření kvalitní mezifáze je klíčové dobré smáčení vláken matricovým materiálem. Smáčení je pouze jeden z řady faktorů, které ovlivňují adhezi vlákna k matrici. Na adhezi se kromě smáčení podílí také adsorpce, vytvořené vazby, elektrostatická přitažlivost a slabé vazebné interakce. Matrice v průběhu zpracování vykazuje chování kapaliny. Kapaliny jsou podle úhlu smáčení θ klasifikovány na smáčivé a nesmáčivé. Úhel smáčení lze stanovit podle rovnice 2.3.

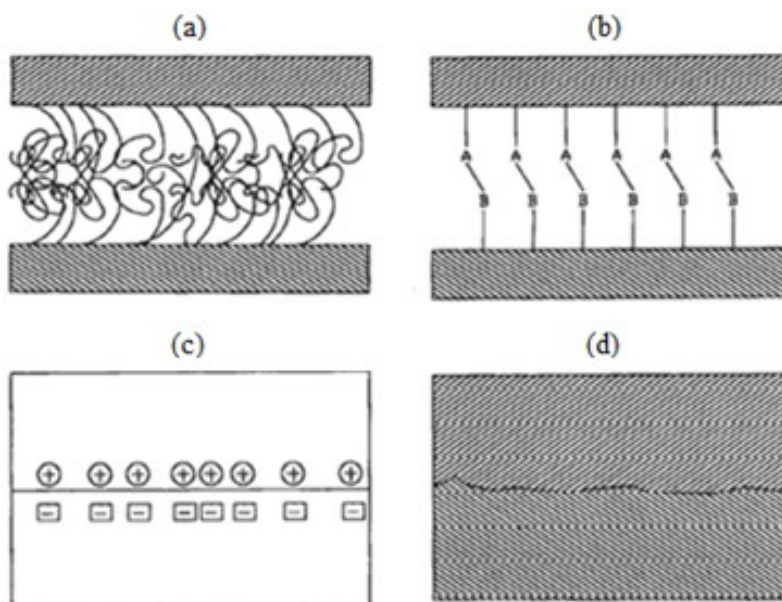
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}, \quad (2.3)$$

kde γ_{sg} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a vzduchem, γ_{lg} mezi kapalinou a vzduchem a γ_{sl} mezi pevným povrchem a kapalinou. Kapaliny, které vytvářejí kontaktní úhel $\theta > 90^\circ$, nazýváme nesmáčivé. Pokud je $\theta < 90^\circ$, jedná se o smáčivou kapalinu. Ochotu matrice smáčet vlákno lze vyjádřit pomocí Harkinsova rozestíracího koeficientu S_H (rovnice 2.4). Tato rovnice předpokládá, že po nanesení kapky na pevný povrch dojde k ustanovení rovnováhy mezi kohezními (w_K) a adhezními (w_A) silami. Podstatou dobrého smáčení (rozestírání matrice po povrchu vlákna) je vyšší povrchová energie výztuže než povrchová energie matrice, tedy $S_H > 0$ [6, 19].

$$S_H = w_A - w_K = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}, \quad (2.4)$$

2.4.2 Typy vazeb

Vznik vazby mezi matricí a vláknem je umožněn dostatečným smáčením vlákna. Rozlišujeme několik typů vazeb, které jsou specifické pro daný systém, přičemž v jednom systému se jich může uplatňovat více současně (Obr. 2.17). Interdifuzní vazba vzniká propletením řetězců polymerů a její pevnost je závislá na vzdálenosti propletených řetězců, rozsahu zapletení řetězců a počtu molekul na ploše rozhraní. Pokud mají složky opačný náboj, tak dochází ke elektrostatické interakci. Tato interakce je závislá na hustotě náboje a často působí současně s mechanickou vazbou. Mechanická vazba se uplatňuje především při výrobě CMC a vzniká spojením dvou fází, které mají drsný povrch. Drsnost povrchu, tedy i pevnost vazby, lze cíleně zvýšit naleptáním materiálu. Pro polymerní matrice vyztužené GF je typický vznik chemické vazby mezi vláknem a matricí, který je umožněn přítomností organosilanových činidel obsažených v apretaci. [19].



Obr. 2.17: Schématické znázornění (a) interdifuzní vazby, (b) chemické vazby, (c) elektrostatické vazby, (d) mechanické vazby [19]

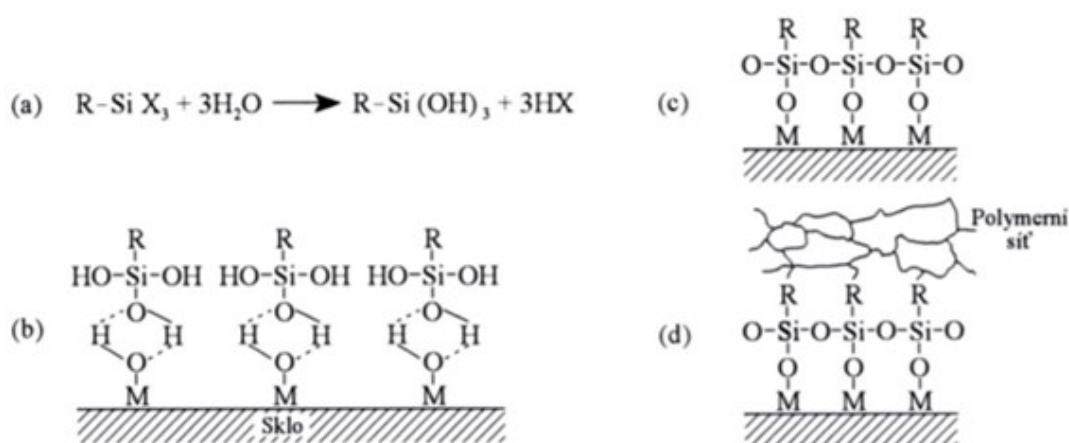
2.4.2.1 Organosilanová vazebná činidla

Organosilanová vazebná činidla se využívají k přípravě řízené mezifáze. Jejich funkcí je zvýšení povrchové energie vlákna, což vede k vytvoření vazby mezi matricí a vláknem. Povrchovou energii vlákna, tedy i adhezi mezi vláknem a matricí, snižuje adsorpce vody. Molekuly vody jsou do oblasti mezifáze schopny pronikat difúzí přes dutiny a praskliny pryskyřice nebo kapilární migrací podél vláken. Na povrchu GF jsou náhodně distribuované skupiny oxidů (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), které jsou tyto molekuly vody schopny absorbovat jako hydroxylovou skupinu. Hydroxylová skupina na sebe váže další molekuly vody pomocí vodíkových můstků, což je příčinou již zmíněného snížení povrchové energie vlákna [19].

Vazebná činidla jsou multifunkční molekuly s obecnou strukturou $[\text{X-Si}(\text{OR})_3]$. Písmeno R značí skupinu vytvářející vazbu s matricí, nejčastěji jde o metylovou nebo etylovou skupinu. Skupina označená písmenem X je schopna hydrolyzovat, k těmto

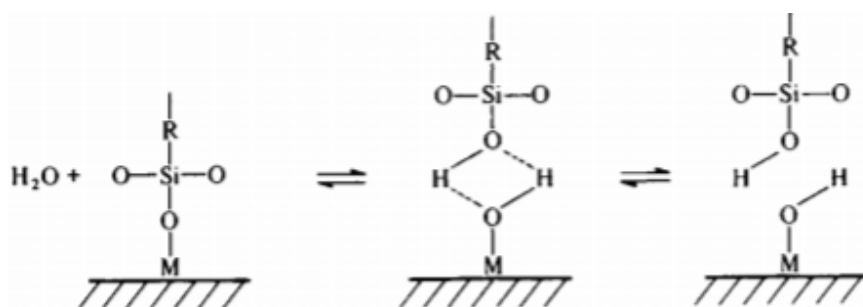
skupinám patří amino-, epoxy-, metakryloxy- nebo vinyl- skupiny. V praxi se nejčastěji využívají 4 typy silanů: (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) vinyltriethoxysilan (VTES), (3-glycidoxypropyl)trimetoxysilan (GPTMS), (3-metakryloxypropyl)trimetoxysilan (MPTMS). Volba činidla závisí na typu matrice, se kterou bude interagovat. Pro polyesterové pryskyřice je nejvhodnější MPTMS. Činidlo APTES je téměř univerzální pro termoplastické matrice a lze ho použít i u polyesterů. S GPTMS nejlépe interagují epoxidové pryskyřice [15].

Vazebná činidla v prvním kroku hydrolyzují na silanol. Následně dochází k chemisorpci silanolu na povrch vlákna za vzniku siloxanového můstku a odštěpení vody. Takto navázané silanoly při sušení vlákna kondenzují a dochází ke vzniku siloxanové sítě. R-skupiny navázané na povrchu siloxanové sítě reagují s funkčními skupinami přítomnými v polymerní pryskyřici za vzniku stabilní kovalentní vazby. Celý proces vzniku řízené mezifáze je schematicky znázorněn na obrázku 2.18 [20].



Obr. 2.18: Schématické znázornění (a) hydrolyzy, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) vzniku kovalentní vazby [1]

Hlavním nedostatkem těchto činidel je jejich tendence k vzájemné kondenzaci, která je příčinou vzniku siloxanových oligomerů. Vznik oligomerů je upřednostněn před navázáním silanolu na vlákno a výsledkem je nízká hustota siloxanové sítě. Dalším problémem je hydrolytická nestabilita siloxanové vazby, tedy její snadná hydratace vzdušnou vlhkostí (Obr. 2.19). Hydratace je reverzibilní, a rehydratací je siloxanová síť obnovována. Pokud je však kompozit opakovaně vystavován vlhkosti a změnám teploty, tak dochází k nežádoucímu zhoršení mechanických vlastností, protože dochází k oslabení vazby matrice-vlákno [20].



Obr. 2.19: Schematické znázornění hydrolytické nestability siloxanové vazby [1]

2.5 Mechanické testy kompozitů

Mechanické vlastnosti kompozitů lze určit pomocí tří druhů zatížení, a to tahového, tlakového a smykového. Jejich kombinací vzniká zatížení ohybové. V závislosti na době trvání zatížení se testy dělí na statické, rázové a únavové. V praxi jsou využívány primárně statické testy, které mají intervaly zatěžování v řádu desítek sekund až jednotek minut. Rázové testování se vyznačuje mnohem kratšími intervaly v jednotkách milisekund. Při únavovém zatěžování se namáhání cyklicky opakuje [21].

Mechanické vlastnosti jsou závislé na míře adheze mezi vláknem a matricí. Z hlediska technologického zpracování může adhezi ovlivnit především chemické a tepelné smrštění, ke kterému dochází v průběhu vytvrzování a následného ochlazení. Toto smrštění vytváří v mezifázi zbytková napětí, což může mít na adhezi zásadní vliv. Adhezi mezi vláknem a matricí lze měřit pomocí 3 druhů metod, a to přímých, nepřímých a laminárních (Tabulka 2.6). Zatímco nepřímé metody se využívají ke kvalitativnímu hodnocení adheze, metody přímé stanovují míru adheze kvantitativně. Přímé metody jsou založeny na smykovém namáhání jednovláknového kompozitu a umožňují stanovit pevnost mezifáze ve smyku. Laminární metody umožňují stanovit míru adheze při smykovém a ohybovém zatížení a zaměřují se na kompozit jako celek [22].

Tabulka 2.6: Souhrn metod testování kompozitů [22]

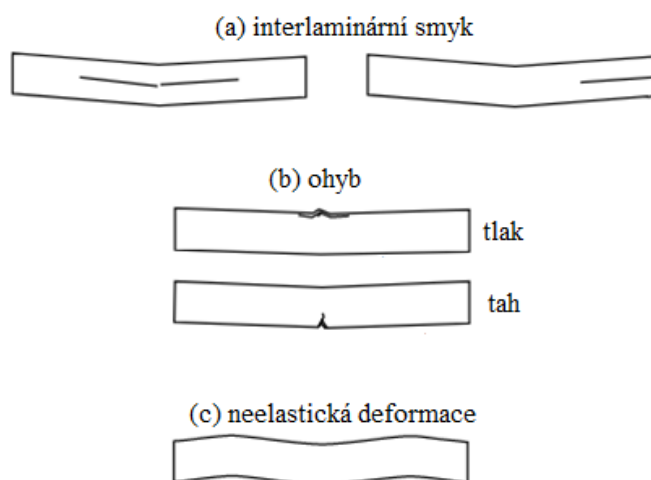
Metody přímé	Metody nepřímé	Metody laminární
Test vytažení jednoho vlákna	Metoda proměnlivého zakřivení	90° ohybovou silou
Mikrokapkový test	Komprese tenké vrstvy	90° příčnou silou
Mikroindentační test	Komprese koule	Rohová delaminace
Fragmentace vlákn	Test vytažení svazku vláken	Lámání
Komprese vlákn	Dynamicko-mechanická metoda	Čtyřbodový test
	Metoda kontrastního napětí	Třibodový test
		Test krátkých trámečků

2.5.1 Smykové testy

Smykové testy se používají ke stanovení modulu pružnosti ve smyku nebo pevnosti ve smyku. U tohoto typu testů je kladen důraz na vytvoření stejnorodého smykového napětí, aniž by došlo k vytvoření jiného druhu napětí, především tahového a tlakového. Napětí v tahu vyvolává předčasné selhání, zatímco tlakové napětí nástup selhání zpožďuje. Smykové testy jsou tedy navrhovány tak, aby byla minimalizována přítomnost vedlejších napětí a současně bylo vyvolané smykové napětí maximální. V průběhu měření je těžké stanovit, kdy došlo k selhání ve smyku, které se projevuje vznikem trhlin v matrici, zatímco vlákna zůstávají neporušena a jsou stále schopna nést zatížení [21, 23].

Smykové napětí lze vyvolat torzním, přímým nebo nepřímým smykovým zatížením. K metodám využívající torzní zatížení patří torze tenkostěnných trubek (thin-walled tubes torsion) využívající smykové zatížení v rovině, a torze pevné tyče (solid rod torsion). Přímé smykové zatížení je vyvoláno působením dvou stejných sil opačného směru a je využíváno u Iosipescova testu (Iosipescu shear test) a testu s dvojitým a trojitým vedením

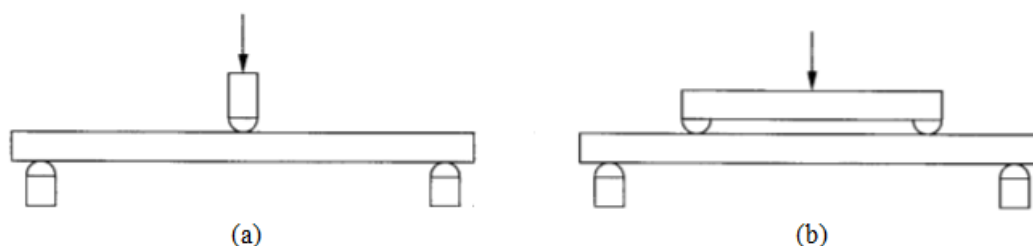
(two- and three-rail shear), u kterých nedochází ke vzniku žádných dalších napětí. Iosipescovým testem lze stanovit rovinné i interlaminární vlastnosti kompozitního materiálu. Nepřímé smykové zatížení je rovnoběžné s orientací vrstvy a je vyvoláno tahovým namáháním v případě jednoosého tahu laminátu při $\pm 45^\circ$ ($\pm 45^\circ$ laminate tensile shear) nebo ohybovým namáháním při testu krátkých trámečků (short-beam shear test). Test krátkých trámečků je prováděn podle normy ASTM D2344/2344M. V principu je to ohybový test založený na třibodovém ohybovém namáhání. Ohyb, tj. vznik vedlejšího napětí, je v průběhu testování eliminován malým rozpětím podpěr. V průběhu testování může dojít k různým typům deformace vzorku, přičemž za platný je považován pouze interlaminární smyk (Obr. 2.20) [21,23].



Obr. 2.20: Znárodnění deformace vzorku při smykových a ohybových testech [24]

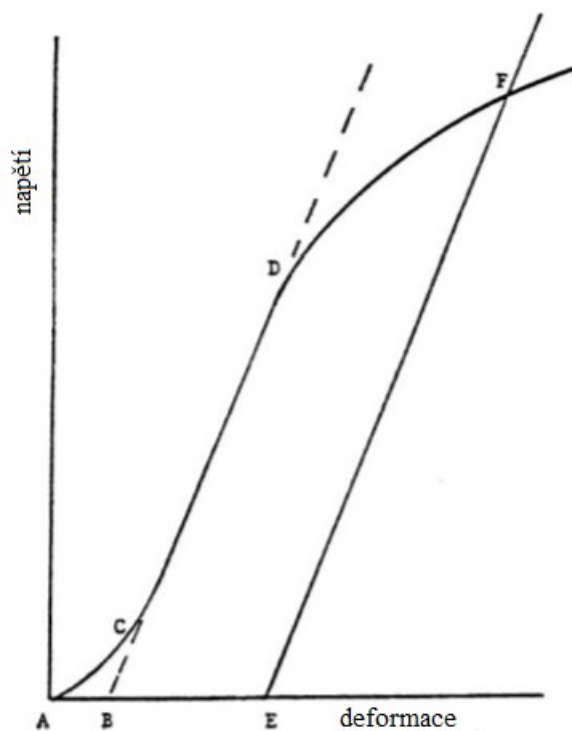
2.5.2 Ohybové testy

Ohybové testy se používají ke stanovení modulu pružnosti v ohybu a pevnosti v ohybu. Mezi ohybové testy patří čtyřbodový test (4-point loading test) a třibodový test (3-point loading test), které jsou díky jednoduchosti provedení často využívány v praxi. Třibodový test je prováděn dle normy ASTM D790-17. Při třibodovém testu je vzorek umístěn na podpěrách a uprostřed je namáhán jedním zatěžovacím trnem, kde dochází ke koncentraci ohybového napětí. V důsledku tohoto zatěžování je horní povrch namáhán v tlaku a dolní povrch v tahu, vznikající napětí je tedy koncentrováno uprostřed vzorku. Při ohybu může dojít k různým druhům deformace vzorku, které jsou znázorněny na obrázku 2.20. Při čtyřbodovém testu je vzorek namáhán dvěma zatěžovacími trny, mezi kterými je napětí konstantní. Na obrázku 2.21 jsou schematicky znázorněny třibodový a čtyřbodový ohybový test [21, 23].



Obr. 2.21: Schématické znázornění (a) třibodového a (b) čtyřbodového testu [23]

Na obrázku 2.22 je znázorněna křivka napětí-deformace typická pro materiály vykazující oblast lineární deformace. Nelineární oblast mezi body A a C bývá označována jako tzv. pata a je ovlivněna usazením vzorku na podpěrách, a proto nepředstavuje vlastnosti materiálu. Z tohoto důvodu je nutné provést korekci a zvolit nový počáteční bod B vznikající v místě nulového napětí, kde protažená lineární oblast křivky CD protíná osu x .



Obr. 2.22: Graf závislosti napětí na zatížení s oblastí elastické deformace [24]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Polymerní matrice

Pro přípravu testovaných kompozitních vzorků byla použita nenasyčená polyesterová pryskyřice Distitron 183 B1 isoftalového typu od dodavatele Prefa Kompozity a.s., Brno, CZ. Výrobce: Polynt S.p.A., San Giovanni Valdarno, IT. Vlastnosti pryskyřice před a po vytvrzení jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Vybrané vlastnosti Distitron 183 B1 před a po vytvrzení

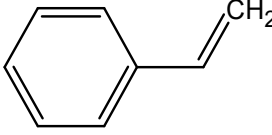
Vlastnost	Hodnota
Obsah styrenu (%)	30–40
Viskozita (Pa·s)	0,8–1,1
Pevnost v ohybu (MPa)	140
Modul pružnosti v ohybu (GPa)	3,4
Tvarová stálost za tepla (°C)	94
Celkové objemové smrštění (%)	8,3

3.1.1.1 Aditiva

Pro přípravu matrice byla použita níže uvedená aditiva od dodavatele Prefa Kompozity a.s., Brno, CZ

Síťovací činidlo styren (Tabulka 3.2).

Tabulka 3.2: Vybrané vlastnosti styrenu

Vlastnost	Hodnota
Strukturní vzorec	
Molekulová hmotnost	104,152 g·mol ⁻¹
Teplota varu	145 °C
Hustota (25 °C)	0,906 g·cm ⁻³
Vzhled	transparentní kapalina
CAS	100-42-5

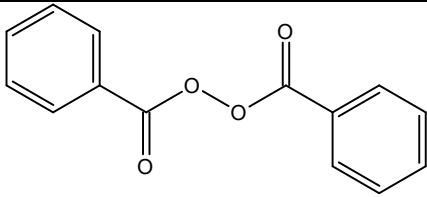
Aditivum zlepšující smáčivost vláken a snižující viskozitu pryskyřice MOLD WIZ INT-PUL-24 (synergická směs organických mastných kyselin, esterů a aminových neutralizačních činidel) od výrobce Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA (Tabulka 3.3).

Tabulka 3.3: Vybrané vlastnosti MOLD WIZ INT-PUL-24

Vlastnost	Hodnota
Hustota (25 °C)	0,962 g·cm ⁻³
Viskozita	0,10–0,18 Pa·s
Vzhled	žlutohnědá kapalina

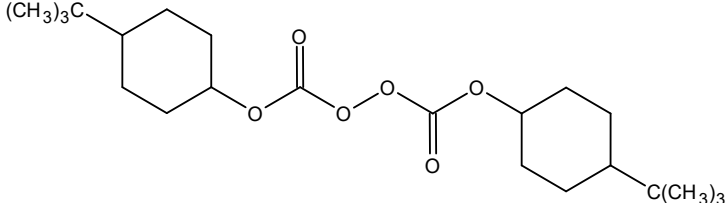
Vysokoteplotní iniciátor Pervelox EVO 50 (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem) od výrobce AkzoNobel Functional Chemicals, Amersfoort, NL (Tabulka 3.4).

Tabulka 3.4: Vybrané vlastnosti iniciátoru Pervelox EVO 50

Vlastnost	Hodnota
Strukturní vzorec	
Molekulová hmotnost	242,2 g·mol ⁻¹
Obsah aktivního kyslíku	3,3 %
Hustota (20 °C)	1,17 g·cm ⁻³
Vzhled	bílá pasta
CAS číslo	94-36-0

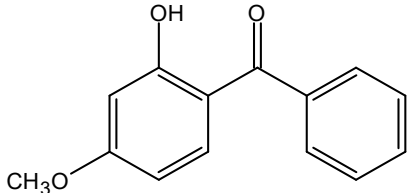
Nízkoteplotní iniciátor Perkadox 16 (di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát) od výrobce AkzoNobel Polymer Chemistry, Amersfoort, NL (Tabulka 3.5)

Tabulka 3.5: Vybrané vlastnosti iniciátoru Perkadox 16

Vlastnost	Hodnota
Strukturní vzorec	
Molekulová hmotnost	398,5 g·mol ⁻¹
Hustota (20 °C)	0,113 g·cm ⁻³
Vzhled	bílý prášek
CAS číslo	15520-11-3

Absorbér UV-záření Uvasorb MET (2-hydroxy-4-methoxybenzofenon) od výrobce 3V Sigma S.p.A., Bergamo, It (Tabulka 3.6).

Tabulka 3.6: Vybrané vlastnosti absorbéru Uvasorb MET

Vlastnost	Hodnota
Strukturní vzorec	
Molekulová hmotnost	228,2 g·mol ⁻¹
Hustota (20 °C)	0,906 g·cm ⁻³
Vzhled	žlutý prášek
CAS číslo	131-57-7

3.1.2 Vlákenná výztuž

Pro přípravu testovaných kompozitních vzorků byla jako výztuž použita komerčně povrchově upravená GF typu E ve formě rovingu. Svazek obsahoval 1 900 vláken středního průměru 25 μm o délkové hustotě 2 400 tex. Vlákna se lišila datem a místem výroby. (Tabulka 3.7).

Tabulka 3.7: Seznam vzorků skleněných vláken využitých pro výrobu vzorků

Datum výroby	Stáří (měsíce)	Označení	Výrobce
1. 7. 2019	23	A	Owens Corning, Chambéry, FR
1. 5. 2016	61	B	Owens Corning, Ohio, USA
9. 10. 2015	67	C	Owens Corning, Chambéry, FR
19. 1. 2012	112	D	Owens Corning, Chambéry, FR
16. 2. 2010	135	E	3B-Fibreglass Ltd, Birkeland, NO

3.1.3 Forma pro vytvrzení vzorku

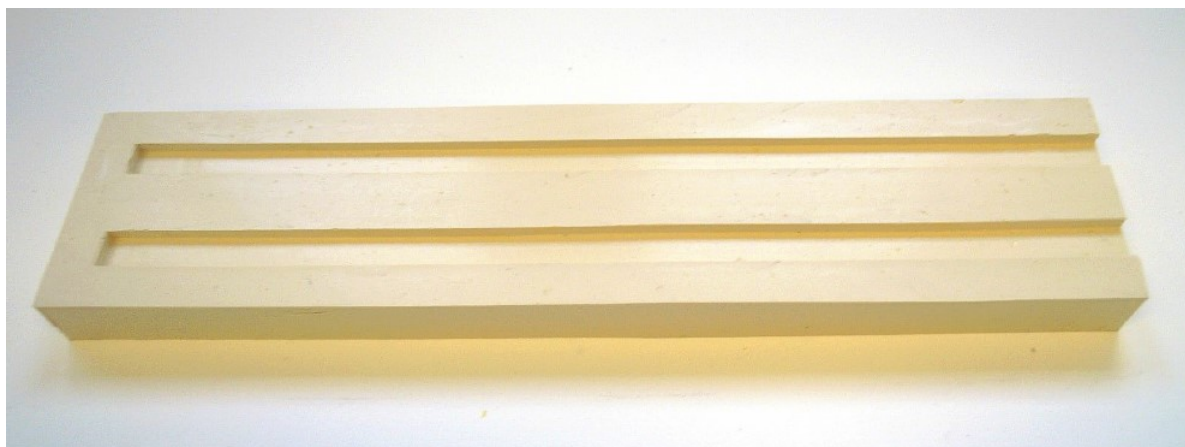
Pro přípravu formy na výrobu kompozitního trámečku byl použit dvousložkový silikonový kaučuk Lukopren N 1522 a Lukopren Katalyzátor N od výrobce Lučební závody a. s. Kolín. Katalyzátor je tvořen 20% roztokem dimethylcínu neodekanoátu (CAS: 68928-76-7) v etylsilikátu (CAS: 78-10-4).

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Forma pro vytvrzení vzorku

Smícháním lukoprenu se 3 % katalyzátoru byla vytvořena homogenní směs. Připravená směs byla odlita do formy obsahující 2 komory o rozměrech 3×10×330 mm, ve které byla za laboratorní teploty vytvrzena. Takto připravená forma se vyznačuje nízkou adhezí, tepelnou odolností při –50–250 °C a maximálně 0,3% lineárním smrštěním (Obr. 3.1).

V důsledku teplot dosažených v průběhu vytvrzování matrice dochází k nepatrným změnám tvaru formy, které mohou mít za následek změnu tvaru vyrobeného kompozitu. Z tohoto důvodu je možné použít formu pro přípravu omezeného počtu vzorků.



Obr. 3.1: Snímek formy na kompozitní trámečky

3.2.2 Kompozitní vzorek

V uzavíratelné PP nádobě byla připravena směs aditiv smícháním 5 g vysokoteplotního iniciátoru Pervelox EVO 50, 10 g styrenu, 2,5 g aditiva Mold Wiz Int-Pul-24, 1 g nízkoteplotního iniciátoru Perkadox 16 a 1 g absorbéru UV-záření Uvasorb MET. V PE nádobě byla smícháno cca 100 g pryskyřice Distitron 183 B1 se 3,9 % směsí aditiv. Po důkladném zhomogenizování byla připravená matrice ponechána v klidu při laboratorní teplotě po dobu 30 min za účelem uvolnění vmíchaných vzduchových bublin. Celkové hmotnosti složení matrice je uvedeno v tabulce 3.7.

Tabulka 3.8: Složení matrice pro přípravu kompozitních vzorků

Složka	Obsah (%)
POLY DS 183 B1	96,1
Styren	2,0
Pervelox EVO 50	1,0
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5
Uvasorb MET	0,2
Perkadox 16	0,2

Do formy bylo injekční stříkačkou nadávkováno požadované množství připravené pryskyřice. Nastříhané svazky vláken byly postupně vkládány do pryskyřice, tak aby se vzájemně nekřížily a současně došlo k jejich kvalitnímu prosycení. Požadované množství svazků bylo vypočteno dle rovnice 3.1

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

kde N (–) je počet svazků, b a d (mm) jsou šířka a tloušťka vzorku, V_f (–) je objemový zlomek vláken, n (–) je počet vláken ve svazku a d_f (mm) je průměr vláken. V našem případě byl požadovaný objemový zlomek vláken stanoven na 40,5 %. Před vytvrzením byly otevřené konce komory uzavřeny a forma byla mírně přeplněna pryskyřicí z důvodu předpokládaného úbytku objemu způsobeného smrštěním matrice při vytvrzování. Forma byla vložena do laboratorní sušárny, ve které byl použit následující proces pro vytvrzení kompozitního vzorku:

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

Vytvrzený kompozit byl nařezán na 92 mm dlouhé trámečky, které byly zbrušeny na metalografické brusce za mokra na délku $90,00 \pm 0,30$ mm, šířku $10 \pm 0,30$ mm tloušťku $3,00 \pm 0,15$ mm (Obr. 3.2). Zbrušené trámečky byly usušené v sušárně při 85 °C po dobu max. 10 min. Přesné rozměry zkušebních tělísek byly změřeny digitálním posuvným měřítkem Absolute Ddigital Caliper (Mitutoyo Ltd., U.K.) s přesností $\pm 0,005$ mm.



Obr. 3.2: Snímek připraveného kompozitního vzorku

3.3 Ohybová zkouška

Ohybové vlastnosti vzorků byly stanoveny tříbodovou ohybovou zkouškou dle normy ASTM D790-17 AI [25], v jejímž průběhu je zaznamenáváno zvyšující se silové zatížení v závislosti na průhybu (deformaci) tělesa. Ze zaznamenaných hodnot lze následně stanovit pevnosti v ohybu (σ_{FM}) a modul pružnosti v ohybu (E_B). Tato metoda umožňuje stanovení ohybových vlastností nevyztužených a vyztužených plastů, včetně kompozitů s vysokým modulem pružnosti a elektrických izolačních materiálů. Zkoušky byly provedeny na univerzálním testovacím zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, Německo, obr. 3.3). Norma stanovuje, že testování vzorku je ukončeno ve chvíli, kdy dojde k nalomení vzorku na vnějším povrchu nebo k maximální deformaci (5,0 %). Rychlost deformace je dle normy stanovena na hodnotu 0,01 mm/mm/min a deformace je měřena pomocí polohy zatěžovacího trnu. Norma umožňuje výběr mezi různými hodnotami poměrů vzdálenosti podpěr ku tloušťce testovaného vzorku $L:d$. Vzhledem k testovanému vzorku byl při testu použit poměr 1 : 20.

Tato norma zahrnuje standard D618-13 stanovující podmínky, při kterých je vzorek kondicionován. Kondicionování je proces, v jehož průběhu je vzorek nechán odležen určitou dobu v podmínkách odpovídajících podmínkám vlastního zkoušení. Dle použité normy je ke kondicionování použit postup A využívaný pro vzorky s tloušťkou větší než 7 mm, kdy je vzorek ponechán 88 hod v prostředí o teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 55 ± 10 %.

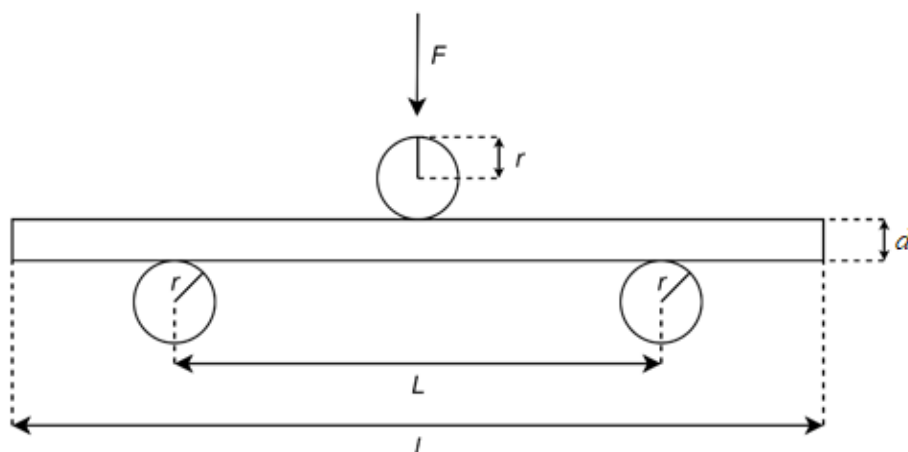


Obr. 3.3: Snímek testovacího zařízení Zwick Z010/TH2A [26]

Konstantní rychlost posunu zatěžovacího trnu byla vypočtena z rovnice 3.2 a její hodnota byla stanovena na 2 mm/min.

$$R = \frac{L^2 \cdot Z}{6 \cdot d'} \quad (3.2)$$

kde R (mm/min) je rychlost posunu trnu, Z (mm/mm/min) je rychlost deformace a L (mm) je rozpětí podpěr. Byly zaznamenány rozměry zkušební tělesa, a to bylo následně umístěno na podpůrné trny a vycentrováno. Dle normy je nutné provést test min. 5 vzorků každého typu kompozitu. Schéma ohybové zkoušky je znázorněno na obrázku 3.4.



Obr. 3.4: Schématické znázornění uspořádání tříbodového ohybového testu

Parametry zkoušky byly nastaveny podle normy ASTM D790 následovně:

- Rozměr vzorků: $l = 90$ mm, $b = 10$ mm, $d = 3$ mm
- Počet vzorků v sérii: 6
- Rozpětí: $L = 60$ mm
- Poloměr trnů: $r = 5$ mm
- Měřicí hlava: 10 kN
- Předzatížení: 1 N
- Rychlost zatěžování: 2 mm/min
- Ukončení zkoušky: pokles o 40 % F_{\max} nebo pokud dojde k porušení tělesa

3.3.1 Vyhodnocení zkoušky

Maximální ohybové napětí σ_{fM} (Pa), tj. mez pevnosti, lze vypočítat podle normy [25] dle rovnice 3.3. Vzhledem k uspořádání zkoušky, kdy byl poměr $L:d$ větší než 16 : 1, konkrétně 20 : 1, je nutné použít korekci této rovnice. V důsledku tohoto uspořádání obecně dochází k průhybu vzorku o více než 10 % délky rozpětí podpěr, čímž vznikají koncové síly na podpůrných trnech ovlivňující moment síly ve vzorku. Korekce tohoto jevu je zahrnuta v rovnici 3.4 [25].

$$\sigma_{fM} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}, \quad (3.3)$$

$$\sigma_{fM} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \cdot \left[1 + 6 \cdot \left(\frac{D}{L} \right)^2 - 4 \cdot \left(\frac{d}{L} \right) \cdot \left(\frac{D}{L} \right) \right], \quad (3.4)$$

kde F_{\max} (N) je max. zatížení a D (mm) je průhyb středové osy vzorku uprostřed rozpětí podpěr.

Modul pružnosti v ohybu E_B (Pa) byl vypočten podle rovnice 3.5 pomocí směrnice elastické (lineární) oblasti závislosti napětí-deformace, kterou lze stanovit podle rovnice 3.6.

$$E_B = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3}, \quad (3.5)$$

$$m = \frac{\Delta F}{\Delta D}, \quad (3.6)$$

kde m (N/mm) odpovídá směrnici tečny k počáteční přímkové části křivky, ΔF (N) je rozdíl mezi dvěma hodnotami působící síly v elastické oblasti, ΔD (mm) je rozdíl mezi dvěma průhyby odpovídajícími zvoleným hodnotám síly.

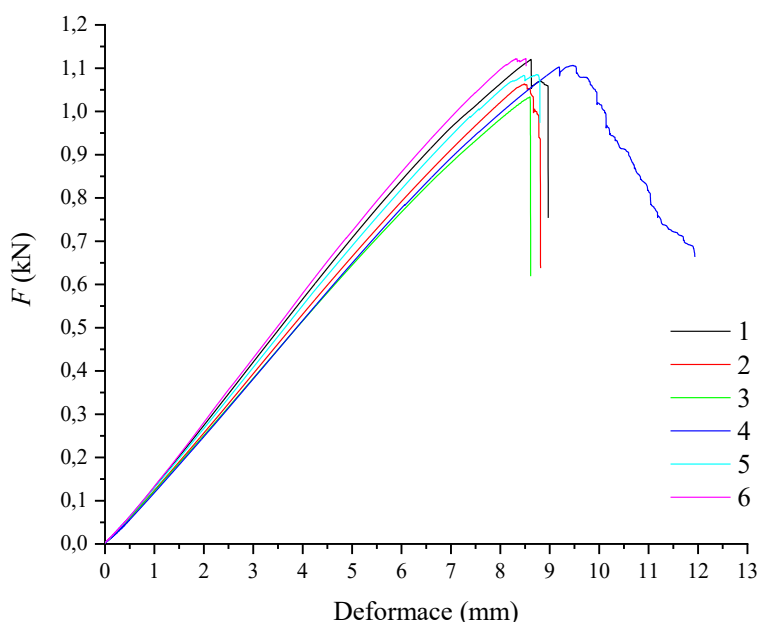
Deformace vzorku při maximálním ohybovém napětí byla vypočtena dle rovnice 3.7.

$$\varepsilon_{fM} = \frac{6 \cdot d \cdot D}{L^2}, \quad (3.7)$$

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Zaznamenané křivky závislosti zatížení na deformaci vzorků jsou uvedeny na obr. 4.1–4.3 a obr. 4.5–4.6. V případě, kdy jsou vlákna dostatečně napnutá a vzájemně se nekříží, dochází za F_{\max} k prudkému poklesu síly. Nedokonalé rozmístění vláken ve vzorku se na deformační křivce projevuje poklesem a opětovným nárůstem F . Tento jev je způsoben nestejným napnutím a zkřížením vláken, kdy při zatížení nejdříve selhává napnutá výztuž (pokles F) a následně dochází k napnutí dostatečného množství dalších vláken, což opět zvyšuje pevnost vzorku (růst F). Pozvolný pokles křivky za F_{\max} lze pozorovat, pokud zbylá neporušená vlákna selhávají po jednotlivých vrstvách a nejsou rovnoměrně napnutá. Ve většině případů došlo k deformaci (prasknutí) tělesa na spodní straně, kde dochází k namáhání v tahu.

Souhrny naměřených a vypočtených dat pro vzorky vyrobené z vláken A–E jsou uvedeny v tab. 4.1–4.5.

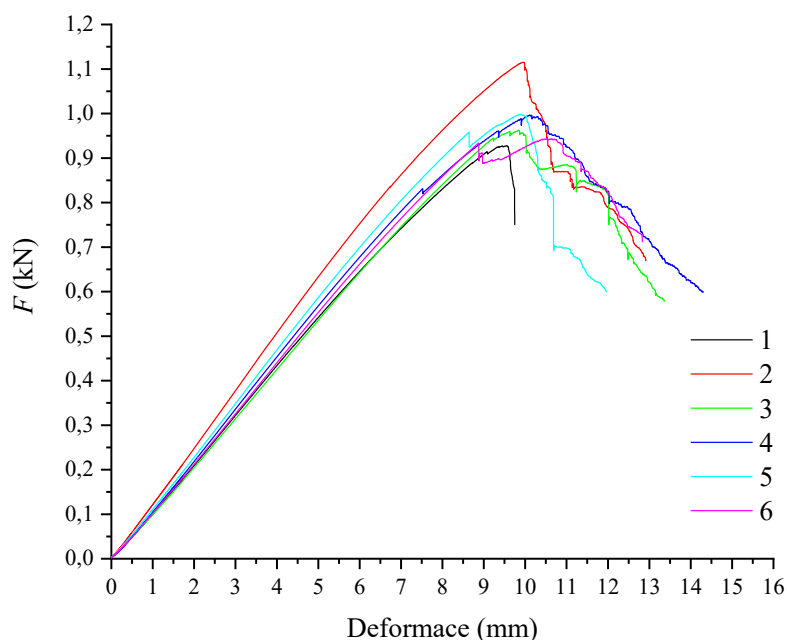


Obr. 4.1: Záznam deformačních křivek vzorků obsahujících vlákna A

Tabulka 4.1: Souhrn naměřených a vypočtených dat vzorků obsahujících vlákna A

Č. vzorku	b (mm)	d (mm)	F_{\max} (kN)	D (mm)	σ_{fM} (GPa)	E_B (GPa)	ε_{fM} (%)
1	9,82	3,03	1,120	8,62	1,22	25,83	4,35
2	9,77	3,06	1,064	8,49	1,14	24,48	4,33
3	9,77	3,04	1,034	8,60	1,13	24,02	4,36
4	9,87	3,03	1,106	9,47	1,23	23,48	4,78
5	9,86	3,07	1,085	8,73	1,15	24,03	4,47
6	9,92	3,13	1,122	8,52	1,13	22,74	4,44
Průměr					1,17	24,10	4,46
Směrodatná odchylka					0,04	0,95	0,15
Relativní směrodatná odchylka (%)					3,93	4,31	3,78

Z deformačních křivek znázorněných na obrázku 4.2 je patrné, že po překročení F_{\max} docházelo k postupnému poklesu F . Toto bylo způsobeno krutem vláken v rámci svazku, ke kterému docházelo při výrobě kompozitního trámečku. Z tohoto důvodu bylo při výrobě vzorku velmi obtížné svazek dostatečně napnout, aby se vlákna nekřížila.

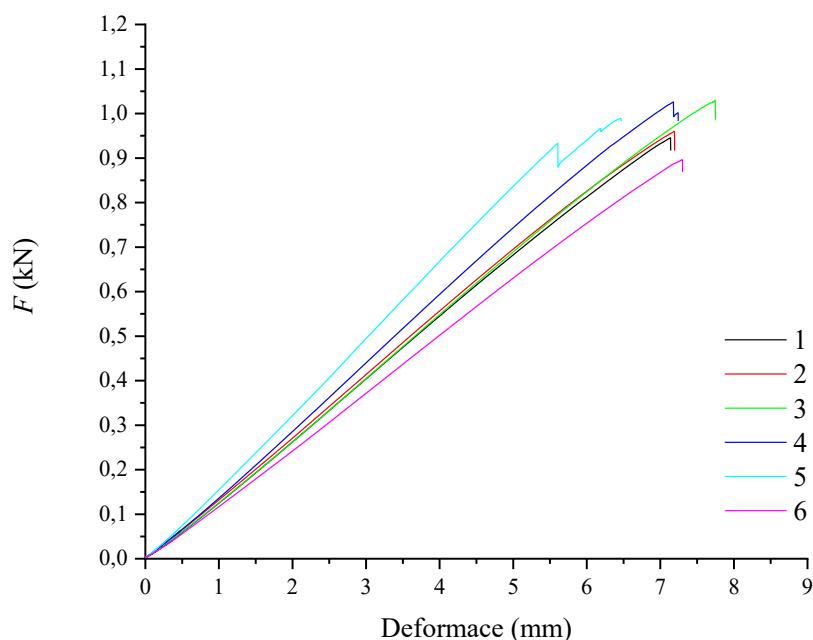


Obr. 4.2: Záznam deformačních křivek vzorků obsahujících vlákna B

Tabulka 4.2: Souhrn naměřených a vypočtených dat vzorků obsahujících vlákna B

Č. vzorku	b (mm)	d (mm)	F_{\max} (kN)	D (mm)	σ_{fM} (GPa)	E_B (GPa)	ε_{fM} (%)
1	9,83	3,05	0,928	9,56	1,02	20,71	4,86
2	9,82	3,06	1,115	9,96	1,24	23,95	5,08
3	9,80	2,99	0,962	9,84	1,12	21,37	4,90
4	9,87	3,08	0,997	10,11	1,09	21,02	5,19
5	9,85	3,08	0,999	9,90	1,09	21,76	5,08
6	9,93	3,08	0,943	10,64	1,04	20,08	5,46
Průměr					1,10	21,48	5,10
Směrodatná odchylka					0,07	1,21	0,20
Relativní směrodatná odchylka (%)					6,88	6,2	4,26

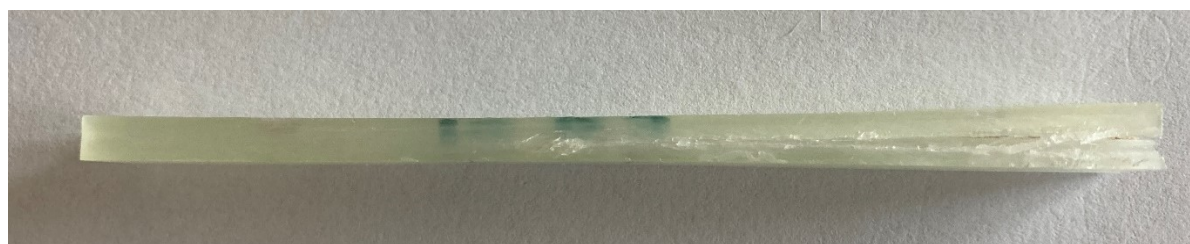
U všech vzorků obsahujících vlákna C došlo k delaminaci, tedy porušení vzorku mezi dvěma vrstvami svazků vláken. Delaminace byla způsobena slabou adhezí vláken k matici, což zapříčinilo špatný přenos napětí na vlákna, a tedy smykovým selháním na rozhraní mezi vlákny a maticí uprostřed vzorku (Obr. 4.4), kde dochází ke koncentraci smykového napětí.



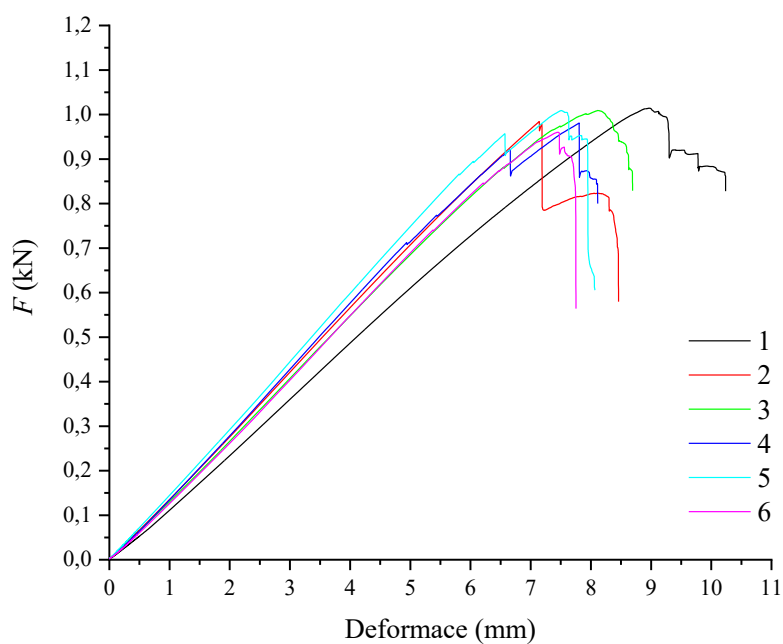
Obr. 4.3: Záznam deformačních křivek vzorků obsahujících vlákna C

Tabulka 4.3: Souhrn naměřených a vypočtených dat vzorků obsahujících vlákna C

Č. vzorku	b (mm)	d (mm)	F_{\max} (kN)	D (mm)	σ_{fM} (GPa)	E_B (GPa)	ε_{fM} (%)
1	9,87	3,06	0,945	7,14	0,98	23,90	3,64
2	9,86	3,10	0,960	7,19	0,97	24,19	3,72
3	9,85	3,07	1,029	7,75	1,07	21,74	3,96
4	10,06	3,13	1,026	7,18	0,99	23,04	3,74
5	10,04	3,15	0,989	6,46	0,94	26,35	3,39
6	10,10	3,05	0,896	7,30	0,94	22,85	3,66
Průměr					0,98	23,68	3,69
Směrodatná odchylka					0,05	1,43	0,19
Relativní směrodatná odchylka (%)					5,07	6,62	5,00



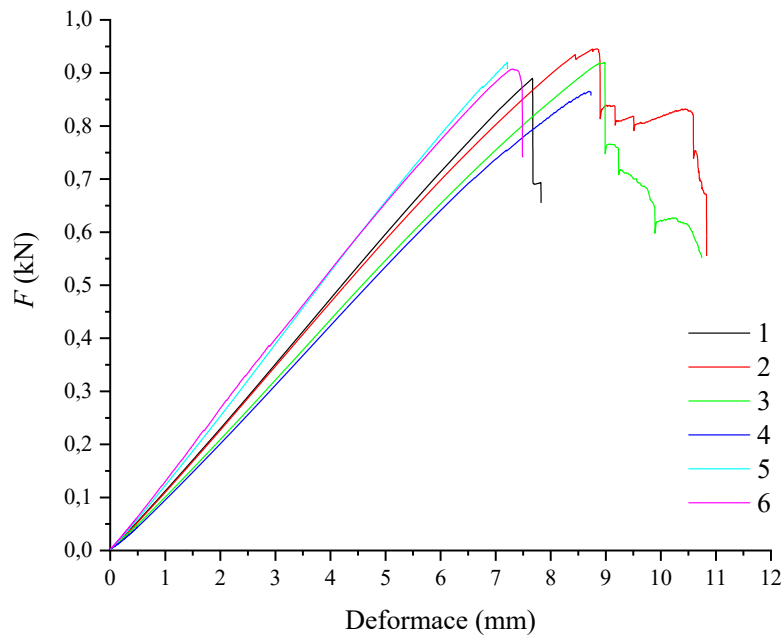
Obr. 4.4: Snímek deformovaného vzorku obsahujícího vlákna C



Obr. 4.5: Záznam deformačních křivek vzorků obsahujících vlákna D

Tabulka 4.4: Souhrn naměřených a vypočtených dat vzorků obsahujících vlákna D

Č. vzorku	b (mm)	d (mm)	F_{\max} (kN)	D (mm)	σ_{fM} (GPa)	E_B (GPa)	ε_{fM} (%)
1	10,00	3,02	0,984	7,14	1,03	21,30	3,59
2	10,05	3,07	1,014	8,97	1,06	25,12	4,59
3	10,13	3,06	1,009	8,11	1,04	24,16	4,14
4	9,85	3,15	0,981	7,81	0,97	23,69	4,10
5	9,85	3,14	1,009	7,51	1,00	25,42	3,93
6	9,88	3,14	0,960	7,45	0,95	22,56	3,90
Průměr					1,01	23,70	4,04
Směrodatná odchylka					0,04	1,42	0,30
Relativní směrodatná odchylka (%)					4,38	6,60	8,20



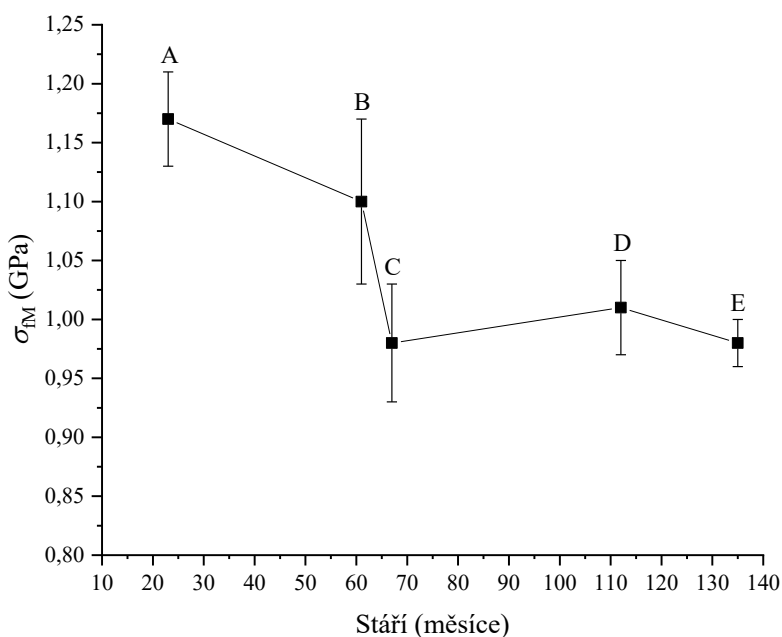
Obr. 4.6: Záznam deformačních křivek vzorků obsahujících vlákna E

Tabulka 4.5: Souhrn naměřených a vypočtených dat vzorků obsahujících vlákna E

Č. vzorku	b (mm)	d (mm)	F_{\max} (kN)	D (mm)	σ_{fM} (GPa)	E_B (GPa)	ε_{fM} (%)
1	9,89	3,00	0,890	7,67	0,96	22,95	3,83
2	9,86	3,05	0,945	8,83	1,02	21,58	4,49
3	9,87	3,04	0,920	8,98	1,00	19,93	4,55
4	9,85	3,00	0,865	8,70	0,96	20,32	4,35
5	9,86	3,01	0,920	7,21	0,98	25,04	3,62
6	9,86	3,04	0,907	7,30	0,95	25,67	3,70
Průměr					0,98	22,58	4,09
Směrodatná odchylka					0,02	2,19	0,38
Relativní směrodatná odchylka (%)					2,63	10,64	10,26

Na obrázků 4.7 je znázorněn souhrn získaných σ_{fM} (pevnost kompozitu v ohybu) v závislosti na stáří vláken, ze kterého je zřejmá existence vlivu degradace vláken na klesající pevnost kompozitu. Ke změně mechanických vlastností kompozitu může dojít adsorpcí vody (vlhkosti) (viz 20) nebo ulpíváním částic prachu na povrchu skladovaných vláken. Částice prachu zabráňují vytvoření kvalitní mezifáze a tím snižují schopnost přenášet napětí z matrice na vlákno, což je klíčové pro dobré mechanické vlastnosti kompozitu. Dále lze předpokládat degradaci povrchové úpravy (lubrikace) vláken a také snížení pevnosti vláken s časem.

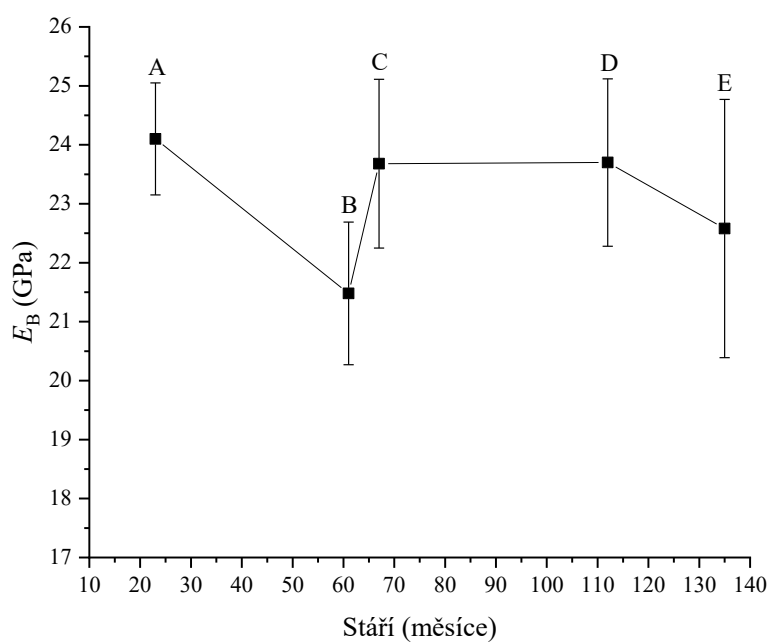
Dle předpokladu vykazovaly vzorky s nejnovějšími vlákny A nejvyšší hodnoty σ_{fM} , tj. 1,17 GPa. Po 38 měsících došlo k poklesu σ_{fM} o 0,07 GPa. U vzorků z vláken C lze pozorovat další pokles pevnosti kompozitu, a to o 0,19 GPa vzhledem ke vzorkům s vlákny A. Delší stárnutí vláken vedlo k obdobným hodnotám pevnosti pohybujících se v rámci chybových úseček, tyto změny tedy lze označit jako statisticky nevýznamné. Je velmi pravděpodobné, že pokud by byla k dispozici nová a čistá vlákna, byl by vliv stárnutí na σ_{fM} ještě zřetelnější.



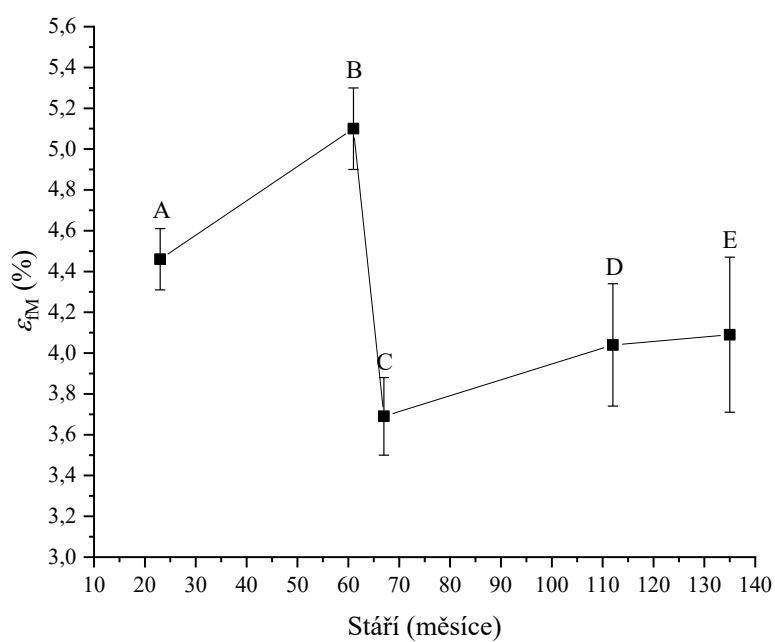
Obr. 4.7: Graf závislosti σ_{fM} na stáří použitých vláken

Na obrázku 4.8 je znázorněn souhrn získaných E_B (modul pružnosti v ohybu) v závislosti na stáří vláken. Pro výpočet bylo nutné stanovit m , tedy směrnici tečny v oblasti počátku lineární části závislosti. Tečna křivky byla sestrojena v oblasti 0,4–1,0 mm deformace odpovídající 0,2–0,5 % (rovnice 3.7). Důležité bylo, aby se v tomto úseku nenacházela počáteční nelineární oblast křivky, způsobená usazováním vzorku na podpěrách. Z obrázku je patrné, že stáří vláken téměř neovlivňuje hodnoty E_B , které se u většiny vzorků pohybují v rozmezí 23–24 GPa. K výraznějšímu poklesu došlo u vzorků s vlákny B, u kterých se projevilo obtížnější zpracování do kompozitních vzorků, viz popis u obrázku 4.2.

Deformace kompozitu při maximálním ohybovém napětí (ε_{fM}), v závislosti na stáří použitých vláken je vynesena na obrázku 4.9. Z obrázku je patrné, že vlákna A a B vykazují vyšší hodnoty deformace v rozsahu 4,5 – 5,1 %, avšak u vláken C, D a E došlo k poklesu na úroveň 3,7 – 4,1 %.



Obr. 4.8: Graf závislosti E_B na stáří použitých vláken

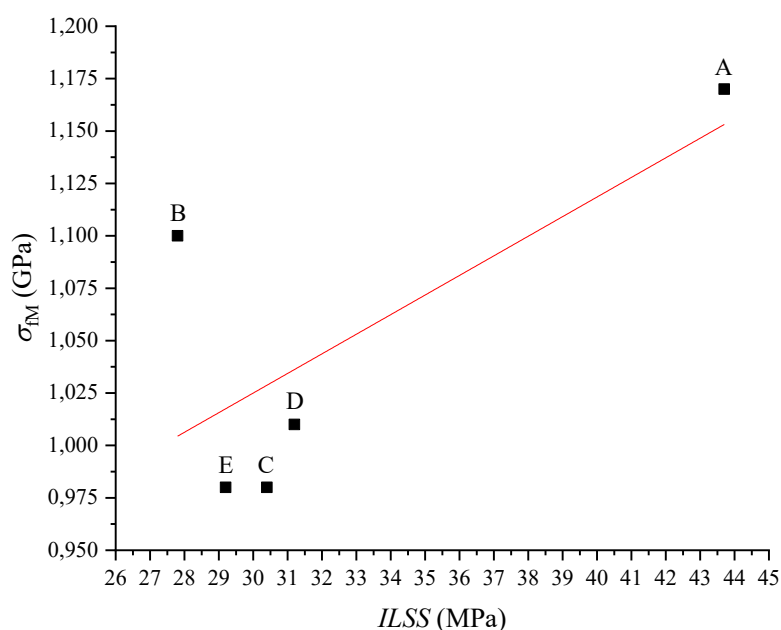


Obr. 4.9: Graf závislosti ϵ_{FM} na stáří použitých vláken

V tabulce 4.6 jsou uvedeny výsledky práce M. Jurka, který metodou smykového testu krátkých trámečků studoval vliv stárnutí povrchové úpravy skelných vláken na interlaminární smykovou pevnost (*ILSS*) polymerního kompozitu [27]. Složení tohoto kompozitu odpovídalo složení vzorků, jejichž ohybové vlastnosti jsou stanovovány v této bakalářské práci. Protože stárnutí povrchové úpravy vláken ovlivňuje rovněž ohybové vlastnosti kompozitu, byly hodnoty σ_{fM} a *ILSS* vyneseny do grafu znázorněného na obrázku 4.10. K posouzení korelace mezi pevností v ohybu a pevností ve smyku byla provedena korelační analýza, pomocí které byl zjištěn Pearsonův korelační koeficient (r_p). Stanovená hodnota $r_p = 0,71$ spadá do intervalu 0,60–0,79, který odpovídá silné korelaci. Při silné korelaci existuje souvislost mezi proměnnými, kdy se bude s rostoucí *ILSS* zvyšovat i σ_{fM} a naopak [28].

Tabulka 4.6: Souhrn stanovené *ILSS* [27]

Označení	Stáří (měsíce)	<i>ILSS</i> (MPa)	Výrobce
A	2	43,7	Owens Corning, Chambéry, FR
B	45	27,8	Owens Corning, Ohio, USA
C	48	30,4	Owens Corning, Chambéry, FR
D	94	31,2	Owens Corning, Chambéry, FR
E	116	29,2	3B-Fibreglass Ltd, Birkeland, NO



Obr. 4.10: Graf závislosti σ_{fM} na *ILSS*

5 ZÁVĚR

V této práci byl zkoumán vliv degradace komerčně povrchově upravených skelných vláken na ohybové vlastnosti polymerního kompozitu na bázi nenasycené polyesterové pryskyřice. Pro stanovení pevnosti a modulu pružnosti v ohybu byl využit tříbodový ohybový test, jehož parametry odpovídaly normě ASTM D790-17. Jednotlivé kompozitní vzorky obsahovaly stejné objemové množství vláken (40,5 obj. %) a lišily se pouze stářím použitých vláken.

Bylo prokázáno, že nejvyšších pevností dosahovaly vzorky s vlákny A staré 23 měsíců, a to $(1,17 \pm 0,04)$ GPa. U vzorků s vlákny B starými 61 měsíců došlo k přibližně 6% poklesu pevnosti na $(1,10 \pm 0,07)$ GPa. Pevnost vzorků připravených z vláken starších než 61 měsíců (C–E) se významně neměnila, proto byla stanovena průměrná hodnota 0,99 GPa, což odpovídá přibližně 17% poklesu vzhledem ke vzorkům z vláken A. Pokles pevnosti kompozitu v důsledku dlouhodobého skladování skelných vláken tedy souvisí s poklesem pevnosti jednotlivých vláken a také degradací jejich povrchové úpravy.

Modul pružnosti v ohybu byl vyhodnocen z počátečních lineárních částí deformačních křivek. Pro vlákna A byla jeho hodnota $(24,10 \pm 0,95)$ GPa. Bylo zjištěno, že stárnutí skelných vláken nevede ke statisticky významným změnám. Deformace kompozitu při maximálním ohybovém napětí byla snížena z hodnot kolem 5 % (vlákna A, B) na hodnoty kolem 4 % (vlákna C–E).

Nakonec byla zkoumána korelace mezi pevností kompozitu v ohybu a pevností kompozitu ve smyku, která souvisí s kvalitou povrchové úpravy (lubrikace) skelných výztuží. Pearsonův korelační koeficient byl stanoven na $r_p = 0,71$, což odpovídá silné korelaci, kdy na sobě obě proměnné závisí a existuje mezi nimi souvislost. Lze tedy předpokládat, že s poklesem pevnosti ve smyku, v důsledku degradace povrchové lubrikace vláken, bude docházet ke snížení pevnosti kompozitu v ohybu. S ohledem na smykové vlastnosti kompozitu lze tedy shrnout, že po 45 měsících od výroby vláken dochází k výraznému snížení užitných vlastností kompozitu, což je významnou informací pro výrobce polymerních kompozitů.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HULL, D a T. W. CLYNE. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge University Press, 1996, 326 s. ISBN 0-521-38855-4.
- [2] CAMPBELL, F.C. *Structural Composite Materials*. ASM International, 2010. ISBN 9-781-615031405.
- [3] JONES, Robert M. *Mechanics of Composite Materials (Materials Science & Engineering Series)*. 2nd edition. Taylor & Francis, 1999. ISBN 156032712X.
- [4] RAND, Omri a Vladimir Y. ROVENSKII. *Analytical methods in anisotropic elasticity: with symbolic computational tools*. Boston: Birkhauser, 2005. ISBN 0-8176-4272-2.
- [5] ZHENG, S., Y. ZHENG a R. WANG. *Polymer Matrix Composites and Technology*. Woodhead Publishing, 2011. ISBN 978-0-85709-221-2.
- [6] PARK, Soo-Jin a SEO, Min-Kang. *Interface Science and Composites*. 18. *Interface Science and Technology*. Elsevier Science & Technology, 2011. ISBN 9780123750495.
- [7] ROSATO, Donald V. a Dominick V. ROSATO. *Reinforced Plastics Handbook*. 3rd ed. Elsevier Science, 2005. ISBN 978-1-85617-450-3.
- [8] GUPTA, M. C. *Polymer Composites*. 3rd ed. New Academic Science, 2018. ISBN 1-781-83121-1.
- [9] GOODMAN, S. H. *Handbook of Thermoset Plastics*. 2nd ed. William Andrew Publishing, 1998. ISBN 978-0-8155-1421-3.
- [10] ZUO, P., TCHARKHTCHI, A., SHIRINBAYAN, M., FITOUSSI, J., BAKIR, F., *Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications-A Review* [online]. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 304, 1800686. <https://doi.org/10.1002/mame.201800686>
- [11] DWIGHT, David. *Glass Fiber Reinforcements*. *Comprehensive composite materials*. 1. ed. New York: Elsevier Science, 2000, s. 231-261. ISBN 0-080-42993-9.
- [12] WALLENBERG, Frederick T., James C. WATSON a Hong Li. *ASM Handbook, Vol. 21: Composites: Glass Fibers*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. ISBN 0-87170-703-9.
- [13] CHAWLA, Krishan. *Fibrous Materials*. Cambridge University Press, 2016. ISBN 9781139342520.
- [14] EMBLEM, Henry. *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes*. Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-1-84569-665-8.
- [15] THOMASON, J.L. *Glass fibre sizing: A review*. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing* [online]. Elsevier, 2019. ISSN 1359-835X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105619>.

- [16] PAUL, R. *High Performance Technical Textiles*. John Wiley & Sons, 2019. ISBN 978-1-1193-2501-7.
- [17] HU, J., B. KUMAR a J. LU. *Handbook of Fibrous Materials*. John Wiley & Sons, 2020. ISBN 978-3-527-34220-4.
- [18] CECH, V, R PRIKRYL, R BALKOVA, J VANEK a GRYSOVA. The influence of surface modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties. *Journal of adhesion science and technology* [online]. Taylor & Francis Group, 2003, 17(10), 1299-1320. ISSN 0169-4243. Dostupné z: <https://doi.org/10.1163/156856103769172751>.
- [19] KIM, Jang-Kyo a Yiu-Wing MAI. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Amsterdam: Elsevier, 1998, 401 s. ISBN 0080426956.
- [21] ADAMS, Donald. Test Methods for Mechanical Properties. *Comprehensive composite materials*. Amsterdam: Elsevier, 2000, s. 113-148. ISBN 0-08-0429939
- [22] DRZAL, T. L.; HERRERA-FRANCO, P. J.; HO, H. Fiber–Matrix Interface Tests. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zweben C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 71-111. ISBN 0-08-0429939.
- [23] HODGKINSON, J.M. *Mechanical testing of advanced fibre composites*. Woodhead Publishing, 2000. ISBN 978-1-85573-312-1.
- [24] ASTM D2344/D2344M. *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*. ASTM International, 2000.
- [25] ASTM D 790 - 07. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. ASTM International, 2003.
- [26] Pre-owned Z010 AllroundLine, 10 kN. *Zwickroell* [online]. [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: <https://www.zwickroell.com/products/pre-owned-market/pre-owned-z010-allroundline-10-kn/>
- [27] JURKO, Michal. *Smyková pevnost vlákný vyztuženého polymerního kompozitu*. Brno, 2020. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [28] SHAO, Jun. *Mathematical Statistics*. 2nd edition. New York: Springer-Verlag, 2003. ISBN 978-0-387-95382-3.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
CF	uhlíkové vlákno (carbon fiber)
CMC	kompozit s keramickou maticí (ceramic matrix composite)
EP	epoxidová pryskyřice
GF	skelné vlákno (glass fiber)
GPTMS	(3-glycidoxypropyl)trimetoxysilan
MMC	kompozit s kovovou maticí (metal matrix composite)
MPTMS	(3-metakryloxypropyl)trimetoxysilan
PAN	polyakrilonitril
PMC	kompozit s polymerní maticí (polymer matrix composite)
PPD	p-fenylendiamin
TCL	tereftaloyl chlorid
UP	nenasyčená polyesterová pryskyřice
VE	vinylesterová pryskyřice
VTES	vinyltriethoxysilan
b	(mm) šířka vzorku
d	(mm) tloušťka vzorku
D	(mm) průhyb středové osy vzorku uprostřed rozpětí podpěr
E	(Pa) modul pružnosti
$E_{1(2)}$	(Pa) podélný (příčný) modul pružnosti v tahu
E_B	(Pa) modul pružnosti v ohybu
$E_{m(f)}$	(Pa) modul pružnosti v tahu matrice (výztuže)
ε_{fM}	(%) deformace vzorku při maximálním ohybovém napětí
F	(kN) zatížení
γ_g	(N·m ⁻¹) mezifázové napětí mezi kapalinou a vzduchem
γ_{sg}	(N·m ⁻¹) mezifázové napětí mezi pevným povrchem a vzduchem
γ_{sl}	(N·m ⁻¹) mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou
$ILSS$	(Pa) interlaminární smyková pevnost
L	(mm) rozpětí podpěr
l	(mm) délka vzorku
l_f/d_f	(–) aspektní poměr
m	(mm) směrnice tečny k počáteční přímkové části deformační křivky
N	(–) počet svazků vláken
n	(–) počet vláken ve svazku
R	(mm/min) rychlost posunu trnu
r	(mm) poloměr trnů
r_p	(–) Pearsonův korelační koeficient
ρ	(g·cm ⁻³) hustota
S_H	(J·m ⁻²) Harkinsův rozestírací koeficient
σ	(Pa) mechanické napětí
σ_{fM}	(Pa) mez pevnosti v ohybu

θ	(°)	úhel smáčení
$V_{f(m)}$	(%)	objemový zlomek matrice (výztuže)
w_A	(J·m ⁻²)	adhezní síla
w_K	(J·m ⁻²)	kohezní síla
Z	(mm/mm/min)	rychlost deformace