

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

DIPLOMOVÁ PRÁCE

509

2008

Lenka Sedmíková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Katedra: Textilních materiálů

Obor studia: 31 – 06 – T Textilní materiálové inženýrství

KOMPOZITNÍ MATERIÁLY S ČEDIČOVOU VLÁKENNOU VÝZTUŽÍ

Composite materials with fibres reinforcement

Lenka Sedmíková

Vedoucí diplomové práce: Ing. Vladimír Kovačič

Konzultant: Ing. Miroslava Maršálková

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 103

Počet obrázků a grafů: 72 a 21

Počet příloh na CD: 5

V Liberci, dne 12. 5. 2008

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Katedra textilních materiálů

Akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka SEDMÍKOVÁ**

Studijní program: **M3106 Textilní inženýrství**

Studijní obor: **Textilní materiálové inženýrství**

Název tématu: **Kompozitní materiály s čedičovou vlákennou výztuží**

Zásady pro vypracování:

1. Proved'te literární rešerši na téma konstrukce kompozitních materiálů. Rešerši zaměřte na konstrukci z jednokomponentních a hybridních výztuží.
2. Proved'te experiment výroby textilní čedičové a hybridní vlákenné struktury pro výztuže kompozitních materiálů.
3. Zhodno'te závislosti změn vlastností kompozitních materiálů při použití různých podmínek jejich konstrukce.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy: **45**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- 1. Lehner J., Surý L.: Silikátová vlákna. SNTL Praha 1975.**
- 2. Volf M.: Technická skla a jejich vlastnosti. SNTL Praha 1987**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vladimír Kovačič**
Katedra textilních materiálů

Datum zadání diplomové práce: **31. října 2007**
Datum odevzdání diplomové práce: **12. května 2008**

L. S.

prof. Ing. Jiří Militký, CSc.
děkan

V Liberci dne 31. října 2007

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 12. 5. 2008

Podpis:

Poděkování

Děkuji všem zainteresovaným lidem, kteří mi byli nápomocni při vypracování diplomové práce a děkuji také za trpělivý, obětavý přístup a cenné rady, které mi velmi pomohli v mé činnosti, a bez kterých bych experiment zdárně nedokončila. Děkuji mému vedoucímu práce p. Ing. Vladimíru Kovačičovi, mé konzultantce p. Ing. Miroslavě Maršálkové, p. Ing. Janu Grégrovi, p. Ing. Blance Tomkové Ph.D., p. Ing. Petru Sajdlovi, p. Ing. Janě Grabmüllerové a celému kolektivu katedry textilních materiálů a dalším mým blízkým osobám, kteří mi byli při vypracování diplomové práce oporou.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá výrobou kompozitů s pletenou čedičovou výztuží. Byla použita čedičová vlákna ve formě rovingu. Čedičový roving byl použit samostatně, ale také v kombinaci s jinými materiály (kevlar, PP, PL).

V teoretické části práce je popsána obecně stručná charakteristika kompozitních materiálů, dále vlastnosti použité matrice a typy použitých výztuží, jak z materiálového hlediska, tak i z hlediska struktury.

V experimentální části je podrobně popsána výroba kompozitu a následně i provedené zkoušky na výsledném kompozitu (měření povrchové rezistivity, měření kontaktních úhlů dle metody přisedlé kapky, zkouška třibodovým ohybem, analýza infračervených spekter pryskyřice, termické analýzy (DMA, TMA, TGA), vyhodnocení snímků na REM).

ANOTATION

This thesis deals with production of composites with knitted basalt reinforcement. There were used basalt fibres in the roving form. The basalt roving was used separately, but in the combination with other materials (kevlar, PP, PL), too.

There is described the generally summary characteristic of composite materials, then properties of the using matrix and types of the using reinforcements, both from the material view and from the structure view in the theory part.

There is detaily described the production of the composite and then made tests on the final composite (the measurement of the surface resistivity, the measurement of the contact angles according to the method of the sessile drop, the test by the three-point bend, the analyses of the IR spectra of the resin, thermic analyses (DMA, TMA, TGA), the evaluation of the shots by the SEM, in the experimental part.

OBSAH

Obsah

Seznam použitých symbolů

1. ÚVOD.....	10
2. TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1 Kompozitní materiály.....	11
2.1.1 Vlastnosti kompozitů.....	12
2.1.2 Použití kompozitů.....	12
2.2 Kompozitní výztuž.....	13
2.2.1 Čedič.....	13
2.2.1.1 Chemické složení čedičové horniny.....	14
2.2.1.2 Výroba čedičových vláken.....	15
2.2.1.3 Vlastnosti čedičových vláken.....	16
2.2.1.4 Použití čedičových vláken.....	18
2.2.1.5 Vliv čedičových vláken na zdraví a ekologii.....	18
2.2.2 Kevlarová vlákna.....	19
2.2.2.1 Výroba kevlarových vláken.....	19
2.2.2.2 Vlastnosti kevlarových vláken.....	20
2.2.2.3 Použití kevlarových vláken.....	21
2.2.3 Polypropylenová vlákna.....	22
2.2.3.1 Výroba polypropylenových vláken.....	23
2.2.3.2 Vlastnosti polypropylenových vláken.....	23
2.2.3.3 Použití polypropylenových vláken.....	24
2.2.4 Polyesterová vlákna.....	24
2.2.4.1 Výroba polyesterových vláken.....	25
2.2.4.2 Vlastnosti polyesterových vláken.....	25
2.2.4.3 Použití polyesterových vláken.....	26
2.2.5 Porovnání nehořlavosti použitých přízí.....	26
2.3 Kompozitní matrice.....	27
2.3.1 Polysiloxanová (epoxidová) pryskyřice.....	27
2.3.1.1 Methylsilikonová pryskyřice Lukosil M 130.....	28
2.4 Forma zpracování výztuže.....	29
2.4.1 Tkaná výztuž.....	29
2.4.1.1 Hybridní tkaniny.....	32
2.4.2 Pletená výztuž.....	33
2.4.2.1 Základní typy pletené výztuže.....	34
2.4.2.2 Tahové chování kompozitů z pletenin.....	35
2.4.2.3 Simulace deformačních mechanismů pletených kompozitů.....	37
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
3.1 Konstrukce kompozitu.....	38
3.1.1 Použitý materiál.....	38
3.1.2 Výroba pleteniny.....	39
3.1.2.1 Postup výroby pleteniny.....	40

3.1.2.2 Popis vyrobených vzorků pleteniny.....	41
3.1.2.2.1 Druhy vyráběných pletenin.....	42
3.1.3 Výroba kompozitu.....	43
3.1.3.1 Poslední fáze výroby kompozitu.....	44
3.1.3.1.1 Zpracování autoklávem.....	44
3.1.4 Druhy vyrobených kompozitních vzorků, vrstvení a kombinace.....	46
3.2 Měření povrchové rezistivity vyrobených kompozitů.....	48
3.3 Smáčivost materiálů.....	49
3.3.1 Výpočty povrchových energií dle Neumanna a Girifalca-Gooda.....	50
3.3.2 Zpracování obrazovou analýzou Lucia G.....	51
3.4 Zkouška třibodovým ohybem.....	52
3.4.1 Výpočet a vyjádření výsledků pro 3B ohyb.....	53
3.4.2 Trhací přístroj se zařízením na zkoušku třibodovým ohybem.....	54
3.5 Infračervená spektroskopie (IČ).....	54
3.6 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	55
3.7 Termická mechanická analýza (TMA).....	58
3.8 Termogravimetrická analýza (TGA).....	59
3.9 Rastrovací elektronový mikroskop (REM) Vega.....	61
4. DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	63
4.1 Výsledky měření povrchové rezistivity vyrobených kompozitů.....	63
4.2 Měření kontaktních úhlů dle metody přisedlé kapky, výpočet povrch. energií.....	65
4.2.1 Porovnání naměřených úhlů kapek s úhly vyp. z rozměrů kapky.....	66
4.2.2 Porovnání kosinů a úhlů v závislosti na druhu smáčecí kapaliny.....	67
4.2.3 Rozdíly mezi vyp. povrchovými napětími dle Neumanna a G.- G.....	67
4.2.4 Porovnání povrchových napětí dle Neumanna a G.-G. mezi úhly.....	72
4.2.5 Časová závislost.....	73
4.3 Zkouška třibodovým ohybem.....	74
4.4 Analýza IČ spekter pryskyřice ve vytvrzeném kompozitu při 200°C.....	78
4.5 Rozbor chování vyrobeného kompozitního materiálu na DMA.....	80
4.6 Rozbor chování použitých vláken na TMA.....	84
4.7 Rozbor chování použité pryskyřice na TGA.....	88
4.8 Vyhodnocení snímků rozhraní polysiloxanové matrice a výztuže.....	89
4.9 Vliv množství použité pryskyřice na výsledné vlastnosti kompozitu.....	93
4.10 Vytvrzení vzorků v autoklávu.....	94
5. ZÁVĚR.....	97
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	101
7. SEZNAM PŘÍLOH NA CD.....	103

Seznam použitých symbolů

% - procento

°C - stupeň Celsia

μm - mikrometr

2,5-D - dva a půlrozměrné

2D - dvojrozměrné

3B - třibodový

3D - trojrozměrné

arctan - arcus tangens

asym. - asymetrický

b - šířka vzorku [mm]

cm - centimetr

cN - centinewtony

cos - kosinus

d - průměr kapky

DMA - dynamická mechanická analýza, dynamic mechanical analyses

dtex - decitex

E - modul pružnosti v tahu [Pa]

F - síla [N]

F_m - maximální dosažená síla [N]

F_x - síla odpovídající posunu X [N]

g - gram

G - modul pružnosti ve smyku [Pa]

GPa - gigapaskal

h – hodina, výška kapky [mm]

h - výška vzorku [mm]

H_c - hustota celková [10 cm]

HDPE - vysoce hustotní polyetylen

H_ř - hustota řádků [10 cm]

H_s - hustota sloupků [10 cm]

IČ - infračervené

IR - infrared

kg – kilogram

l - délka vzorku [mm]

L - rozpětí podpěr [mm]

LDPE - nízkohustotní polyetylen

LOI - limitní kyslíkové číslo

m - metr

mA - miliampér

min - minuta

mm - milimetr

MPa - megapascal

mV - milivolt

nm - nanometr

ot. - otáčky
 PET - polyetylen tereftalát
 PL - polyester
 PP - polypropylen
 ppm - jedna miliontina
 R - rezistivita [Ω]
 REM - rastrovací elektronový mikroskop
 SEM - scanning electronical microscope
 sym. - symetrický
 T - jemnost [tex], teplota [$^{\circ}\text{C}$]
 Tg - teplota zesklňování [$^{\circ}\text{C}$]
 TGA - termogravimetrická analýza, thermogravimetric analyses
 Tm - teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
 TMA - termická mechanická analýza, termical mechanical analyses
 X - průhyb [mm]
 μl - mikrolitr
 μm - mikrometr
 ρ - měrná hmotnost [kg/m^3]
 σ , σ_f , σ_x – napětí v ohybu/průhyb [N/mm^2]

ε - tažnost [%]
 σ - poměrná pevnost [cN/tex]
 β - univerzální konstanta [m^4MJ^{-2}]
 γ_c - povrchové napětí vypočítané dle Girifalca – Gooda [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
 γ_l - povrchové napětí kapaliny [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
 γ_s - povrchové napětí pevné látky [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
 γ_{sl} - povrchové napětí mezi pevnou látkou a kapalinou [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
 θ - kontaktní úhel – théta [$^{\circ}$]
 φ - relativní vlhkost [%]
 Ω – ohm [$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-2}$]

1. ÚVOD

Kompozitní materiály jsou v poslední době velmi rychle vyvíjejícím se oborem na trhu. Objevují se stále nové kombinace materiálů, jak výztuží, tak i různé kombinace matic. Zkouší se výroba rozmanitých struktur s širokým použitím.

Doba jde rychle dopředu a kompozity již nejsou záležitostí pouze strojírenských a stavebnických oblastí, ale začínají se s výhodou dostávat a používat i v mnoha dalších oborech. Je jen otázkou času, kdy například výzkum kompozitních materiálů ve zdravotnictví dosáhne požadovaných materiálů a struktur a kostní náhrady v kompozitní podobě se stanou běžnou součástí operačních sálů v daleko větší míře a rozsahu než doposud.

Kompozitní věda dokázala propojit mnoho vědních disciplín a výsledky této práce se již mnohonásobně zúročily v běžné výrobě.

Získala jsem tu možnost nahlédnout trochu pod pokličku výzkumu a podílet se na vytváření zcela nových materiálů velmi zajímavých vlastností.

Cílem diplomové práce bylo vytvořit kompozity s čedičovou výztuží ve formě pletenin i tkanin, a dále porovnat rozdíly ve vlastnostech výsledných kompozitů vyplývající z hlediska použití těchto forem výztuže. Nejrozsáhlejší a nejobtížnější částí práce se stala výroba samotných pletenin především kvůli obtížnosti zpracování čedičového vlákna.

Původním záměrem byla výroba pouze čedičové pleteniny. Pro možné zlepšení kvality, vlastností, zjištění širšího rozsahu aplikací a především snížení lámavosti a zpracovatelnosti čedičového rovingu, k němu byly před zaplacením ještě přidány příze odlišných vlastností nebo mezi vrstvy pletenin pouze z čedičového rovingu vloženy pleteniny vytvořené pouze z odlišných přízí. Pro rozšíření experimentu byl čedičový roving používán v kombinaci s kevlarem, polypropylen a polyesterem.

2. TEORETICKÁ ČÁST

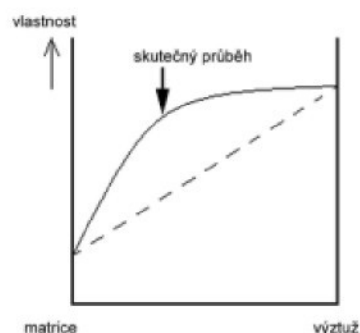
Existuje nepřeberné množství kompozitů, které se neustále objevují na trhu; inovované, z nových materiálů a nových struktur. Již mnohokrát byly popisovány a stále se objevují nové druhy, což začíná být velmi obtížné sledovat a obsáhnout rychle se vyvíjející situaci na trhu.

2.1 Kompozitní materiály

Kompozity jsou heterogenní materiály složené ze dvou a nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozit je složen ze spojitých (matrice) a nespojitých složek (výztuž), přičemž výztuž obvykle dosahuje lepších mechanických vlastností (viz. kap. č. 2.2). Pro kompozitní materiály je charakteristický synergický efekt, to znamená že vlastnosti výsledného kompozitu jsou lepší, než by odpovídalo pouhému sečtení jednotlivých složek (viz. obr. č. 1). Tato vlastnost umožňuje získávání materiálů zcela nových vlastností.

Toto chování potvrzuje situace na rozhraní matrice a výztuže. I když matice i výztuž jsou samy o sobě velmi křehké, výsledný kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatosti (tj. odolnosti proti náhlému křehkému porušení).

Takové chování kompozitů je způsobeno tím, že šířící se lomová trhlina je bržděna na rozhraní matrice a vláken. Takto dochází jednak k odklánění směru šířící se trhliny, ale také k intenzivnímu vzájemnému tření mezi matricí a vytahujícími se vlákny. Proto rozhraní hraje velmi důležitou úlohu v chování kompozitů [1].



Obr. č.1: Synergický efekt

Textilní kompozity mohou být vyztužené lamináty, krátkými či kontinuálními vlákny nebo plošnými a prostorovými strukturami. Pro výztuž se obvykle používají skleněná, uhlíková, keramická, kovová, čedičová. Polymerní, bórová vlákna, rostlinná, proteinová atd. Matrice mohou být keramické, polymerní, kovové.

2.1.1 Vlastnosti kompozitů

Výztuž má o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s pojivem. Deformuje se méně než matrice. Nese tak veškerá napětí působící na kompozitní dílec. Typický modul pružnosti výztuže je 2-6 GPa. Vlákná výztuže mají tuhost 70-900 GPa. Pevnost vláken výztuže je 1-8 GPa.

Matrice je prakticky bez napětí. Matrice je pojivo, které drží výztuž v požadovaném tvaru. Pojivo chrání výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržuje ji v požadovaném směru vůči namáhání. Přenáší vnější napětí do výztuže. Tvoří povrch dílu. Pevnost pryskyřic je 50 - 150 MPa [2].

2.1.2 Použití kompozitů

Použití kompozitů vyplývá z vlastností použitých materiálů. Tyto nové materiály již našly své uplatnění při výrobě lodí, letadel a sportovních potřeb. Uplatní se však i v dalších oblastech všude tam, kde je potřeba snížit cenu kompozitu při zachování potřebných parametrů [3].

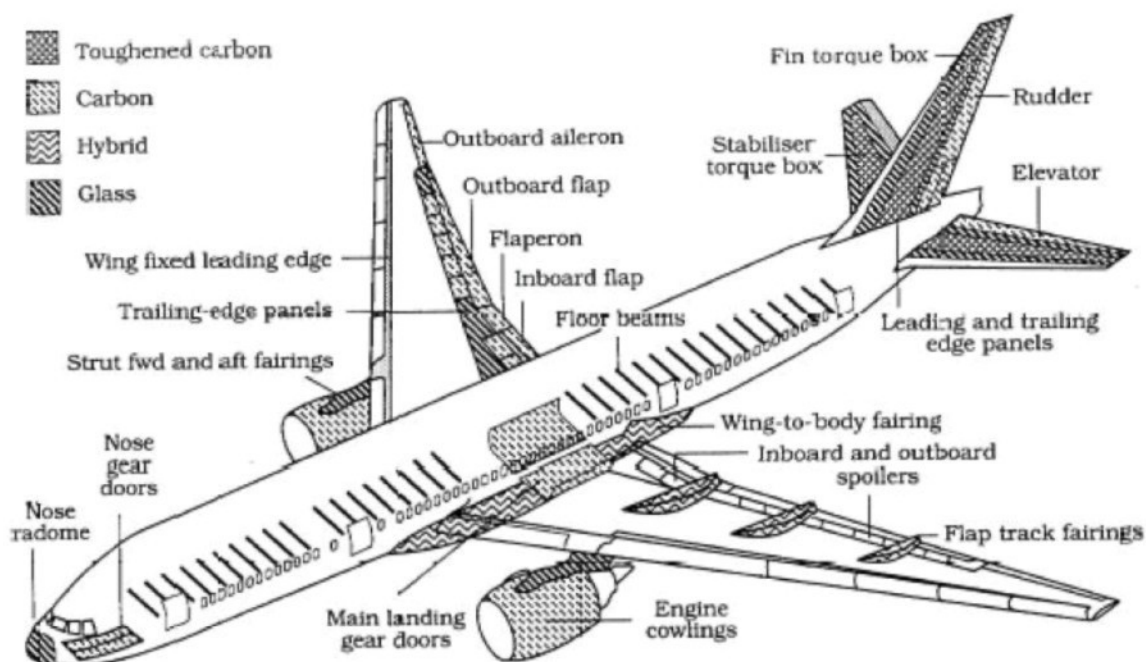


Obr. č. 2: Aerodynamický kryt kola (hybridní tkanina čedič/kevlar)



Kompozitních struktur zesílených uhlíkovými vlákny se užívá již jako standartních implantačních materiálů pro tvrdé chrupavky [4].

Obr. č. 3: Kostní dlaha - možná aplikace skelných kompozitů



Obr. č. 4: Použití kompozitů v konstrukci dopravního letadla

2.2 Kompozitní výztuž

2.2.1 Čedič

Čedič je výlevná vyvřelá hornina, která vznikla v třetihorách, resp. láva některých sopek. Je součástí zemského povrchu. Čedič je tmavý, sloupcovitě odlučný.



Obr. č. 5: Sloupcovitá odlučnost čediče



Obr. č. 6: Vyvřající láva ze sopky

Tvoří 5, 6 - boké hranoly, to je pro něj také typické. Stavbu má proudovitou nebo všesměrnou. Je porfyrické nebo sklovité struktury. Porfyrická struktura se vyznačuje tím, že se v základní jemnozrnné nebo celistvé hmotě objevují větší zrna – porfyrické vyrostlice. Při pomalém chlazení však vzniká krystalická struktura [5].

2.2.1.1 Chemické složení čedičové horniny

Přírodní čedičová hornina se skládá z více minerálních fází, z nichž nejdůležitější jsou:

Tab. č. 1: Chemické složení čedičového vlákna

- pyroxeny (augit, titanaugit)
- plagioklasy (labradorit, anortit)
- olivín
- nefelin
- magnetit

složka	čedičové vlákno [%]
SiO ₂	52
Al ₂ O ₃	17,2
CaO	8,6
MgO	5,2
Fe ₂ O ₃	< 5
Na ₂ O	< 5
K ₂ O, TiO ₂	< 1
Cr ₂ O ₃ , CoO, NiO	< 0,1

První dvě fáze patří mezi snadno tavitelné, další jsou těžce tavitelné. Čedičové horniny vhodné pro výrobu vláken obsahují obvykle dva základní minerály; olivín ($2(\text{MgFe})\cdot\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) a nefelin ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) [6].



Obr. č. 7: Olivín



Obr. č. 8: Nefelin

Jedná se o křemičito-železnato-vápenato-hořečnato-hlinito-sodné vlákno. Podle obsahu SiO₂ se čediče klasifikují na:

- alkalické čediče (obsah SiO₂ do 42 %)
- slabě kyselé čediče (obsah SiO₂ od 43 do 46 %)
- kyselé čediče (obsah SiO₂ nad 46 %) [7]

2.2.1.2 Výroba čedičových vláken

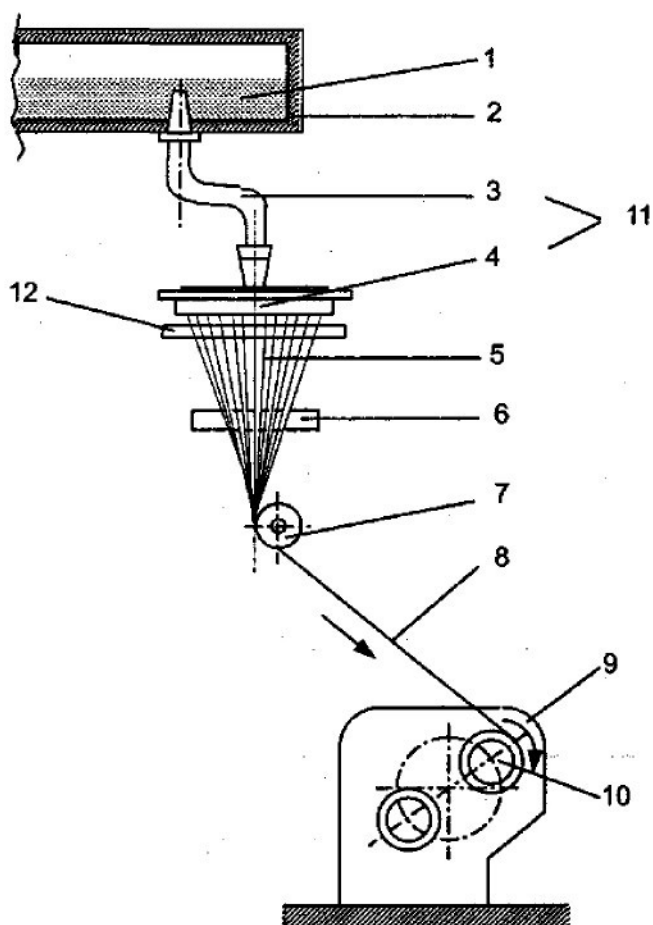
Při teplotách kolem 1350 °C se čedič taví a lze jej dál zpracovávat. Podle způsobu chlazení získáme výrobek jemně krystalický nebo sklovitý, jak již bylo naznačeno dříve. Při pomalém chlazení vzniká sklovitá struktura, téměř amorfní. Při rychlém zchlazení vzniká krystalická struktura.



Obr. č. 9: Čedičový roving

Čedičové horniny vhodné pro přípravu vláken musí splňovat tyto požadavky:

- obsah SiO_2 kolem 46 % a konstantní chemické složení
- schopnost tání bez pevných zbytků
- optimální viskozity směsi
- schopnost tuhnutí bez výrazné krystalizace



Čedičová vlákna se vyrábí tavným zvlákňováním při 1500 – 1700 °C. Poté se dlouží při 1300 °C. Do kompozitů jsou používána čedičová vlákna ve formě rovingu.

Obr. č. 10: Výroba čedičového vlákna tavným způsobem

Tab. č. 2: Provedení čedičových vláken [8]

sledované hodnoty	hodnoty	jednotky
průměr fibril	9.XII	μm
základní jemnost nitě	80, 160, .. 2500..	tex
průměrná pevnost	0,512	N/tex
obsah lubrikace	1,0-1,5	%
obsah spalitelných látek	0,69	%
obsah vlhkosti	0,061	%
hmotnost vlákna na cívce	3.V	kg
počet zákrutů	0	1/m

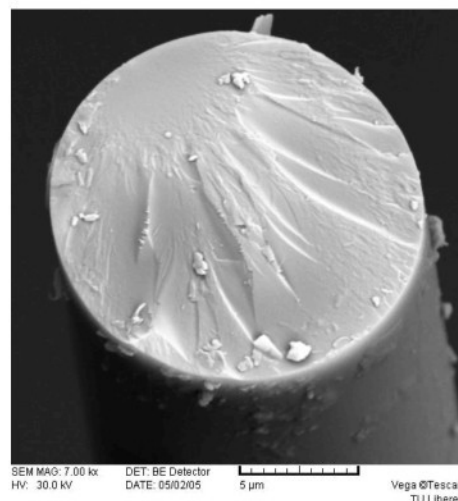
2.2.1.3 Vlastnosti čedičových vláken

Čedičová vlákna jsou hnědé, hnědošedé a hnědozelené barvy. Zabarvení způsobují především oxidy železa. Povrch čedičových vláken je hladký, průřez je kruhový a plný. Vlákna získaná odstředivou metodou a rozfukováním obsahují ještě zbytky nevytažených kapiček taveniny v podobě slziček nebo kuliček, tzv. granálie.

Čedič má vysokou pevnost v tlaku 1,1 - 1,5 GPa, smykový modul kolem 21,76 GPa a modul pružnosti v axiálním stlačení je vysoký 112 GPa. Tažnost Čediče se pohybuje kolem 2 %.

Oproti organickým vláknům, která mají zpravidla velkou navlhavost, je navlhavost čedičových vláken minimální (max. 2%). Čedičová vlákna dobře odolávají vlhkosti, studené i teplé vodě. Vlákna mají stálý objem. Vliv objemové hmotnosti, průměru a uspořádání vláken je v podstatě stejný jako u skleněných vláken.

Měrné teplo je nízké. Tepelná vodivost se pohybuje v rozmezí 0,03 až 0,04 kcal/mh°C pro střední teplotu 20 °C. Čedičová vlákna mají vysoký elektrický odpor.



Obr. č. 11: Typický křehký lom čedičového vlákna začíná odlomením tzv. „zrcátka“ (vlevo nahoře), od kterého se následně šíří trhliny všemi směry, až dojde k rozlomení celého vlákna.

Čedičová vlákna mají vysokou tepelnou odolnost a použitelnost v širokém rozsahu teplot. Jsou možná používat od -200°C do 700-800°C, od 300°C dochází k poklesu pevnosti. Teplota měknutí se pohybuje kolem 960 °C.

Měrná hmotnost je přibližně 2733 kg.m⁻³ a průměr vláken se pohybuje kolem 9–12 μm. Z příčného řezu prasklých vláken je patrný křehký lom způsobený heterogenitami struktury.

Dále mají vynikající izolační vlastnosti (tepelné a zvukové).

Mají výbornou chemickou odolnost proti většině alkáliím, organickým kyselinám, anorganickým kyselinám, organickým rozpouštědlům, většině chemikálií a jiným agresivním látkám. V silně alkalickém prostředí jsou stabilnější než skla. Oproti tomu je stabilita v kyselém prostředí nižší.

Jsou odolná proti eroznímu prostředí, UV záření, proti plísním a jiným mikroorganismům. Bohužel při zpracování vláken dochází k lámání a poškozování vláken, vlákna jsou křehčího charakteru.

Odolávají kontaminaci radioaktivním zářením, mají schopnost stínění elektromagnetického záření, jsou nehořlavá a mají nízký obsah spalin. Výroba je ekologičtější, dochází ke 100 % recyklaci.

Slouží jako náhrada skleněných a azbestových vláken při lepších fyzikálních, chemických i mechanických vlastnostech [8], [11].

Tab. č. 3: Porovnání fyzikálních a mechanických vlastností čedičových a skleněných vláken

Vlastnosti fyzikální	Čedič	Sklo
Hustota (při 20°C) [kg.m ⁻³]	2 900	2 600
Navlhavost [%]	0,5	1
Modul pružnosti v tahu [MPa]	100 000	70 000
Pevnost v tahu [MPa]	1 850 až 2150	1 850 až 2150
Pevnost v tlaku [MPa]	300	300
Změna pevnosti v tahu v [%]		
při relativní vlhkosti 100 % za 64 dní	9	28
při teplotě 400 °C	18	48
Vlastnosti chemické	Čedič	Sklo
Úbytek hmotnosti při 100 °C za 3 hod.		
v H ₂ O [%]	99,8	99,3
v 2N HCl [%]	81,8	53,9
Vlastnosti tepelné	Čedič	Sklo
Pracovní teplota [°C]	-200 až +700	-60 až +460
Měrná tepelná vodivost [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	0,027 až 0,033	0,029 až 0,035
Vlastnosti elektrické	Čedič	Sklo
Specifický odpor [Ω.m]	1012	1011

2.2.1.4 Použití čedičových vláken

Krátká čedičová vlákna se uplatňují především v tepelných, zvukových a chemických izolacích. Hojně využití našla v kapalinových a plynových filtrech a jako náhrada azbestu v těsnících, brzdových obloženích, deskách apod. Jako plnivo do betonů zvětšují čedičová vlákna pevnost betonu v tahu a ohybu. Běžně se ho používá na obklady nádrží, k výrobě izolátorů, trubek, na vyzdívky tunelů a šachet. Výrobky jsou obvykle ve formě odlitků, desek, rohoží, vaty atd.



Obr. č. 12: Kompozitní sedačka do letadla (čedičová tkanina)

Jelikož se tavený čedič jeví jako velice perspektivní materiál, zkoumá se jeho širší uplatnění nejen v oborech běžného užívání, ale i v jiných, na první pohled netradičních oblastech využití, kde by se využilo především jejich specifických vlastností. Tyto vlastnosti jsou požadovány zvláště u speciálních výrobků, jako jsou filtry velmi horkých plynů a kapalin, filtry pro agresivní chemická prostředí apod.

Pro spojování filtračních materiálů se nejvíce používá technologie šití a svařování. Například při spojování šitím jsou kladeny vysoké nároky na spojovací materiál, který musí mít, jak požadované mechanicko-fyzikální vlastnosti a odolnost v prostředích, ve kterých bude výrobek používán, tak by zároveň měl umožňovat i kvalitní zhotovení šitého spoje.

V našem případě jsme použili čedičový roving na přípravu tepelně a chemicky odolných kompozitů [8].

2.2.1.5 Vliv čedičových vláken na zdraví a ekologii

Čedičová vlákna, jak již bylo výše uvedeno, se stala plnohodnotnou náhradou azbestových a skleněných vláken v různých průmyslových aplikacích. Znamenají především menší zátěž pro životní prostředí při výrobě a likvidaci a menší zdravotní riziko při zpracování a používání. Tento přírodní materiál zpracovatelný bez dalších přísad zaručuje 100 % recyklovatelnost.

Čedičový materiál je při běžném styku zdravotně nezávadný. Ze základního materiálu se samovolně neuvolňují žádné škodlivé látky. Při kontaktu může dojít k mechanickému podráždění pokožky, očí i horních cest dýchacích, následně však postačí ošetření běžnými krémy.

Čedičová vlákna vyráběná ve formě nekonečných vláken nejsou zdraví škodlivá, fibrogenní, ani karcinogenní. Minimální průměr těchto vláken je 9 μm ; při tomto rozměru nemohou být vdechována jako nebezpečná. Nebezpečné vdechování vláken do plic se děje u vláken menších než 3 mikrometry [8].

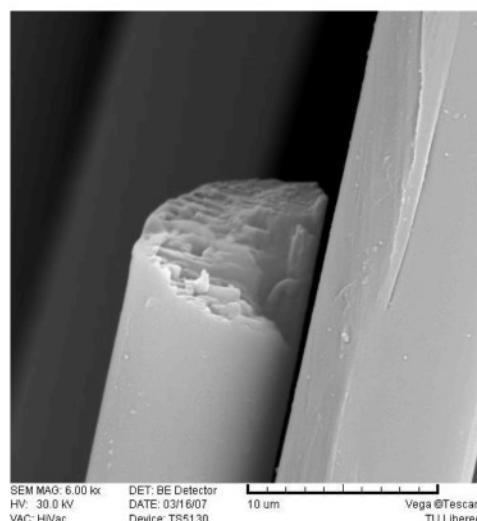
2.2.1 Kevlarová vlákna

Kevlarové vlákno je organické vlákno ze skupiny aromatických polyamidů. Vyvinula ho v roce 1971 firma DuPont.

2.2.2.1 Výroba kevlarových vláken

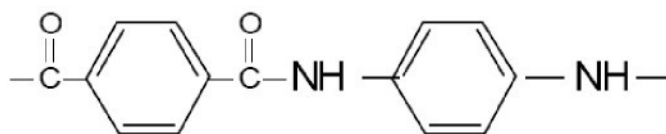
Aramidy se standardně připravují polykondenzační reakcí aromatických diaminů a dikyselin, resp. chloridů dikyselin se skupinou COCl . Vlivem přítomnosti benzenových jader, které brání pohyblivosti polymerních segmentů, jsou řetězce aramidů tuhé, což silně omezuje jejich rozpustnost a také způsobuje jejich netavitelnost (nejdříve se rozkládají). Většina aromatických polyamidů degraduje při teplotě T_r před dosažením teploty tání (T_m), takže vlákna lze zvláknovat pouze z roztoků obsahujících silná organická rozpouštědla nebo koncentrované anorganické kyseliny.

V roztoku nezaujímají tvar klubka, ale spíše tyčinek. Při nízkých koncentracích polymeru je uspořádání makromolekul náhodné (izotropní). V koncentrovanějších roztocích dochází k paralelizaci těchto tyčinek a vzniká uspořádanější nematická struktura. Orientovaná nematická struktura se ještě lokálně uspořádává do mikroskopických oblastí označovaných jako kapalně krystaly.



Obr. č. 13: Snímek křehkého lomu kevlaru ze SEM

Pro zvlákňování aramidů se používá 10–20 % roztok polymeru v H_2SO_4 , neobsahující vodu, zahřátý na 80 °C. Za těchto podmínek je v roztoku převážně



Obr. č. 14: Strukturní vzorec kevlaru

nematická fáze. Volí se systém „dry-jet-wet“, kdy ve vzduchové mezeře mezi tryskou a koagulační lázni probíhá průtah. Jako koagulační médium se používá studená voda. Tímto postupem dochází k radiální orientaci krystalitů ve vlákne.

Tepelné zpracování při napětí zlepší orientaci řetězců ze 120 na 90° (úhel vzhledem k ose vlákna) a zvýší modul z 64 GPa na 150 GPa. Makromolekuly vytvářejí tuhé, protažené, rovinné vrstvy, které jsou vázány vodíkovými můstky. Vrstvy tvoří radiálně uspořádané, axiálně skládané lamely. V těchto planárních vrstvách jsou řetězce vázány vodíkovými můstky, každá vrstva je dlouhá 500 nm. Mezi vrstvami jsou pouze slabé můstky.

2.2.2.2 Vlastnosti kevlarových vláken

Kevlarové vlákno má unikátní kombinaci vysoké pevnosti, vysokého modulu, houževnatosti a teplotní stability. Zároveň je chemicky stabilní v celé šíři chemických sloučenin, a to i takových jako jsou kyseliny a zásady. Kevlarové vlákno se netaví, ale dochází u něho k rozkladu při relativně vysoké teplotě a to v rozmezí 427 až 482 °C. Do této teploty si rovněž spolehlivě podrží své balistické vlastnosti. V praxi se můžeme setkat s celou řadou druhů Kevlaru lišící se především účelem použití [9].

Tab. č. 4: Srovnání vlastností kevlaru s ostatními aramidovými vlákny

Typ	Pevnost [cN/dtex]	Modul E [cN/dtex]	Tažnost [%]	T _r [°C]
Nomex	4,9	75	35	415
Kevlar 29	20	490	3,6	550
Kevlar 49	21	780	2,4	550
Twaron	21	600	3,6	550
Technora	22	500	4,4	550

Meta-aramidy neumožňují přiblížení řetězců jako para-aramidy a proto mají výrazně nižší, zejména počáteční modul E.

Základní strukturní odlišností aramidů od konvenčních polyamidových vláken jsou krystality s nataženými (a nikoliv skládanými) řetězci. Dochází ke vzniku mikropórů v místech styku natažených řetězců. Tyto mikropóry jsou také tyčinkovité s tloušťkou 5–10 μm a délkou 25 mm. Makroskopické mechanické vlastnosti aramidů jsou závislé především na orientaci řetězců vzhledem k ose vlákna (úhel) a modulu elasticity E_3 řetězců uspořádaných paralelně vzhledem k ose vlákna (pro Kevlar je typická hodnota $E_3=240\text{ GPa}$). [11]

2.2.2.3 Použití kevlarových vláken

Materiál sloužil původně jako náhrada za ocel pro výztuhy pneumatik. Ukázalo se, že jeho možnosti využití jsou mnohem širší. Dnes se používá všude tam, kde je třeba mimořádně vysoké pevnosti a výjimečné teplotní stability. Z kevlaru se vyrábějí například části letounů a raketoplánů, části brzd a podvozků, vesty chránící proti střelám, boty proti nášlapným minám, převodové řemeny, optické a telekomunikační kabely, ochranné přilby, různé druhy sportovního vybavení a řada dalšího [10].

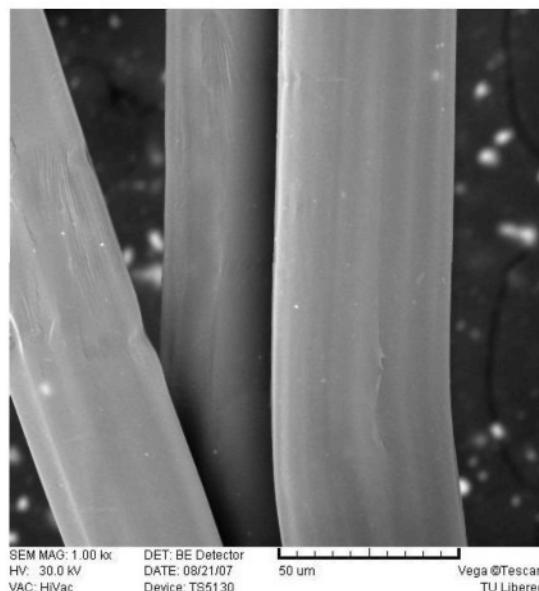
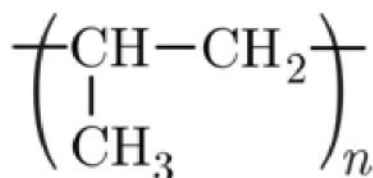
Kevlarové tkaniny používané pro výrobu měkkých pancířů jsou vyráběny z vláken o různých dtex, výsledkem jsou pak tkaniny o odlišných měkkostech. Pro balistickou aplikaci se tento produkt používá po více než 30 let [9].

2.2.1 Polypropylenová vlákna

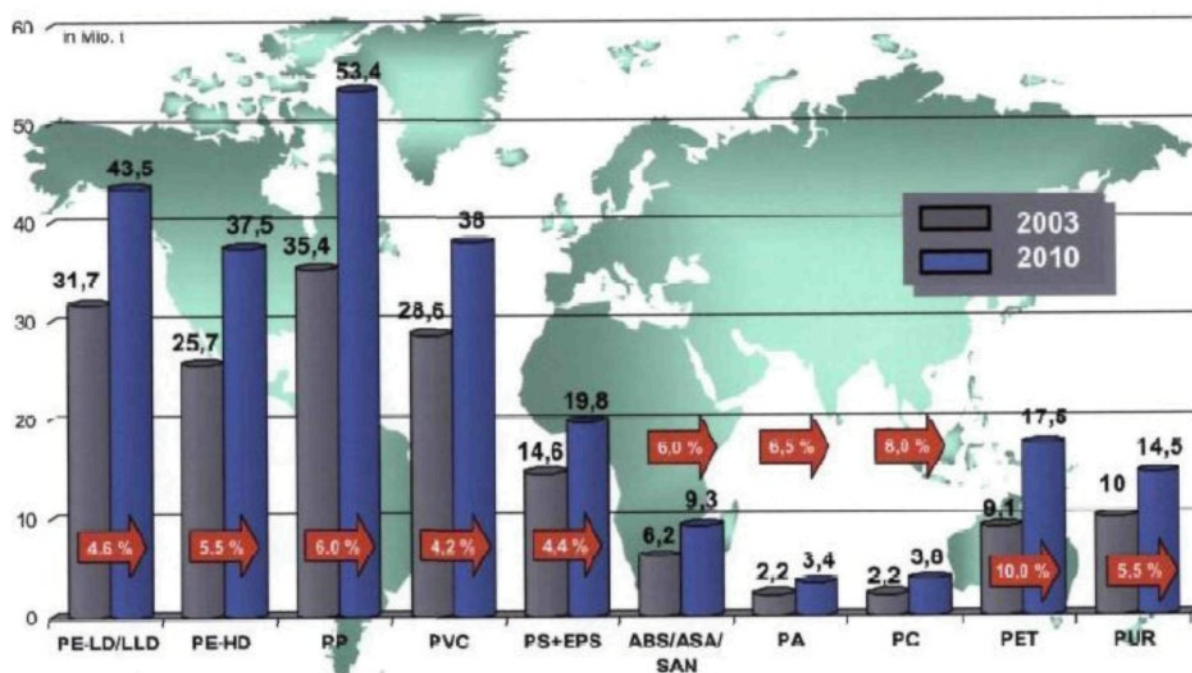
Polypropylen byl objeven v roce 1954, kdy italský chemik Giulio Natta popsal laboratorní přípravu izotaktického PP. Použil stejné katalyzátory připravené německým chemikem Karlem Zieglerem jako pro výrobu polyetylenu. Společně pokračovali ve studiích vysokých polymerů a technologii jejich přípravy, za což získali v roce 1963 Nobelovu cenu. PP se ale začal průmyslově vyrábět již v roce 1960.

V současné době jeho produkce stále stoupá, vyrábí se v mnoha různých formách a aplikacích, je zpracovatelný všemi běžnými metodami. Je jedním z nejpoužívanějších polymerů, jak pro svou velmi dobrou chemickou a mechanickou odolnost, tak kvůli své nízké výrobní ceně.

Tento termoplastický polymer má obchodní název Triplen, Tatren atd.



Obr. č. 15, 16: Snímek polypropylenového vlákna ze SEM a strukturní vzorce PP



Obr. č. 17: Celosvětová produkce umělých vláken v roce 2003 a předpoklad na rok 2010

2.2.3.1 Výroba polypropylenových vláken

Polypropylen se vyrábí z propylenu, který se uvolňuje při krakování ropy. Polymerací propylénu s využitím Ziegler-Nattových katalyzátorů při 100 °C a tlaku 3 MPa získáme izotaktický PP.

Polypropylenové vlákno se klasicky vyrábí zvlákňováním z taveniny, poté se chladí v dlouhé šachtě a nakonec dochází k dloužení (s krčkem).

2.2.3.2 Vlastnosti polypropylenových vláken

Polypropylen je vysoce krystalický polymer. Při krystalinitě 50-70 % se nachází uprostřed mezi nízkou a vysokou hustotou polyetylénu (LDPE a HDPE); jeho Youngův modul je střední. Jeho vlastnosti jsou podobné polyetylénu, ale má vyšší teplotu tavení a je tužší. Je to houževnatý materiál.

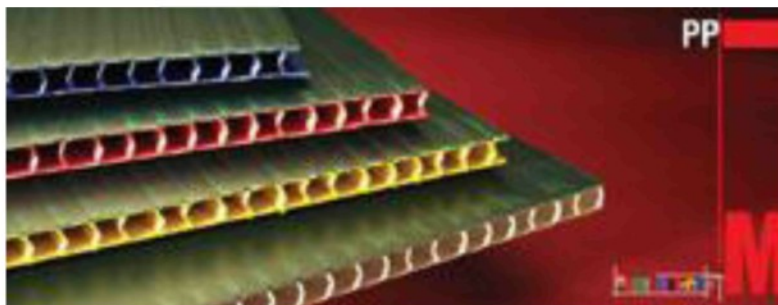
Může být průsvitný (mléčně zakalený), kdy je nebarevný, ale ne úplně průhledný jako polystyren, akryl nebo nějaké jiné plasty mohou být. Může být také vyroben neprůsvitný v mnoha barvách.

Je dlouhodobě teplotně použitelný až do 110 °C, má velmi dobrou odolnost proti chemikáliím, nevýhodou nemodifikovaných typů (homopolymer) je nízká houževnatost při teplotách kolem 0 °C, kopolymer odolává až do - 40 °C! Snadno se dělí, ohýbá za studena, opracovává konvenčními nástroji a svaří. Nedá se lepit.

Polypropylenové vlákno má minimální nasákavost, nízkou tepelnou vodivost a zdravotní nezávadnost. Při pletení lze využít tzv. "knotového efektu", který odvede vlhkost od pokožky. PP vlákno je odolné vůči bakteriím a plísním, je chemicky netečné a z hlediska zápachu neutrální. Nízká tepelná vodivost chrání před vnější teplotou (nebo chladem), proto vlákna vyrobená z PP mohou v létě chladit a v zimě hřát.

2.2.3.3 Použití polypropylenových vláken

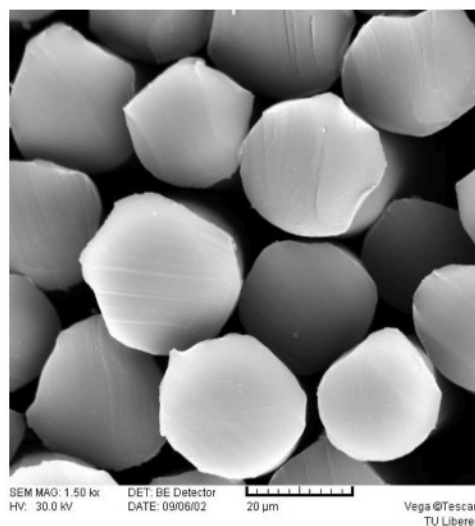
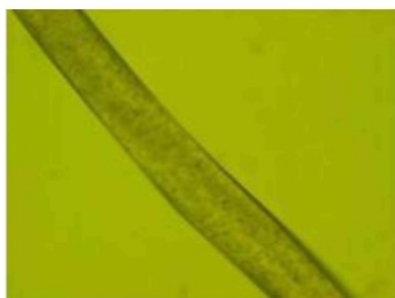
Obecně se PP používá na vstříkované výrobky; kryty a pláště domácích spotřebičů, průmyslové nádrže, součásti automobilů, hračky, nábytek, dutinové desky na výrobu reklamních tabulí, výroba bazénů, chemických tanků, nádob a nádrží. Velmi tenké plátky PP jsou používány jako dielektrika uvnitř vysoce výkonných a nízko ztrátových kondenzátorů.



Obr.18: Použití PP

V textilním průmyslu se PP používá v technických, bytových a integrovaných vícevrstvých textiliích. V modifikované podobě pod názvem „MOIRA“ je s úspěchem používáno na výrobu funkčního prádla.

2.2.4 Polyesterová vlákna



Obr. 19, 20, 21: Podélný pohled, strukturní vzorec s snímek PL ze SEM

Polyester zaujímá první místo mezi syntetickými vlákny a stále dynamicky roste. Jde o kondenzační produkt s esterovou vazbou v hlavním řetězci.

2.2.4.1 Výroba polyesterových vláken

Polyesterová vlákna se mohou vyrábět dvěma způsoby. Prvním způsobem je přímá esterifikace kyseliny tereftalové a etylénglykolu, výtěžnost tohoto způsobu je 99,95 %.

Druhou možností je předesterifikace dimethyltereftalátu, při které vzniká vedlejší produkt diethylénglykol. Poté následuje katalyzovaná polykondenzace při 270 – 290 °C za vakua. Časté označení pro vlákna vyrobená tímto způsobem je PET.

Zvlákňování probíhá z taveniny, vlákno je poté předorientované (smršťivé) a prakticky amorfní. Dloužení probíhá za tepla při 75 – 90 °C (ve vodě), dloužicí poměr je 3 – 5. Při dloužení probíhá krystalizace a orientace. Výsledkem je fibrilární struktura. PET lze dloužit také za studena s krčem, ale vznikají mikrotrhliny. Dále se fixuje u výrobců beznapětově při 130 – 180 °C, dochází ke srážení a relaxaci napětí. U spotřebitele se stabilizuje struktura a probíhá rekrytalizace při 180 – 210 °C za napětí. Nezbytná je konečná aviváž.

2.2.4.2 Vlastnosti polyesterových vláken

Polyesterová vlákna mají nízký koeficient tření. Jsou dobrými elektrickými izolanty, ale silně náchylný k tvorbě elektrostatického náboje.

Mají nízkou tepelnou vodivost a specifické teplo. Při teplotách 120 – 130 °C zůstává jejich pevnost beze změny. Při 180 °C za několik dní klesá pevnost na 50 %. Teplota měknutí polyesteru je 230 °C, teplota tání 258 °C.

Navlhavost u vláken je nízká 0,3 – 0,4 %. Kombinací tepla a vlhka však dochází k částečné hydrolyze. UV záření způsobuje fotodegradaci.

Mechanické vlastnosti závisí na přípravě vláken, obecně jsou velmi dobré. Vlákná mají modul pružnosti vysoký 1300 cN/tex (tuhý omak), pevnost 3.8 - 7.2 cN/dtex. Tažnost vláken je 50 – 70 %, elastické zotavení 85 – 90 %.

Polyesterová vlákna dobře odolávají zředěným kyselinám, koncentrovaná H_2SO_4 způsobuje jejich rozklad a alkálie hydrolýzu.

Jsou odolné vůči oděru, rychle schnou a snadno se udržují. Dají se dobře barvit sublimační metodou ve velké barevné škále. Nevýhodou je vysoká žmolkovitost a vysoká měrná hmotnost [7].

2.2.4.3 Použití polyesterových vláken

Polyesterová vlákna se používají častěji ve směsích nebo v modifikované formě, např. sráživá vlákna, se zlepšenou barvitelností nebo sníženým sklonem ke žmolkování [7].

Běžně se polyesterová vlákna používají na sportovní dresy, přispívá tomu i dobrá barvitelnost. Na výrobu funkčního prádla je používáno například modifikované PES vlákno „Coolmax“, řadí se takto na úroveň polypropylenového vlákna „MOIRA“.

2.2.5 Porovnání nehořlavosti použitých přízí

Důležitou vlastností použitých přízí je i nehořlavost, která se odráží ve zhotoveném kompozitu. Ukazatelem je limitní kyslíkové číslo (LOI), které vyjadřuje množství kyslíku ve směsi s dusíkem potřebného k hoření v %. Nehořlavá vlákna mají LOI = 26 a vyšší [7].

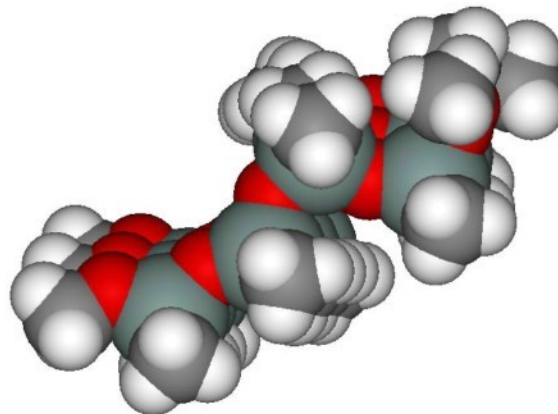
Tab. 5: Porovnání teploty tání a LOI pro použité typy přízí:

materiál	Tm [°C]	LOI [%]
čedič	1500-1700	30
kevlar	480	28
polyester	258	20-22
polypropylen	164-170	19-20

2.3 Kompozitní matrice

2.3.1 Polysiloxanová (epoxidová) pryskyřice

Pod obchodním názvem „araldit“ je začala vyrábět švýcarská firma Ciba. V ČR se průmyslově vyrábí už od r. 1953. Velmi rychle se rozšířily díky svým vynikajícím vlastnostem, především elektroizolačními vlastnostmi, výbornou adhezí, chemickou odolností a minimální smrštitivostí při vytvrzování. Používají



Obr. 22: Strukturní vzorek epoxidové pryskyřice

se i jako epoxidové lamináty v leteckém průmyslu, při povrchové úpravě zaoceánských parníků, na výrobu pružin a při mnoha dalších aplikacích. Často se však stává, že z nedokonalých poznatků podstaty, vlastností a správného způsobu zpracování, spotřebitelé plně nevyužijí vlastností epoxidových pryskyřic.

Charakteristikou epoxidových pryskyřic je zakončení jejich řetězců alespoň jednou epoxidovou (etylenoxidovou) skupinou. Přípravují se nejčastěji alkalickou kondenzací 2,2-bis-p-hydroxyfenylpropanu (dianu) a epichlórhydridem nebo dichlórhydrinem [13].

Touto přímou kondenzací i reakcí nízkomolekulární pryskyřice s dianinem vznikají převážně lineární makromolekuly. Avšak při příznivých reakčních podmínkách pro polymeraci vzniká zesíťovaný produkt, který pryskyřici znehodnocuje. Pryskyřice jsou zakončeny především epoxidovými skupinami, malá část těchto skupin je však nahrazena skupinami chlórhydrinovými; část molekul je také zakončena nezreagovanými fenolickými hydroxyly, popř. diolovými skupinami vzniklými z epoxidových skupin adicí vody.

Nevytvrzené epoxidové pryskyřice obsahují větší procento hydroxylových skupin, což způsobuje navlhavost, rozpustnost v organických rozpouštědlech, nemají dostačující mechanické vlastnosti a netvoří film. Lze ji technicky použít až po zesítní, čímž dojde k zreagování epoxidových, popř. hydroxylových skupin.

Zahříváním dianinu s pryskyřicí dostáváme produkty s menší molekulovou vahou, než by se dalo předpokládat z výpočtu. Tento schodek je způsoben zejména oxidačním štěpením dianu na fenol, izopropylfenol a izopropenylfenol a jeho dimér. Z tohoto důvodu dosáhneme lepších výsledků při práci v inertní atmosféře (např. dusíkové, argonové).

Příčinou reaktivity epoxidových nebo etylénoxidových skupin je jejich trojčlenný kruh. Násilným zúžením valenčního úhlu zřejmě dochází ke zmenšení pevnosti těchto kruhových vazeb; energie vynaložená k jejich roztržení je totiž zmenšená o energii uvolněnou otevřením kruhu.

Epoxidová pryskyřice dokáže reagovat s řadou látek. Můžeme volit látky pro různé účely dle délky řetězců, struktury a funkčních skupin tvrdidla. Na působení přitažlivých sil pryskyřice k podkladu (adheze), v našem případě kompozitu se podílejí hlavně epoxidové, hydroxylové, popř. nitrilové skupiny z tvrdidla.

Tyto pryskyřice dobře odolávají chemikáliím, zejména alkáliím, ale i zředěným anorganickým i organickým kyselinám. Je tomu tak především díky velmi odolným C-C vazbám. Rozpustné jsou přitom v běžných rozpouštědlech, například v acetonu. Jejich chemická odolnost stoupá s délkou řetězce molekuly a stupněm zesítění; závisí také na počtu funkčních skupin ve vytvrzeném produktu.

Odolnost za tepla u epoxidových pryskyřic závisí na druhu použitých tvrdidel a stupni zesítění (tvrdidla s alifatickými řetězci jim dodávají menší odolnost za tepla než tvrdidla s aromatickým jádrem). Dalšími výhodami epoxidových pryskyřic jsou výborné elektroizolační vlastnosti a malá smršťivost, ta však závisí na typu tvrdidla a na vytvrzovacích podmínkách [13].

2.3.1.1 Methylsilikonová pryskyřice Lukosil M 130

Pro experiment byla ze skupiny epoxidových pryskyřic použita methylsilikonová pryskyřice – Lukosil M130. Představuje moderní typ za pokojové teploty zasychajícího silikonového laku a je špičkovým výrobkem ve své kategorii. Je to roztok silikonové pryskyřice v xylenu jako rozpouštědle. Je možné ho vytvrdit teplotou bez použití katalyzátoru. Při pokojové teplotě vytváří Lukosil M 130 nelepivý, pružný

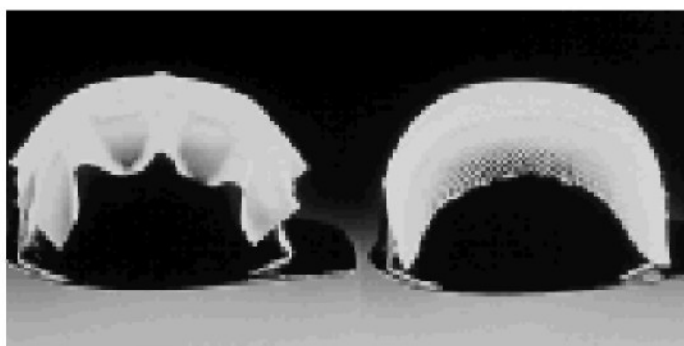
a mechanicky poměrně odolný film. Tepelným vytvrzením se dosáhne zvýšení jeho tvrdosti, mechanické a chemické odolnosti a stabilizuje se pro trvalé tepelné namáhání.

Hlavní použití Lukosilu M 130 je jako pojivo pro výrobu tepelně odolných nátěrových hmot s použitím do 350 °C. Lukosil M 130 v nátěrových hmotách zasychá při normální teplotě, což je výhodné zejména u výrobků, které se vytvrzují při vlastním použití. Pro svoje výborné separační vlastnosti je možno Lukosil M 130 použít jako mechanicky odolný separační nátěr forem pro odlévání a lisování pryskyřic, plastických hmot a kaučuků. Pro tyto účely je třeba nátěr tepelně vytvrdit. Vytvrzovací teploty v závislosti na čase jsou: 180°C/2 hod, 190°C/1 hod, 200°C/45 min.. Není nutno používat katalyzátor.

Teoreticky by při vytvrzování pryskyřice mělo dojít k dokonalému odstranění rozpouštědla. V Lukosilu M 130 tvoří rozpouštědlo xylen, který má teplotu varu 138,3 – 144,4 °C. Při tomto stupni vytvrzení je zkondenzováno pouze 20 % celkového počtu OH skupin, schopných kondenzace. Všechny OH skupiny dokondenzují po desetinásobné době, po tuto dobu dochází k dalšímu odštěpování kondenzační vody, případně methanu. Proto by se vytvrzování mělo provádět po tenkých vrstvách a v několika cyklech máčení – sušení – vytvrzení, aby při jednorázovém vytvrzení silné vrstvy nedošlo k jejímu popraskání [14].

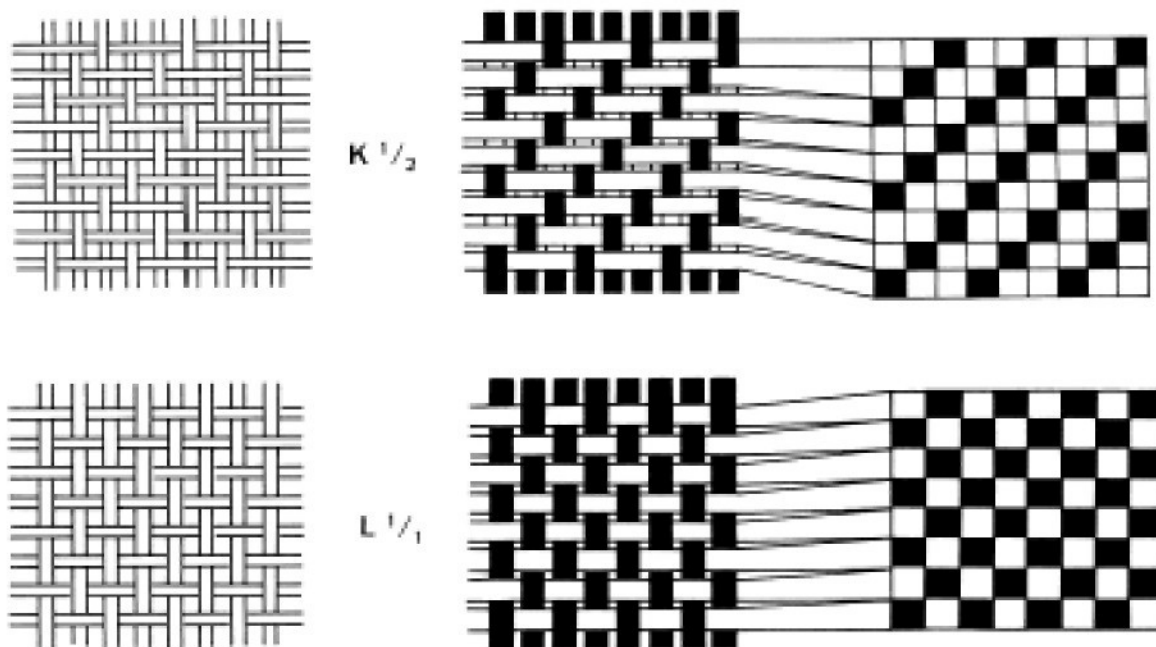
2.4 Forma zpracování výztuže

2.4.1 Tkaná výztuž



plátnová vazba

keprová vazba



Obr. 23, 24, 25: Ukázka plátnové a keprové vazby

Podle toho, jakým typem vazby je tkanina tkaná, tak se chová; jak můžeme vidět příklad základních tkanin na obrázcích. Tvarovatelnost základní plátnové vazby na použití tvarovaných kompozitů je špatná, jako mnohem vhodnější se jeví tkanina keprové vazby, nejjednodušší je používána atlasová vazba. Nejlepšího tvarování kompozitů však dosáhneme použitím pletenin do kompozitů. Proto je tato diplomová práce zaměřena především na výrobu materiálů z pletenin a výroba tkanin do kompozitů sloužila pouze k porovnání vlastností s pletenými výztužemi.

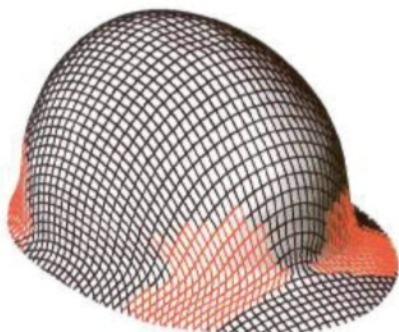
Tkané výztuže se ale také dočkaly mnoha modifikací. Mnoho technických aplikací používá tkaniny jako základní materiál na výrobu 3D modelováním. Tvarové tkaní se vyvinulo kvůli zdokonalení kvality 3D výrobků, a také nižší výrobní ceně. Útkové a osnovní konce se proplétají přímo na tkacím stroji dle předdefinovaného tvaru. Tvary tkanin jsou bezešvé konstrukce vykazující odlišnou délku osnovních a útkových vláken, aby umožnili vazbu 3D povrchu. Je to automatický proces kvůli nižší ceně sériové produkce a také lepším mechanickým vlastnostem (bez použití lidského faktoru).

Například několik výzkumných projektů na Niederrheinské univerzitě aplikovaných věd vyvinulo simulační software pro návrh, optimalizaci a výpočet výsledných vlastností 3D tkanin.

Kvůli prostornému rozložení přízi nemají bezešvé tkané 3D konstrukce stejnoměrnou konstrukci tkaniny oproti 2D tkaninám. Orientace a vzdálenosti přízi vlastně závisí na geometrii a na odlišnostech mnoha míst od sebe. Například 3D tkanina tvaru helmy má 190 vláken osnovy a 230 útku; to dává dohromady 43700 vazných bodů odlišných konstrukčních parametrů tkaniny. Dále ještě tvarové tkaní umožňuje aplikaci dodatečných vláken pro místní koncentraci nebo ztenčení materiálu. Avšak dodatečně toto naruší jednotnost designu tkaniny. Kromě rozsáhlé manipulace s daty má však simulace odpovědět na otázky: Jestli se vůbec dá 3D struktura utkat, může to být zodpovězeno efektivněji kontrolou různých kritérií a mezních hodnot (např. faktorem zakrytí, vazným úhlem, vazbou vlákna).

Tkaniny lze individuálně přizpůsobit místním podmínkám 3D tkanin. Simulace musí dát informace o vlastnostech konečného výrobku, například o tuhosti. Další obrázek ukazuje vývojovou simulaci. Počítačem řízená deska stolu slouží jako základ softwaru. Další moduly softwaru s použitím vhodného propojení jsou programovány užitím optického znázornění. Po vložení a definování parametrů tkaniny, je nejdříve kontrolována proveditelnost tkacího procesu. Data tkaniny jsou postupně převedena do dalších modulů softwaru, aby zkontrolovala mechanické vlastnosti (tuhost) dle požadavků na finální výrobek.

K ověření vypočítaných hodnot byla utkaná nasimulovaná helma, laminovaná pryskyřicí a vyzkoušena v tlakovém testu. Kvůli tomu, že simulace není schopná uvažovat nestejnoměrnost tloušťky laminátu a přenést změny průměrů příze, je výpočet zatížen velkým procentem chyb. Toto procento chyb může být předpovězeno měřením odchylky těchto hodnot na skutečné helmě. Kromě toho je skutečná helma realizovaná s podélným zakřivením, které bylo také uvažováno v simulaci. Důsledkem zvýšení tuhosti kvůli změnám geometrie, může očekávaná simulace ukázat příliš malé hodnoty v horní oblasti, ukazují to odlišné vypočítané (černé) a naměřené (zelené) body na helmě. Obojí hodnoty jsou ve stejném rozsahu. Jak se očekávalo, měření podél krajů ukazuje vyšší hodnoty než simulace (fialová).



Simulace vyvinutá na Niederrheinské univerzitě aplikovaných věd nenabízí pouze možnost zobrazovat orientaci přízí a optimalizaci týkající se vizuálních aspektů, ale také konstrukci 3D tkanin pozorující jejich mechanické vlastnosti. Takto je celkové tvarování jakékoliv komponenty možné bez jediné tkací zkoušky.

Obr. 26: Kontrola křížujících se úhlů na helmě



Obr. 27: 3D tkaný model konstrukce helmy

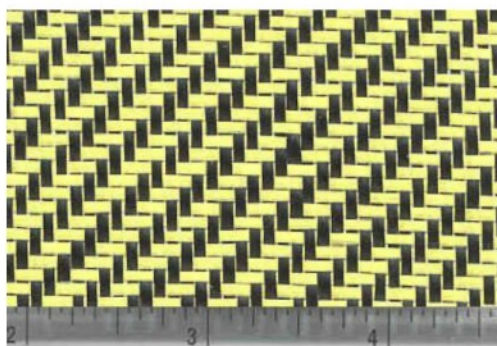
2.4.1.1 Hybridní tkaniny

Termín hybrid označuje látku, která má víc než jeden typ strukturálního vlákna ve své stavbě. Obvykle hybridní látka je tvořená tak, aby nejlepší vlastnosti každého vlákna byly spojeny v jedné látce, a nedostatky každého z nich byly vyrovnány. Nicméně, pokud jsou požadovány nízká váha nebo extrémně tenké lamináty, hybridní tkanina umožňuje uspořádání dvou vláken v jedné vrstvě tkaniny a ne ve dvou. Takovéto uspořádání umožňuje v tkaných hybridech, aby jedno vlákno bylo uloženo v útkovém směru a druhé vlákno v osnovním směru, obvyklejší je nalézt střídavé niti z každého vlákna v každém směru osnova / útek. Tato konstrukce dává tkaninám velmi zřetelný vzhled, který se často používá v složitých vazbách.

Kombinacemi různých typů vláken je možné vytvořit tkaninu představující nejlepší vlastnosti každého vlákna, např. odolnost vůči nárazu u aramidových vláken s tuhostí uhlíkových vláken nebo s tlakovou pevností skelných vláken. Hybridní tkaniny mohou být tkané v plátňové, keprové či atlasové vazbě.

Hybridní princip se začal dostávat i do použití propletů a dalších textilních útvarů.

Nejobvyklejšími kombinacemi jsou uhlík / kevlar, kevlar / skelné vlákno a uhlík / skelné vlákno.

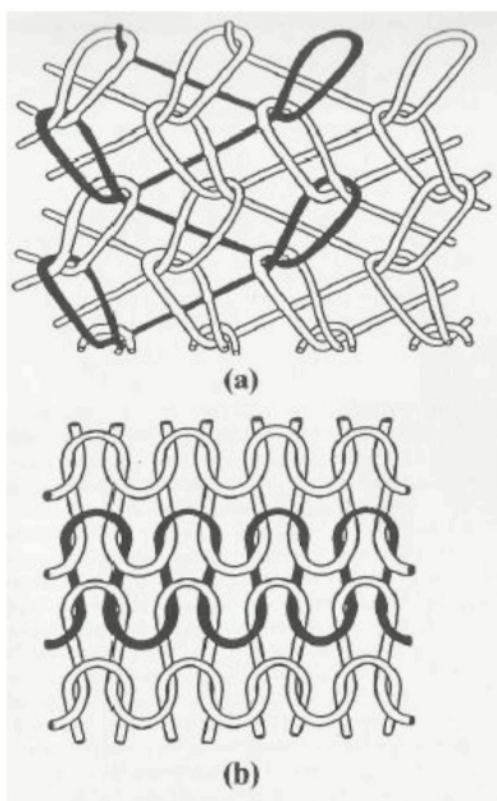


Obr.28: Ukázka keprové hybridní tkaniny [21]



Obr. 29: Z vodní kánoe složení čedič / kevlar

2.4.2 Pletená výztuž



Obr. 30: Schématické obrázky zátažné a osnovní pleteniny

V současnosti dosahují výztuhy z pletenin skvělé pozornosti v kompozitním průmyslu. Toto je připisováno unikátním vlastnostem pletených kompozitů ve srovnání s jinými textilními výztužnými strukturami, jako například tkaninami a kablíky. V tomto případě termín příze představuje individuální vlákna, nezakroucené vlákenné svazky, zakroucené svazky vláken nebo roving (nezakroucené provazce). Tyto smyčky mohou klouzat navzájem po sobě, a tak umožnit vysoký stupeň tvárnosti pleteninám. Tato tvárnost poskytuje možnost pleteným výztuhám formovat se do požadovaných

složitých tvarů preformů (předlisků) s výbornou splývavostí pro plynulé modelování

a lisování k vytvoření kompozitních komponent.

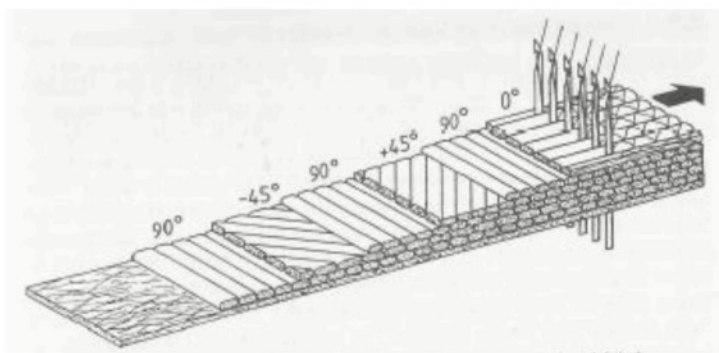
Navíc použití pokročilých pletacích strojů umožňuje produkci téměř síťových textilních útvarů jako jsou kopule, šišky, spojovací trubičky tvaru „T“, přírubové

(těsnicí) trubičky a sendvičové výrobky. Použití předlisků téměř síťových tvarů má výhodu minimálního materiálového odpadu. Kombinace vláknenných předlisků síťového tvaru a tradičních technik plynulého modelovacího lisování umožňuje masovou produkci a snížení výrobního času, a tím snížení ceny kompozitního materiálu. To je zvláště důležité, když se mění aplikace kompozitních materiálů s vysokou cenou a vysokým výkonem pro výrobky vesmírného průmyslu k výrobkům obecného technického průmyslu s nízkou cenou a masovou produkcí.

Pletené výrobky jsou základně kategorizované do dvou typů na osnovní a zátažné pleteniny – podle směru pletení. Schematické obrázky obou pletenin jsou znázorněny na obr. 30. Osnovní pleteniny se vyrábí pletením v podélném směru výrobku (směru osnovy) a zátažné pleteniny v příčném směru výrobku (směru útku). Některé typy pletenin jsou používány v oděvním průmyslu pro tvarové účely. Avšak pouze omezený počet pletených struktur je vyšetřovaný pro kompozity v technických aplikacích, poněvadž většina technických aplikací vyžaduje pouze jednoduché pletené struktury na rozdíl od textilních vláken (bavlna a polyester) a je obtížné formovat neohebná výztužná vlákna jako sklo, uhlík a aramid do komplikovaných textilních struktur.

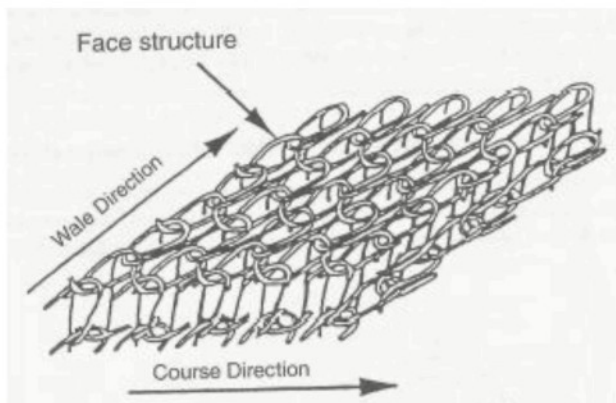
2.4.2.1 Základní typy pletené výztuže

Jak osnovní, tak zátažné pleteniny mohou být tříděny na čtyři základní typy založené na rozměrovém uspořádání příze. Prvním typem struktury je jednoduchá 2D plochá pletenina viz. obr. 30. Tato struktura může být rozřezána do požadovaných rozměrů a vrstvena tak, jak běžné kompozity z tkanin. Použitím zcela přizpůsobených pletacích strojů je možné vyrábět 2D struktury do součástí síťového tvaru. Takové 2D struktury s 3D tvary mohou být klasifikovány jako výrobky typu II. Jak je uvedeno výše, kombinace typu II tkaniny s tradičními technikami formující kompozity, umožňuje omezit



Obr. 31: Konstrukce pleteniny typu III

výrobní náklady. Výrobky typu III jsou vyráběné prošíváním mutiaxiálních (mnoha podélných) vrstev z paralelních přízí. Kvůli minimálnímu množství okrajových vláken se také nazývají bezokrajové struktury. Základní schéma konstrukce typického typu III je ukázána na obr. 31. Kvůli jejich lepším vlastnostem a lepšímu zakrytí než u kompozitů z tkanin, se uvažují pro konstrukce autobusů, nákladních aut, lodí a křidel letadel. Struktury typu IV, také známé jako sendvičové struktury nebo 3-D duté struktury, jsou vyráběné vázáním 2-D tkaniny po lícní straně spolu s použitím velkého množství vláken. Základní schéma typického typu IV



konstrukce je ukázáno na obr. 32. **Obr. č. 32: Konstrukce pleteniny typu III**

Tyto výrobky jsou někdy označovány jako 2,5-D struktury, protože význam směru vrstvy vláken je podřadný oproti vláknům v dvojrozměrném směru konstrukce. Výrobky jsou uvažovány pro dosažení vhodného návrhu tvaru vysoce účinných a kompozitních struktur snášenlivých zničení.

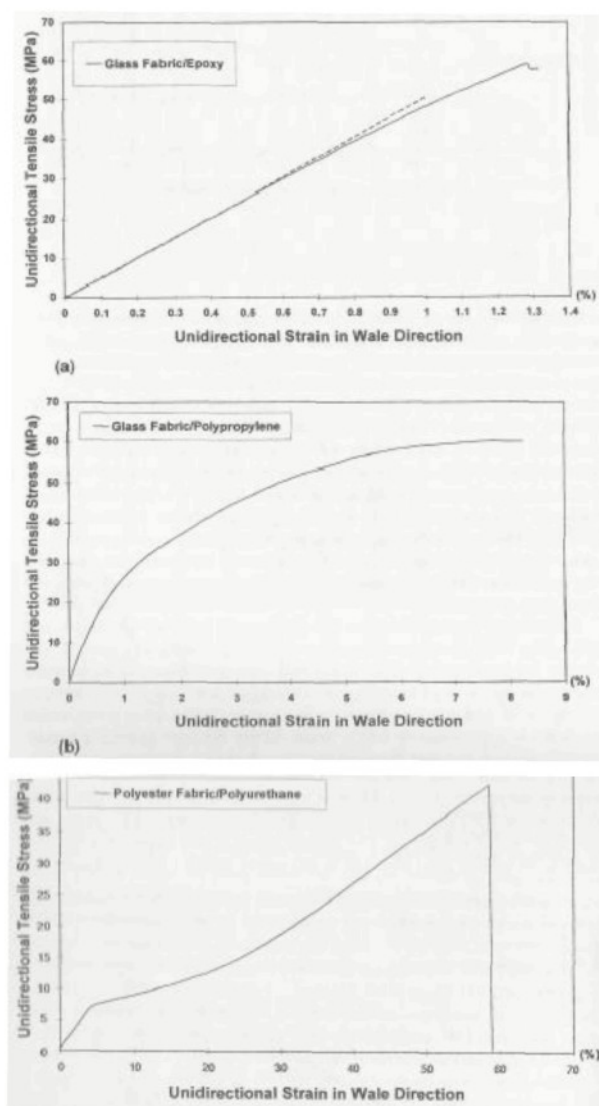
2.4.2.2 Tahové chování kompozitů z pletenin

Zaměřujeme se zde na modelování mechanického chování typu I - kompozitů vyztužených pleteninou. Avšak postupy zde popisované mohou být snadno zobecněny pro kompozity vyztužené dalšími druhy pletenin.

Kompozity jsou vytvořené impregnovanou pleteninou vyztuženou volnými vlákny s polymerovou maticí. U dané struktury z pleteniny závisí mechanické chování kompozitního materiálu na vlastnostech základního vlákna a maticových materiálů. Typická deformační křivka kompozitů z tří různých druhů pleteniny je ukázána na obr. 33. Tyto křivky jsou získané z tahové zkoušky ve směru sloupku oček kompozitu. Deformační křivka kompozitu vyrobeného z pletenin ze skleněných vláken a epoxidové matrice je téměř lineární s malým konečným selháním napětí, 1,3 %. V případě pletených konstrukcí ze skleněných vláken vyztužených polypropylenovým

kompozitním materiálem se deformační křivka změní z počátečního lineárního elastického poměru k významně nelineárnímu poměru s přechodným konečným selháním napětí k 8,5 %. Tento rozpor především způsobuje polymer použitý v matrici těchto kompozitních materiálů.

V dalším případě může být dosaženo vysoce deformačního chování vyztužením elastomerního materiálu pleteninou. Typická deformační křivka pleteniny z polyesterového vlákna vyztužená polyuretanovým elastomerem je ukázána na obr. 4. Deformační chování se vyznačuje malým počátečním lineárním elastickým vztahem, následovaným nelineárním chováním s velkým konečným úpadkem napětí v 60%. Jinými slovy, výběrem typu matrice a vyztužujících materiálů, mechanické charakteristické rysy kompozitů z pleteniny mohou být upravovány od tuhých k pružným.



Obr. 33: Typické deformační křivky tří různých druhů pleteniny

Předběžné metodiky předpovídají mechanické vlastnosti kompozitů vyztužených klasickými pleteninami. Předpovězené mechanické vlastnosti porovnávají prospěch se zkušebními výsledky. Podrobnější analýzy jsou nezbytné ke zhodnocení plné upotřebitelnosti a omezení těchto analytických metod.

Mechanické vlastnosti kompozitů z pletenin mohou vzrůst se stoupajícím volným obsahem. Je prokázáno, že obsah vláken v kompozitu může vzrůst (a) s rostoucí měrnou hmotností příze, (b) zádrhovou hustotou pleteniny a (c) počtu vrstev pleteniny [19].

2.4.2.3 Simulace deformačních mechanismů pletených kompozitů

Obdobně jako při simulaci tkanin se postupuje i při simulaci pletenin. Pro kompozitní materiály s komplexem vyztužujících struktur jako pleteniny musí být materiálový model schopný přizpůsobit se nejdůležitějším parametrům tak, aby mohl být simulován přesně. Někdy tyto důležité parametry mohou být zjištěny zkoušením samotné výztužné struktury. Prozkoumat tyto parametry po fyzikální stránce může být velmi obtížné kvůli míře a úrovni požadovaného detailu; avšak užitím pokročilých numerických mikro-simulací a širokým množstvím informací toho může být dosaženo.

Numerickou simulací tahové zkoušky pleteného vzorku mohou být identifikovány nejdůležitější části deformačního chování textilní konstrukce. Byly například vyvinuty numerické mikrovzorky simulací reálné struktury výrobku tak, že byla zachycena silou předurčená geometrie a vlastní pnutí způsobené během výrobního procesu. Dvoukroková modelová metoda byla provedena užitím funkčního jasně stanoveného základního kódu. Každé vlákno bylo reprezentováno skupinou těsně spojených svazků základních elementů, ve kterých docházelo k vzájemnému kontaktnímu působení [20].

3.EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Konstrukce kompozitu

3.1.1 Použitý materiál

Pro konstrukci pletenin do kompozitních materiálů byl použit čedičový roving jako jednokomponentní výztuž, v kombinaci čedičového rovingu s kevlar, polypropylénem a polyesterem byly vytvářeny hybridní pletené výztuže. Pro výrobu kompozitů s výztuží ve formě tkanin byla vybrána již zhotovená čedičová tkanina.

Pro účely experimentu byl použit čedičový roving od největšího ruského výrobce se sídlem v Dubně „Kamennyj věk“, ostatní příze byly použity ze zdrojů katedry textilních materiálů. Parametry přízí byly získány z diplomových prací [1], [2], [3]; PP byl přeměřen na katedře.

Tab. č. 6: Parametry použitých přízí

materiál	jemnost T [dtex]	síla F [cN]	tažnost ε[%]	poměrná pevnost σ [cN/tex]
čedič	4,70	36,87	6,60	78,45
kevlar	14,00	472,00	31,54	224,58
polypropylen	2,43	9,24	61,69	38,26
polyester	6,95	25,96	54,09	37,46

Parametry tkaniny:

Plošná hmotnost:	$270 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^2$
Tloušťka:	0,286 mm
Dostava osnovy:	160 nití/10 cm
Dostava útku:	70 nití /10 cm
Jemnost nití:	1000 dtex
Zákrut:	0
Tloušťka vláken:	12 μm

Tab. č. 7: Naměřená hustota tkaniny

označení	Hs [10 cm]	Hř [10 cm]	Hc [10 cm]
tkanina	100,1	91,9	9194,3

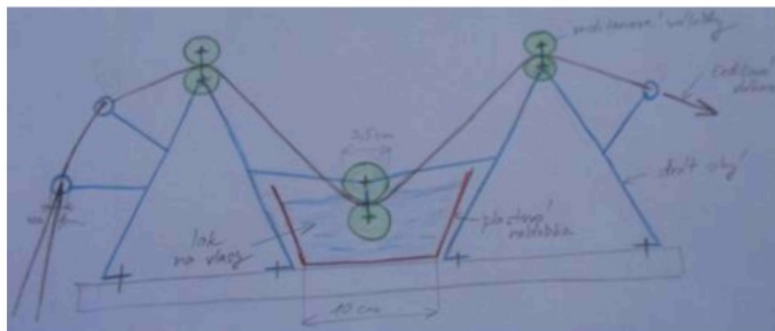
3.1.2 Výroba pleteniny

Již v počátku experimentální výroby vzorků nastal první problém. Vzhledem k tomu, že čedičová pletenina se zatím ještě průmyslově nevyrábí, musela být řešena problematika její výroby. Samotné vytvoření kvalitní čedičové pleteniny bylo komplikované a představovalo vyřešení několika parametrů pleteniny (hustota řádků a sloupků, jemnost použitých přízí, počet zákrutů...).

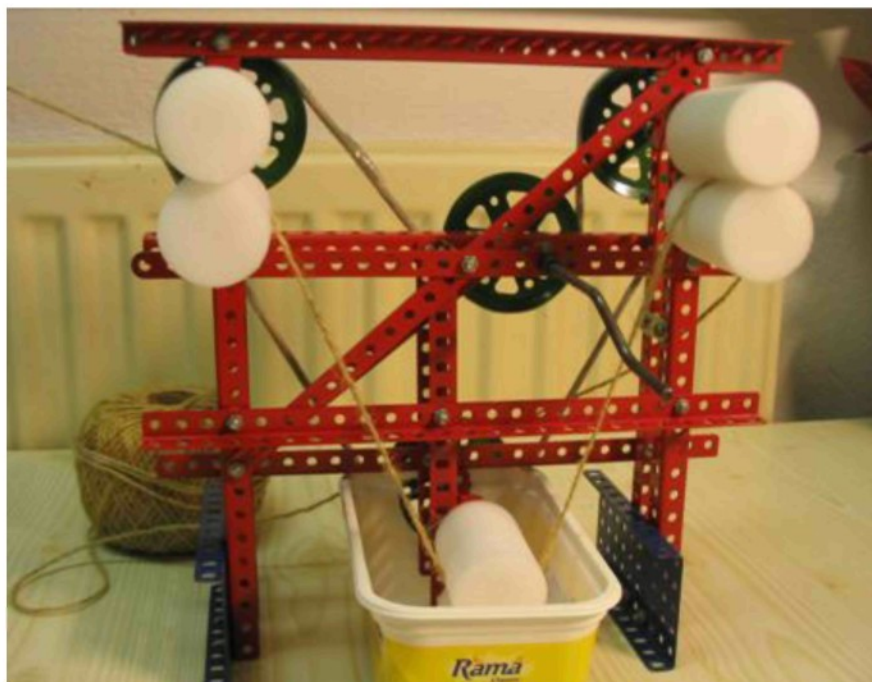
Při pokusu výroby pleteniny klasického rozměru na dvoulůžkovém pletacím stroji byla kvalita pleteniny zcela nevyhovující, vlákna byla polámaná, struktura pleteniny poničená a jen málo charakteristická.

Rozhodlo se tedy pro šetrnější výrobu vzorků malých rozměrů na ručním pletacím stroji Dopleta 160 (výrobce Kovožavody Frýdlant v Čechách). Při prvních pokusech výroby pleteniny se však vlákna lámala a nedařilo se uplést ani pár souvislých řad pleteniny. Použila se proto impregnace čedičového rovingu (již jednou impregnovaného z výroby) před pletením. Pro tyto účely byl použit běžný lak na vlasy.

Aplikace laku ve spreji při nánosování na čedičový roving byla však neefektivní z hlediska spotřeby materiálu a rovnoměrnosti aplikace. Z tohoto důvodu bylo navrženo a sestrojeno pomocné zařízení, které se stalo daleko účelnějším (viz. obr. 1, 2). Toto zařízení inspirované fulárem (zařízení nanášecí barvu z barvicí lázně na textilní substrát) bylo zkonstruováno ze stavebnice Merkur, násad válečků na barvení a dalších pomocných součástí. Poháněno bylo ručně na klikku, odtah příze byl také ruční.



Obr. č. 34: Návrh pomocného zařízení

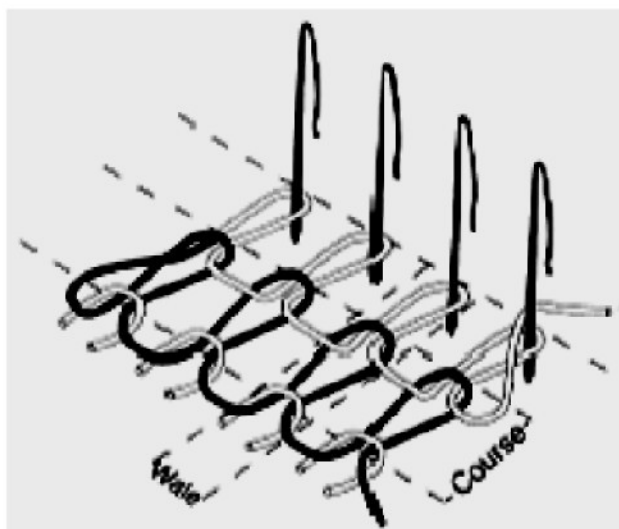


Obr. č. 35: Pomocné zařízení pro nános impregnace na čedičový roving

3.1.2.1 Postup výroby pleteniny

Čedičový roving (popř. v kombinaci ještě s jiným typem příze) byl protažen impregnovacím zařízením. Bylo tomu tak kvůli již zmíněné lámavosti čedičového rovingu, jeho větší kompaktnosti a schopnosti vytvořit kvalitnější pleteninu s minimem odlamujících se a vyčnívajících vláken. Při pletení samotné polypropylenové a polyesterové pleteniny nebylo tedy zařízení třeba používat.

Po impregnaci bylo třeba ihned vytvářet pleteninu bez jakéhokoliv přerušení, protože po zaschnutí impregnace nebylo již možné pleteninu vytvořit. Naimpregnovaná zaschlá vlákna byla již zafixována a při pokusu zapletení



Obr. č. 36: Tvorba zátažné pleteniny

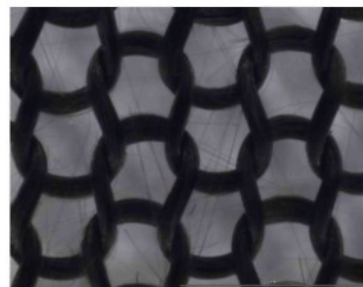
byla rozlámána. Způsobila tak nevratné defekty již rozpleteného vzorku, celý vzorek byl poté znehodnocen.

Příze byla nejdříve protahována vodícími očky, přes první vstupní přítlačné válečky byla vedena k brodicím válečkům v kádince s lakem a od nich přes odtahovací válečky a očka k pletacímu stroji. Pro zvýšení kompaktnosti příze byl čedičový roving ještě před upletením ručně „uhlazován mezi prsty“.

Vlastní pletení pleteniny bylo zahájeno tvorbou první řady nakladením pomocné příze na pletací jehly (20 jehel); z důvodu nadměrné lámavosti bylo neproveditelné začít plést čedičovým rovingem přímo. Pomocnou přízí bylo upleteno cca 10 prvních řad. Poté byla připevněna závažíčka odpovídající váhy (8 x 20 g). Bylo pokračováno pletením požadované příze (nebo kombinace) po dalších 70 řad, následovalo dalších cca 10 řad z pomocné příze pro jednodušší ukončení.

Vzorek díky pomocným řadám nebylo třeba zakončovat, byl z důvodu stáčivosti pleteniny ihned napnut a připevněn do pomocných rámečků (také vyrobených ze stavebnice Merkur).

I při dodatečné impregnaci bylo třeba s rovingem šetrně manipulovat, protože se vlákna lehce odlamovala a narušovala. Odlomená a vyčnívající vlákna z pleteniny jsou zřetelně vidět na obr. 37.



Obr. 37: Odlamující se vlákna

3.1.2.2 Popis vyrobených vzorků pletenin

Vzorky jsou pletené zátažnou jednolící hladkou pleteninou. Je snadno paratelná, vzhled odlišný na lící a rubní straně, způsobuje stáčení okrajů. Roztažnost je v podélném směru mírná 10 - 20 %, v příčném směru 30 – 50 %, plošná roztažnost vysoká.

3.1.2.2. 1 Druhy vyráběných pletenin

Kombinace použitých přízí

- 1 Dvojnásobný čedičový roving
- 2 Trojnásobný čedičový roving
- 3 Čtyřnásobný čedičový roving
- 4 Dvojnásobný čedičový roving v kombinaci s jednoduchou kevlarovou přízí
- 5 Dvojnásobný čedičový roving v kombinaci s jednoduchou polypropylenovou přízí
- 6 Dvojitá polypropylenová příze
- 7 Jednoduchá polyesterová příze

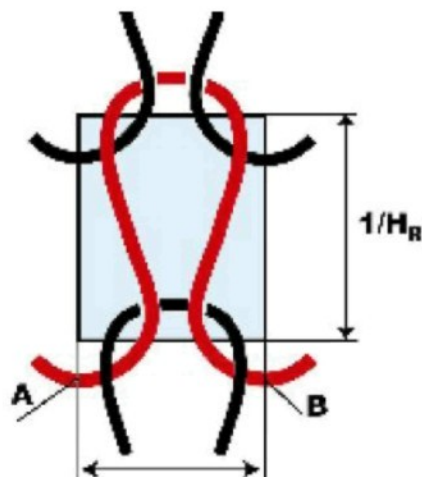


Obrázek č. 38: Pletenina kevlar + čedič

Pozn.: Pro výrobu většiny pletenin byla použita stejná hustota oček, pouze vzorky 1 a 2 byly upletené s větší hustotou oček.

Tab. č. 9: Vyjádření naměřených hustot pleteniny

označení	Hs [10 cm]	Hř [10 cm]	Hc [10 cm]
1	32,3	54,5	1760,6
2	34,0	55,9	1898,9
3	27,9	44,4	1239,6
4	27,3	46,2	1260,7
5	27,8	43,4	1204,4
6	27,4	41,7	1142,6
7	29,0	42,0	1218,0



Obrázek č. 39: Základní popis oka

Výpočet celkové hustoty pleteniny dle vztahu:

$$H_c = H_s \cdot H_{\check{r}} \quad (1)$$

3.1.3 Výroba kompozitu

Prvním krokem k výrobě kompozitu je příprava prepregu, což je předimpregnovaný polotovar. Na tkaninu nebo pleteninu, umístěnou v rámečcích, byla nanесena štětečkem polysiloxanová pryskyřice (methylsilikonová pryskyřice Lukosil M 130) v množství, které pletenina pojme. Jednalo se o „tipovací“ experiment, takže variabilita nánosu byla žádoucí také pro zjištění různého chování vzorků při různém množství nánosu.

Takto naimpregnované vzorky byly nechány min. 24 h volně zaschnout a aklimatizovat se na vzduchu. Tímto se částečně vypařilo použité rozpouštědlo (xylén) obsažené v pryskyřici a způsobilo tak částečné ztuhnutí a zaschnutí pryskyřice.

Poté následovalo vyříznutí vzorků skalpelem do požadovaného tvaru cca 11 x 9 cm. Vzorky požadovaných rozměrů pak byly na sebe kladeny po čtyřech či pěti vrstvách v požadovaných směrech viz. obr. 41 - 44.

Dalším krokem bylo postupné vytvrzování pryskyřice takto připravených vrstvených vzorků (prepregů). Nejdříve se působilo na vzorky teplotou 100 °C po dobu 24 h, po stanovené době a vypnutí teploty byly vzorky ponechány v sušárnách až do úplného vychladnutí. Po minimálně jednodenní aklimatizaci na vzduchu se pokračovalo ve vytvrzování vzorků při teplotě 200 °C po dobu 4h. Při chladnutí a aklimatizaci vzorků se postupovalo stejně jako v prvním případě.

Vzorky byly vloženy do běžných laboratorních sušáren mezi pečicí či teflonový papír a dvě skla, vše zatížené závažím 1,4 kg. Váha vrchního (zatěžujícího) skla byla i s ochranným papírem 0,73 kg; na vzorky bylo tedy působeno celkovou tíhou (sílou) cca 2,13 kg. Při použití prvního vytvrzení na 100°C stačilo použít běžný pečicí papír, při 200°C přilnul pečicí papír na vzorky tak dobře, že bylo velkým problémem a třeba značného úsilí ho následně odstranit. Pro další vytvrzování byl proto používán speciální teflonový papír.

3.1.3.1 Poslední fáze výroby kompozitu

Původním záměrem experimentu bylo vytvoření kompozitů, které by odolávaly působení vysokých teplot. Vyráběné kompozity měly být vytvrzeny při teplotách kolem 600 °C a později i 1000 °C (materiál již degraduje). Cílem bylo zjištění mezní teploty, při které by došlo k odstranění kyslíků a vodíků z kompozitu a vznikl by kompozitní materiál křemičitého složení, zvané „černé sklo“ („black glass“), dále bylo záměrem vysledovat počáteční a konečnou teplotu vhodnou pro vytvrzování kompozitů.

První vzorky byly proto podrobeny vytvrzení autoklávem při teplotě 560 a 555 °C na VŠCHT v Praze. Vyráběné vzorky však vykazovaly rozmanité chování již v průběhu výroby, a aby bylo možné zjistit ideální nastavení těchto vyšších vytvrzovacích teplot a dalších podmínek, bylo třeba nejdříve zjistit a charakterizovat chování kompozitu při nižších vytvrzovacích teplotách. Od tohoto záměru bylo tedy upuštěno a vyhodnocovalo se chování materiálů vytvrzených při 200 °C.

3.1.3.1.1 Zpracování autoklávem

Autokláv je komora se speciálním vnitřním prostředím, kde se dle nastavených požadavků dodává požadované teplo a tlak, potřebné k výrobě kompozitů. Celý proces je kontrolovaný počítačově se zápisem dat. V průběhu procesu je naprogramovaná kontrola teploty a tlaku.



Obrázek 40: Autokláv na VŠCHT

Pro získání výrobků pokrokových kompozitních materiálů a horké atmosféry autoklávů musí být splněna tato kritéria:

- dodržení bezpečnosti, bezpečnost systému
- dosažení požadovaného vnitřního prostředí (teplo a tlak)
- programovatelná kontrola teploty a stejnoměrné teplotní rozdělení
- programovatelná kontrola tlaku
- počítačová kontrola procesu, monitorování a zápis dat

Při naší experimentální výrobě jsme použili experimentální smyčku a autokláv s maximálními pracovními parametry, které odpovídají tzv. nadkrytickým kotlům (Super Critical Water - SCW). Materiál autoklávu se vyznačuje vysokou odolností (mechanickou i chemickou) i při maximálních pracovních parametrech. Smyčka umožňuje plnění autoklávu, cirkulaci média nebo přívod čerstvého a odpouštění přebytečného média, regulaci tlaku a vyprazdňování autoklávu. Rovněž je vybavena předehřevem média, který pracuje jako protiproudý výměník a zároveň tak ochlazuje médium vystupující z autoklávu. Díky této konstrukci umožňuje zařízení provádět dlouhodobé experimenty při udržení požadovaných parametrů a minimálním teplotním gradientu uvnitř autoklávu. Smyčka je zkonstruována z komponent firmy Swagelok a díky tomu je velice variabilní a lze ji přizpůsobit nejrůznějším požadavkům experimentu.

Parametry zařízení:

- maximální teplota: 600°C
- maximální tlak: 30MPa
- minimální průtok: 1cm³min⁻¹
- maximální průtok: 20cm³min⁻¹
- materiál autoklávu: AKRI 7
- materiál smyčky: 316Ti

3.1.4 Druhy vyrobených kompozitních vzorků, způsoby vrstvení a materiálové kombinace

Tab. č. 1: Označení a popis typů vzorků

označení	popis vrstvy
1	čtyři vrstvy pleteniny pletené ze dvou čedičových přízí
2	čtyři vrstvy pleteniny pletené ze tří čedičových přízí
3	čtyři vrstvy pleteniny pletené ze čtyř čedičových přízí
4	čtyři vrstvy pleteniny pletené ze dvou čedičových a jedné kevlarové příze
5	čtyři vrstvy pleteniny pletené ze dvou čedičových a jedné polypropylenové příze
6	tři vrstvy pleteniny pletené ze čtyř čedičových přízí a dvě vrstvy pletené ze dvou polypropylenových přízí
7	tři vrstvy pleteniny pletené ze čtyř čedičových přízí a dvě vrstvy pletené z jedné polyesterové příze
8	čtyři vrstvy čedičové tkaniny

Vzorek číslo 5 (čedič zapletený s PP) při prvním vytvrzovacím pokusu nevydržel pouhé zatížení závažím a sklem (2,13 kg). Při vytvrzování vzorku na 200 °C (nad teplotu tání PP) způsobil PP svou reakcí nadzvednutí této hmotnosti a jednotlivé vrstvy vzorku se od sebe oddělily a stočily (jednotlivé hladké pleteniny).

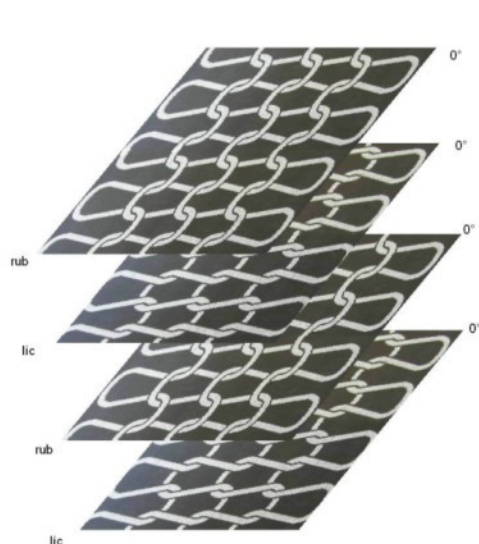
U vzorku č. 6 došlo k vysrážení materiálu při vytvrzování na teplotu 200 °C (PP obsažený ve vrstvách mezi čedičem má teplotu tání nižší kolem 170°C).

označení	kladení vrstev na sebe ve směru osnovy v pootočení [°]
A	0
B	90

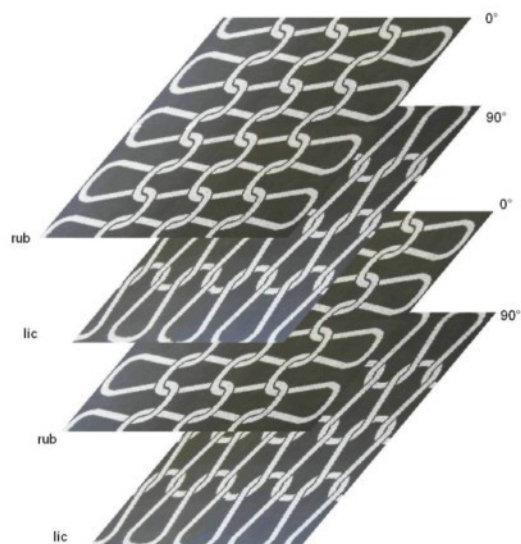
kladení vrstev dle úhlu pootočení

Tab. č. 2: Identifikace

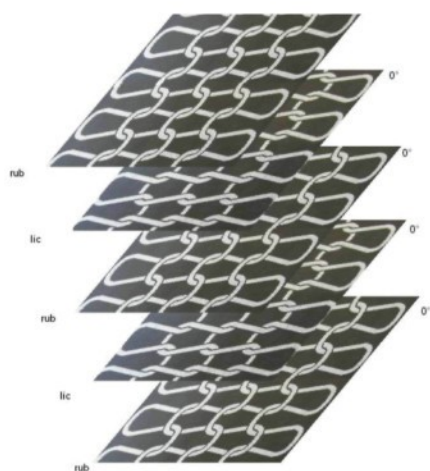
Specifikace kladení vrstev (obr. 41 – 44)



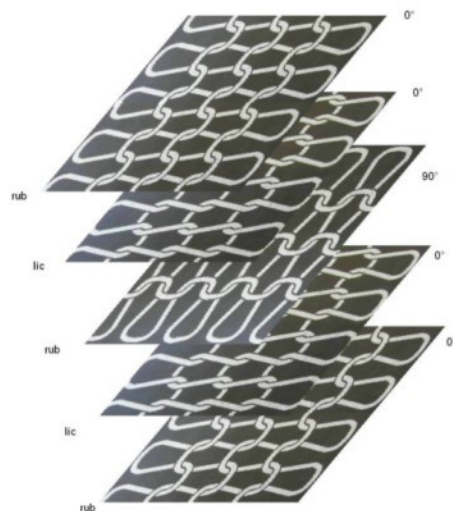
Obrázek č. 41: Kladení 4 vrstev na ze stejných pletenin licem na lic ve směru osnovy bez pootočení



Obrázek č. 42: Kladení 4 vrstev ze stejných materiálů na sebe licem na lic ve směru osnovy s pootočením sudé vrstvy o 90°

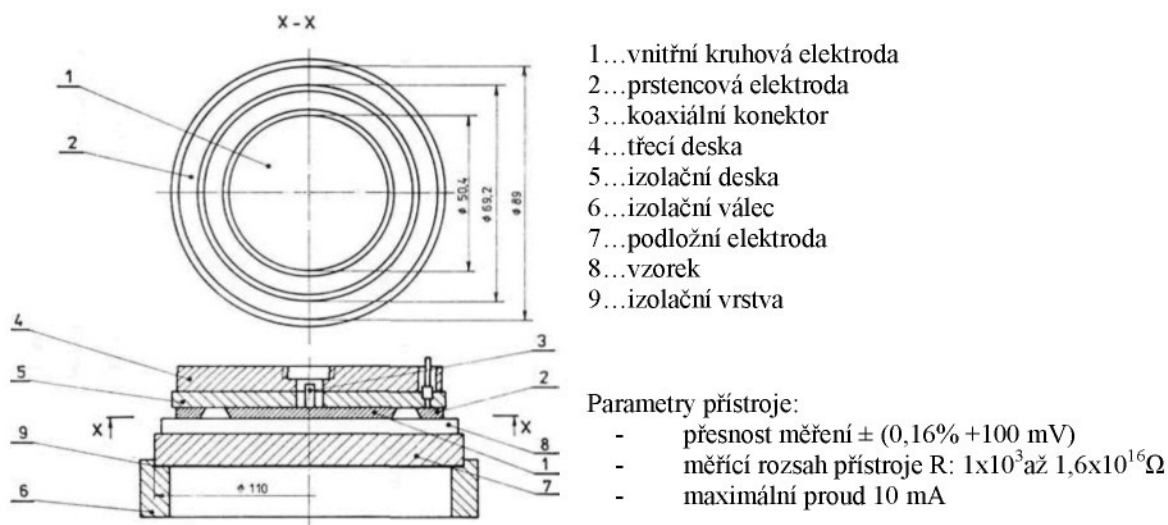


Obrázek č. 43: Kladení 5 vrstev na sebe licem na lic ve směru osnovy bez pootočení, 2 prostřední vrstvy jsou z PP nebo PL, ostatní vrstvy z čediče

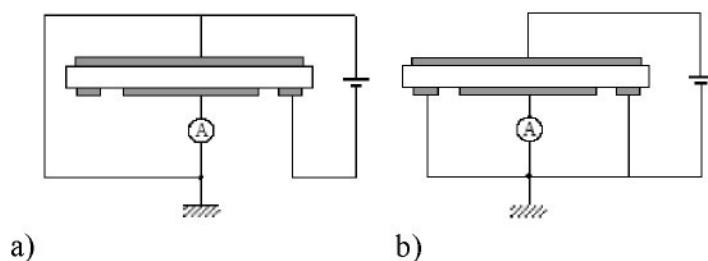


Obrázek č. 44: Kladení 5 vrstev na sebe licem na lic ve směru osnovy s pootočením pouze prostřední vrstvy, 2 prostřední vrstvy jsou z PP nebo PL, ostatní vrstvy z čediče

3.2 Měření povrchové rezistivity vyrobených kompozitů



Obr. č. 45: Měření bylo provedeno na tříelektrodovém koncentrickém systému pro měření povrchové a objemové rezistivity plošných textilií, HP 34970A



Obr. č. 46: Zapojení elektrod pro měření: a) objemového odporu; b) měření povrchového odporu

3.3 Smáčivost materiálů

Smáčivost materiálů představuje schopnost kapaliny smáčet (určitou) látku.

Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka / kapalina / plyn.

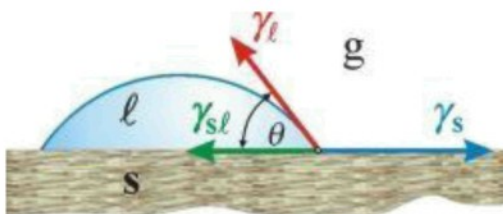


Obrázek č. 47: vodoměrka

Může být stanoven přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými, tenzometrickými metodami, popř. metodami založenými na geometrické analýze tvaru menisku.

Vztah pro výpočet Youngovy rovnice rovnováhy na kapce z povrchových napětí:

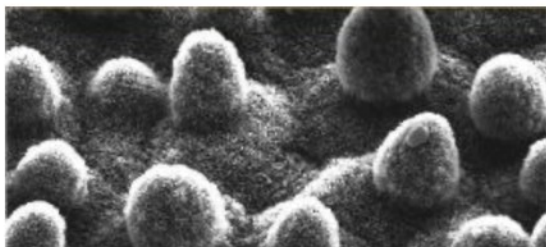
$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2)$$



Obr. č. 48: Složky povrchových napětí pro výpočet Youngovy rovnováhy na kapce

Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými povrchovými napětími je dán Youngovou rovnicí rovnováhy, kde γ_l a γ_s povrchová napětí kapaliny a pevné látky a γ_{sl} povrchové napětí mezi pevnou látkou a kapalinou.

Hodnoty úhlu smáčení mohou být ovlivněny adsorpcí (děj, při němž jsou molekuly plynů vázány silovým polem tuhé látky k jejímu povrchu), hysterezí úhlu smáčení (rozdíllost úhlů smáčení kapaliny při jejím postupu a ústupu na pevném povrchu) nebo drsností a nehomogenitou povrchu [22].



Obrázek č. 49 a 50: List lotosu a mikroskopický snímek drsnosti jeho povrchu

Když je kontaktní úhel kapky větší než 90° pevná látka není smáčena, při kontaktním úhlu od 0° do 90° je tomu naopak.

Povrch kapaliny se tedy chová tak, jako by byl tvořen velmi tenkou pružnou vrstvou, která se snaží stáhnout povrch kapaliny tak, aby měl při daném objemu kapaliny co nejmenší plochu. Pokud by na kapalinu nepůsobily vnější síly, měla by kulový tvar, protože koule má ze všech těles stejného objemu nejmenší povrch. Při působení vnějších sil je situace poněkud složitější.

Děj, kdy je velmi drsný povrch lépe smáčen než hladký se nazývá „lotos efekt“ [23].

3.3.1 Výpočty povrchových energií dle Neumanna a Girifalca-Gooda

Výpočet povrchové energie dle Neumanna lze spočítat dle vzorce (3), podrobnější informace v diplomové práci Heleny Malinovské [18].

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}} \cdot e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_s)^2} \quad (3)$$

Výpočet povrchové energie dle Girifalca-Gooda lze spočítat dle vzorce (4), podrobnější informace v diplomové práci Moniky Šilcové [12].

$$\gamma_C = \frac{1}{4 \cdot \Phi} \cdot \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta)^2 \quad (4)$$

Výpočet pro ověření naměřených úhlů výpočtem kontaktních úhlů z rozměrů kapek dle (5), podrobněji v diplomové práci Gabriely Semanové [17].

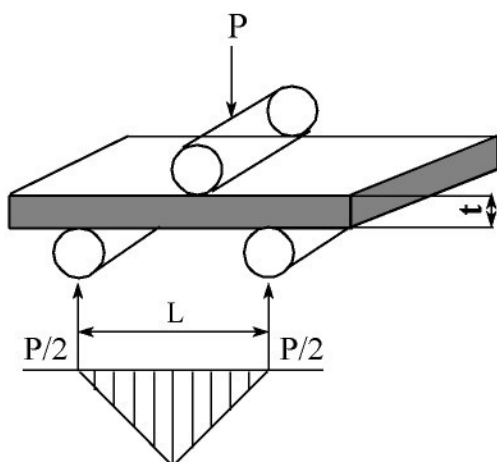
$$\theta = 2 \cdot \arctan \left(\frac{2h}{d} \right) \quad (5)$$

3.3.2 Zpracování obrazovou analýzou Lucia G

Softwarový systém LUCIA G je softwarový systém pro analýzu obrazu. Systém umožňuje komunikaci mezi snímacím zařízením (kamerou), snímací (grabbovací) kartou a počítačem. Rozlišení snímání a hloubka obrazu závisí na typu systému LUCIA, na grafických ovladačích systému MS Windows a na hardwarové konfiguraci počítačové stanice. Zpracovávají a analyzují se digitální obrazy s rozlišením 752 x 524 pixelu a hloubkou 24 bitu (3 x 8 bitu pro složky RGB). Výstupní informací je obraz-mikrofotografie připravená k dalšímu zpracování buď v softwaru LUCIA, nebo v jiných softwarech. Zpracováním se získají barevné a morfologické digitální informace o zkoumaných objektech, anebo vhodně opracovaný obraz (mikrofotografie) použitelný pro dokumentaci. LUCIA používá pro uchování obrazové informace svůj vlastní formát tzv. LIM, nebo se dá přímo v LUCIA ukládat do standardních obrazových formátů jako např. JPG, BMP, TIF, RLE a další. Výsledná digitální informace ze systému je ve formátu *.JPG, připravená pro použití v systému MATLAB [24].

3.4 Zkouška tříbodovým ohybem

Zkouška 3B ohybem dává důležité konstrukční podklady nejen pro polymerní materiály,



které jsou při aplikaci namáhány na ohyb, což je velmi častý případ. Jsou to nejen nosníky, ale např. samonosné střešní konstrukce z laminátů, obkladový materiál ve stavebnictví, který se prohýbá svou vlastní vahou, střešní krytiny, apod. Ohybová zkouška také umožňuje stanovit modul pružnosti E u materiálů, u kterých nelze dostatečně přesně určit z tahových nebo tlakových zkoušek.

Obr. 51 Schéma tříbodového zatěžování se znázorněním rozložení ohybového momentu

Při ohybu je napětí v principu rozloženo tak, že v horních vrstvách je tahové a směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní polovině průřezu na tlakové.

Rozlišujeme třibodovou a čtyřbodovou zkoušku ohybem.

Při třibodové zkoušce (obr. 51) je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a konstantní rychlostí prohýbáno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty (ČSN EN ISO178).

Způsob přípravy zkušebních těles, jejich rozměry, rychlost zatěžování, rozměry podpěrných i zatěžovacích trnů a další náležitosti ohybových zkoušek jsou zakotveny pro daný typ materiálů v příslušných normách.

3.4.1 Výpočet a vyjádření výsledků pro 3B ohyb

Pevnost v ohybu - maximální napětí v ohybu, které zkušební těleso snese během zkoušky

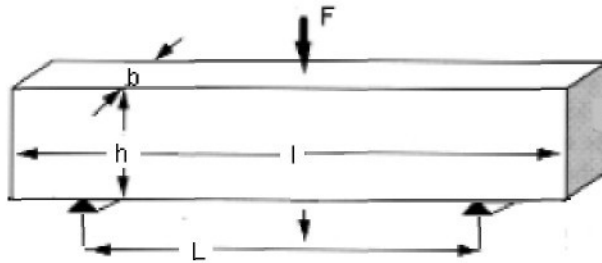
Napětí v ohybu σ - napětí vnějšího povrchu zkušebního tělesa uprostřed rozpětí podpěr; počítá se dle vztahu

$$\sigma = 3FL/2bh^2, \quad (6)$$

kde F je zatěžující síla v Newtonech, L rozpětí podpěr v milimetrech, b šířka zkušebního tělesa v milimetrech, h tloušťka zkušebního tělesa v milimetrech.

Modul pružnosti v ohybu E – vyjádřený v MPa, získáme z oblasti namáhání, v níž je lineární závislost průhybu na zatížení, přičemž záleží na geometrii vzorku.

Pro obdélníkový průřez tělesa platí:



$$E = (Fl^3 / 4Xbh^3), \quad (7)$$

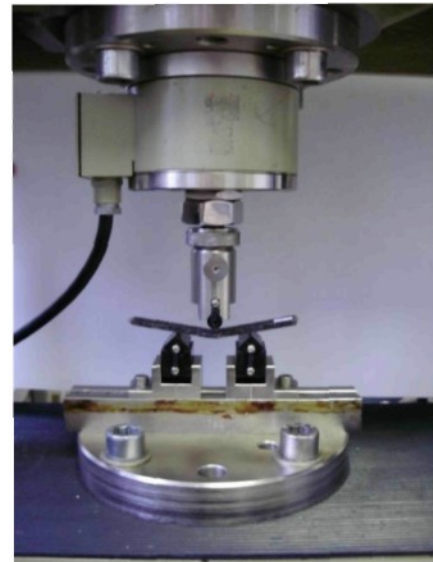
X.....průhyb [mm]
h.....výška tělesa [mm]
b.....šířka tělesa [mm]
l.....délka vzorku [mm]
L.....vzdálenost mezi podpěrami [mm]

Obrázek č. 52. Měřené rozměry nosníku

Vlastní zkouška vyžaduje přesné zachování předepsaných podmínek. Je třeba znát šířku, výšku vzorku, vzdálenost mezi podpěrami a rychlost provedení zkoušky [25].

3.4.2 Trhací přístroj se zařízením na zkoušku tříbodovým ohybem

Vertikální trhací přístroj TIRA TEST 2300 firmy Labortech je složen ze dvou čelistí, do kterých bylo připevněno zařízení na tříbodový ohyb. Výhodou je připojení k počítači, kde je instalován software LabTest v.3., který naměřené hodnoty automaticky zpracovává.



Obrázek č. 53: Zkouška 3B ohybem

3.5 Infračervená spektroskopie (IČ)



Obrázek č. 54: IČ spektrometr

Infračervená absorpční spektroskopie využívá elektromagnetické záření v rozsahu od 12 500 do 200 cm^{-1} . Na rozdíl od atomů, kde je jeho energetický stav dán elektronovým obalem, jsou energetické stavy molekul spojené s rotací nebo vibracemi vazeb, jednotlivých atomů nebo skupin atomů. Oblast infračervené spektroskopie se dělí na oblasti viz. tab. č. 10.

Tab. č. 10: Rozdělení IČ oblastí

Infračervená oblast	frekvence (cm^{-1})	vlnová délka (μm)	Energie ($\text{J mol}^{-1} \cdot 10^4$)
blízká oblast	12 500 až 5 000	0,8 až 2	15,1 až 6
střední oblast	5 000 až 650	2 až 15,4	6 až 3,7
vzdálené oblast	650 až 200	15,4 až 50	3,7 až 0,24

Infračervenou spektroskopií se většinou sledují vibrační a vibračně - rotační spektra od vlnové délky 0,8 do 16 μm . V této oblasti se vyskytují základní vlnočty nejdůležitějších molekul polymerů.

Při studiu polymerů a vláken se používá infračervená absorpční spektroskopie na:

- 1) Hodnocení parametrů nadmolekulové struktury
 - celková orientace, orientace krystalických a amorfních částí
 - krystalický podíl
 - strukturní modifikace téhož polymeru
 - konfigurační a konformační analýza

- 2) Identifikaci polymerů a kopolymerů a jejich kvantitativní hodnocení (existují atlasy IČ spekter pro jednotlivé typy polymerů a vláken a z charakteristických píků lze určit typ polymeru či kopolymeru).
- 3) Hodnocení aditiv ve vlákne a na vlákne [26].

3.6 Dynamická mechanická analýza (DMA)

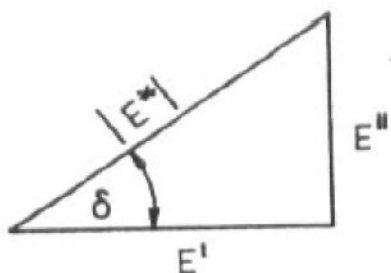
Dynamická mechanická analýza je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí.



Obrázek č. 55: DMA

Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). To je základní princip DMA, který ji charakterizuje na rozdíl do ostatních metod testování mechanických vlastností látek.

Jednotlivé složky modulu pružnosti v tahu (E' a E'') a ve smyku (G' a G'') jsou definovány následujícími vztahy:



Výpočetní vztahy (8)

$$G' = (2Jk^2 - 2K') \left[\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\beta} \right] \left[\frac{L'}{B^2 A} \right] - \left(\frac{\gamma}{\beta} \right) G''$$

$$G'' = [2J(wd) - 2K''] \left[\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\beta} \right] \left[\frac{L'}{B^2 A} \right] + \left(\frac{\gamma}{\beta} \right) G'$$

$$E' = 2(1 + \sigma)G'$$

$$E'' = 2(1 + \sigma)G''$$

$$\beta = \alpha + \frac{L^2 A}{24(1 + \sigma)l} + \frac{A}{L'} (J_c' G' + J_c'' G'')$$

$$\gamma = (A/L') (J_c' G'' - J_c'' G')$$

Dynamicko – mechanický termický spektrometr DMA DX04T vyvinutý RMI Ltd.

Standardní měřicí uspořádání:

- měření v tlaku
- měření v tahu
- smyk v sendvičovém uspořádání
- dvojité vetknutý nosník
- jednoduše vetknutý nosník
- tříbodový ohyb



Obr. č. 56: Detail DMA

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostátovém prostředí, což umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150 do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek.

Při matematickém popisu DMA se využívá klasické diferenciální rovnice pro vynucené kmity, která řeší za určitých zjednodušujících podmínek vyplývajících z konstrukce přístroje a geometrie systému.

$$2J \left[\frac{d^2 \phi}{dt^2} \right] + D \frac{d\phi}{dt} + k^2 \phi = M(t) \quad (9)$$

Kde J moment setrvačnosti ramene, ϕ je úhel deformace, D je koeficient útlumu, k^2 je konstanta pružnosti, $M(t)$ je moment.

Jde o vztah mezi modulem elasticity E a rezonanční frekvencí f , pro vzorek pravoúhlého průřezu b , h a délky d :

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 J - k}{2h(d/2 - l_v)^2} \left(\frac{d}{b} \right)^3 \quad (10)$$

kde J je moment setrvačnosti ramene, k je konstanta torzní pružiny a l_v je vzdálenost konce vzorku od ramene. Z tohoto vztahu je patrná lineární závislost mezi modulem E a frekvencí f . Proto jsou často uváděna rezonanční spektra jako závislost frekvence na teplotě.

Použití DMA na zjišťování:

- teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- tečení metodou krípu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
- stupně krystalizace, míry orientace, bodu zesítnění
- dlouhodobé teplotní stability (stárnutí materiálu) [27], [28], [29].

3.7 Termická mechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci při statickém nebo dynamickém zatížení v závislosti na čase nebo teplotě. Z této skupiny se někdy vyděluje měření rozměrů vzorku, které se provádí při zanedbatelné zatížení. Mluvíme o dilatometrii. TMA vyžaduje velmi citlivé měření změn rozměru vzorku.

Na rozdíl od DMA je vzorek podroben konstantnímu zatížení. Vedle sledování expanze vzorku v závislosti na teplotě (dilatometrie), je možné např. sledovat penetraci jehly do kompaktního vzorku, která umožní sledovat měknutí vzorku. U filmů nebo vláken může být sledována změna napětí při konstantní délce.

Princip dilatometrických měření je zjišťování změn geometrie zkoumaných materiálů. Tyto metody umožňují sledovat proces krystalizace i stanovení krystalického podílu, teplotu tání, objemovou i lineární roztažnost.

TMA slouží k charakterizaci pevných látek, která je založena na měření změny výšky studovaného vzorku (expanze, kontrakce) v závislosti na teplotě, čase vložené síle.

Podle použité metody měření lze analýzou naměřených dat zjistit:

- koeficient tepelné roztažnosti v daném teplotním intervalu
- průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě
- bod měknutí a tání materiálu
- teplotu skelného přechodu
- viskozitu tuhých látek
- objemovou relaxaci nekystalických materiálů (smrštění)
- moduly pružnosti
- změnu viskoelastických vlastností látek
- změnu rozměru vzorku v závislosti na stupni dehydratace, bobtnání v rozpouštědle
- zbytkové pnutí v materiálu

Při sledování termomechanických vlastností pomocí TMA lze za vnější faktory působící na materiál považovat zvolenou sílu a teplotu.

Sílu je možno měnit podle zvoleného režimu působení a to na statickou nebo dynamickou. U statického podnětu se jeho velikost v čase nemění, u dynamického se velikost mění to buď periodicky nebo neperiodicky.

Statické a dynamické vlastnosti materiálu se číselně liší jak termodynamických důvodů, tak i v důsledku viskoelastického chování polymerního materiálu.

Příkladem dynamického působení je opakovaný kříp. Křipová funkce udává časovou závislost křipové poddajnosti. Specifický pro křipovou funkci je poločas dilatace, který je charakterizován nárůstem deformace z počátku na jednu polovinu konečné deformace. Retardační doba křipu je doba, kdy deformace naroste z počáteční hodnoty na dvě třetiny hodnoty maximální.

Při měření na TMA je vzorek umístěn v ochranném křemíkovém obalu (křemenné destičky, křemenné mističky) dle použité metodiky, který zajišťuje ochranu proti slepení vzorku a měřicího zařízení (pece). Pec bývá zpravidla vyrobena z korundové keramiky, teplotní program je zajišťován pomocí čidla a termočlánku umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku.

Při měření lze buď sledovat změnu výšky na teplotě při konstantní rychlosti ohřevu a nebo změnu výšky v závislosti na čase při konstantní teplotě [30].

3.8 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza neboli termogravimetrie je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) vzorku. Při statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při konstantní teplotě (isotermní technika):

$$w = f(t) \quad T = \text{konstanta} \quad (11)$$

Problému, který může i nedefinovaně ovlivnit analýzu, je počáteční vyhřátí vzorku na pracovní teplotu, a otázka, do jaké míry se při vyhřívání na izotermní teplotu změní vlastnosti studovaného vzorku.

Termogravimetrií se většinou označuje dynamický proces, kdy se zaznamenává hmotnost vzorku w v závislosti na programovaném růstu teploty.

$$w = f(t) \quad (12)$$

Teplota T je u většiny dostupných komerčních přístrojů lineární funkcí času:

$$dT/dt = \emptyset, \quad (13)$$

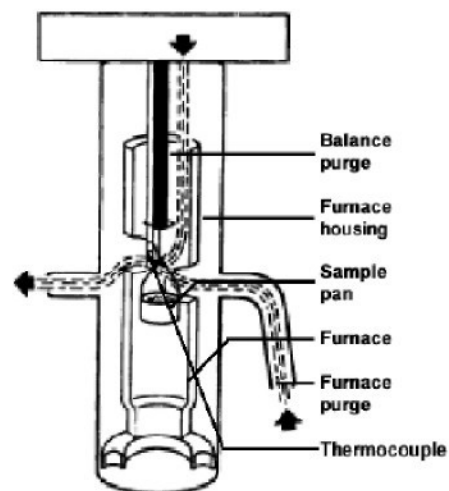
takže

$$T = T_0 + \emptyset \cdot t \quad (14)$$

kde T_0 je počáteční teplota vzorku, resp. měření.

Přístroje pro TGA, tzv. termováhy, jsou velmi přesné váhy v současné době založené na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky a tak i snadno zaznamenávána.

Konstrukční uspořádání termováh může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Každé má své výhody i konstrukční komplikace. Konstrukce přístroje musí umožňovat práci pod definovanou atmosférou. Příklad konstrukce TGA je na obr. č. 57, kde jednotlivé popisy vyjadřují (v pořadí): čišťení vah, topná komora, umístění vzorku, ohřev, čišťení ohřevu, termočlánek.



Obr. č. 57: TGA

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu však může vést k opominutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný

význam. Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci (DTG), která umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů.

Termogravimetrické měření ovlivňuje řada faktorů plynoucích z konstrukce přístroje a z konstrukčního materiálu, z provedení experimentu (rychlost ohřevu, přenos tepla, atmosféra reakčního prostoru a proudění plynu, způsob měření teploty atd.) a v neposlední řadě i z fyzikálních a chemických vlastností vzorku (hmotnost, velikost a geometrie částic, způsob úpravy a historie materiálu).

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv [30].

3.9 Rastrovací elektronový mikroskop (REM) Vega

Rastrovací elektronový mikroskop pracuje tak, že tenký svazek elektronů postupně zkoumá vzorek. Odražený paprsek se převádí na viditelný obraz. Mechanická clona vybírá pouze část elektronů, které dopadnou na preparát. Projekční čočka způsobí, aby na preparát



Obr. 58: Interakce primárního elektronového svazku s hmotou vzorku [31]

dopadl zaostřený svazek elektronů. Svazek musí po povrchu preparátu rastrovat synchronně s TV. Vzorek může být 2–3 mm tlustý a až 15 mm dlouhý a musí být kvalitně pokoven tenkou vrstvou kovu. Získaný obraz je vždy monochromatický.

Rozlišujeme čtyři skupiny elektronů opouštějící povrch vzorku: zpětně odražené elektrony poskytují informaci o morfologii povrchu vzorku a o materiálovém složení. Jejich rozlišovací schopnost je 50–200 nm. Sekundární elektrony poskytují informaci převážně

topografickou, rozlišovací schopnost je 5–15 nm, augerovy elektrony – změřením jejich energie lze provádět prvkovou (kvalitativní) analýzu, primární elektrony se detekují jako u transmisního elektronového mikroskopu, rozlišovací schopnost 0,5 nm.

Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno, umístěné v tzv. Wehneltově válci. Můžeme detekovat i RTG záření nebo i viditelné světlo, což nám umožní získat další informace o zkoumaném vzorku [32], [33].

Na SEM je možné pozorovat objemné preparáty (limitované velikostí preparátové komory), vodivé materiály (kovy, polovodiče), které není třeba zvlášť připravovat a biologické preparáty vyžadující speciální přípravu (neuvažujeme-li environmentální SEM = s volitelným vakuem).

SEM má uplatnění v řadě vědních a průmyslových oborů jako je biologie – lékařské vědy (anatomie, histologie, patologie,...), botanika, zoologie, v geologii, metalografii, mikroelektronice, strojírenství, gumárenském průmyslu apod. [31].



Obr. č. 59: SEM VEGA fy TESCAN

4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

4.1 Výsledky měření povrchové rezistivity vyrobených kompozitů

Podmínky měření:

$\phi = 24,3 \%$

$T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

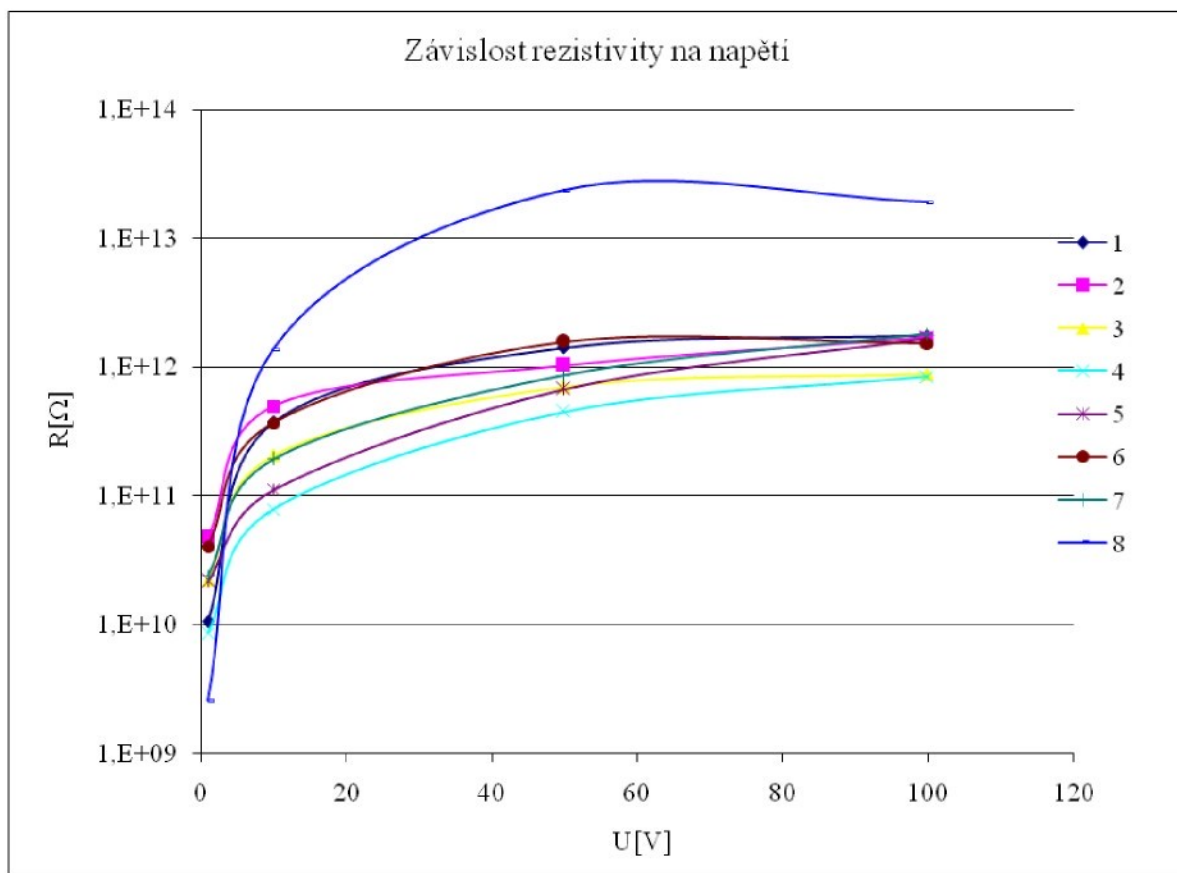
Parametry měření:

délka elektrod 50 mm

vzdálenost elektrod 60 mm

Tab. č. 11: Výsledky povrchové rezistivity u kompozitních vzorků

identifikace vzorku	U [V]	rezistivita - R [Ω]		
		1. strana	2. strana	průměr
1	1	1,4673E+09	1,9427E+10	1,0447E+10
	10	7,3263E+11	1,0132E+10	3,7138E+11
	50	1,8503E+12	9,7432E+11	1,4123E+12
	100	1,6571E+12	1,8927E+12	1,7749E+12
2	1	3,1064E+10	6,3437E+10	4,7251E+10
	10	5,2952E+11	4,5774E+11	4,9363E+11
	50	8,2348E+11	1,2272E+12	1,0253E+12
	100	1,4795E+12	1,9196E+12	1,6996E+12
3	1	7,2070E+09	3,6774E+10	2,1991E+10
	10	3,9982E+11	8,9815E+09	2,0440E+11
	50	9,1308E+11	4,9135E+11	7,0222E+11
	100	8,9762E+11	8,5788E+11	8,7775E+11
4	1	1,0566E+09	1,5982E+10	8,5193E+09
	10	1,4931E+11	6,2344E+09	7,7772E+10
	50	5,5583E+11	3,4407E+11	4,4995E+11
	100	6,2106E+11	1,0609E+12	8,4098E+11
5	1	7,0872E+09	3,6034E+10	2,1561E+10
	10	2,0366E+11	1,8361E+10	1,1101E+11
	50	6,5132E+11	6,8779E+11	6,6956E+11
	100	1,0170E+12	2,3233E+12	1,6702E+12
6	1	6,9625E+09	7,3795E+10	4,0379E+10
	10	6,9551E+11	3,5218E+10	3,6536E+11
	50	1,9368E+12	1,1953E+12	1,5661E+12
	100	1,8275E+12	1,2299E+12	1,5287E+12
7	1	6,2134E+09	4,1233E+10	2,3723E+10
	10	2,3600E+11	1,4813E+11	1,9207E+11
	50	8,5332E+11	8,5968E+11	8,5650E+11
	100	1,0616E+12	2,5493E+12	1,8055E+12
8	1	4,4312E+09	6,9302E+08	2,5621E+09
	10	6,6223E+11	2,0770E+12	1,3696E+12
	50	4,0328E+13	6,9226E+12	2,3625E+13
	100	3,1336E+13	6,9782E+12	1,9157E+13



Graf. č. 1: Závislost rezistivity na napěti

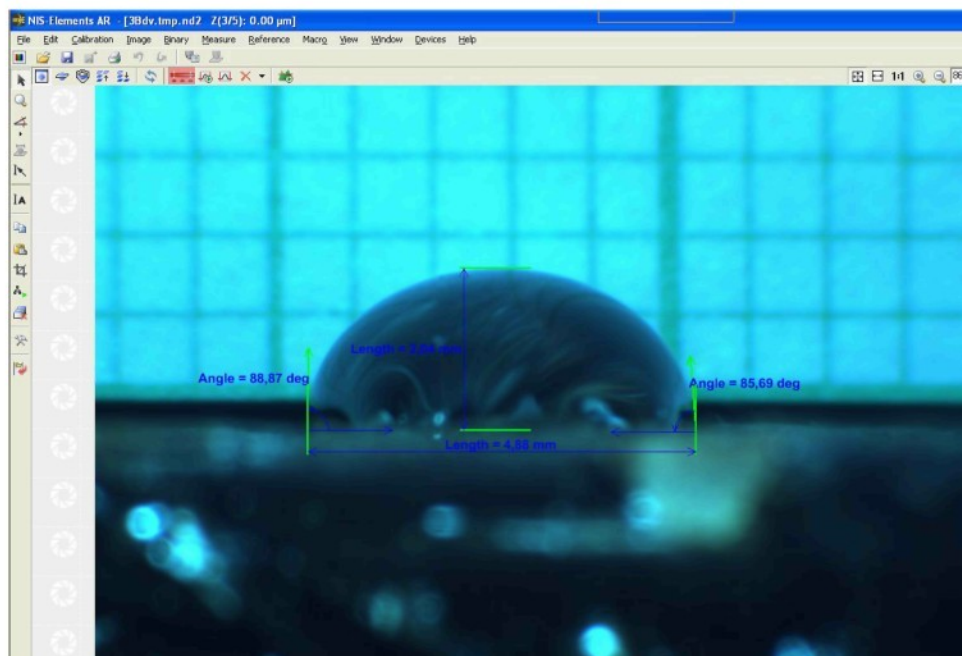
Byla naměřena povrchová rezistivita (měrný elektrický odpor) vyrobených kompozitů při napětí 1, 10, 50 a 100 V. Z tabulky i grafu je zřetelně vidět rozdíl rezistivity mezi vzorky pro pleteniny (1-7) a vzorkem tkaniny (8), který dosahuje více než o jeden řád vyšší rezistivity oproti vzorkům z pletenin. U skupiny kompozitů s pletenou výztuží mají nejvyšší rezistivitu kompozitní materiál č. 6 (2 vrstvy PP pleteniny vložené mezi 3 vrstvy čedičových pletenin, PP roztavený v kompozitu) a v těsném sledu kompozit č. 1 (nejjemnější čedičová pletenina experimentu z dvojnásobného čedičového rovingu).

Samotné čedičové pleteniny tedy vykazují vyšší elektrický odpor povrchu v závislosti na napětí než jejich kombinace s jinými materiály mimo vzorku č. 6. Samotná čedičová vlákna totiž vykazují vysoký elektrický odpor. Můžeme pozorovat i závislost jemnosti čedičového rovingu (vzorky 1,2,3), kompozit vyrobený z nejjemnější příze má

nejvyšší rezistivitu a naopak. Nejnižší měrný elektrický odpor má kompozit z pleteniny z čedičového rovingu kombinovaného s kevlarovou přízí.

Křivka tvaru hyperboly při napětí od 1 do 10 V má rychlý nárůst, poté se nárůst snižuje. Při napětí 50V dosahují všechny vzorky kompozitů přibližně nejvyšší rezistivity, poté do hodnoty 50 Hz získávají postupně konstantní charakter.

4.2 Měření kontaktních úhlů dle metody přisedlé kapky, výpočet povrchových energií



Obr. č. 60: Měření kontaktních úhlů obrazovou analýzou Lucia G

Při odstraňování přilnutého pečicího papíru, který se přitavil k vzorkům při vytvrzování vzorků při 200 °C v sušárnách, byly pomocí ponořování ve vodě v rámci snadnějšího odstranění papíru objeveny zajímavé smáčecí schopnosti vyrobených vzorků kompozitů.

Byla tedy provedena statická metoda měření kontaktních úhlů pomocí přisedlé kapky. Mikropipetou bylo nanášeno na povrch kompozitů 25 µl smáčecí kapaliny. Jako

smáčecí kapaliny byly použity destilovaná voda, glycerin a etylenglykol. Na každý vzorek bylo nanášeno 5 kapek postupně od každé smáčecí kapaliny. Pomocí digitální kamery „Basler“ byly tyto vzorky nasnímány při dvojnásobném zvětšení předsádky. Signál byl zpracován softwarovým programem Lucia G.

Na každé naměřené kapce byly přeměřeny úhly na obou stranách. Dále byla pro kontrolu a porovnání měřena ještě délka a výška kapky. Všechny naměřené hodnoty snímaných kapek včetně vypočítaných povrchových energií jsou uvedeny v příloze na CD.

Z naměřených hodnot byla vypočítána povrchová energie kompozitů dle Neumanna a Girifalca – Gooda (vzorce 3 a 4.). Průměrné hodnoty naměřených hodnot a vypočítaných energií pro každý typ vzorku jsou uvedeny na CD.

Srovnávací výpočty úhlů a povrchových energií vypočítané z naměřených rozměrů kapek (vyjádření úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky) včetně grafů jsou uvedené v příloze na CD, vzorce výpočtů viz vzorec č. 5.

Měření zhoršoval občasný kapilární efekt kompozitů z pletenin. Občas se stávalo, že otvor vytvořený v pletenině byl větší než kapka a kapka se rovnou vpila nebo jen samotným kapilárním efektem byla kapka vtáhnuta do struktury pleteniny. Hodnoty těchto kapek byly proto z experimentu vyřazeny, zkreslovaly by celkové výsledky.

4.2.1 Porovnání naměřených úhlů kapek s úhly vypočítanými z rozměrů kapky (grafy 1 - 6 v příloze na CD)

Grafy 1 – 6 ukazují menší hodnoty úhlů, a tím pádem vyšší hodnoty kosinů, u úhlů vypočítaných z rozměrů kapek u všech smáčených kapalin.

V grafu č. 4 při smáčení destilovanou vodou dosahuje vzorek č. 8 (tkanina) a 7 (vrstvy čediče a PES) nejmenších hodnot kosinů (největší povrchovou energii).

Z hodnot výrazně vyčnívá vzorek číslo 6 (kombinace vrstev čediče a PP, u kterého došlo při vytvrzování vzorku na 200 °C ke smrštění). Zde je největší rozdíl mezi naměřenými a vypočítanými hodnotami. Vypočítané hodnoty ukazují výrazně vyšší

hodnoty kosinů při smáčení destilovanou vodou a glycerinem (4,5), tedy nejnižší povrchovou energií, na rozdíl od smáčení etylenglykolem, kde jsou hodnoty kosinů téměř nejvyšší (graf 6).

4.2.2 Porovnání kosinů a úhlů v závislosti na druhu smáčecí kapaliny (grafy 7-10)

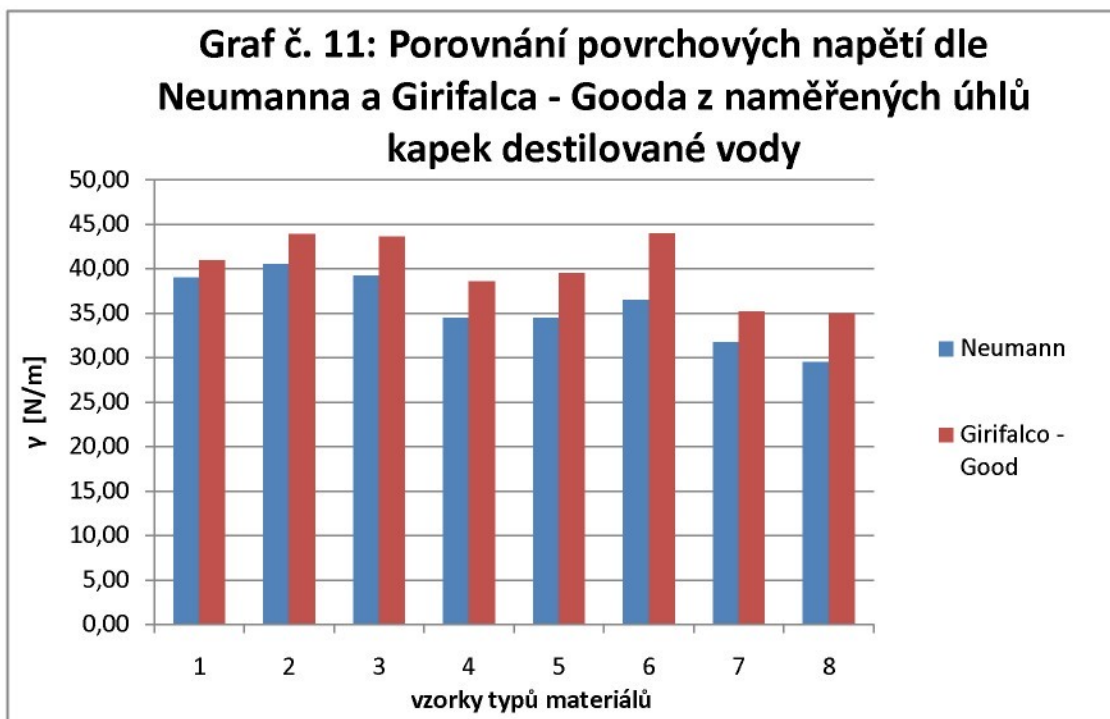
Z kosinů kapek můžeme vyčíst, že smáčivost vzorků etylenglykolem oproti destilované vodě a glycerinu je až dvojnásobně vyšší, má tedy dvojnásobně nižší povrchovou energii (napětí), (9,10).

U vzorků 1 – 3 je kosinus úhlu při smáčení destilovanou vodou oproti glycerinu mírně vyšší (možné mírným poškozením povrchu vzorků při odstraňování přilnutého papíru při vytvrzování), u dalších vzorků je kosinus při smáčení destilovanou vodou již nižší než u glycerinu, vzorky č. 7, 8 dosahují minimálního kosinu.

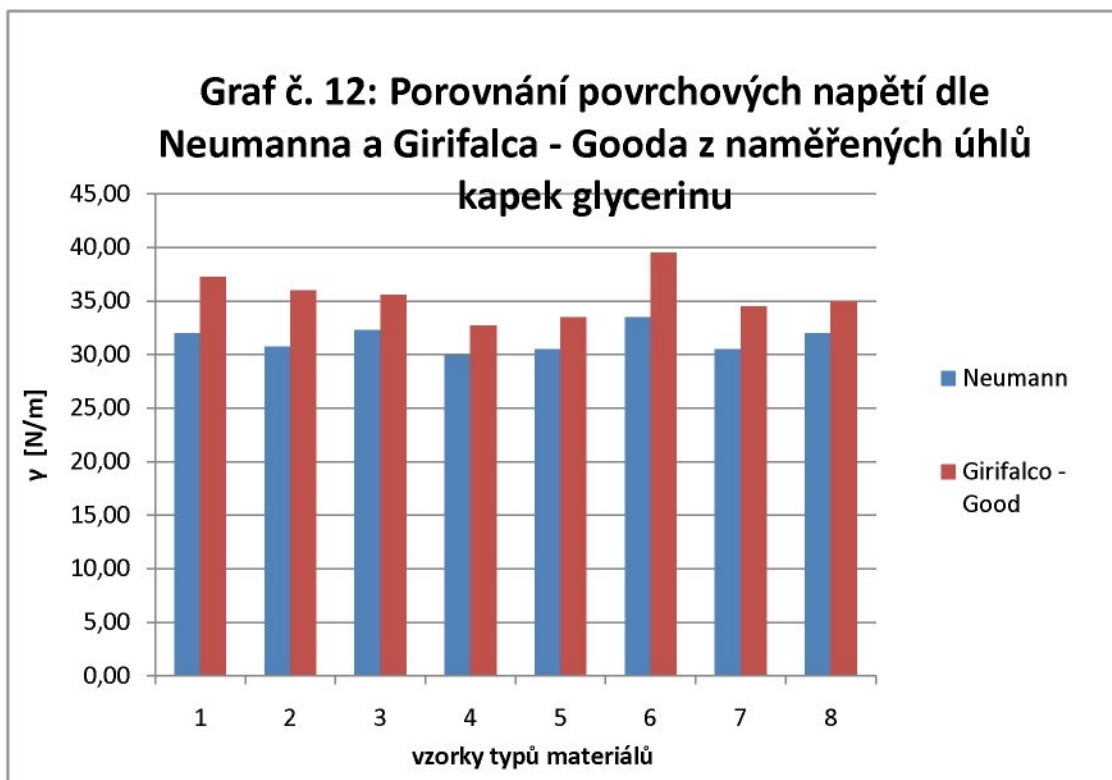
Odlišuje se opět vzorek č. 6, rozdíly u druhu smáčecích kapalin jsou nejmenší.

4.2.3 Rozdíly mezi vypočítanými povrchovými napětími dle Neumanna a Girifalca – Gooda (grafy 11-20 na CD)

Grafy č. 2 – 4 (jiné číslování než na CD) porovnávají vypočítané hodnoty povrchového napětí z naměřených úhlů dle Neumanna a Girifalca-Gooda. Ve všech případech je povrchové napětí vypočítané dle vztahů Girifalca-Gooda vyšší.

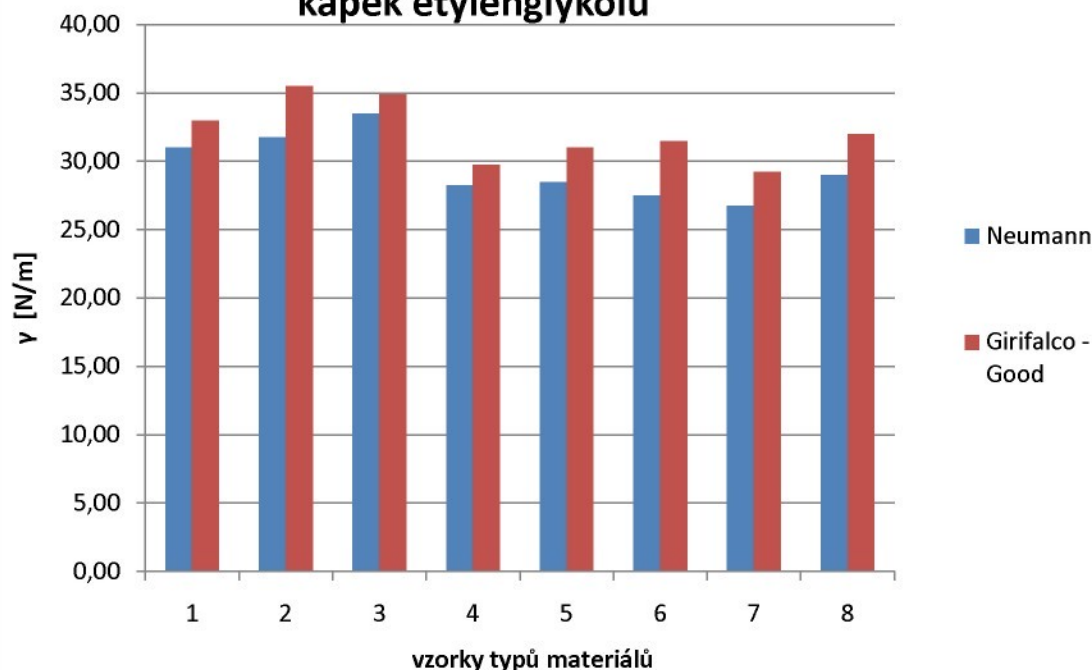


Graf. č. 2: Vzorky vyrobené pouze z čedičové pleteniny (1-3) a vzorek č. 6 (kombinace vrstev čedičové a PP pleteniny) mají při smáčení destilovanou vodou nejvyšší povrchová napětí. Nejnižší povrchové napětí vykazuje kompozit vyrobený z tkaniny (vzorek 8). Nejpatrnější rozdíl ve výpočtech dle Neumanna a Girifalca Gooda ukazuje vzorek č. 6.

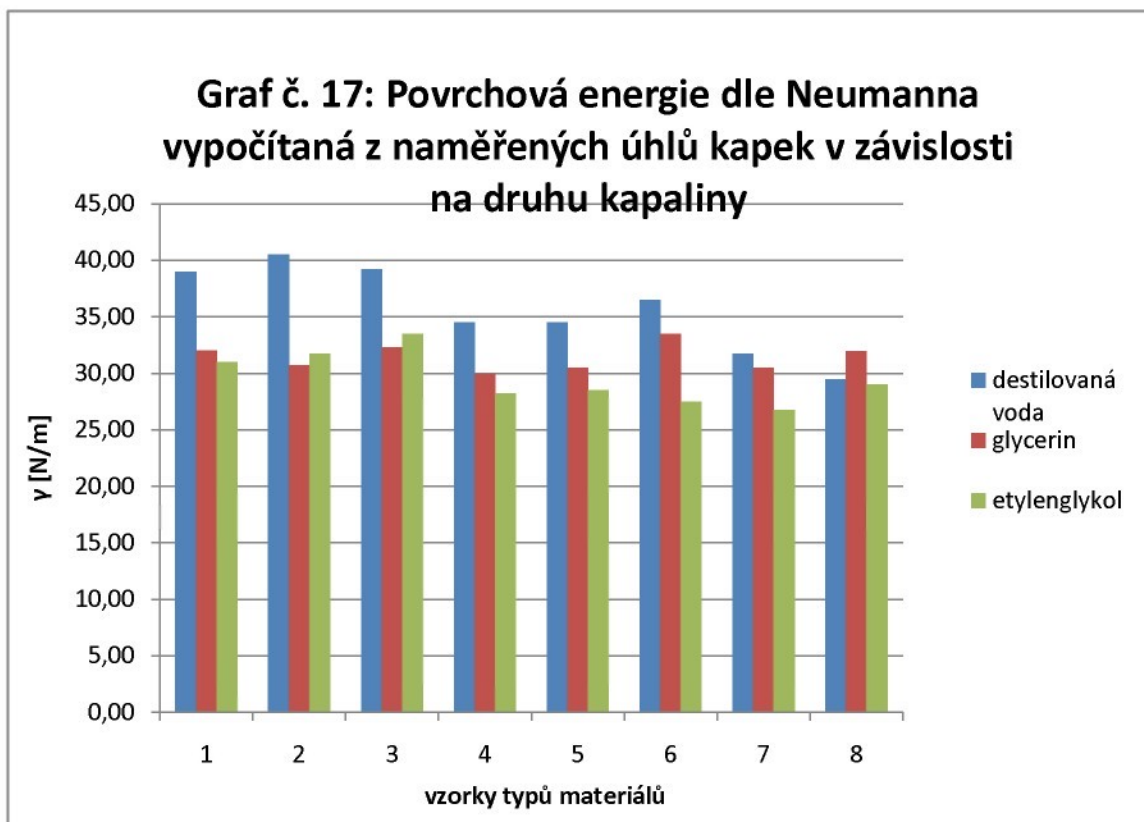


Graf. č. 3: Nejvyšší hodnoty povrchových napětí při smáčení glycerinem vykazuje vzorek č. 6. Hodnoty ostatních vzorků při smáčení glycerinem se příliš neliší.

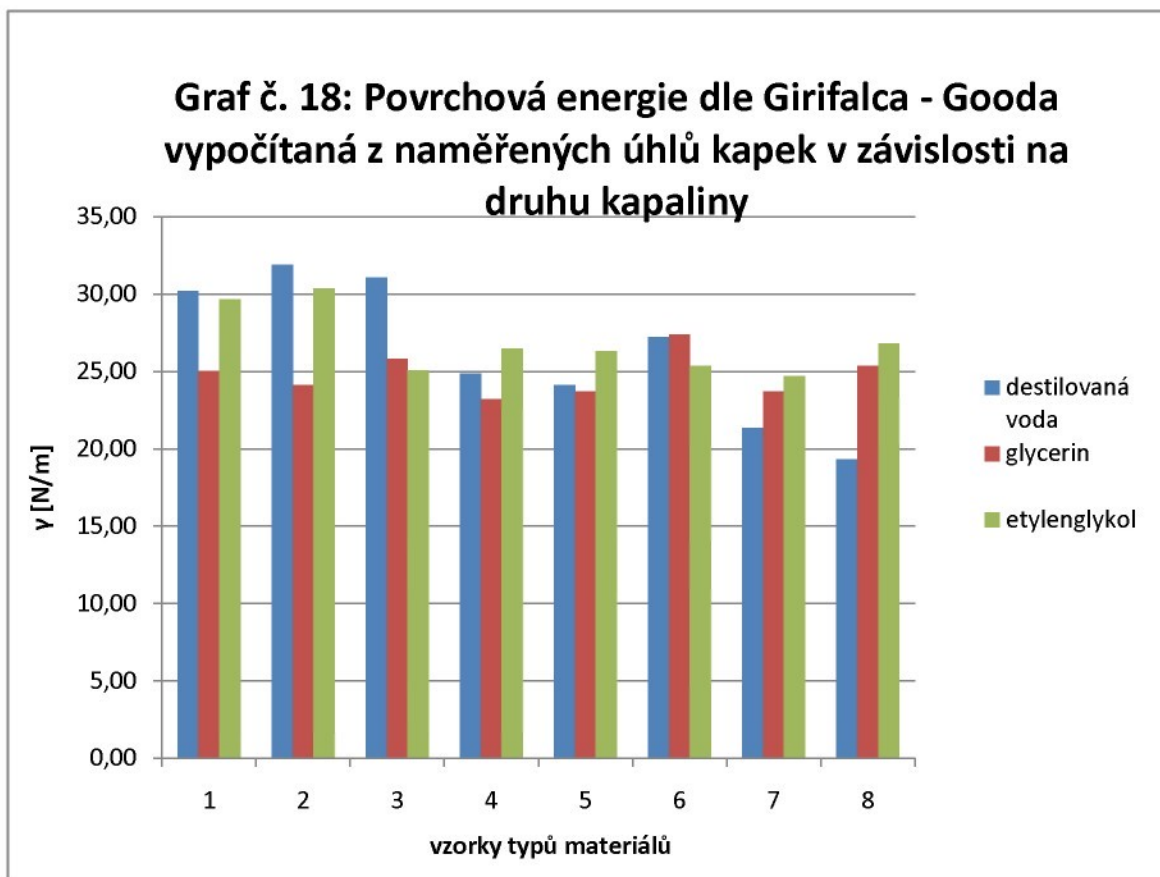
Graf č. 13: Porovnání povrchových napětí dle Neumanna a Girifalca - Gooda z naměřených úhlů kapek etylenglykolu



Graf. č. 4: Nejvyšší hodnoty povrchových energií (napětí) při smáčení etylenglykolem opět vykazují vzorky vyrobené pouze z čedičové pleteniny (vzorky 1-3).



Graf č. 5: Povrchové energie vypočítané z naměřených úhlů dle Neumanna jsou u většiny vzorků nejvyšší při smáčení destilovanou vodou. Vzorky 1 – 3 dosahují výrazně vyšších hodnot povrchového napětí při smáčení destilovanou vodou. Při smáčení glycerinem a etylenglykolem jsou však v souladu s ostatními.



Graf č. 6: Vypočítané hodnoty povrchových napětí dle Girifalca-Gooda dosahují nižších povrchových napětí oproti Neumannovým výpočtům a jsou více variabilní. Hodnoty vypočítané dle Neumanna jsou směrodatnější, bylo by zřejmě přesnější řídit se spíše dle nich.

Grafy sestavené z hodnot úhlů vypočítaných z rozměrů kapek dosahují obdobných výsledků (viz. CD).

4.2.4 Porovnání povrchových napětí dle Neumanna a Girifalca-Gooda mezi naměřenými a vypočítanými úhly (grafy 21 - 26 v příloze na CD)

Povrchové energie jsou ve všech případech vyšší u hodnot vypočítaných z rozměrů kontaktních úhlů. Výjimku tvoří vzorek č. 6, který při výpočtu úhlů z naměřených rozměrů kapky dosahuje při smáčení destilovanou vodou a glycerinem nejvyšší povrchové energie,

v závěsu těsně za ním jsou hodnoty vzorků 1-3. Při výpočtech povrchových energií z naměřených úhlů u vzorků smáčených destilovanou vodou mají nejvyšší povrchovou energii vzorky 1-3, kdežto u smáčení glycerin vycházejí povrchové energie u všech vzorků přibližně vyrovnaně mimo vzorku č. 6. Při smáčení etylenglykolem mají v obou případech nejvyšší povrchové napětí vzorky 1-3.

4.2.5 Časová závislost

Důležitým ukazatelem povrchové energie a smáčivosti kompozitů je i časová závislost, která byla naměřena stejným způsobem. Snímalo a proměřovalo se 5 kapek okamžitě po nanesení na povrch vzorku a po časové prodlevě 5, 10 a 15 minut. Pro tuto zkoušku byl proměřován pouze základní typ pleteniny a tkaniny. Časová závislost kapek byla možná naměřit jen pro destilovanou vodu a glycerin. Etylenglykol se po nanesení na vzorek do 5 minut „vpil“ do struktury vzorku. Naměřené hodnoty pro každou kapku jsou také uvedeny v příloze na CD.

Hodnoty měřených úhlů v závislosti na čase klesají, což odpovídá nárůstu kosinů měřených úhlů.

Naměřené kontaktní úhly na pletenině vykazují nižší hodnoty než kontaktní úhly naměřené na tkanině. Při smáčení destilovanou vodou jsou však tyto hodnoty téměř konstantní, klesají pouze pozvolna.

Při použití glycerinu jako smáčedla jsou již rozdíly mezi kompozity z tkanin a pletenin markantnější. U tkanin zůstávají téměř stabilní hodnoty úhlů, kdežto u pletenin se závislost na čase projevuje velmi výrazně. Po 15 minutách je mezi tkaninou a pleteninou rozdíl přibližně 60 %. Je to pravděpodobně způsobeno větší měrnou hmotností glycerinu, která působí větší tíhou na nehomogenní (strukturovaný) kompozit z pleteniny a napomáhá tak kapilárnímu efektu.

Grafy s pracovním označením 27 – 34 jsou uvedeny v příloze na CD.

4.3 Zkouška třibodovým ohybem

Pro zkoušku byly vyráběné vzorky nařezány na požadované rozměry řezacím přístrojem Instron 1000 při tlaku závaží 150 g a 500 ot. /min. Pro třibodový ohyb byla použita trhačka TIRA TEST 2300 firmy Labortech s upnutým nástavcem na 3B ohyb. V připojeném softwaru LabTest v. 3. byly zadány následující vstupní parametry:

- posun při síle $F_x \dots X = 10 \text{ mm}$
- rozměry zkoušeného vzorku: h – výška, b – šířka, l – délka vzorku, vše v [mm]
rozpětí podpor..... $L = 50 \text{ mm}$
počáteční měřená výška vzorku = 1 mm
- předpětí vzorku: počáteční síla 0 N, počáteční rychlost 0 m/min
- rychlost průběhu zkoušky 6 m/min (nejmenší možná)
- ukončení zkoušky: rychlost návratu 50 mm/min, poté návrat příčnicku na nulovou pozici,

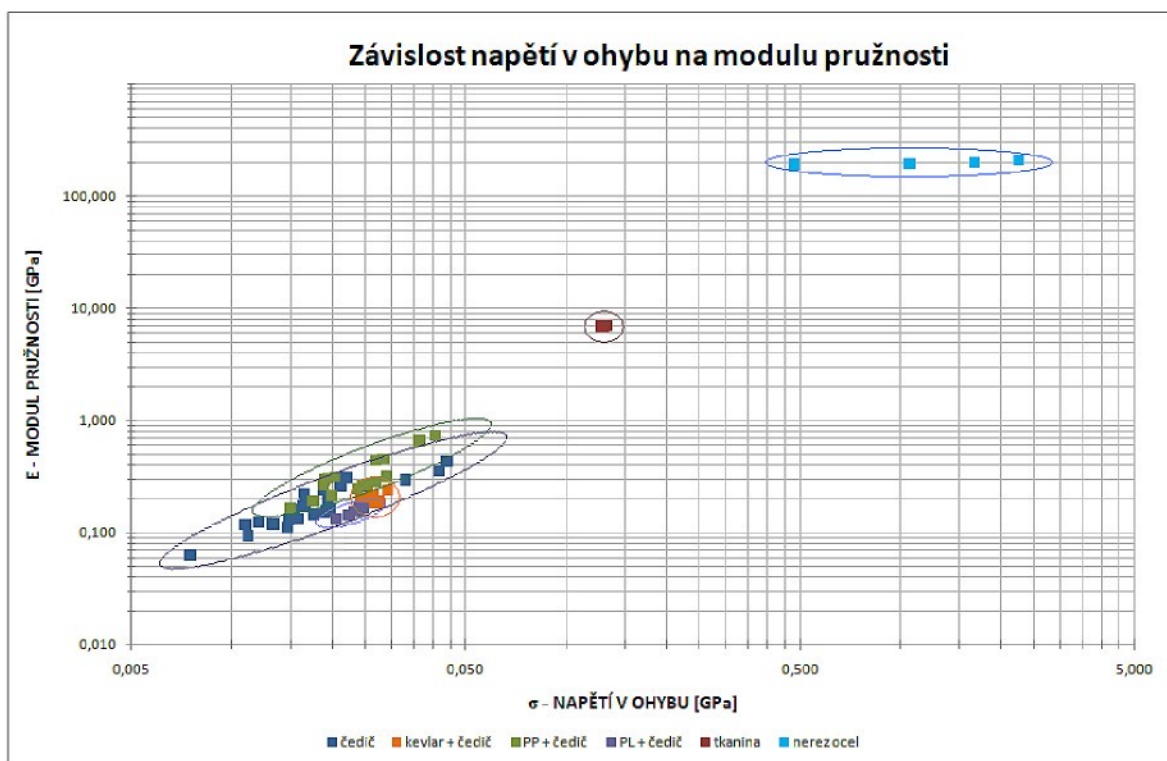
kritérium ukončení zkoušky při dosažení protažení 10 mm

- výstupní hodnoty: E – modul pružnosti v ohybu [MPa]
 F_x – síla odpovídající posunu X [N]
 F_m – maximální dosažená síla [N]
 σ_x – napětí v ohybu/průhyb [N/mm^2]

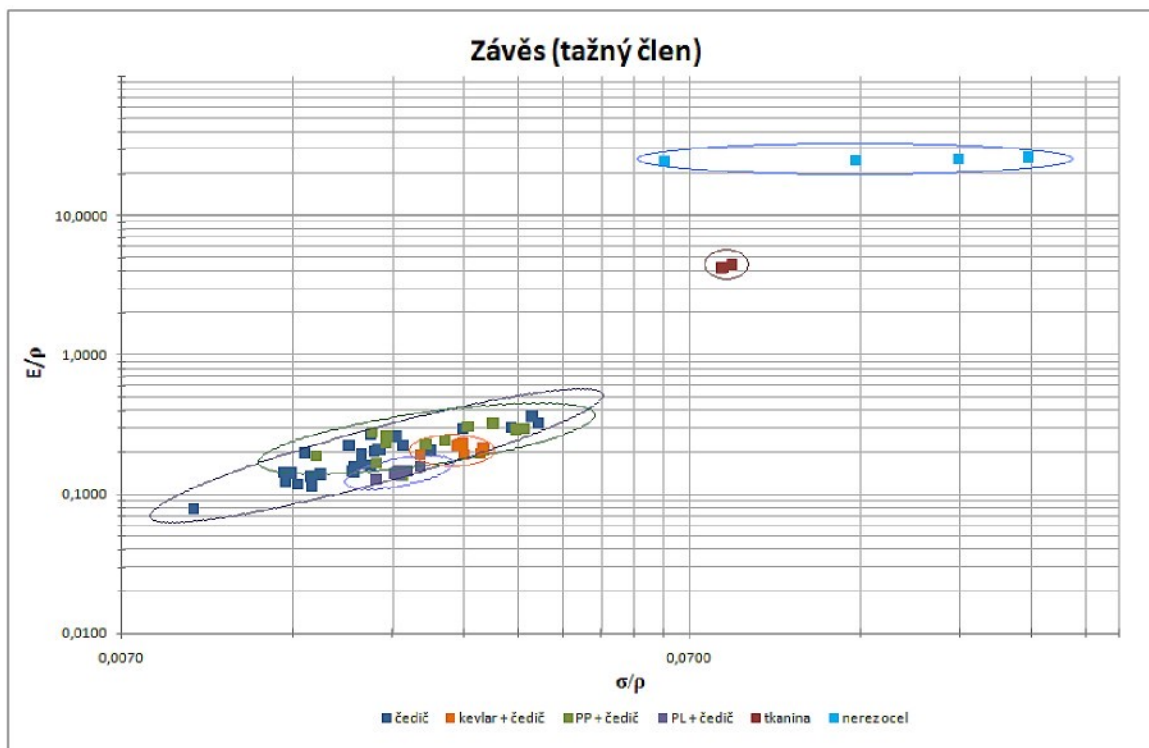
Z výstupních parametrů z přístroje byla nakonec využita pouze maximální síla F_m , dle ní a rozměrů vzorků bylo třeba přepočítat modul pružnosti E a napětí v ohybu σ_x (dále jen označení σ) dle rovnic (6), (7). Zkouška 3B ohybem se na katedře prováděla poprvé, tak se stalo, že i při důkladném zadávání rozměrů pro každý vzorek zvlášť z vypočítaných průměrů rozměrů, výsledné požadované hodnoty se zčásti vůbec nenaměřily nebo byly naměřeny špatně. Pro další prováděná měření na tomto přístroji bych doporučovala nejprve vyzkoušet a pořádně seřadit nastavení stroje.

Naměřené hodnoty z trhačky, přepočítané moduly pružnosti E a napětí σ , vypočítané měrné hmotnosti z naměřených rozměrů a hmotností a také pomocné výpočty a průměrné hodnoty jsou uvedeny v příloze na CD.

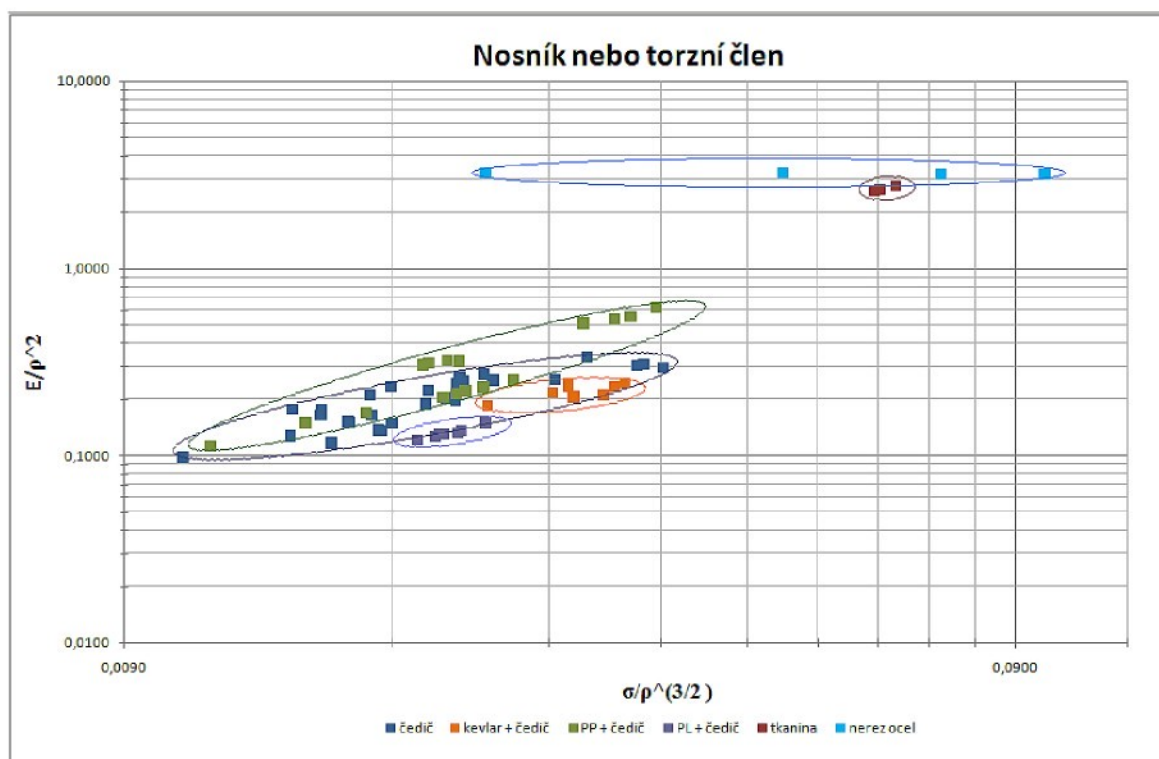
Pro nejefektivnější porovnání mechanických charakteristik vyrobených kompozitů byly dány zjištěné hodnoty do závislostí dle Šimančíka [34] a porovnány s vlastnostmi oceli pro možné použití v praxi.



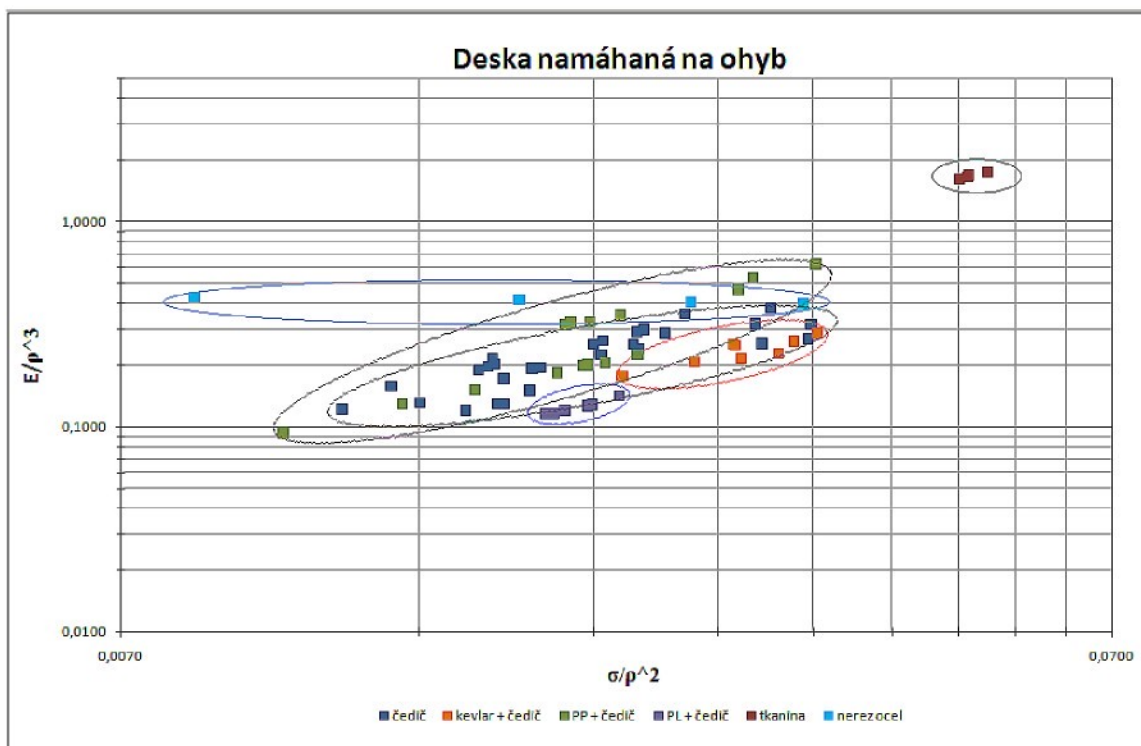
Graf. č. 7: Ukazuje závislost napětí v ohybu (σ) na modulu pružnosti (E). Při této základní charakteristice jsou vyrobené kompozity s pletenou výztuží značně vzdálené charakteristikám oceli. Kompozity z tkané výztuže dosahují o poznání lepších vlastností a přibližují se oceli více.



Graf. č. 8: V porovnání charakteristik pro praktické použití tažného členu (závěsu) se tyto rozdíly zmenšují. Kompozitní materiály z tkanin se přibližují k mechanickým vlastnostem oceli.



Graf. č. 9: Při porovnání mechanických závislostí pro použití kompozitů jako nosníku či torzního členu se již dostávají mechanické vlastnosti kompozitů s tkanou výztuží na úroveň mechanických vlastností oceli.



Graf č. 10: Pro praktické použití desky namáhané na ohyb se mohou použít i kompozity s pletenou výztuží, které v této fázi již dosáhly vlastností nerez oceli. Tkaninové kompozity svými mechanickými vlastnostmi vhodnými pro toto použití ocel zcela zastínily.

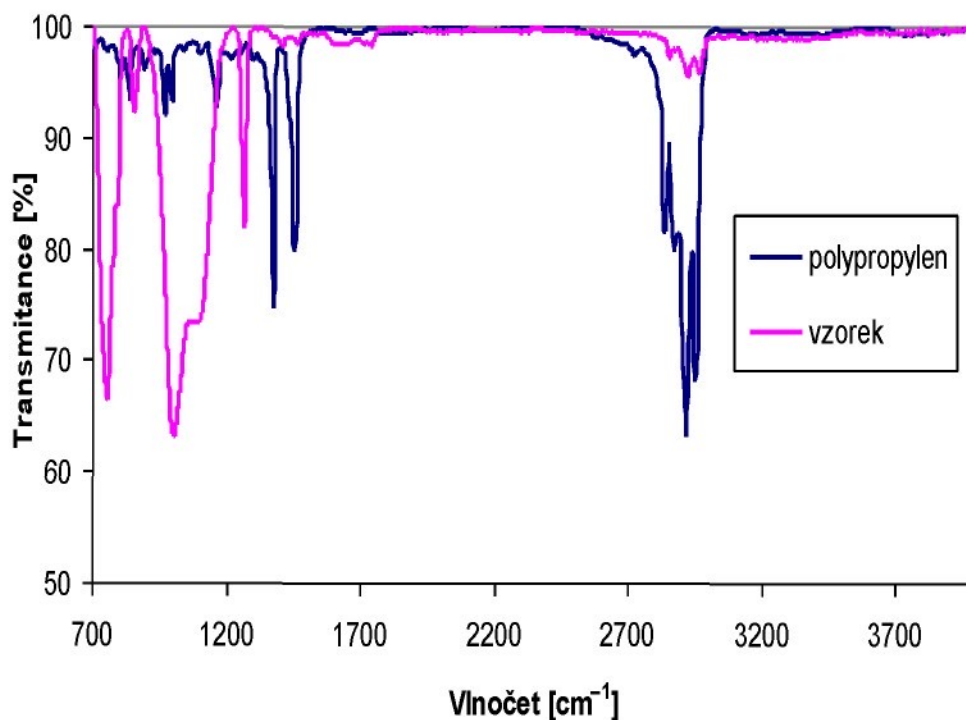
4.4 Analýza infračervených spekter pryskyřice ve vytvrzeném kompozitním materiálu při 200°C

Jako vzorek byla použita pryskyřice vytvrzená při 200 °C vytěsnaná ze vzorku č. 6 (kombinace PP s čedičem), kde došlo k zajímavé chemické reakci způsobené pokusem vytvrzení polypropylenu na teplotu vyšší, než je jeho bod tání.

Měření infračervených spekter bylo provedeno na přístroji FT-IR Spectrometer Spektrum One firmy Perkin Elmer technikou ATR na ZnSe krystalu. Výsledek byl porovnán s databázovým spektrem polypropylenu.

Tab. č. 12: Porovnání tabulkových hodnot pro IR aktivní vibrace vazeb s naměřenými spektry [cm^{-1}]

popis vibrace	tabulky	POP	vzorek
valenční CH_3 asym.	2960	2950	2960
sym.	2870	2870	2865
valenční CH_2 asym.	2925	2915	2915
sym.	2850	2835	2850
valenční CH	2890 velmi slabá	?	?
deformační CH_3 asym.	1460	1455	1450
sym.	1370-1380	1375	1391
deformační CH_2	1470	1455	1450
deformační CH	1340	1325	?
skeletální CH	pod 1255	1159	?
Me-O (oxidy)			1267
Si-O			1074
Si-O			997



Graf. č. 11: Porovnání spekter vzorku pryskyřice a polypropylen

Na základě přiloženého spektra je možné konstatovat, že základem vzorku je nesíťovaná siloxanová pryskyřice, může obsahovat malé množství rozpuštěného polypropylen a stopy rozptýlených anorganických oxidů.

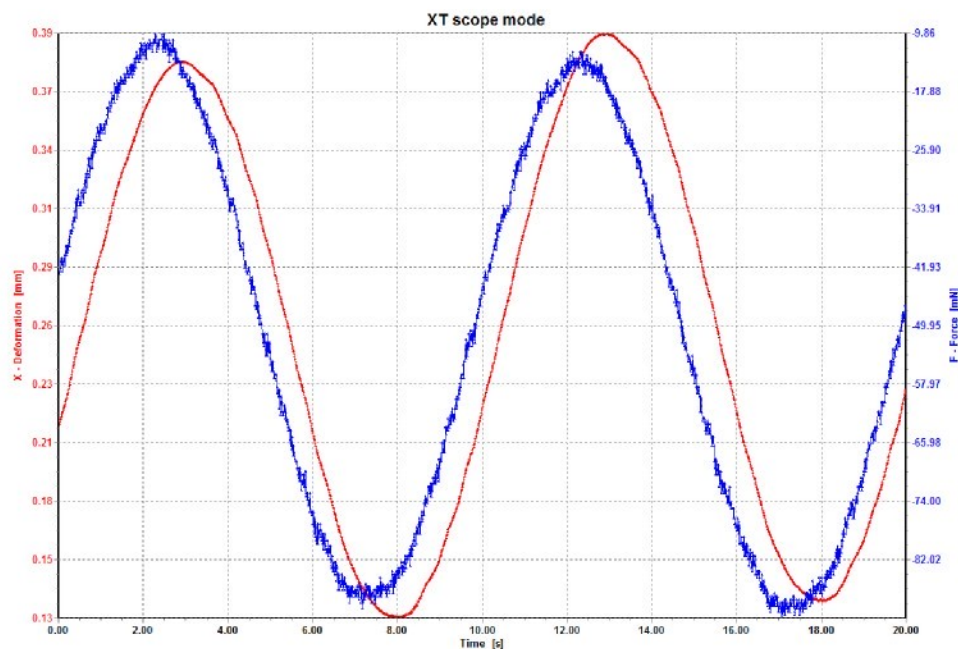
4.5 Rozbor chování vyrobeného kompozitního materiálu na termodynamické analýze (DMA)

Na termodynamické analýze byly zjišťovány termické vlastnosti vyrobeného kompozitu v závislosti na dynamickém působení.

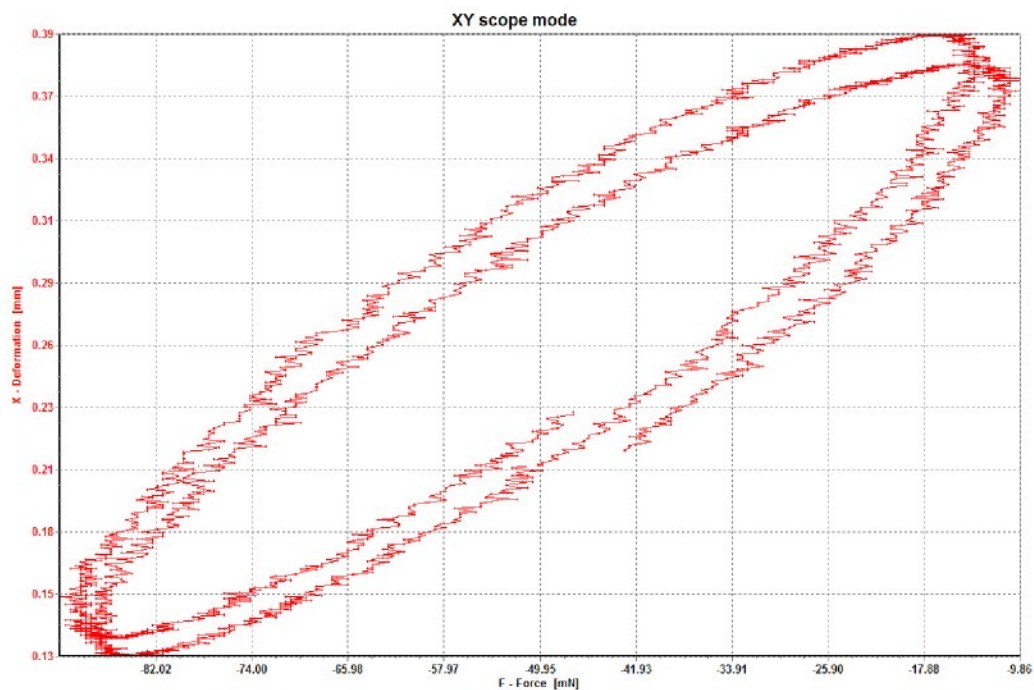


Obr. č. 61: Vzorek po působení DMA

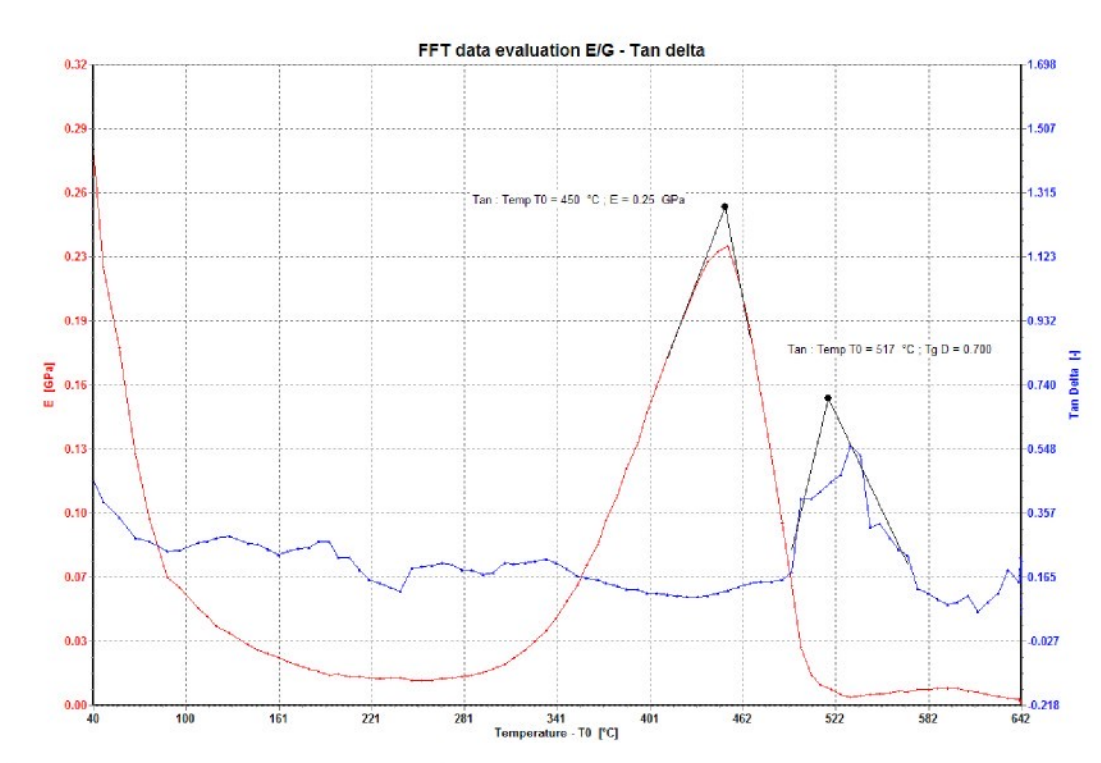
Parametry měření uvedeny v příloze na CD.



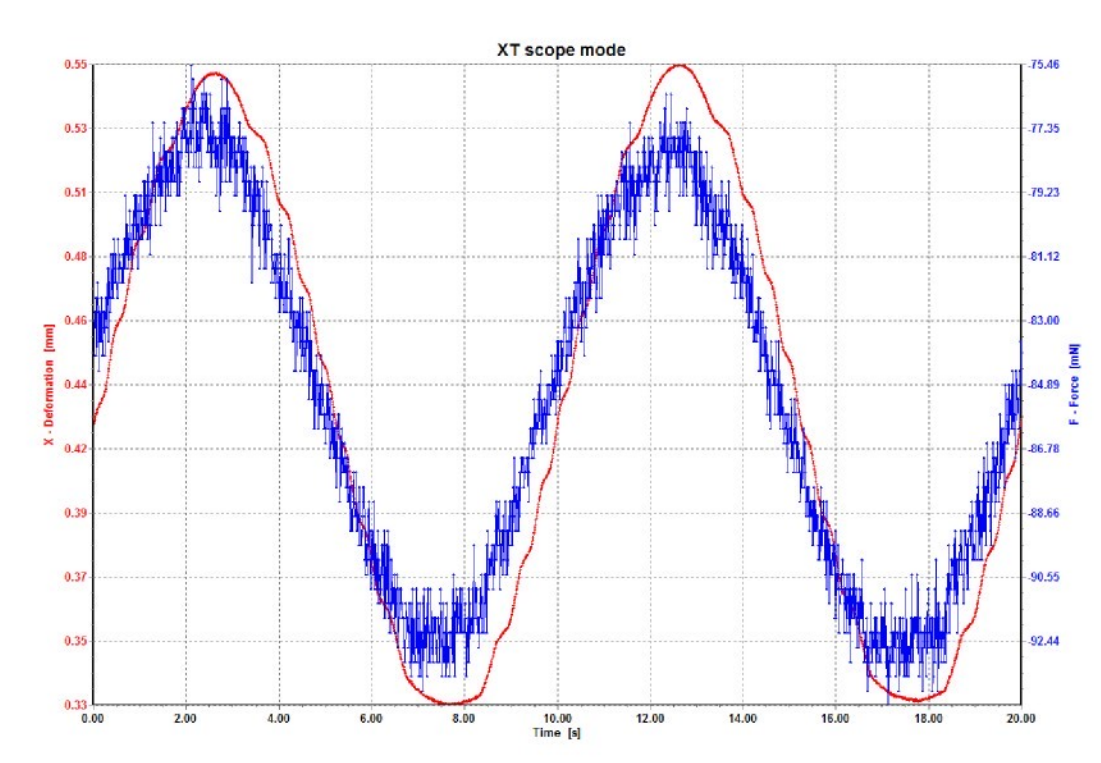
Graf č. 12: Způsob namáhání čedičového kompozitního materiálu 3A – počátek měření



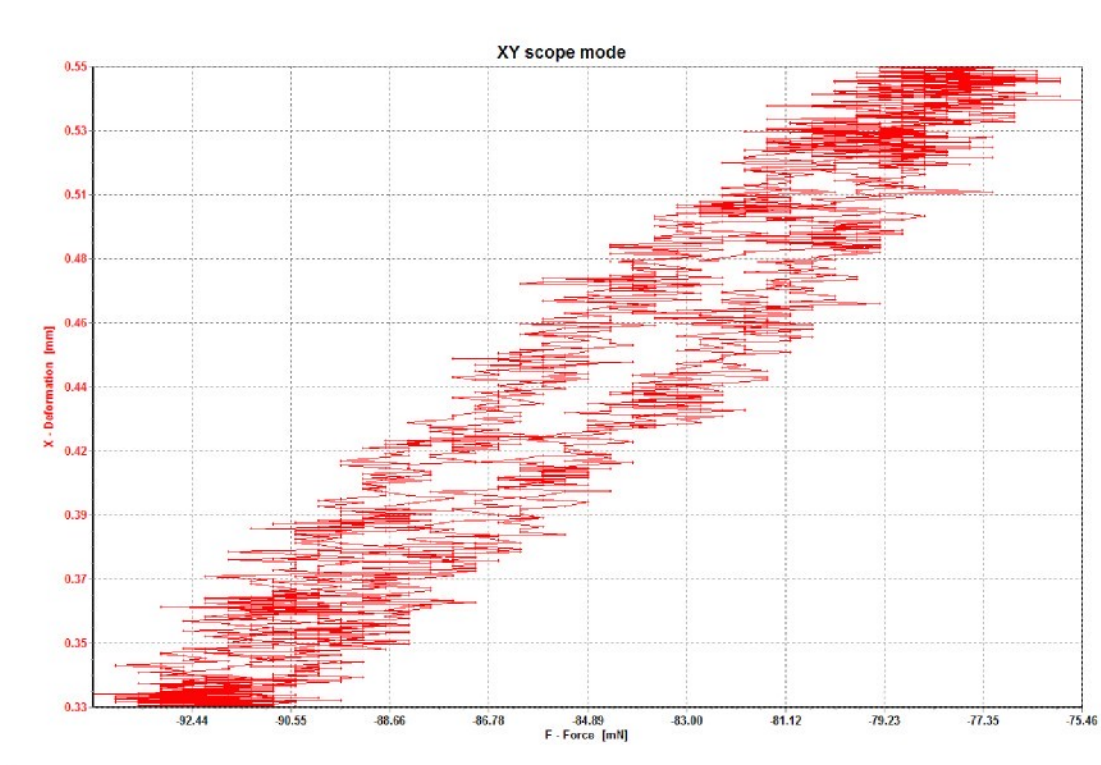
Graf č. 13: Elipsovitý průběh napětí a deformace typický pro lineárně elastické těleso



Graf. č. 14: Průběh komplexního modulu pružnosti a ztrátového součinitele tangens delta



Graf č. 15: Průběh deformace a napětí při teplotě cca 500 °C



Graf č. 16: Průběh deformace a napětí při cca 500 °C – elipsovité tvar je porušen – kompozitní materiál přechází do nelineárně elastického stavu.

Vzorek 3A založený do přístroje byl zhotoven složením čtyř vrstev čedičové pleteniny prosycené polysiloxanovým lakem Lukosil M130, slisován a zasušen 24 hodin při 200 °C.

Z výsledků analýzy na DMA je patrné, že kompozit se nejprve chová jako lineárně elastické těleso, poté změkne a po částečném vytvrzení pryskyřice při cca 500 °C (na křivce 450 °C) dochází opět k zpevnění materiálu. Poté se termodynamické vlastnosti snižují na minimum.

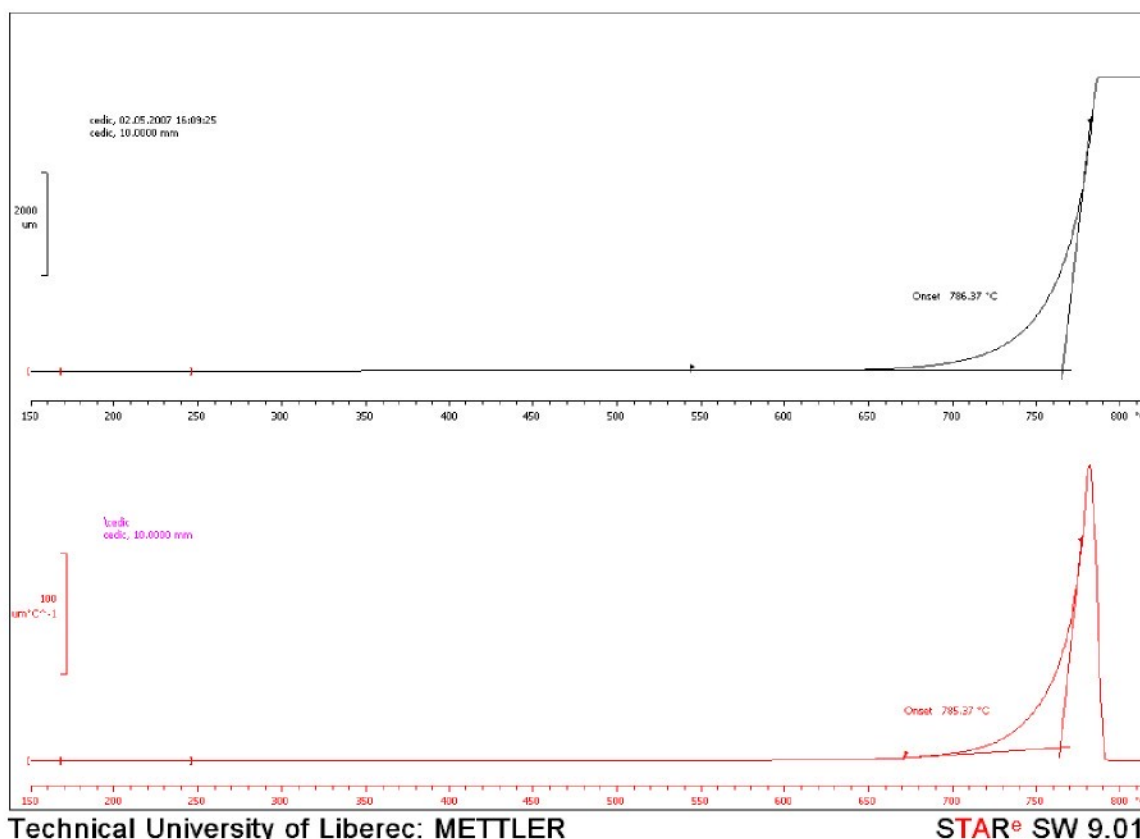
Analýza byla prováděna za účelem zjištění teploty, kdy dochází u pryskyřice k vytvrzení.

4.6 Rozbor chování použitých vláken na termomechanické analýze (TMA)

Na termomechanické analýze byly zjišťovány termické vlastnosti použitých materiálů.

Byla provedena analýza srážení použitých vláken, tj. čediče, kevlaru, polyesteru a polypropylénu.

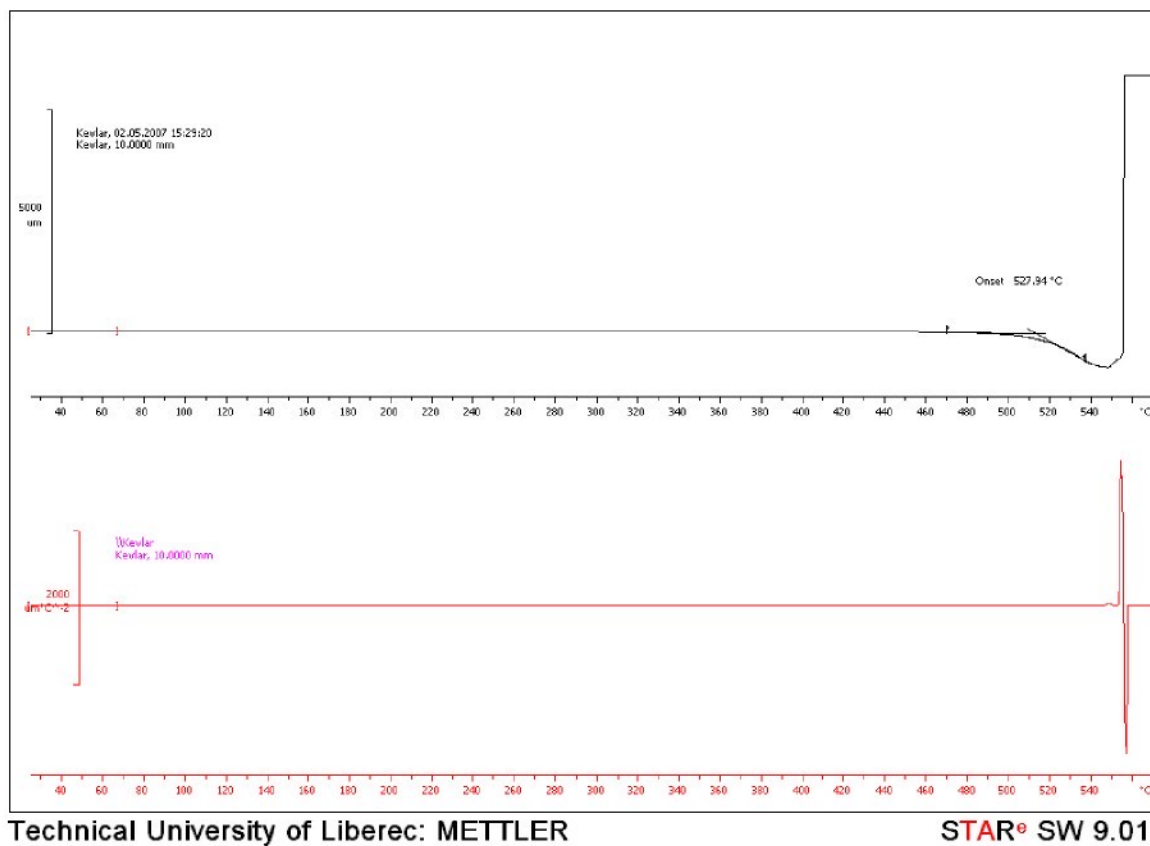
Křivky srážení vlivem teploty jsou vyneseny v grafech č. 17 – 20.



Graf č. 17: Křivka čediče

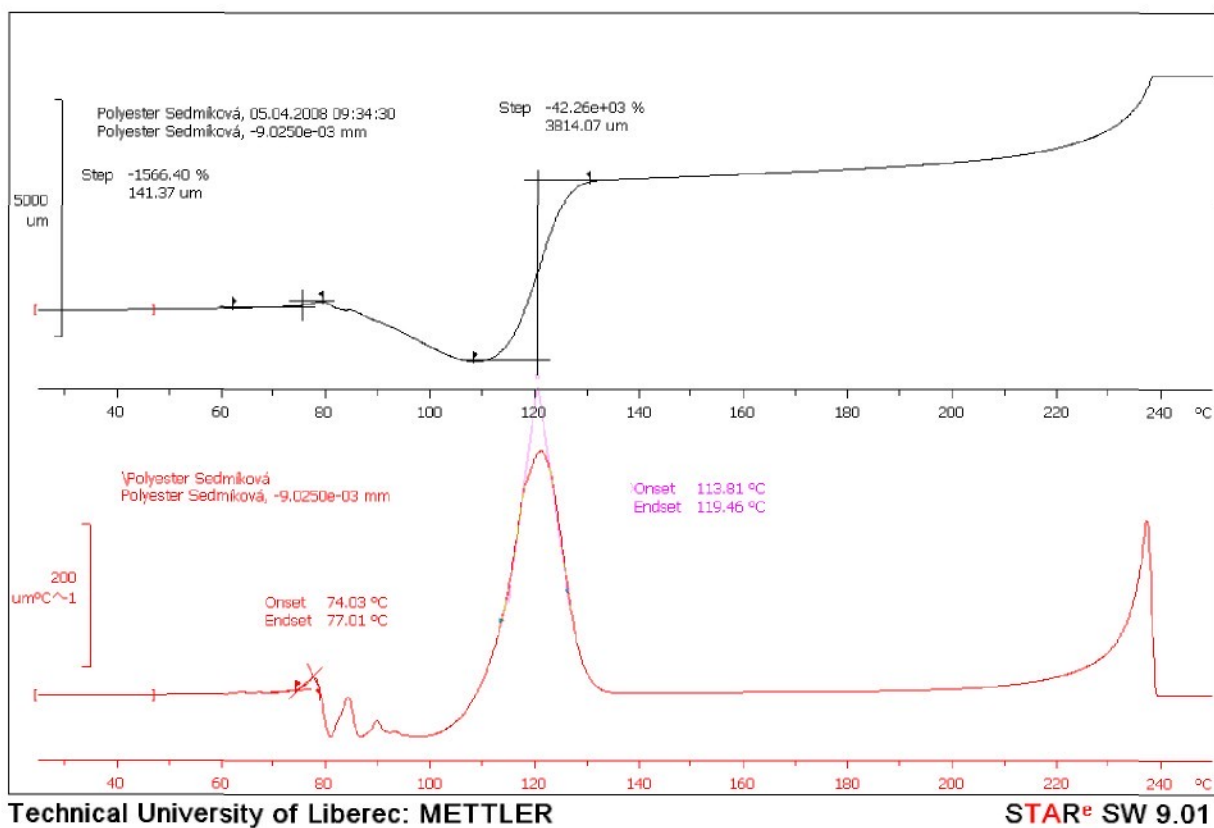
Na křivce není patrné žádné srážení. To demonstruje jak křivka závislosti rozměru (délky) na teplotě, tak její první derivace, na které by byly patrné teploty zesklennění, apod.

Oproti předpokladům a studované literatuře čedič měkne při 786 °C. V literatuře je uváděno, že jej lze použít až do 860 °C.



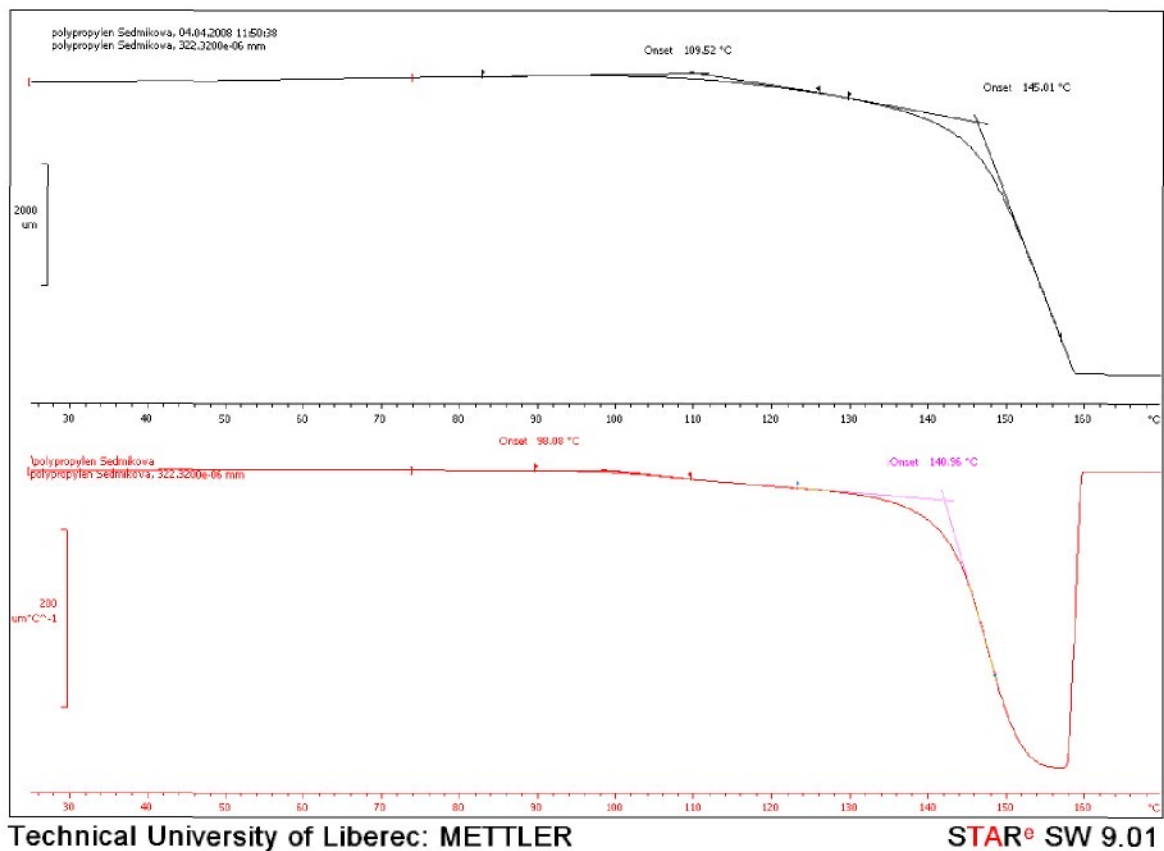
Graf č. 18: Křivka kevlaru

Na křivce není rovněž patrné žádné srážení. Při teplotě 527 °C je patrná změna rozměru a při teplotě cca 550 °C je patrná zásadní změna, kdy se Kevlar rozkládá.



Graf č. 19: Křivka polyesteru

Rovněž křivka polyesteru odpovídá teoretickým poznatkům. Teplota zesklenní T_g byla stanovena mezi 74 – 77 °C (z literatury je známo, že konkrétní hodnota T_g závisí na metodě stanovení [7]). Při 120 °C začal polyester měknout (literatura uvádí teplotu měknutí cca 180 °C). Kolem teploty 235 °C dochází k zásadním změnám. Je nutno podotknout, že polyester se neroztavil, protože zkouška byla ukončena na 240 °C. Po vynětí vláken z přístroje byla patrná velká dílková změna.

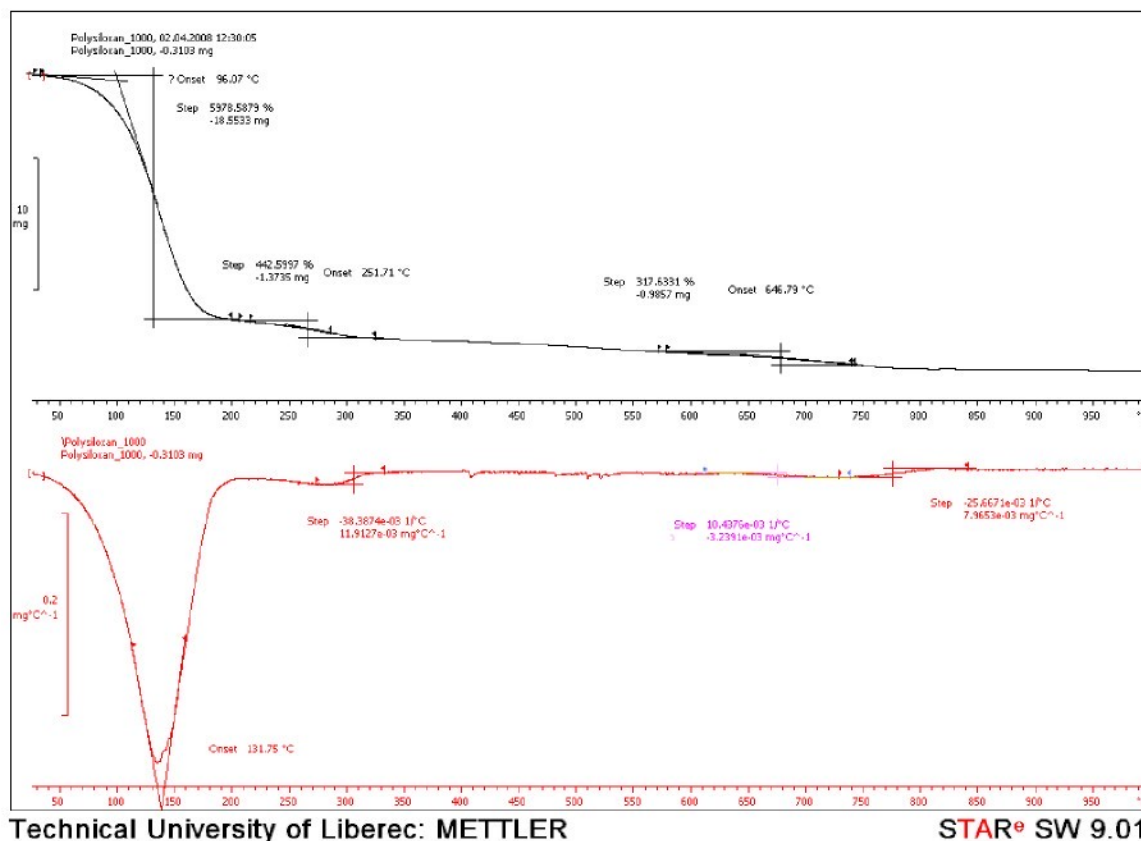


Graf č. 20: Křivka polypropylénu.

Křivka polypropylénu neposkytuje informaci o T_g (PP má T_g cca $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). K částečné změně dochází při teplotě $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (odečteno z křivky 1. derivace). K zásadní změně dochází při $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy PP měkne a začne se tavit. Rovněž tento materiál byl po vynětí z pece přístroje klasifikován jako materiál s velkou změnou délky.

4.7 Rozbor chování použité pryskyřice na termogravimetrickém analyzátoru (TGA)

Na termogravimetrické analýze byly zjišťovány termické vlastnosti použité pryskyřice v závislosti na změně hmotnosti vzorku.



Graf č. 21: Křivka pryskyřice

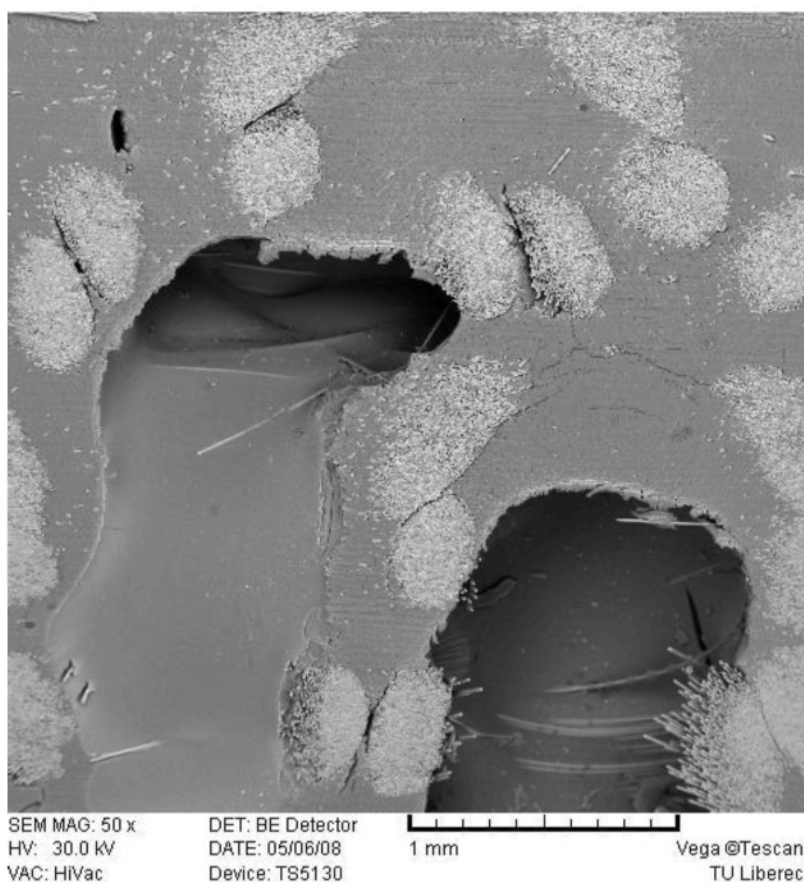
Křivka poskytuje informace o změnách hmotnosti vzorku, tj. o teplotách, kdy dochází k úniku některých složek z materiálu (v tomto případě xyleny). První zásadní změna se projevuje při teplotě 131 °C (odečteno z křivky 1. derivace). Další malé změny nastávají při teplotě 251 °C a 646 °C. Materiál pryskyřice se dále nemění, kromě nepatrné změny při teplotě cca 770 °C, která je detekována na křivce 1. derivace.

4.8 Vyhodnocení snímků rozhraní polysiloxanové matrice a výztuže pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega

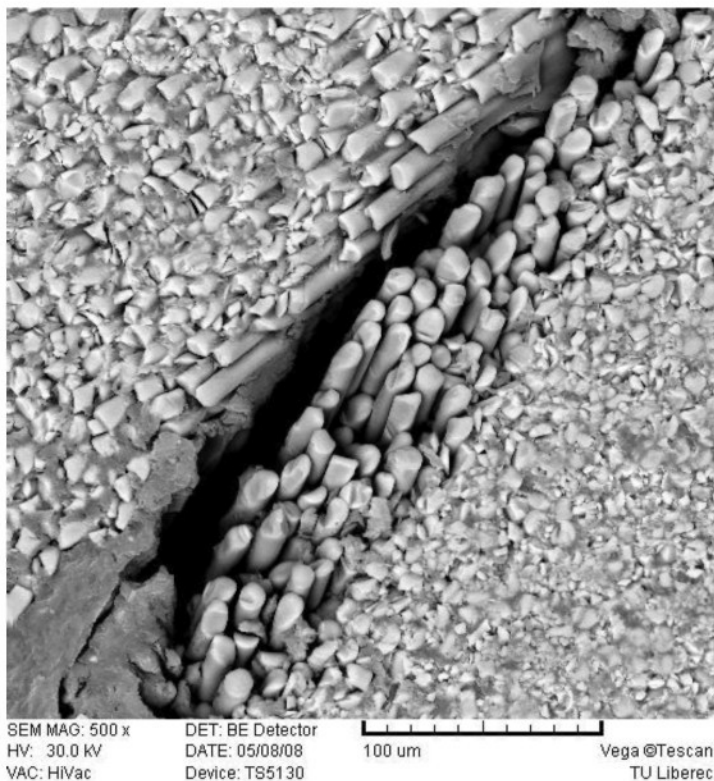
Pro experiment byl použitý REM Vega od firmy Tescan (viz kap. 3.9).

Sledování kompozitů vyrobených z pleteniny pod rastrovacím elektronovým mikroskopem otevřelo nové pohledy do kompozitní struktury, potvrdilo a dovysvětlilo tím teze o chování nově vytvořených struktur.

Nejzajímavější efekty jsou uvedeny a popsány na následujících obrázcích. Ostatní obrázky jsou znázorněny v příloze na CD.



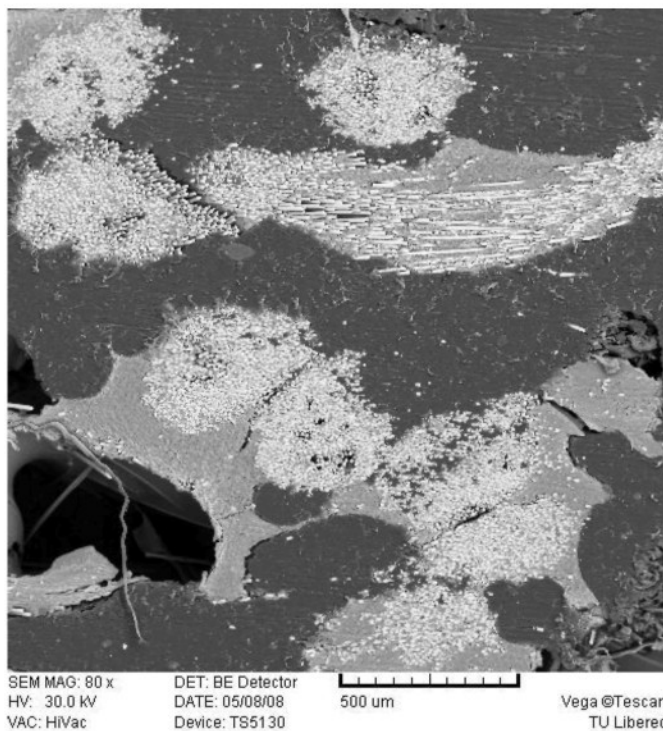
Na obr. 62 (vzorek 1A): Je vidět vytvoření dutin ve struktuře kompozitu. Tyto dutinky dosahující rozměru 1 milimetru mohou způsobovat kapilární efekt při smáčení materiálu, jak bylo zjevné i při měření kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky. Dutinky v matrici zaujímají tvar koule (nejmenší objem), což je dáno povrchovým napětím zřejmě již při tvrdnutí pryskyřice.



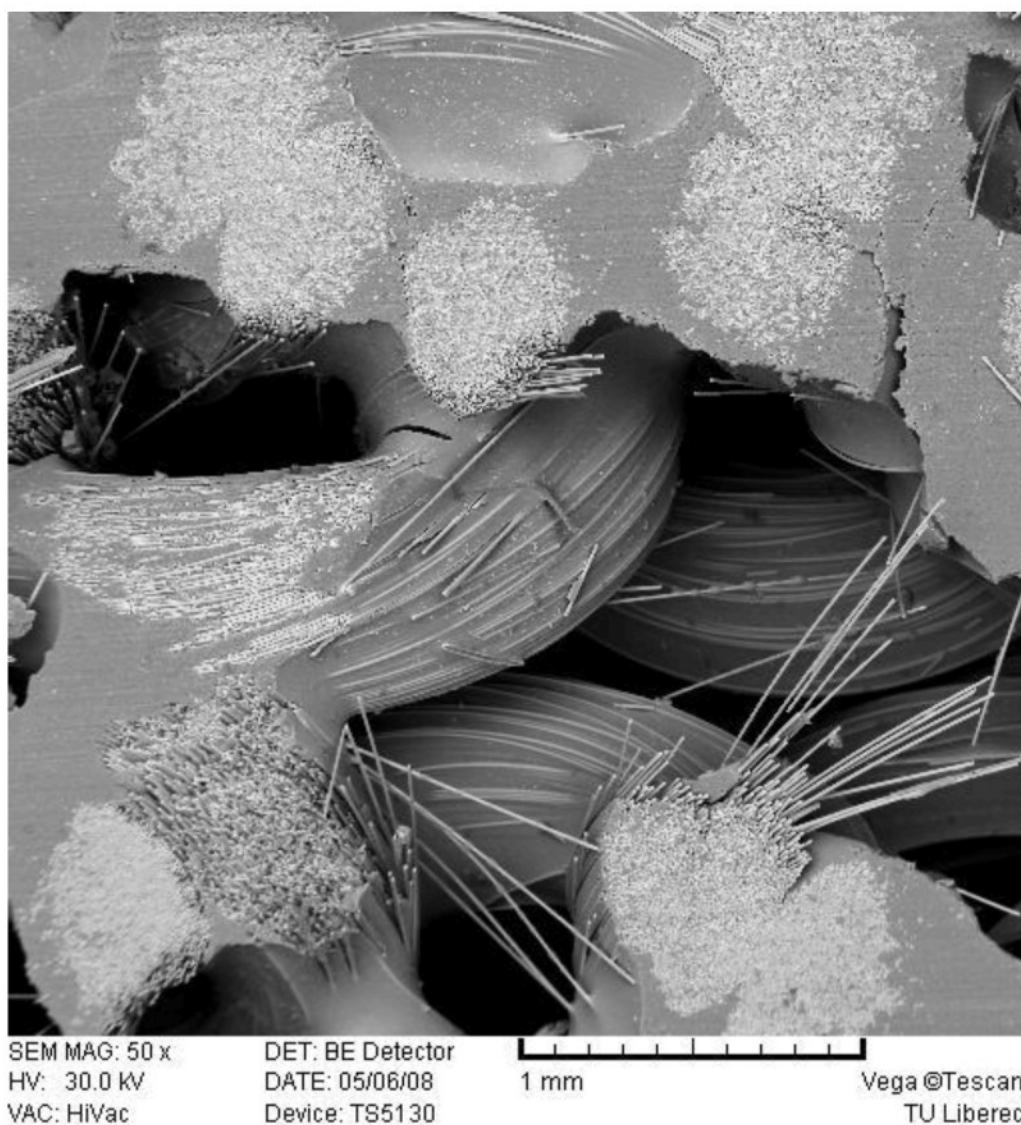
Obr. 63 (vzorek 3A) znázorňuje vytvoření pukliny a oddělení skupiny čedičových vláken způsobené pravděpodobně vlastním smrštěním pryskyřice při vytvrzování. Uskupení čedičových vláken u trhliny je velmi málo prosycené pryskyřicí, o kousek dál od tohoto uskupení (napravo) je vidět naopak důkladné prosycení.

Na obr. 64 (vzorek 5A1) můžeme krásně pozorovat, jak se polypropylenová příze působením teploty nad její bod tání roztavila a způsobila tak vytlačení velkého množství pryskyřice. V roztavené formě vyplnila prostor mezi čedičovými vlákny, a převzala tak funkci matrice.

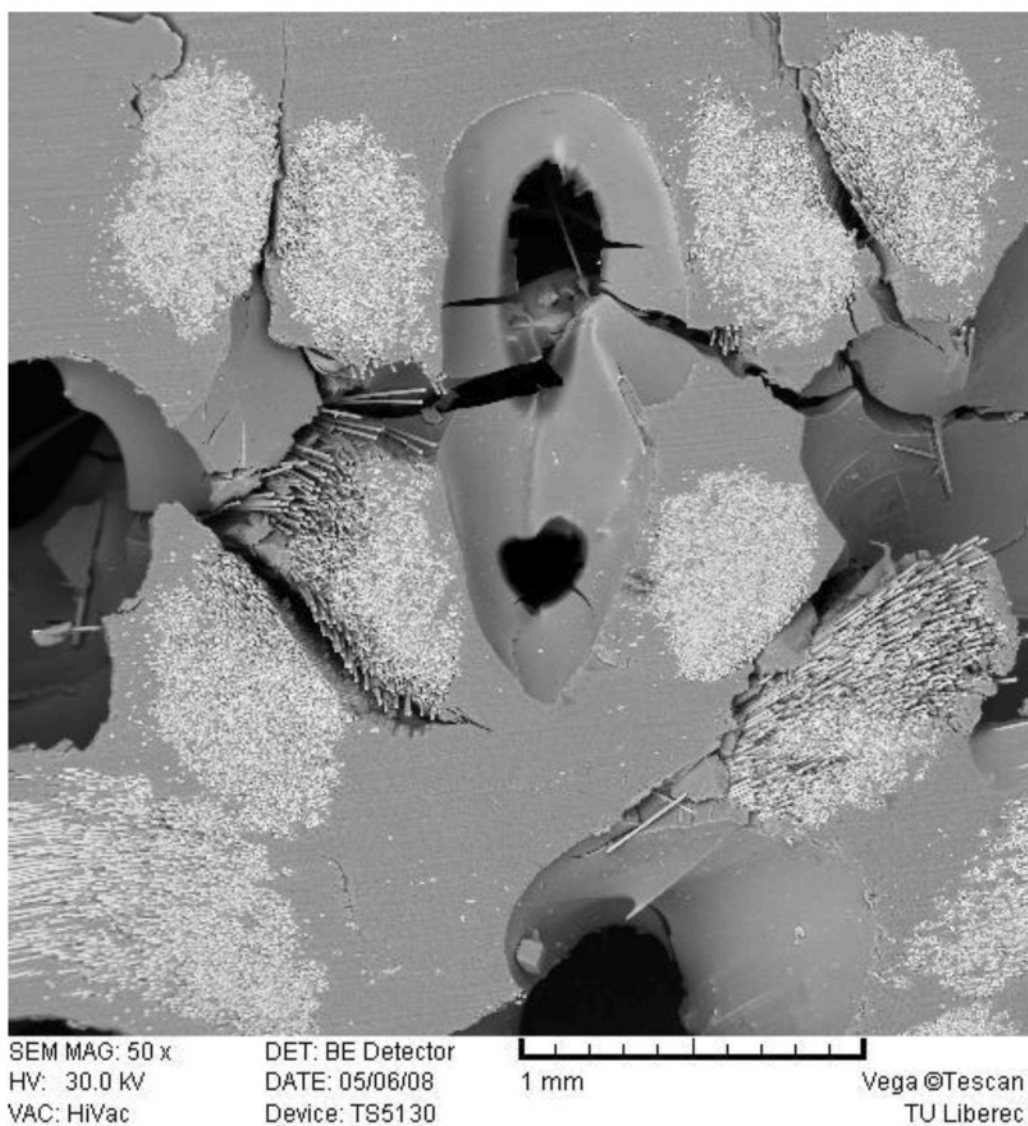
Původní matrice z polysiloxanu zůstala ve struktuře



jen z části oproti původnímu množství a přebytečná pryskyřice otekla z kompozitní struktury ven. Roztavená polypropylenová složka kompozitu velmi dobře přilnula k čedičovým vláknům i vytěsněné polysiloxanové matici. Pomohla tak spojit výztuž se zbytky matrice a vytvořit novou unikátní strukturu se specifickými vlastnostmi.



Na obr. č. 65 (vzorek 3A2-1) můžeme pozorovat nedokonalé smočení vyčnívajících vláken výztuže nanášenou pryskyřicí. Může to být způsobeno zřejmě nedokonalou impregnací samotné pleteniny pryskyřicí, která se po navrstvení kompozitu do těchto míst už nedostala (neprotekla).



Na obr. 66 (vzorek 3A2-2) jsou vidět dutiny, které mohly vzniknout již při nanášení pryskyřice na pleteninu, a dále se zvětšit při smršťování pryskyřice při vytvrzování. Dutiny mají zakulacený tvar vlivem povrchového napětí, jak již bylo zmíněno. Vlivem přítomnosti rozpouštědla v matrici, začaly působit na vytvořené dutinky plyny, které se snažily uniknout ven. Pod tlakem tak mohli být jednou z příčin trhlin ve struktuře kompozitu. Další trhliny mohly současně vzniknout při smršťování pryskyřice a při následném chlazení vzorku. Na snímku je také místy patrné vytažení vláken z matrice.

4.9 Vliv množství použité pryskyřice na výsledné vlastnosti kompozitu

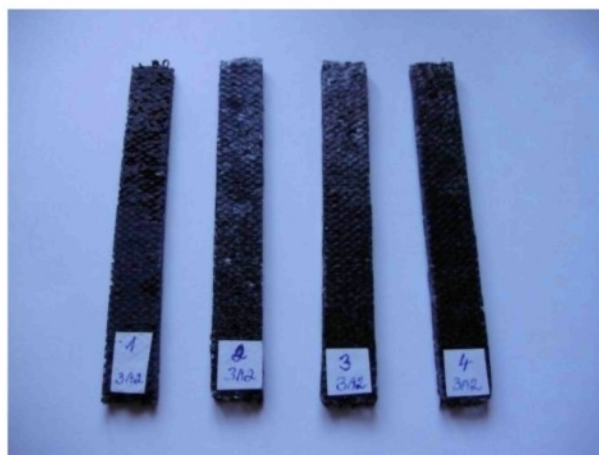
Pro porovnání mechanických vlastností kompozitu v závislosti na množství obsažené pryskyřice v jeho struktuře byl proveden srovnávací pokus na vzorku vyrobeném pouze v základní podobě s výztuží z čedičové pleteniny (vzorek 3A2).

Vyrobený vzorek kompozitu byl rozřezán na čtyři části. Vzorek č. 1 zůstal při původním nasycení pryskyřicí, ostatní vzorky se podrobily opakovanému nasycení pryskyřicí a vytvrzení postupně při 100 °C a 200 °C (stejně jak při výrobě všech vzorků). Vzorek č. 2 byl nasycen dvakrát, vzorek č. 3 třikrát a vzorek č. 4 čtyřikrát. Byly tak získány vzorky postupně od nejméně nasycených vzorků pryskyřicí až po nejvíce nasycené.

Tab. č. 13: Vyjadřuje změnu obsahu pryskyřice v závislosti na měrné hustotě a mechanických vlastnostech

označení vzorku	[%] obsah pryskyřice	[Mg/m ³] ρ	[GPa] E	[GPa] σ
1	47,2	0,803	0,131	0,015
2	54,6	0,976	0,292	0,033
3	60,9	1,190	0,428	0,044
4	65,1	1,098	0,354	0,042

Z vyhodnocení výsledků v tabulce můžeme pozorovat, že zvýšením obsahu pryskyřice (počtem nánosů) se také úměrně zvyšuje měrná hmotnost ρ , modul pružnosti E i napětí v ohybu σ . Výjimku tvoří vzorek č. 4, který vykazuje nižší hodnoty oproti vzorku č. 3. Tento jev může být ovlivněn také tím, že poslední, čtvrtý vzorek v řadě byl krajní vzorek (stejně jako vzorek č. 1), a tudíž mohl být méně kvalitně proveden.



Obr. 67: Proměřované vzorky

4.10 Vytvrzení vzorků v autoklávu

Experiment byl proveden na třech vzorkách kompozitů vyrobených z pleteniny a třech vzorkách z tkaniny. Byly vyzkoušeny tři odlišné způsoby vytvrzení pro pleteninu i tkaninu.

Způsoby a podmínky vytvrzení

Experiment 1

Ar, 560°C

Promývání argonem 30 min před zahájením ohřevu

Tlak 40 bar s kolísáním

Doba expozice 20 min

Experiment 2

Ar, 560°C

Promývání argonem 30 min před zahájením ohřevu

Tlak 55 bar s kolísáním, ale podstatně menším

Doba expozice 30 min

Experiment 3

Vodní pára, 555°C

Vodní pára připravená z vody pod tlakem technického vzduchu 1,5 bar
(tj. rozpuštěného kyslíku cca 11 ppm)

Promývání argonem 30 min před zahájením ohřevu

Tlak 60 bar

Doba expozice 30 min

Vzorky byly kvůli umístění do autoklávu ve vaničkách vyrobených z leštěné korozivzdorné oceli položené na keramických válečkách z oxidu zirkoničitého (ZrO_2). Válečky byly rozmístěné cca 2cm od sebe. Kvůli fixaci pohybu vzorků byla ve vaničkách přítomná ještě porézní keramika (běžné neglazurované kachličky vyrobené v ústavu při VŠCHT).

Po expozici vzorků v argonu keramika změnila barvu z bílé na šedou, což svědčí o proběhnuvší reakci s železem, popř. s argonem.

Popis reakce

Rozkladem pryskyřice vzniká CO (oxid uhelnatý), ten reaguje s železem dle chemické rovnice (15).



Vzniká pentakarbonyl železa, který je těkavý (odpařuje se), ale v místě vyšší teploty se zase rozkládá rovnice (16).



Pokud jsou přítomné stopy kyslíku nebo vodní páry, tak toto rozložené železo zoxiduje na Fe O způsobující tmavé zabarvení.

Vysvětlení

Jednodušší je reakce kompozitu při 170 °C s Fe (nerovnoměrností teploty při 550 °C se částečně rozkládá do tmava, kdyby se rozložil úplně, byly by vaničky úplně zrezlé) než při 600 °C, kdy dochází k tvorbě „černého skla“ a čeho by bylo třeba docílit.

Keramika exponovaná v páře byla barvy pouze sloní kosti, jen mírně špinavá, protože přítomnost vodní páry nedovolí, aby došlo k takové absorpci, začišťuje totiž keramiku.

Výsledné vlastnosti vzorků

Vytvrzením vzorků při 550 a 560°C bylo úplně odstraněno přítomné rozpouštědlo v matrici.

Vyrobené vzorky vykazovaly křehkost, ale zato vyšší modul pružnosti (rozpoznatelné již pouhým poklepáním na vzorek dle výšky tónu zvuku). V matici vzorků došlo k částečnému rozložení bočních řetězců polysiloxanové pryskyřice.

Pro další výzkum by bylo třeba odstranit nepotřebné reakce se železem použitím keramiky jako nosiče vzorků do autoklávu. Za přítomnosti keramiky by se energie neměla spotřebovávat na reakce se železem, ale na tvorbu black glass, čehož by se mohlo dalším výzkumem docílit.

5. ZÁVĚR

Původním záměrem experimentu bylo vytvoření kompozitních materiálů s vysokou tepelnou a chemickou odolností a dále vysledovat ideální teplotu při nejlepších vlastnostech, teplotu tvorby black glass a počátek a konec teplot vhodných pro vytvrzování kompozitů. Kompozitní materiály byly tak rozmanitých vlastností, že bylo třeba nejdříve zaměřit se na chování kompozitních materiálů při nižších vytvrzovacích teplotách.

Podařilo se však vytvořit zcela unikátní materiály. Použitím různých materiálových kombinací a struktur byly vyrobeny kompozitní materiály s rozmanitými vlastnostmi s možností uplatnění v širokém rozsahu. Tento experiment pouze částečně poodhalil možnosti využití těchto zajímavých struktur.

Kompozitní materiály byly vyrobené z polysiloxanové pryskyřice jako matrice, vyztužené zejména pletenou výztuží, ale pro porovnání vlastností byly vyráběny i kompozity s výztuží z tkanin. Pletené struktury byly vyrobeny jak ze samotného čedičového rovingu, tak i v kombinaci s kevlarovou, polypropylenovou a polyesterovou přízí. Pro výrobu kompozitů s výztuží ve formě tkaniny byla použita čedičová tkanina.

Použití vyrobených vzorků kompozitů se odvíjí z jejich vlastností. Nejvýznamnější z nich je chemická a tepelná odolnost a nižší cena. Využít se tedy dají všude tam, kde je potřeba dosáhnout nehořlavosti či odolnosti proti chemikáliím, například jako nehořlavé kompozity do interiérů (nehořlavé dveře).

Tvarováním čedičových pletenin při výrobě kompozitů, můžeme dosáhnout nejrozličnějších možných zajímavých použití s výjimečnými vlastnostmi.

Samotné čedičové pleteniny, které zatím nejsou průmyslově vyráběné, se dají využít k filtrování agresivních látek nebo jako horkovzdušná filtrace. Jedním takovým možným použitím mohlo být filtrování hrubších částic na průmyslových komínech.

Průměrné i jednotlivé hodnoty měrných hmotností vyrobených vzorků ukazují měrnou hmotnost menší než voda (pod 1000 kg/m^3) v příloze na CD. Což potvrzuje, co bylo v experimentu i přezkoušeno, že se všechny materiály mimo vzorku č. 7 udrží na vodní hladině (plavou vlastní vahou). Některé materiály jsou schopné i po násilném ponoření se zpět vrátit na hladinu.

Měření těchto úhlů na nesouvislém (nehomogenním) povrchu pleteniny je hodně variabilní (není příliš přesné), avšak dostatečné k tomu, aby se mohla spočítat přibližná hodnota povrchového napětí kompozitů.

Z tohoto důvodu bylo provedeno měření kontaktních úhlů metodou přisedlé kapky. Z naměřených úhlů byly zjištěny hodnoty povrchového napětí. Vyrobené kompozitní materiály mají vysoké povrchové napětí a navíc ještě nízkou měrnou hmotnost (nižší než voda), byly by proto vhodné pro použití na konstrukce lodí.

Pro zjištění mechanických vlastností kompozitů byla prováděna zkouška třibodovým ohybem. Z vypočítaných modulů pružnosti a napětí v ohybu v závislosti na měrné hmotnosti jednotlivých vzorků byly sestaveny grafy definující mechanické vlastnosti pro praktická použití. Při aplikaci mechanických vlastností v závislosti na měrné hmotnosti na konkrétní případy použití (například pro konstrukci desky), dosahují vyrobené kompozitní materiály s pletenou výztuží srovnatelných mechanických vlastností s vlastnostmi z oceli. Vyrobené kompozitní materiály s výztuží z tkanin dokonce tyto vlastnosti předčí.

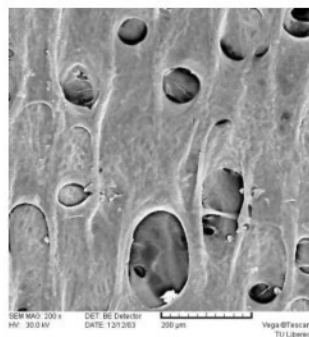
Dalším zajímavým využitím by mohlo být použito kompozitů s pletenou výztuží jako tenké výplně do sendvičových struktur. Mohly by tak nahradit vlastnosti voštinových výztuží při menší tloušťce.

Velmi zajímavým použitím by bylo využití vyrobených kompozitů s čedičovou výztuží jako kostních náhrad. Pro toto použití se již dříve zkoumali C/C kompozity, byly však příliš tvrdé a tlačili na tkáň. Dalším pokusem bylo o snížení tuhosti materiálu naředěním uhlíku. Ten byl daleko měkčí, ale úlomky uhlíku se dostávaly do lymfatického systému a způsobovaly problémy.

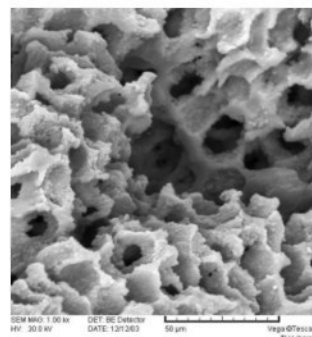
Hledají se materiály s řidší strukturou než tkaniny, aby k nim mohla tkáň dobře přirůst. Třeba tyto kompozitní materiály s pletenou strukturou by mohly být vodičkem k materiálům požadovaných vlastností.

Na následujících snímcích můžeme porovnat struktury vnitřní tkáně kosti s vyrobeným kompozitním materiálem vyztuženým pleteninou.

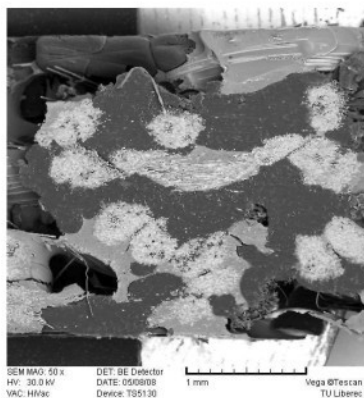
Na obr. 68 a 69 struktura kostí v porovnání s obr. vyrobených kompozitů z pletenin (70 – 72).



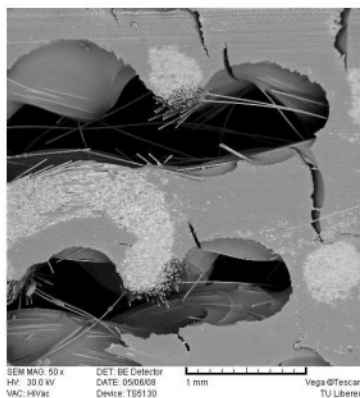
Obr. 68



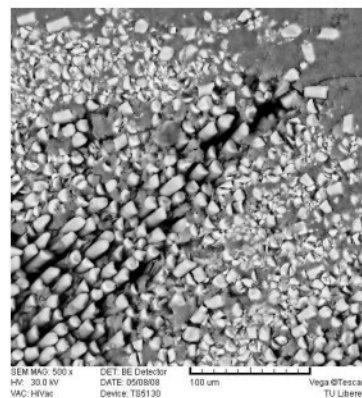
Obr. 69



Obr. 70



Obr. 71



Obr. 72

Na vzorcích bylo dále provedeno měření povrchové rezistivity, analýza infračervených spekter pryskyřice, chování materiálů a vláken z hlediska termické analýzy (DMA, TMA, TGA), a fázové rozhraní mezi matricí a výztuží bylo sledováno na REM.

Naměřené výsledky byly velmi experimentální; z důvodu časové náročnosti se zhotovovalo jen velmi málo vzorků, kde je statistika zatížena velkou chybou. Z tohoto důvodu byla provedena jen nejjednodušší statistika používaná všeobecně při prvotních experimentech použitím vzorců programu Excel 2007 (MS Office). Pro vyjádření přesnější statistiky bych doporučovala hodnoty přepočítat dle výpočtu pomocí Pivotů. Pro největší přesnost by bylo třeba nejlépe vyrobit mnohem více vzorků, což při počátečních experimentech při odvážném množství kombinací a rozmanitostí vzorků a jejich vlastností nebylo možné.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kratochvíl, B. – Švorčík, V. – Vojtěch, D.: *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání 2005. VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-568-4
- [2] <http://www.volny.cz/ktechnologie/materialy.htm>, datum stažení 25. 10. 2007
- [3] <http://www.svitap.cz> , aktuální k 11. 5. 2008
- [4] <http://www.biomechanika.cz/index.php?pg=vyzkum-kompozitnich-materialu-pro-aplikaci-v-medicine>, aktuální k 11. 5. 2008
- [5] Lehner, J. – Surý, L.: *Silikátová vlákna*. SNTL Praha 1975
- [6] <http://www.wikipedia.en>, datum stažení 5. 11. 2007
- [7] Militký, J.: *Textilní vlákna*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2002. ISBN 80-7083-644-X
- [8] <http://www.basaltex.cz> , datum stažení 4. 4. 2008
- [9] <http://www.ballistex.cz/index.php?typ=VUG&showid=41>, aktuální k 11. 5. 2008
- [10] http://www.cojeco.cz/index.php?s_term=&s_lang=2&detail=1&id_desc=387428, aktuální k 11. 5. 2008
- [11] Volf, M.: *Technická skla a jejich vlastnosti*. SNTL Praha 1987
- [12] Šilcová, M.: *Charakterizace povrchových vlastností speciálních struktur*. 2001
- [13] Lidařík, M. – Kincl, J. – Roth, V. – Bring, A.: *Epoxidové pryskyřice*, 2. vydání 1961
- [14] Kulišková, G.: *Tepelné vlastnosti vláknových kompozitů s keramickou maticí*. 2004
- [15] Birghan, A. – Tillmanns, A. – Finsterbusch, K. – Büsgen, A.: *Simulation and calculation of seamless 3D shells (Part 1, 2, 3)*. Technical Textiles 2, 3, 4/2007
- [16] <http://www.sandia.gov/wind/2004BladeWorkshopPDFs/MansourMohamed.pdf>, aktuální k 11. 5. 2008

- [17] Semanová, G.: *Studium smáčení speciálních vláken*. 2002
- [18] Malinovská, H.: *Studium povrchu uhlíkových kompozitů pro bioaplikace*. 2004
- [19] Miravete, A.: *3-D textile reinforcements in composite materials*. 2000
- [20] Duhovic, M. – Bhattacharyya, D.: *Simulating the deformation mechanisms of knitted fabric composites*, ScienceDirect, 2006
- [21] <http://www.shopmaninc.com/hybrids.html>, aktuální ke dni 11. 5. 2008
- [22] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html, aktuální k 11. 5. 2008
- [23] Tomková, B.: *Textilní fyzika*. Přednášky 2006
- [24] http://dsp.vscht.cz/konference_matlab/matlab04/salacova.pdf, aktuální k 11. 5. 2008
- [25] www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha9.doc, aktuální k 11. 5. 2008
- [26] Vaniček, J.: *Vlastnosti vláken*. Přednášky 2006
- [27] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska7.pdf>, aktuální k 11. 5. 2008
- [28] <http://www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha11.doc>, aktuální k 11. 5. 2008
- [29] http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/konference/textilie3/pdfex/ex_02.pdf, aktuální k 11. 5. 2008
- [30] Vaniček, J.: *Metody termické analýzy*. Přednášky 2007
- [31] <http://apfyz.upol.cz/ucebnice/elmikro.html>, aktuální k 11. 5. 2008
- [32] <http://www.tretipol.cz/index.asp?clanek&view&327>, aktuální k 11. 5. 2008
- [33] http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop, aktuální k 11. 5. 2008
- [34] Šimančík, F.: *Lehké konstrukční materiály*. Odborný seminář, Bratislava. 7.11.2006

7. SEZNAM PŘÍLOH NA CD

- 1) Naměřené rozměry vzorků, navážené hmotnosti a vypočítané měrné hmotnosti
- 2) Naměřené a vypočítané mechanické vlastnosti ze zkoušky 3B ohybem
- 3) Naměřené a vypočítané úhly při zjišťování povrchových energií metodou přisedlé kapky + grafy
- 4) Obrázky z výroby kompozitů
- 5) Obrázky vyrobených kompozitů
- 6) Snímky rozhraní vyrobených kompozitů z REM