

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLAZMOCHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ VLÁKNOVÝCH VÝZTUŽÍ PRO POLYMERNÍ KOMPOZITY

PLASMACHEMICAL PROCESSING OF FIBROUS REINFORCEMENTS FOR POLYMER COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. ANTONÍN KNOB

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

BRNO 2012



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: Ústav: Student(ka): Studijní program: Studijní obor: Vedoucí práce Konzultanti:

FCH-DIP0638/2011Akademický rok:2011/2012Ústav chemie materiálůBc. Antonín KnobChemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Název diplomové práce:

Plazmochemické zpracování vláknových výztuží pro polymerní kompozity

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše z oblasti polymerních kompozitů, mezifáze a technologie PECVD; depozice vybraných tenkých vrstev na vláknové výztuže; výroba kompozitních vzorků; sledování vlivu povrchové úpravy na mechanickou odezvu kompozitu

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

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

Bc. Antonín Knob Student(ka) prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D. Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc. Děkan fakulty

V Brně, dne 15.1.2012

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na depozici tenkých vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) na skleněná vlákna při použití monomeru tetravinylsilanu. Připravené plazmatické polymerní vrstvy byly použity jako mezivrstvy pro řízenou mezifázi polymerních kompozitů s matricí z nenasycené polyesterové pryskyřice.

Charakter tenkých vrstev a jejich výsledné chemické a mechanické vlastnosti byly řízeny pomocí efektivního výkonu. Adheze na rozhraní vlákno-matrice a posouzení vlivu mezivrstvy na mechanické vlastnosti připravených kompozitních vzorků byly charakterizovány pomocí mikroindentačního měření mezifázové smykové pevnosti systémem ITS a skenovací elektronovou mikroskopií.

ABSTRACT

The diploma thesis is aimed at coating of glass fibers using tetravinylsilane as a monomer by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). The surface modified fibers were used as reinforcements for unsaturated polyester resin to form composites of controlled interphase.

Chemical and mechanical properties of thin films were controled by the effective power. Determination of fiber-matrix adhesion and an influence of polymer-interface on mechanical properties of composites were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and microindentation technique using Interfacial Testing System (ITS) enabling to measure the interfacial shear strength.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazmatický polymer, PECVD, ITS, tetravinylsilan, mezifáze

KEYWORDS

Plasma polymer, PECVD, ITS, tetravinylsilane, interface

KNOB, A. *Plazmochemické zpracování vláknových výztuží pro polymerní kompozity*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 74 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

Diplomová práce vznikla za podpory projektů ME09061 (spolupráce ČR-USA, MŠMT) a GA106/11/0738 (GA ČR).

Poděkování:

Za odbornou pomoc při analýze a přípravě kompozitních vzorků bych rád poděkoval též svému kolegovi Ing. Adamu Bábíkovi.

Na tomto místě bych rád poděkoval především vedoucímu mé diplomové práce Prof. RNDr. Vladimíru Čechovi Ph.D. za předávání cenných zkušeností a odborné vedení v průběhu celého studia.

OBSAH:

1	ÚVOD		
2	TEOR	ETICKÁ ČÁST	9
2.1	Polyr	nerní kompozity	9
2	.1.1 Ro	zdělení polymerních kompozitů	9
	2.1.1.1	Rozdělení podle charakteru a uspořádání výztuže	9
	2.1.1.2	Rozdělení podle povahy matrice	
	2.1.1.3	Rozdělení podle výrobní technologie	
2	.1.2 Ma	atrice	
	2.1.2.1	Matrice z nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)	
	2.1.2.2	Vinylesterové pryskyřice (VE)	
	2.1.2.3	Epoxidové pryskyřice (EP)	
	2.1.2.4	Fenolické pryskyřice (PR)	14
	2.1.2.5	Termoplastické matrice	14
2	.1.3 Vla	áknová výztuž	15
	2.1.3.1	Skleněná vlákna	15
	2.1.3.2	Ostatní typy využívaných vláknových výztuží	
2.2	Mezi	fáze	
2	.2.1 Ad	heze	
	2.2.1.1	Adsorpce a smáčení	
	2.2.1.2	Vazebné typy	
	2.2.1.3	Pnutí při rozhraní	
2	.2.2 Říz	zená mezifáze sklovláknových kompozitů	
	2.2.2.1	Organosilanová vazební činidla	
	2.2.2.2	Chemické roubování	
2.3	Plazr	nochemické procesy	
2	.3.1 Pla	ızma	
	2.3.1.1	Parametr plazmatu	
2	.3.2 Pla	zmová polymerace	
	2.3.2.1	Generace plazmatu	
	2.3.2.2	Mechanismus plazmové polymerace	
	2.3.2.3	W/FM parametr	
	2.3.2.4	Depozice a ablace	
	2.3.2.5	Plazmová polymerace organosilanů	
2.4	Meto	dy testování mezifáze polymerních kompozitů	
2	.4.1 Pří	mé metody	
	2.4.1.1	Single fiber pull-out test, mikrodroplet test	
	2.4.1.2	Fragmentace vlákna	
	2.4.1.3	Mikroindentační test	
	2.4.1.4	Komprese vlákna	
2	.4.2 Ne	přímé metody	
	2.4.2.1	Komprese koule	
	2.4.2.2	Vytržení svazku vláken (Fiber bundle pull-out test)	
	2.4.2.3	Metoda proměnlivého zakřivení	
2	4.3 La	minární metody	34

3 EX	PERIMENTÁLNÍ ČÁST	
3.1 I	Použité materiály	
3.1.1	Polymerní matrice	
3.1.2	Vyztužující skleněná vlákna	
3.2 I	Plazmochemická úprava výztuže	
3.2.1	Monomer a pracovní plyny	
3.2.2	Čerpací systém	
3.2.3	Depoziční systém	
3.2.4	Příprava tenkých vrstev	
3.2.4	4.1 Pracovní postup	
3.2.4	4.2 Depoziční podmínky	
3.3 I	Příprava vzorku	
3.3.1	Technologie přípravy kompozitního vzorku	
3.3.	1.1 Model kompozitního vzorku	
3.3.	1.2 Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice	
3.3.	1.3 Příprava kompozitního vzorku	
3.4 N	Mikroindentace (ITS)	
3.4.1	Příprava vzorku pro měření ITS	
3.4.	1.1 Příprava modifikovaného kompozitního vzorku	
3.4.	1.2 Broušení a leštění	
3.4.2	ITS	
3.4.2	2.1 Konfigurace ITS	
3.4.2	2.2 Postup měření	
3.4.2	2.3 Výpočet IFSS	
3.5	Гahová zkouška	
3.6 5	Skenovací elektronová mikroskopie	
4 VY	SLEDKY A DISKUZE	51
4.1 N	Mikroindentace	
4.1.1	Optimalizace přípravy makrokompozitního vzorku	
4.1.2	Výběr testovatelného vlákna	
4.1.3	Průběh testování	
4.1.4	Efekty ovlivňující průběh zkoušky ITS	
4.1.5	Vliv vzdušné vlhkosti	
4.1.6	Specifika měření IFSS systémem ITS	
4.1.7	Komplexní přehled	
4.1.8	Tloušťková série připravených vrstev	
4.1.9	Výkonová série připravených vrstev	61
4.2 8	SEM	
4.2.1	Neupravená vlákna	
4.2.2	Komerčně upravená vlákna	
4.2.3	Plazmaticky upravená vlákna - 100 nm	
4.2.4	Plazmaticky upravená vlákna - 5 μm	
5 ZA	VER	69
6 SE2	ZNAM POUŽITE LITERATURY	70
7 SE2	ZNAM POUZITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	73

1 ÚVOD

Kompozitní materiály dnes často díky svým specifickým mechanickým a chemickým vlastnostem nahrazují mnohé konvenční konstrukční materiály. K jejich přednostem patří zejména nízká hustota, vysoká pevnost, chemická odolnost, optické a elektrické vlastnosti. Rychle se rozvíjejí zejména aplikace vláknových polymerních kompozitů, které synergisticky spojují výhodné vlastnosti polymerní matrice a vyztužujících vláken.

Kompozity s vysokými užitnými vlastnostmi se vyznačují především vysokou adhezí na rozhraní vlákno-matrice. Rozhraní fází se však vyznačuje přítomností složitější struktury známé jako tzv. kompozitní mezifáze, skrze kterou jsou vzájemně vázány vyztužující vlákna a polymerní matrice. Mechanické vlastnosti kompozitního systému tedy závisí především na pevnosti tohoto spojení.

V rámci problematiky přípravy tenkých vrstev s řízenými vlastnostmi jsou dnes připravovány i kompozitní mezifáze. Existuje mnoho metod, jak připravit mezifázové tenké vrstvy splňující specifické požadavky, které zajišťují vysokou kompatibilitu s polymerní matricí. Jednou z moderních a progresivních metod je příprava kompozitních mezifází plazmatickou polymerací. Jedná se především o plazmochemické depozice metodou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) využívající prostředí nízkoteplotního plazmatu, variabilního výběru monomerů účastnících se depozic na povrch vláken a možnosti přesně regulovat a řídit mechanické a chemické vlastnosti takto připravených vrstev.

Dalším důležitým aspektem posouzení efektu povrchových úprav vyztužujících vláken je také správné vyčíslení a interpretace jejich mechanických vlastností. Bylo vyvinuto hned několik technik, z nichž mezi nejpoužívanější patří fragmentační test, mikroindentace a *"single-fiber pull-out test"*.

Cílem této práce je příprava tenkých vrstev využitelných pro kompozitní mezifáze metodou PECVD, příprava kompozitních vzorků a interpretace vybraných mechanických vlastností těchto vrstev prostřednictvím mikroindentačního měření systémem ITS.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní kompozity

Polymerní kompozitní materiál můžeme charakterizovat jako heterogenní systém složený ze dvou nebo více fází, přičemž matrice kompozitu je tvořena polymerem (termoplastem resp. termosetem). Jednotlivé fáze se stýkají na mezifázovém rozhraní.

Základními složkami polymerního kompozitu jsou makromolekulární spojitá matrice a nespojitá výztuž, které se výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozit jako celek výhodně spojuje užitné charakteristiky matrice a výztuže do jednoho systému, kde efekt výztuže významně vylepšuje mechanické vlastnosti polymeru, a to především ve srovnání s monofázovým materiálem. Ve srovnání s matricí má nespojitá výztuž především mnohem vyšší pevnost a modul pružnosti a matrice dodává kompozitu potřebný užitný tvar a vysokou houževnatost.

K dosažení co nejlepších mechanických vlastností kompozitního materiálu je především potřeba zprostředkovat spojení matrice a výztuže v mezifázi tak, aby přenos napětí mezi výztuží a matricí byl maximálně efektivní.

2.1.1 Rozdělení polymerních kompozitů

2.1.1.1 Rozdělení podle charakteru a uspořádání výztuže

Částicové kompozity

Diskontinuální partikulární výztuž tvoří částice sférického či nepravidelného tvaru nebo monokrystalické částice s velkým povrchem (whiskery). Objemový zlomek (jednotky až desítky procent) částic je obecně menší než u kompozitů s vláknovou výztuží. Částice nejsou vzájemně orientovány (kompozit vykazuje isotropní charakter). Výsledné vlastnosti určuje převážně matrice [1].

Nejčastěji se používají whiskery na bázi keramiky, SiO_2 , Al, Ti nebo částice vločkovitého či destičkovitého tvaru s hladkým povrchem tvořící až 80% objemu kompozitu. Jako levná a efektivní výztuž částicových polymerních kompozitů se užívají slídové vločky [1].

Speciálním typem částic jsou uhlíkové monokrystalické trubičky, které vykazují vynikající mechanické vlastnosti. Jejich jedinou nevýhodou je vysoká cena a nižší adheze k matrici.

Vláknové kompozity

Výztuž tvoří krátká nebo dlouhá vlákna. Vzájemná orientace vláken určuje míru isotropie. Kompozit je tvořen vlákny o různé délce a průměru. Krátkovláknová výztuž (poměr délky a průměru menší než 100) bývá neuspořádaná (kompozit vykazuje isotropní charakter), dlouhovláknová výztuž (poměr délky a průměru větší než 100) bývá uspořádaná (kompozit vykazuje anizotropní charakter) [1].

Lamináty

Vrstevnaté struktury složené z jednotlivých lamin ve formě orientovaných tenkých vrstev s různými směry orientace lokálních os vůči vnějšímu namáhání. V ideálním případě je vláknová výztuž v jednotlivých laminách jednosměrně orientovaná a adheze mezi jedno-

tlivými vrstvami je ideální (deformace uvnitř laminátu je spojitá). Pro lamináty se využívá roving, rohože, tkané, pletené a jiné mnohosměrné dlouhovláknové výztuže [2].

	1 ub. 2.1. Nortone 2 bezhjen typu vyztuze.					
Typ výztuže	D (průměr), [µm]	L (délka), [µm]	Příklad výztuže			
Monofilamenty	100 - 150	∞	SiC (SCS-6 TM), B			
Multifilamenty	7 - 30	∞	Sklo, C (HS, HM),			
Krátká vlákna	1 - 10	50 - 5000	Nicalon TM , Kevlar TM Saffil TM , Kaowool, Fibertrax TM			
Whiskery	0,1 - 1	5 - 100	SiC, Al ₂ O ₃			
Částice	5 - 20	5 - 20	SiC, Al ₂ O ₃ , B ₄ C, TiB ₂			
(nespojitý prášek)						

Tab. 2.1: Některé z běžných typů výztuže.

2.1.1.2 Rozdělení podle povahy matrice

Kompozity s termoplastickou matricí

Spojitá matrice je tvořena dlouhými molekulami termoplastu, který při zahřátí taje na viskózní kapalinu. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Kompozity s termoplastickou matricí mají dobré mechanické vlastnosti, ale výroba je náročnější především v důsledku velké viskozity a nízké smáčivosti. Matrice kompozitů z termoplastu se využívají zejména pro speciální aplikace, typickým zástupcem je PEEK, PP a PMMA [1, 2].

Kompozity s matricí z termosetu

Jako matrice se nejčastěji používají nenasycené polyesterové, vinylesterové, fenolické a epoxidové pryskyřice. Při vytvrzování je vytvořena trojrozměrná sesíťovaná dále netvarovatelná rigidní struktura. Výhodou je nízká viskozita a vysoká smáčivost zamezující při zpracování vzniku strukturních vad (vzduchové bubliny, nedostatečné smáčení povrchu výztuže) [1, 2].

Matrice	ρ [g · cm ⁻³]	E [GPa]	σ* [GPa]	α [K ⁻¹ · 10 ⁻⁶]	$\begin{array}{c} K \\ [W \cdot m^{\text{-1}} \cdot K^{\text{-1}}] \end{array}$
Epoxidové p.	1,1 - 1,4	3-6	0,035 - 0,1	60	0,1
Polyesterové p.	1,2 - 1,5	2,0-4,5	0,04 - 0,09	100 - 200	0,2
PP	0,9	1,0 - 1,4	0,02 - 0,04	110	0,2
PEEK	1,26 – 1,32	3,6	0,17	47	0,2

Tab. 2.2: Srovnání vybraných vlastností různých typů matric [1].

 σ^* - Pevnost v tahu

2.1.1.3 Rozdělení podle výrobní technologie

Výroba impregnací

- Pultruze (kontinuální tažení kompozitních profilů)
- Kontinuální laminace
- Ovíjení/Navíjení/Výroba prepregů (kontinuální výroba výztuží)

Výroba formováním

- Ruční kladení a stříkání
- Metoda vakuového a tlakového vaku
- RTM (resin transfer moulding) lisování se vstřikem matrice
- SMC (sheet moulding compound) lisování tenkostěnných dílů
- DMC (dough moulding compound), BMC (bulk moulding compound) lisování silnostěnných dílů za vyššího tlaku
- TMC (thick moulding compound) kontinuální lisování

Výroba vstřikováním

- RRIM, (Reinforced reaction injection moulding) - vstřikování do uzavřené formy

2.1.2 Matrice

Při výrobě vláknových polymerních kompozitů jsou používány převážně matrice na bázi termosetů. Matrice termoplastické převládají v oblasti výroby částicových kompozitů a plněných plastů.

2.1.2.1 Matrice z nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

Primárně jsou tvořeny viskózním roztokem lineárních nenasycených polyesterů s reaktivní C=C vazbou v ředícím reaktivním rozpouštědle schopném polymerace, nejčastěji styrenem. Délka řetězců, resp. viskozita primární UP, je řízena poměrovým množstvím použitých dikarboxylových kyselin a diolů vzhledem k jednosytným reaktantům. Viskozitu dále snižuje množství použitého styrenu nebo jiného reaktivního rozpouštědla. Mírnou nevýhodou je smrštění při vytvrzování v řádu jednotek procent, což omezuje použití UP pryskyřic pro objemné dílce [2].

Syntéza

Základními reaktanty při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic jsou anhydrid kyseliny maleinové, kyselina maleinová (z 90 % izomerující na kyselinu fumarovou) a vícesytné alkoholy (především ethandiol a propylenglykol). Izomerace kyseliny maleinové je žádoucí, neboť při procesu síťování vznikají lineární řetězce, které vylepšují mechanické vlastnosti vytvrzené pryskyřice. Izomeraci na fumarátovou formu lze realizovat také několikahodinovým zahříváním vytvrzené UP na 150 – 200 °C.

Vzhledem k vysoké reaktivitě UP pouze s diolem a kyselinou maleinovou resp. fumarovou se polyestery upravují vložením modifikující kyseliny do řetězce. Dochází tak k zásadnímu vylepšení mechanických vlastností. Nejčastěji jsou jako modifikátory využívány izomery kyseliny ftalové (metaftalová, paraftalová) a ftalanhydrid. Kyselina ortoftalová se neužívá pro svoji nízkou reaktivitu.

Syntéza UP je prováděna esterifikací, nejčastěji v tavenině, při $180 - 220^{\circ}$ C za přítomnosti inertní atmosféry N₂ nebo CO₂. Výsledkem je řetězec nenasyceného polyesteru (Obr. 2.1) [2]:

Obr. 2.1: Příklad řetězce UP.

Vytvrzování

Oligomerní řetězce UP jsou při vytvrzování spojovány síťovací radikálovou kopolymerací se styrenem tvořícím styrenové můstky o různém počtu styrenových jednotek (Obr. 2.2). Navázání styrenových můstků je umožněno přítomností vinylenových skupin -CH=CH-na oligomerních řetězcích (monomerních jednotkách). Vytvrzovací teplota je řízena typem použitého iniciátoru. Výsledkem je tuhý zesíťovaný a nerozpustný produkt.

Iniciátorem síťovací reakce jsou volné peroxidové radikály uvolněné termickým štěpením organických diperoxidů (např. dibenzoylperoxidu). Pro úpravu rychlosti iniciace jsou často používány reakční akcelerátory na bázi kovových solí, v nichž kationt může existovat ve dvou různých oxidačních stavech:

$$ROOH + Co^{2+} \rightarrow RO\bullet + OH^{-} + Co^{3+}$$
 (rychlá reakce)
$$ROOH + Co^{3+} \rightarrow ROO\bullet + H^{+} + Co^{2+}$$
 (pomalá reakce)

Následuje atak radikálu na nestabilní dvojnou vazbu oligomeru (M1 – UP, M2 – styren):

$$R \bullet + M_1 \to RM_1 \bullet$$
$$R \bullet + M_2 \to RM_2 \bullet$$

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

$$RM_{1}\bullet + M_{1} \rightarrow R M_{1}M_{1}\bullet [k_{11}]$$

$$RM_{1}\bullet + M_{2} \rightarrow R M_{1}M_{2}\bullet [k_{12}]$$

$$RM_{2}\bullet + M_{1} \rightarrow R M_{2}M_{1}\bullet [k_{21}]$$

$$RM_{2}\bullet + M_{2} \rightarrow R M_{2}M_{2}\bullet [k_{22}]$$

Konstanty k_{ij} jsou rychlostní konstanty jednotlivých reakcí. Poměry $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$

a $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ jsou kopolymerační parametry charakterizující danou kopolymeraci. Pokud jsou poměry $k_{11} \gg k_{12}$ a $k_{22} \gg k_{21}$ $(r_1, r_2 \gg 1)$, vznikají pouze homopolymery polystyrenu a polyesteru. Když je poměr $r_i < 1$, vzniká kopolymer a v případě, že je $r_i \ll 1$, vzniká alternující kopolymer. Pokud je poměr $r_i = 1$, vzniká náhodný kopolymer.

Terminace síťovací reakce probíhá disproporcionací, srážkou radikálů nebo přenosem řetězců, kdy se rostoucí radikál nasytí při srážce s rozpouštědlem, nečistotou, monomerem nebo polymerem a vzniká nový radikál schopný růstu) [2].



 $X = -COOCH_2CH_2OOC ---$

Obr. 2.2: Síťování UP styrenem.

2.1.2.2 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Tvoří relativně úzké spektrum termosetů založených na reakci dianových epoxidů a kyseliny akrylové, která dává pryskyřici charakter polyesteru.

Základními reaktanty pro výrobu VE, kromě kyseliny akrylové, jsou dian (bis-fenol A) a sloučenina s epoxidovou vazbou, nejčastěji epichlorhydrin. Syntéza probíhá alkalickou kondenzací a následnou esterifikací epoxidových skupin kyselinou akrylovou.

Vinylesterové pryskyřice jsou zesíťovány pouze na koncích řetězců přes vinylové dvojné vazby, což vede k vyšší houževnatosti v důsledku snadnějšího vyvolání konformačních změn při namáhání pryskyřice. Přítomnost volných hydrofilních hydroxylových skupin vede k lepší adhezi na skleněná vlákna.

Vytvrzování probíhá obdobně jako u UP za použití styrenu a iniciátoru na bázi organického diperoxidu. V průběhu síťovací reakce dochází ke zvyšování teploty skelného přechodu (T_g) s růstem konverze a poklesu transportní rychlosti monomerů. Pro dosažení úplné konverze je tedy potřeba udržovat teplotu stále nad T_g [2].

2.1.2.3 Epoxidové pryskyřice (EP)

Epoxidové pryskyřice lze rozdělit do dvou základních skupin. Pryskyřice obsahující glycidylové (2, 3 - epoxipropylové) skupiny (např. epoxinovolaky) a pryskyřice glycidylaminové používané v technicky náročných aplikacích.

Široké spektrum využití epoxidových pryskyřic vychází z možnosti otevření epoxidového kruhu různými druhy chemických látek. Při vytvrzování nedochází k odštěpování vedlejších produktů (pokud není použita polykondenzační vytvrzovací reakce) a polymeračnímu smrštění, čehož se využívá při výrobě přesných kompozitů a objemných dílců. EP vykazují dobré mechanické vlastnosti spojené s chemickou odolností (zejména proti alkalickým a kyselým roztokům) a dobrou adhezi k neupraveným skleněným vláknům.

Syntéza EP probíhá obdobně jako syntéza vinylesterových pryskyřic, pouze část chlorhydrinetherových skupin zůstává přítomna také v konečném produktu (podle parametrů rovnovážné reakce). Delší epoxidové řetězce vznikají reakcí volné epoxidové skupiny s dalším dianem.

Vytvrzování epoxidových pryskyřic lze provádět různými způsoby. Jejich použití závisí na konkrétním využití pryskyřice a technologickém postupu zpracování. Nejčastějším typem vytvrzovací reakce je polyadice na epoxidových skupinách nebo polykondenzace na skupinách hydroxylových [2].

2.1.2.4 Fenolické pryskyřice (PR)

Fenolické pryskyřice vznikají jako produkt polykondenzace fenolu a formaldehydu případně vyšších aldehydů a substituovaných fenolů.

Resoly (jednostupňové PR s přídavkem alkalického katalyzátoru) jsou charakterizovány molárním poměrem aldehyd/fenol > 1. Přebytek aldehydu určuje výslednou teplotu měknutí a obsah volného fenolu.

Novolaky (dvoustupňové PR s přídavkem kyselého katalyzátoru vykazující termoplastické vlastnosti) jsou charakterizovány molárním poměrem aldehyd/fenol < 1. V případě potřeby prostorového zesíťování lze přidat hexamethylentetramin poskytující při termickém rozkladu methylenové jednotky tvořící síťovací můstky. Pro zvýšení hustoty síťování se pryskyřice termicky dotvrzuje za teploty $170 - 180^{\circ}$ C.

Fenolické pryskyřice se vyznačují vysokou tvrdostí, modulem pružnosti a termomechanickou, povětrnostní a elektrickou odolností. Nevýhodou je nízká houževnatost [2].

2.1.2.5 Termoplastické matrice

Oproti termosetům termoplasty při zpracování vykazují vyšší viskozitu (způsobeno relativně nízkou T_g a T_m), což značně znesnadňuje zpracování a impregnaci výztuže. Na rozdíl od termosetů nejsou termoplastické matrice zesíťované. Technologický proces zpracování prodražuje nutnost předimpregnace a práce s taveninou. Výhodou je odolnost proti chemikáliím, dobrá tepelná stabilita, dielektrické vlastnosti, nízká absorpce vody, nízké smrštění a možnost využití technologie vstřikování do uzavřené formy. Nejčastěji užívanými termoplastickými matricemi jsou PP, nylon 66, PEEK a PMMA, a to převážně v aplikacích pro automobilový, letecký a vojenský průmysl či jako moderní materiály pro medicínské aplikace (dentální kompozity), [1, 2].

Srovnání vybraných mechanických vlastností termoplastických a termosetových matric udává Tab. 2.3.

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

Tab. 2.3: Srovnání vybraných vlastností termosetů a termoplastů [1].

2.1.3 Vláknová výztuž

Hlavním strukturním parametrem řídícím vlastnosti kompozitu je obsah vláken vyjádřený v objemových procentech nebo v objemovém zlomku. Vysoký objem vláken v FRC systémech (*Fiber-reinforced Composites*) zajišťuje především vysoký modul pružnosti a vysokou pevnost v tahu [1, 2].

Efekt výztuže je charakteristický přenosem vnějšího napětí deformující matrici na vyztužující vlákna přes rozhraní matrice-vlákno, kde vzniká smykové napětí. Čím lepší je adheze na rozhraní komponent, tím rychleji bude narůstat napětí ve vlákně a kompozit získává lepší mechanické vlastnosti. Pro maximálně efektivní přenos napětí na vlákna je určující kvalita a pevnost mezifázového spojení prezentovaná především množstvím kovalentních vazeb mezi matricí a výztuží.

Mezi základní typy vyztužujících vláken patří *anorganická vlákna* (kovová, skleněná, uhlíková, na bázi bóru, minerální), o*rganická vlákna syntetická* (aramidová, polyamidová, PP, PE, PET aj.) a o*rganická vlákna přírodní* (vlna, hedvábí, celulóza, bavlna, juta atd.)

V technologiích výroby polymerních kompozitů jsou nejpoužívanější vlákna skleněná, která kombinují dobré mechanické vlastnosti (Tab. 2.4) společně s levnou výrobou. Ostatní typy vláken (především aramidová typu Kevlar, Nomex, Twaron, Technora, UHMWPE, uhlíková a PP vlákna) jsou používány převážně pro speciální aplikace.

2.1.3.1 Skleněná vlákna

Struktura, složení a vlastnosti

Základním strukturním prvkem skleněných vláken pro polymerní kompozity je amorfní oxid křemičitý (SiO₂) tvořící třídimenzionální tetraedrickou síť tvořenou jednotkami [SiO₄]⁴⁻ s příměsemi oxidů (především oxidy Ca, B, Na, Fe a Al). Zjednodušené dvojdimenzionální uspořádání představuje Obr. 2.3 [3].



Obr. 2.3: Idealizovaný isotropní model amorfní atomové struktury skla [3].

Nejpoužívanější typem skla pro produkci vláken je E sklo se soustavou oxidů $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot MgO \cdot B_2O_3$ a E sklo neobsahující bór se soustavou $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot MgO$. Příměsemi jiných oxidů jsou produkována speciální skleněná vlákna (Tab. 2.4), lišící se mechanickými a fyzikálními vlastnostmi a chemickou odolností [4].

A sklo je sodno-vápenato-křemičité sklo neobsahující bór s chudšími elektrickými vlastnostmi a nižší výrobní teplotu. Boro-křemičité D sklo má nízkou dielektrickou konstantu a bylo vyvinuto pro speciální aplikace v elektronice. Vápenato-hlinito-křemičité chemicky odolné ECR sklo s obsahem maximálně 2 % alkálií je podobné E sklu, ale více odolává kyselému prostředí [3].

Speciálním typem skla je S sklo, které je používáno jako náhrada za uhlíková vlákna převážně pro vojenské účely. Jeho použití omezuje snižování pevnosti v tahu při teplotách nad 600 °C [3].

Příměs	E sklo	S sklo	D sklo	A sklo	ECR sklo	C sklo
SiO ₂ (%)	52 - 56	64 - 66	72 - 75	63 – 72	54 - 62	64 - 68
Al_2O_3 (%)	12 -16	24 - 25	0 - 1	0-6	9 – 15	3 – 5
$B_2O_3(\%)$	5 - 10	•••	21 - 24	0-6	•••	4 - 6
CaO (%)	16 - 25	0 - 0, 1	0 - 1	6 - 10	17 - 25	11 - 15
MgO (%)	0-5	9,5 - 10		0 - 4	0 - 4	2 - 4
Na ₂ O, K ₂ O (%)	0 - 2	0 - 0,2	0 - 4	14 - 16	0 - 2	7 - 10
Jiné oxidy (%)	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 2	2 - 10	0 - 1

Tab. 2.4: Charakteristické složení vybraných druhů skla [3].

Základní tetraedrická kovalentní struktura tvořená SiO₂ může být nahrazena polyedrickou strukturou B₂O₃ připojenou ke křemičité síti. Další oxidy (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂) poskytují

kationty, které se substituují do základní tetraedrické struktury. Zbylé jednovazné nebo dvojvazné kationty příměsových oxidů působí jako modifikátory sítě narušující její pravidelnou strukturu, čímž významně snižují teplotu skelného přechodu a tání, tuhost, pevnost a ovlivňují viskozitně-teplotní chování taveniny [1].

Skleněná vlákna vykazují izotropní charakter, kdy některé vlastnosti, např. modul pružnosti, nemění své hodnoty v závislosti na směru působení vnější síly. Charakteristická pevnost skleněných vláken v tahu (sklo typu E) činí 3 GPa, modul pružnosti je 70 – 80 GPa. Nežádoucí změny mechanických vlastností nastávají v případě dlouhodobého ohřevu případně při vystavení vysoký teplotám [4].

Povrch skleněných vláken vykazuje hydrofilní charakter, současně některé oxidy (SiO₂, Al₂O₃, ...) reagují v přítomnosti vody s hydroxylovými skupinami a dochází k povrchové adsorpci vedoucí ke zhoršení adheze k matrici v důsledku snížení povrchové energie vlákna. Ztrátu adheze lze úspěšně eliminovat povrchovým ošetřením vlákna vhodnou vazebnou látkou s dobrou afinitou ke skleněnému vláknu a současně i k polymerní matrici [1].

Lze jednoznačně předpokládat, že povrch skleněného vlákna je bohatý na kyslík (kyslík tvoří 60 – 70 % chemického složení vlákna), tím pádem bude povrch ve vysoké koncentraci obohacen silanolovými skupinami Si–OH (tvoří se díky vysoké adsorpci vody na křemičitém povrchu při ochlazování vláken vodní mlhou při výrobním procesu), [5].

Skleněná vlákna jsou nejčastější používanou výztuží polymerních kompozitů, zejména díky kombinaci nízkých výrobních nákladů s dobrými mechanickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi (Tab. 2.5).

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

Tab. 2.5: Vybrané vlastnosti skleněných vláken [3].

Výroba

Základní surovinou sklářského kmene pro výrobu skleněných vláken je křemenný písek (cca 70 %) s příměsemi CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, kolemanitu (Ca₂B₆O₁₁ · 5 H₂O) a odpadního skla. Sklářský kmen se taví v tavících pecích v rozmezí teplot 1400 – 1600 °C (v závislosti na složení skla). Vlákno je produkováno kontinuálně technologií současného tavení sklářského kmene v tavící peci a tažením vizkózní taveniny skla sérií platinových vaniček ve zvlákňovacích hlavách pod předpecí (Obr. 2.4).



Obr. 2.4: Schéma kontinuální výroby skleněných vláken [3].

Roztavená sklovina proudí do zvlákňovacích hlav cylindrickými tryskami o průměru 1-2 mm. Vytahovaná vlákna, nejčastěji o průměru 3,5-20 µm, jsou tenčena a chlazena rychlostí $10^4 - 10^5$ °C za sekundu. Proces tenčení zásadně ovlivňuje modul pružnosti v tahu, hustotu, index lomu a chemickou stabilitu (vlákno získává termomechanickou "zvlákňovací historii"). Samotné vlákno je abrazivní a náchylné ke zlomům, proto bývá na jeho povrch aplikován lubrikant. Lubrikanty zlepšují manipulovatelnost s vlákny, ale zároveň potlačují adhezi vlákna k matrici, proto je vlákno za účelem zvýšení adheze dále upravováno apretačními činidly [3].

2.1.3.2 Ostatní typy využívaných vláknových výztuží

Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna vynikají vysokou pevností a modulem pružnosti společně s nízkou měrnou hmotností a teplotní odolností [1, 3].

Mikrostruktura uhlíkového vlákna vychází ze vzájemného uspořádání hexacyklů grafitu, kdy jsou jednotlivé grafitové krystaly orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna (Obr. 2.5). Anizotropní charakter uhlíkových vláken je dán spojením kovalentně vázaných hexacyklů pomocí Van der Waalsových sil [1].



Obr. 2.5: Makrostruktura grafitového vlákna (šipka označuje podélnou osu vlákna) [1].

Uhlíková vlákna se vyrábějí technologií karbonizace viskózových nebo akrylonitrilových (PAN) vláken a alternativně z tzv. anizotropní smoly (*pitch*) zvlákňované v tavenině a pyrolytickou depozicí uhlovodíků z plynné fáze. Zvlákňování probíhá pod tlakem, aby došlo k orientaci krystalů grafitu v podélné ose vlákna. Čím dokonalejší je orientace, tím má vlákno vyšší modul pružnosti a pevnost. Uhlíková vlákna se dělí na vysokopevnostní (HS = *high strength*) a vysokomodulová (HM = *high modulus*) [1, 2].

Aramidová vlákna

Jedná se o tzv. "*high-performance*" syntetická aromatická polyamidová vlákna s charakteristickou vazbou –CO–NH– napojenou minimálně z 85 % na dvě aromatické jednotky připravované nízkoteplotní polykondenzací v inertní atmosféře. Vzhledem k pravidelnosti řetězce a jeho tuhosti tvoří nesubstituované aramidy výrazně anisotropickou semikrystalickou strukturu vynikající tepelnou stabilitou, ohnivzdorností, rezistencí proti většině org. a anorg. rozpouštědel, vysokou pevností a houževnatostí. Řízenou substitucí na základní skelet aramidu lze cíleně měnit mechanické vlastnosti a společně s tepelnou úpravou vláken je možné efektivně řídit krystalinitu a stupeň orientace krystalů.

Podle způsobu přípravy a tepelného ošetření rozeznáváme vlákna vysokomodulová (HM), vysokopevnostní (HS) a vlákna s vyšším prodloužením (HE) [1, 6].

PE vlákna

Využívají se zejména vlákna s vysokou molekulovou hmotností (UHMWPE, *ultra-high molecular weight polyetylene*) získávaná z roztoku průchodem zvlákňovací tryskou. Vysokých pevností v tahu se dosahuje díky vysoké krystalinitě a orientaci krystalů v podélné ose vlákna.

CVD, PCS křemíková vlákna

Vlákna na bázi karbidu křemíku disponují vysokou tuhostí a pevností v tahu, dobrou tepelnou stabilitou, vodivostí a nízkou měrnou hmotností. V polymerních kompozitech jsou používány zejména CVD monofilamenta o průměru $100 - 150 \mu m$ a svazky vláken připravených metodou PCS o průměru monofilu cca 15 μm .

CVD vlákna jsou připravována v komorových reaktorech za vysoké teploty metodou kontinuální chemické depozice karbidu křemíku z plynných silanů na povrch jádrového vlákna. PCS multifilamenta jsou vyráběna technologií karbonizace vláknitých prekurzorů na bázi polykarbosilanů [1].

Vybrané vlastnosti různých typů výztuže udává Tab. 2.6.

	Hustota	Modul pružnosti	Pevnost	Lomová
Vlákna		v tahu	v tahu	deformace
	$[g \cdot cm^3]$	[GPa]	[MPa]	[%]
Anorganická:				
Azbest	2,56	160	3100	1,9
Sklo	2,54	70 - 85	2200 - 3500	2,05
Borová vlákna	2,65	420	3500	0,8
SiC	2,60	250	2200	0,9
Uhlík	1,86	300 - 800	2700	0,7
Organická:				
Kevlar 29	1,45	60	2700	5,0
Kevlar 49	1,45	130	2900	2,5
Kevlar 149	1,45	190	2600	2,5
PE Spectra	0,97	172	3000	1,7
PBT	1,50	250	2400	1,5
Len	1,30	180	2600	3,1

Tab. 2.6: Vybrané vlastnosti některých typů výztuže [2]

2.2 Mezifáze

Mechanické vlastnosti vlákny vyztužených kompozitů určuje synergistická kombinace rigidní a vysokopevnostní výztuže s flexibilní polymerní matricí s vysokou houževnatostí. Nejedná se pouze o jednoduchý dvoufázový systém, ale je nutno zohledňovat oblast mezifáze. Jedná se o tenkou hraniční vrstvu určující velikost a charakter přenosu napětí z matrice na výztuž. Schopnost přenosu napětí závisí na pevnosti mezifáze a současně zahrnuje mechanické vlastnosti matrice, vláken, mezifáze a adhezi [7]. Mezifáze může být řízená a neřízená. Řízená mezifáze (Obr. 2.6) je charakteristická cílenou povrchovou úpravou výztuže, kdy je na povrch vláken nanášena definovaným a reprodukovatelným způsobem tenká reaktivní mezivrstva, která zlepšuje smáčení a umožňuje vznik pevné vazby jak k výztuži, tak k matrici [8].

Řízená mezifáze obsahuje dvě základní části, a to tzv. chemicky vázanou mezivrstvu a oblast s modifikovanou matricí formovanou interdifúzí atomů a molekul o stejném chemickém složení jako polymer, ale s jinou mikrostrukturou. Tloušťka interdifúzní vrstvy se pohybuje obvykle v rozmezí 10 - 100 nm. Mezifáze neřízená obsahuje pouze interdifúzí modifikovanou matrici [8, 9].

Adheze povrchově neupravených vláken s neřízenou mezifází je vzhledem k matrici obvykle špatná. Oproti tomu je adheze v kompozitech s řízenou mezifází s chemicky vázanou mezivrstvou nanášenou pomocí apretace při procesu výroby výztuží nebo jinou metodou (nanášení samovolně seskupených vrstev, plazmochemická polymerace aj.) výrazně vyšší.



Obr. 2.6: Schematický obrázek řízené mezifáze kompozitu [7].

2.2.1 Adheze

Adhezí obecně rozumíme soubor mechanismů, které se na ní podílí. Jedná se o adsorpci a smáčení, elektrostatické interakce, kovalentní vázání povrchu matrice s vlákny a reakční vázání za vzniku nových sloučenin. Hlavní mechanismy doplňují slabé nevazebné interakce (vodíkové můstky, vázání Van der Waalsovými silami aj.). Podstata vazeb však nezávisí jen na uspořádání atomů, molekulární konformaci a chemickém složení komponent, ale důležitá je i morfologie vláken a rozptýlení prvků v jednotlivých složkách kompozitu [9].

U vláknových kompozitů s řízenou mezifází je navíc nutno rozdělit problematiku adheze na dvě části: rozhraní vlákno-mezifáze a rozhraní mezifáze-matrice. Adheze pro jednotlivá rozhraní se specifikuje zvlášť, ale zásady interpretace jsou obecnějšího charakteru [8].

2.2.1.1 Adsorpce a smáčení

Základním předpokladem dobré adheze (vytvoření účinné vazby vlákno-matrice) je těsný kontakt povrchů na atomární úrovni. O smáčení se jedná, pokud kapalina (polymer) smáčí tuhé těleso prezentované vláknem. Smáčení lze kvantitativně vyjádřit jako termodynamickou práci adheze (W_A) podle Duprého rovnice

$$W_A = \gamma_{SL} + \gamma_{SV} - \gamma_{LV,} \tag{2.1}$$

kde: γ_{SL} je povrchová energie (povrchové napětí) kapaliny,

 γ_{SV} je povrchová energie tuhého tělesa,

 γ_{LV} je energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny.

Při kontaktu kapky s povrchem tuhého tělesa dochází k ustanovení rovnováhy mezi kohezními silami v kapalině a adhezními silami na rozhraní kapalina-tuhé těleso, přičemž míru smáčení charakterizuje kontaktní úhel θ (Obr. 2.7).



Obr. 2.7: Smáčení tuhého tělesa kapalinou [10].

Výslednice horizontálních složek sil v bodě na okraji kapky je vyjádřena Youngovou rovnicí

$$\gamma_{SL} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \tag{2.2}$$

Dokonalé smáčení je limitním případem, kdy platí: $\theta = 0^{\circ}$, $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ a $\gamma_{SL} = 0$.

Schopnost smáčení vláken matricí lze vyjádřit pomocí povrchové energie složek. Dobré smáčení lze předpokládat v systémech s větší povrchovou energií vláken oproti polymerní matrici, např. skleněná vlákna ($\gamma_{SV} = 560 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) jsou dobře smáčena polyesterovou pryskyřicí ($\gamma_{SL} = 35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) [8, 9, 10].

2.2.1.2 Vazebné typy

Nejvýznamnějším a nejpevnějším typem adhezního spojení je chemická vazba (kovalentní, iontová, aj.). Vzniká jako důsledek reakce v mezifázi a váže oba povrchy (Obr. 2.8 (a)), konkrétně chemickou skupinu na povrchu vlákna a kompatibilní chemickou skupinu v matrici. Komerčně se chemické vazby využívá ve spojení skleněných vláken ošetřených organosilany a termosetových matric resp. ve spojení uhlíkových vláken ošetřených oxidativními činidly s různými typy matric.

Dalším významnějším typem spojení je vazba tvořená molekulárními spletenci (Obr. 2.8 (b)). Jedná se o spojení dvou polymerních materiálů, u kterých dochází ke spletení volných polymerních řetězců vlivem difúze. Tento typ spojení má vliv především u kompozitů s termoplastickými matricemi vyztuženými vlákny s úpravou vazebnými činidly.

Na celkové adhezi se dále podílí i méně výrazné typy spojení. Při dostatečně malé vzdálenosti povrchů se vždy uplatňují slabé interakce charakteru Van der Waalsových sil. Rozdíl v elektrickém náboji zprostředkovává elektrostatické spojení (Obr. 2.8 (c)), jehož síla závisí pouze na hustotě rozptýleného náboje. Vazba interdifúzní (Obr. 2.8 (d)) je zprostředkována modifikací mikrostruktury matrice. Dalším typem je čistě mechanické spojení zprostředkovávající vazbu díky hrubosti povrchu vyztužujících vláken (Obr. 2.8 (e)). Mechanická vazba se projeví především při namáhání ve smyku [1, 8, 9].



Obr. 2.8: Mezifázové vazby tvořené (a) chemickou vazbou, (b) molekulovou zapleteninou, (c) elektrostatickou interakcí, (d) interdifůzí, (e) mechanickým spojením [9].

2.2.1.3 Pnutí při rozhraní

Mezifázový kontakt je silně ovlivněn zbytkovým pnutím na rozhraních mezifáze. Rozlišujeme *tepelná pnutí* vznikající při změnách teploty a *vlastní pnutí*.

Tepelná pnutí jsou způsobena odlišným koeficientem tepelné roztažnosti matrice, výztuže a mezifáze kompozitu. Vznikají především při chlazení kompozitu při vlastním výrobním procesu, kdy kontrakce matrice způsobí stlačení vyztužujících vláken.

Pnutí vlastní mohou působit jak tahově, tak tlakově. V polymerních kompozitech souvisí s viskoelastickým tokem nebo creepem a technologií výroby v případě mezifází. Pnutí způsobují také objemové kontrakce při vytvrzování termosetových pryskyřic nebo fázové transformace [1, 8].

2.2.2 Řízená mezifáze sklovláknových kompozitů

V současné době jsou nejčastějším typem používané výztuže polymerních kompozitů skleněná vlákna (tvoří více než 90 % objemu spotřeby výztuží) [8].

Vzhledem k povaze skleněného substrátu a jeho použití jako výztuže v polymerních kompozitech byla vyvinuta metoda ošetření povrchu skleněných vláken tenkou vrstvou na bázi organosilanů. Snaha o efektivní řízení vlastností mezifáze vedla také k vývoji nových metod nanášení tenkých vrstev. Studovanými alternativami mokrých procesů jsou především chemické roubování a využití plazmových polymerů.

2.2.2.1 Organosilanová vazební činidla

Některé oxidy obsažené ve skle (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃) reagují za přítomnosti vody s hydroxylovými skupinami a vytváří vodíkové můstky s dalšími molekulami vody, které se adsorbují na povrch vlákna. Tím se významně snižuje povrchová energie vlákna a dochází k výraznému zhoršení smáčení povrchu vlákna polymerní matricí [8]. Úprava organosilany pak poskytuje ochrannou vrstvu, bránící snižování povrchové energie a zároveň zvyšuje adhezi díky tvorbě kovalentních vazeb s polymerní matricí napříč mezifází [9]. Díky vyšší adhezi přináší ošetření organosilany vyšší pevnost kompozitu beze změny jeho houževnatosti [11].

Typ organosilanu (R-Si-X₃) závisí na konkrétní aplikaci, kdy je uhlovodíkový zbytek volen podle kompatibility k polymerní matrici. Silan hydrolyticky přechází na silanol reakcí hydrolyzovatelných koncových skupin X (ethoxy, methoxy, Cl, aj.) ve vodném prostředí (Obr. 2.9 (a)), následuje chemisorpce silanolu na povrch vlákna (Obr. 2.9 (b)). V dalším kroku dochází ke kondenzaci a spojení silanolů do polysiloxanové vrstvy (Obr. 2.9 (c)), chemicky vázané k povrchu vlákna, s uhlovodíkovými zbytky směřujícími od vlákna (Obr. 2.9 (d)) [8, 9].



Obr. 2.9: Organosilanová vazební činidla: (a) hydrolýza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matrici [10].

Nevýhodou organosilanové vazby je její hydrolytická nestabilita, kdy při zvýšené koncentraci vody v systému dochází k hydrolyticky iniciovanému rozpadu vazeb, které se při další kondenzaci obnovují jen částečně [12]. Snižuje se zejména pevnost v tahu a částečně i modul pružnosti v tahu kompozitního materiálu [13]. Pozorováním povrchu vláken bylo také zjištěno, že nanášená vrstva má nejednotnou tloušťku (Obr. 2.10) [3].



Obr. 2.10: Nerovnoměrné rozložení povrchové úpravy komerčního skleněného vlákna [3].

2.2.2.2 Chemické roubování

Další alternativní možností tvorby hydrolyticky stabilní vazby mezi skleněným vláknem a polymerní matricí je chemické roubování oligomerů vazebních činidel. Hydroxylové skupiny na povrchu skleněného vlákna jsou nahrazeny kovalentně vázanými oligomery, které brání degradaci vlivem koncentrace vlhkosti. Pevné spojení s polymerní matricí je umožněno díky interdifúzi.

Reakční schéma chemického roubování PC oligomeru nebo dianu je znázorněno na Obr. 2.11. V prvním kroku reagují skleněná vlákna s SiCl₄ (Obr. 2.11 (a)), následuje reakce s roztokem (0,5 %) PC oligomeru nebo dianu v chlorbenzenu (Obr. 2.11 (b)). Nevýhodou procesu je vedlejší produkce HCl [8].



Obr. 2.11: Chemické roubování PC oligomeru [8].

2.3 Plazmochemické procesy

Jednou z alternativních cest pro zkvalitnění vlastností polymerních vláknových kompozitů je cílené využití plazmových polymerů. Vzhledem k tomu, že mechanické vlastnosti plazmových polymerů v závislosti na technologii jejich přípravy jsou velmi variabilní, lze je úspěšně použít pro modifikaci povrchu vláknových výztuží. Výběrem vhodného monomeru a volbou depozičních podmínek pak lze řídit mechanické vlastnosti mezifáze tj. míru adheze. Mechanické vlastnosti plazmochemicky připravených vrstev společně s pevnou a hydrolyticky stabilní vazbou tak tvoří základní předpoklad pro uplatnění této technologie.

2.3.1 Plazma

Plazma je charakterizováno jako elektricky vodivé médium, kde koexistují kladně a záporně nabité částice společně s neutrálními atomy a molekulami. Vysoká koncentrace nabitých částic tvořených ionizací, s extrémně vysokou energií oproti stavu kapalnému, plynnému a pevnému, tvoří tzv. čtvrtý stav hmoty [14, 15].

Podle teploty plynu rozdělujeme plazma na několik kategorií (Tab. 2.8).

Тур	Teplota	Výskyt				
Vysokoteplotní plazma	$T_i \approx T_e > 10^6 \ K$	Majoritní ve vesmíru, hvězdy, nukleární výbuch, řízená fůze				
Nízkoteplotní plazma • Horké plazma	$T_i\approx T_e\approx T_g\leq 10^4~K$	Blesky, elektrický oblouk, vysokoenergetické výboje				
Nízkoteplotní plazma	$T_i \approx T_g \approx 300 \text{ K},$	Výboje při nízkém tlaku				
• Studené plazma	$T_i \ll T_e \le 10^5 \text{ K}$					

Tab. 2.8: Rozdělení plazmatu [14].

Nejvyužívanějším typem plazmatu pro plazmochemické reakce je studené plazma. Jeho výhoda spočívá ve velice vysoké elektronové teplotě (T_e - elektronová energie v Kelvinech; 1 eV = 11600 K) a relativně nízké teplotě plynu (T_g - translační energie molekul plynu v Kelvinech). Díky tomu mohou nabité částice přítomné v plazmatu interagovat s povrchem substrátu nebo energeticky aktivovat molekuly reaktivních plynů [14, 16].

2.3.1.1 Parametr plazmatu

Jednou ze základních vlastností plazmatu je tzv. kvazineutralita, přibližná rovnost nábojů částic v plazmatu [18]. Výsledkem kvazineutrality je potlačení fluktuace hustoty elektrického náboje, kdy se plazma v širším měřítku jeví jako elektricky neutrální. Pokud do plazmatu vložíme pevné těleso nesoucí náboj, začne ovlivňovat svým nábojem okolní nabité částice a projeví se *Debyeovo stínění* charakterizované *Debyeovou stínící délkou*, λ_D . Jedná se o vzdálenost, ve které se bude plazma opět jevit jako elektricky neutrální tj. kvazineutrální a nebude ovlivňováno nábojem vloženého tělesa.

Debyeova stínící délka λ_D závisí na hustotě nábojů ionizovaných částic a je základním parametrem plazmatu. Aby bylo možné stav hmoty nazývat plazmatickým, musí být oblast rozšíření plazmatu větší než Debyeova stínící délka, $L \gg \lambda_D$, a současně musí v rámci sféry působení Debyeova stínění existovat ionizované částice, $N_D \gg 1$ (N_D - koncentrace nabitých částic ve sféře působení Debyeova stínění) [14].

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \gg 1, \qquad (2.3)$$

kde n_e představuje koncentraci elektronů.

2.3.2 Plazmová polymerace

Nejvýznamější plazmochemickou metodou pro modifikaci povrchu výztuží polymerních kompozitů a přípravu tenkých vrstev a kontrolovaných mezifází je metoda PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Spočívá v nanášení tenkých vrstev plazmatických polymerů z plynné fáze na pevný substrát v prostředí studeného plazmatu, přičemž plazma poskytuje energetický zdroj iniciující stupňovitou reakci. Nejedná se však o polymeraci v běžném pojetí, protože plazmaticky připravené polymery v mnoha případech vykazují odlišné chemické složení a chemické a fyzikální vlastnosti, než polymery připravené konvenčními metodami. Příprava polymeru depozicí v plazmatu umožňuje vytvořit speciální podmínky pro syntézu specifických polymerních vrstev o různém složení, chemické struktuře a morfologii povrchu, což významně ovlivňuje mechanické vlastnosti a reaktivitu na povrchu vrstvy [17].

Plazmová polymerace také poskytuje nezanedbatelné výhody: plynné monomery nemusí obsahovat funkční skupiny nutné k uskutečnění konvenčních polymerací, polymerace probíhá v relativně čistém prostředí bez přítomnosti rozpouštědla, přítomnost funkčních skupin může být řízena v závislosti na konkrétních požadavcích jednotlivých aplikací [18].

2.3.2.1 Generace plazmatu

Generace a udržení plazmatu má tři základní podmínky: (1) energetický zdroj potřebný k ionizaci, (2) vakuový systém pro udržení plazmatického stavu, a (3) reakční komoru.

Jako energetický zdroj k ionizaci se používá elektrická energie, využívají se střídavé proudy (50 - 60 Hz) i proudy stejnosměrné s vysokou frekvencí (až v řádu GHz pro produkci mikrovlnného plazmatu).

Vakuový systém bývá nejčastěji konstruován jako kombinace rotační olejové vývěvy a difúzní pumpy. Dosažení co nejvyššího podtlaku je nutné dosáhnout zejména kvůli možné přítomnosti zbytkových plynů adsorbovaných na stěny reakční komory, které významně ovlivňují chemické reakce při depozici.

Tvar reakční komory závisí především na velikosti a tvaru substrátů. Typické reakční komory pro úpravu vláken bývají tubulární se skleněnými nebo ocelovými stěnami (Obr. 2.12). Homogenní šíření elektromagnetického pole je realizováno pomocí spirálové cívky (*Inductive Coupling System*) nebo terčů (*Capacitive Coupling System*) [14].



Obr. 2.12: Schéma kontinuálního plazmatického modifikátoru. Převzato z [19].

2.3.2.2 Mechanismus plazmové polymerace

Základní mechanismus plazmových polymerací spočívá v opakovaných elementárních reakcích: (1) fragmentaci monomerních molekul, (2) formování radikálů, a (3) rekombinaci aktivovaných fragmentů monomerů. Propagační reakce nemá charakter reakce řetězové, ale dochází k přeuspořádání biradikálů do struktury plazmového polymeru. Způsob tvorby fragmentů závisí na depozičních podmínkách a chemickém složení monomerů. Základní fragmentace je prezentována dvojicí reakcí:

(1) eliminací vodíku, a

(2) porušením vazby C-C monomeru.

Vznik biradikálů lze nepravděpodobněji vysvětlit pomocí dvojnásobné eliminace vodíku [14]. Následné reakce monoradikálů a biradikálů přibližuje základní schéma aktivace monomeru v plazmatu, interakce radikálů a jejich reaktivace (Obr. 2.13).

Monoradikál $M_i \bullet$ reaguje s monomerem za vzniku radikálu M_j -M \bullet (reakce a). Monoradikál $M_i \bullet$ rekombinuje s monoradikálem $M_j \bullet$ za vzniku neutrální molekuly M_i - M_j (reakce b) nebo rekombinuje s biradikálem $\bullet M_k \bullet$ za vzniku monoradikálu M_i - $M_k \bullet$ (reakce c). Biradikál $\bullet M_k \bullet$ s monomerem tvoří nový biradikál $\bullet M_k$ -M \bullet (reakce d). Biradikál $\bullet M_k \bullet$ rekombinuje s biradikálem $\bullet M_j \bullet$ za vzniku nového biradikálu $\bullet M_k$ - $M_j \bullet$ (reakce e).

Nová neutrální molekula M_i-M_j je opět aktivována v plazmatu na mono/biradikál a opakuje se proces I. cyklu. Nové mono- a biradikály rekombinují ve větší radikály ve II. cyklu.



Cyklus II

Obr. 2.13: Základní bicyklický mechanismus plazmových polymerací. Převzato z [20].

2.3.2.3 W/FM parametr

Fragmentační proces monomeru závisí také na množství dodané elektrické energie, množství přiváděného monomeru a místě interakce monomeru s plazmatem. Kontrolní parametr W/FM (W - výkon generátoru, [W]; F - zaváděný monomer, [mol \cdot s⁻¹]; M - relativní molekulová hmotnost monomeru, [kg \cdot mol⁻¹]) stanovuje ideální podmínky pro polymeraci (*Competition region*) a podmínky s nízkou, nebo naopak vysokou koncentrací monomeru (*Sufficient, deficient region*), (Obr. 2.14) [21].



Obr. 2.14: Oblast ideální depozice [14].

2.3.2.4 Depozice a ablace

V konečném důsledku plazmové polymerace dochází k depozici polymeru na povrch substrátu a stěny reaktoru. Plazma však na nadeponovaný polymer působí po celou dobu procesu, což může vyvolat zpětné uvolnění polymeru tzv. ablaci. Rovnováha procesu depozice a ablace závisí především na nastavení výkonu výboje.

2.3.2.5 Plazmová polymerace organosilanů

Plazmová polymerace organosilanů metodou PECVD představuje celou řadu materiálů s velmi zajímavými vlastnostmi. Tenké polymerní filmy připravené v plazmatu za nízkých tlaků z organosilanových monomerů vykazují zajímavé mechanické, dielektrické a strukturální charakteristiky, které lze procesně optimalizovat. Nachází uplatnění zejména jako transparentní ochranné vrstvy, optické filtry a vrstvy s nízkou dielektrickou konstantou [22, 23]. Nejpoužívanější organosilany v plazmatických polymeracím zmiňuje Tab. 2.9.

Monomer	Strukturní vzorec	Reference
Silan	SiH_4	[24, 25]
Tetramethylsilan (TMS)	Si-(CH ₃) ₄	[26]
Hexamethyldisilan (HMDS)	(CH ₃) ₃ -Si-Si-(CH ₃) ₃	[27, 28]
Tetraethoxysilan (TEOS)	Si-(OC ₂ H ₅) ₄	[29, 30]
Tetramethyldisiloxan (TMDSO)	(CH ₃) ₂ -HSi-O-SiH-(CH ₃) ₂	[31]
Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	(CH ₃) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃	[32, 33]
Hexamethyldisilazan (HMDS)	(CH ₃) ₃ -Si-N-Si-(CH ₃) ₃	[34]
Methyltrimethoxysilan (MTMOS)	(CH ₃)-Si-(OCH ₃) ₃	[35, 36]
Vinyltriethoxysilan (VTES)	$H_2C=CH-Si-(OC_2H_5)_3$	[37, 38]
Tetravinylsilan (TVS)	Si-(CH=H ₂ C) ₄	[22, 23, 39, 40, 43]
Vinyltrimethylsilan (VTMS)	$H_2C=CH-Si-(CH_3)_3$	[44]

Tab. 2.9: Nejpoužívanější organosilany pro plazmatické polymerace tenkých vrstev.

2.4 Metody testování mezifáze polymerních kompozitů

Testování mezifáze interpretuje mechanické vlastnosti na třídimenzionálním rozhraní mezi matricí a vyztužujícími vlákny, které zahrnuje dvě dvojdimenzionální oblasti kontaktu výztuže a materiálu mezifáze a materiálu mezifáze s kompozitní matricí. Poskytuje informace o vzniku chemických vazeb, kohezní síle uvnitř mezifáze a míře adheze prezentované povrchovou energií výztuže a matrice [43].

Mechanické vlastnosti kompozitu jsou testovány pomocí tří základních módů zatěžování (tahovým, tlakovým a smykovým), nebo ohybem, který tři základní módy kombinuje. Podle způsobu a rychlosti zatěžování dále dělíme testy na statické, rázové a únavové. Primárně jsou materiálové vlastnosti kompozitu určovány statickými metodami jako odezva na monotónní působení napětí v krátkém časovém úseku v řádu sekund či jednotek minut [44].

Testování adheze na mezifázi matrice-výztuž se dělí na tři kategorie, metody přímé a nepřímé, určené především na testování mezifázové smykové pevnosti, a metody laminární (Tab. 2.10). K charakterizaci se využívají jak jednovláknové kompozitní systémy, tak makrokompozitní vícesvazkové vzorky, přičemž testování jednovláknových mikro-

kompozitních systémů s velikostí mezifáze v řádech desítek až stovek nanometrů je komplikováno nemožností přesně stanovit modul pružnosti materiálu mezifáze [43].

V závislosti na geograficky nerovnoměrném rozšíření širšího používání polymerních kompozitů zaštiťuje unifikaci testovacích metod několik nadnárodních institucí. Především se jedná o evropskou ISO (International Standards Organization) a americkou ASTM (American Society for Testing and Materials). Současně nemusí hodnoty pevností mezifází ve smyku v kompozitních výrobcích odpovídat laboratorním experimentálním měřením. Důvodem jsou zejména různé metody a technologie výroby polymerních kompozitů. Při dodržení přiměřené reprodukovatelnosti výsledků však měření velmi dobře obstojí při srovnávání efektivnosti různých povrchových úprav výztuží.

PŘÍMÉ	NEPŘÍMÉ	LAMINÁRNÍ
 Single fiber pull-out test Mikrodroplet test Mikroindentační test Fragmentace vlákna Komprese vlákna 	 Metoda proměnlivého zakřivení Komprese tenké vrstvy Komprese koule Vytržení svazku vláken (<i>Pull-out test</i>) Dynamicko-mechanická metoda Metoda kontrastního napětí 	 Ohybovou silou (90°) Příčnou silou (90°) Rohovou delaminací Lámáním 4 – point shear (čtyřbodový test*) 3 – point shear (tříbodový test*) Short beam shear test (test krátkých trámečků*)

Tab. 2.10: Metody testování adheze výztuž-matrice [43].

* neexistují ustálené české ekvivalenty

2.4.1 Přímé metody

K měření se využívají kvantitativní testy s jedním vláknem zabudovaným v matrici – tzv. modelový kompozit. Zkoumanou mechanickou vlastností je pevnost mezifáze ve smyku a získanou kvantitativní veličinou je tzv. střední pevnost mezifáze ve smyku τ_{int} (předpokladem je orientace vlákna ve směru namáhání, stejná povrchová úprava a smáčení vlákna v podélném směru a dokonalá adheze) [8].

2.4.1.1 Single fiber pull-out test, mikrodroplet test

Jedná se o nejběžnější způsob testování jednovláknového kompozitního systému, kdy je testované vlákno zabudováno do kompozitní matrice ve tvaru disku (*Single fiber pull-out test*, Obr. 2.15 (a)) nebo je na jeho povrch rovnoměrně nanesena kapka polymeru (*Mikrodroplet test*, Obr. 2.15 (b)). Během testu je monitorováno napětí a prodloužení a pevnost mezifáze ve smyku je dopočítána po dosažení síly potřebné k selhání kompozitu. Pevnost matrice, vzhledem k použití pouze jednoho vlákna, není rozhodující a lze tak při testování využít i křehké matrice [43]. Veličina τ_{int} je stanovena jako síla působící na plochu rozhraní potřebná k vytržení vlákna z polymerní matrice

$$\tau_{\rm int} = \frac{F}{\pi \cdot D_f \cdot L} \ [8]. \tag{2.4}$$

2.4.1.2 Fragmentace vlákna

Jedná se o zatěžování modelového jednovláknového kompozitu v tahu (Obr. 2.15 (c)). Testované vlákno je úplně uzavřeno do polymerní matrice, přičemž vnější napětí na vlákno je přenášeno prostřednictvím mezivrstvy. Postupným zvyšováním zátěže dochází k fragmentaci vlákna, a to až do stavu, kdy je přenášené napětí nedostatečné k další fragmentaci. Střední pevnost mezifáze ve smyku je kalkulována pomocí střední délky fragmentu l_c a pevností fragmentu σ_f

$$\tau_{\rm int} = \frac{\sigma_f D_f}{2l_c}.$$
(2.5)

Pro stanovení střední délky fragmentu je třeba využít transparentní matrice, nebo izolovat a proměřit vlákna po spálení matrice [8, 43].

2.4.1.3 Mikroindentační test

Metoda používaná pro testování vláken výztuže orientovaných kolmo na řez kompozitním vzorkem. Vybraná vlákna jsou zatlačována pod úroveň vyleštěného povrchu kompozitu sférickým nebo cylindrickým hrotem (Obr. 2.15 (d)) [43]. Síla působící na indentor je volena podle míry delaminace vlákna v polymerní matrici.

Potřebná síla je úměrná střední smykové pevnosti

$$\tau_{\rm int} = A \left(\frac{4F}{\pi D_f^2} \right) \left(\frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (2.6)$$

1

kde první člen v závorkách je jmenovité napětí vlákna v tahu, G_m je modul pružnosti polymerní matrice ve smyku, E_f je modul pružnosti vlákna v tahu a konstanta A je funkce vzdálenosti mezi testovaným vláknem k nejbližšímu sousednímu vláknu stanovená metodou konečných prvků [8, 43].

2.4.1.4 Komprese vlákna

Kompozitní vzorek obsahující vlákno je z obou stran oříznut a vyleštěn a na oba konce je v podélném směru vlákna působeno vnějším napětím. Vyvázání vlákna je možné pozorovat pod optickým mikroskopem za použití viditelného či polarizovaného světla [43].



Obr. 2.15: Přímé metody měření pevnosti mezivrstvy ve smyku: *single fiber pull-out test* (a), *microdroplet test* (b), fragmentace vlákna (c), mikroindentační test (d) [45].

2.4.2 Nepřímé metody

2.4.2.1 Komprese koule

Metoda nazývaná také jako mezo-indentace. Principem je vtlačování tvrdého sférického indentoru do vyleštěného povrchu kompozitu ve směru podélné osy jednosměrně vyztužujících vláken. Průměr koule je mnohem větší, než průměr zatlačovaných vláken. Koule při měření vyvolává kompresi materiálu a způsobuje jeho trvalou depresi. Analýzou křivky vtlačení (*depression curve*) a křivky silového výkyvu (*force-deflection curve*) lze získat závislost tvrdosti kompozitu na jeho depresi. Z rozdílu průběhu křivek posuzujeme úroveň adheze [43].

2.4.2.2 Vytržení svazku vláken (Fiber bundle pull-out test)

Jedná se o obdobu testu vytrhávání jednotlivého vlákna, kdy je místo monofilamentu využit svazek jednosměrně orientovaných vláken zalitých do polymerního bloku s příčnými zářezy po bocích vymezujícími oblast selhání kompozitu. Modelový vzorek je paralelně zatěžován až do vytržení svazku vláken. Sledována je závislost napětí na prodloužení. Z hodnoty maximálního napětí se dopočítává pevnost mezivrstvy ve smyku [43].

Zabudování svazku vláken do polymerní matrice bývá vzhledem k různým podmínkám testování různě modifikováno.

2.4.2.3 Metoda proměnlivého zakřivení

Metoda využívá eliptické deformace kompozitního trámce se zabudovaným vláknem. Trámec je ohýbán podle šablony, což způsobuje šíření smykového napětí. Jeho velikost je řízena mírou zakřivování trámce, kdy v bodě maximálního zakřivení nakonec dochází k delaminaci. Napětí podél vlákna je kalkulováno jako funkce modulu pružnosti matrice v tahu, šířky ohybu trámce, změny průřezu ohýbaného trámce a konstant rovnice elipsy. Výhodou testu je jeho nezávislost na pevnosti v tahu použitého vlákna.

2.4.3 Laminární metody

Laminární metody používané pro testování míry adheze jsou založeny na principu ohybu a smyku. Jedná se především o metody 4-point shear/3-point shear test (ohybové testy) a Short beam shear test.

V případě tříbodové ohybové zkoušky je napětí koncentrováno uprostřed testovaného tělíska pod působícím trnem, při použití čtyřbodové zkoušky mezi jednotlivými trny.

Short beam shear test je charakteristický relativně krátkou vzdáleností mezi podpěrami vzorku, kdy snižováním vzdálenosti podpěr eliminujeme vliv ohybové deformace. Interlaminární smyková pevnost je potom vyjádřena jako

$$T = \frac{3F}{4tb},\tag{2.7}$$

kde F je maximální dosažená síla, t tloušťka vzorku a b šířka vzorku.

Velikost kompozitních tělísek a přesný způsob jejich testování je normativně ošetřen [25].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Polymerní matrice

Pro přípravu testovaných vzorků byla použita komerční nenasycená polyesterová pryskyřice Viapal HP 349 F modifikovaná kyselinou isoftalovou se zvýšenou kompatibilitou se skleněnými vlákny (výrobce Sirca S. p. A., Itálie).

xpedičním stavu:
650 – 750 mPa · s
37 – 39 %
120 °C
vytvrzení:
65 MPa
110 MPa
2,5 %

Aditiva používaná pro pryskyřici Viapal HP 349 F

Styren (CAS: 100-42-5) Síťovací činidlo, transparentní kapalina. Mr = 104,152 g · mol⁻¹ ρ (20 °C) = 0,906 g · cm⁻³ T_t = -30,628 °C T_y = 145,14 °C

 $T_{vzplanuti} = 31 \ ^{\circ}C$

$$\begin{split} & \textbf{Perkadox}^{\circledast} \textbf{16S} \; (di(4\text{-terc-butylcyklohexyl}) \text{peroxydikarbonát, CAS: 15520-11-3}) \\ & \text{Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko} \\ & \text{Nízkoteplotní iniciátor, bílý prášek.} \\ & M_r = 398,5 \; g \cdot \text{mol}^{-1} \\ & \rho = 0,45 - 0,48 \; g \cdot \text{cm}^{-3} \; (\text{bulk}) \\ & T_s \text{max.} = 20 \; ^\circ\text{C} \\ & \text{SADT: 40 } ^\circ\text{C} \end{split}$$



Perkadox[®] CH-50L (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem, CAS: 94-36-0) Výrobce: Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amersfoort, Nizozemsko

Vysokoteplotní iniciátor, bílý prášek.



Uvasorb® MET (2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, CAS: 131-57-7)

Výrobce: 3V Sigma S. p. A., Bergamo, Itálie Stabilizátor UV záření, žlutý prášek. $Mr = 228,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $2 = 0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (bulk)}$



MOLD WIZ INT-PUL-24

Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA

Směs organických kyselin, esterů a aminů s neutralizačními činidly. Lubrikant zlepšující smáčivost vláken.

 $\rho = 0.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Ta	b. 3	.1:	Složení	UP	pry	'sk'	yřice	pro	pří	pravu	kom	pozitních	vzorků:
							/	1				1	

Složka	hm. %
Viapal HP 349 F	96,1
Styren	2
Perkadox [®] CH-50L	1
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5
Uvasorb® MET	0,2
Perkadox [®] 16S	0,2

3.1.2 Vyztužující skleněná vlákna

Použita skleněná vlákna typu E ve formě rovingu produkovaná firmou Saint-Gobain Adfors CZ, s.r.o., Litomyšl, ČR (1200 tex, nebo 600 tex ve dvou svazcích, střední průměr vláken cca 19 μm).

Pro přípravu výztuží s plazmochemickou úpravou byla použita vlákna bez povrchové úpravy, srovnání adheze bylo prováděno s vlákny s povrchovou úpravou P 707 provedenou výrobcem.
Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti vláken (E sklo): Teplota měknutí: 850 °C Teplota odvláknění (*defiberizing temperature*): 1150 – 1250 °C $\rho = 2,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (tavenina skla)

3.2 Plazmochemická úprava výztuže

Proces plazmochemického nanášení tenkých vrstev tetravinylsilanu (TVS) na vláknovou výztuž z E skla probíhal na aparatuře A2 na Fakultě chemické, VUT v Brně.

3.2.1 Monomer a pracovní plyny

Tetravinylsilan, Si-(CH=CH₂)₄ (Sigma Aldrich) Relativní molekulová hmotnost: 136,27 g \cdot mol⁻¹

Hustota: $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Teplota varu: 130 °CIndex lomu: 1,461Čistota: 97 %

Využití pomocných plynů:

Kyslík 4,5 (Linde-Gas) – kyslíková předúprava vláken, čištění komory reaktoru Argon 5,0 (Linde-Gas) – čištění komory reaktoru, uložení substrátů po ukončení depozice

3.2.2 Čerpací systém

Aparatura A2 zahrnuje synchronní vakuový čerpací systém dodaný firmou Lavat Chotutice zahrnující:

- Rotační vývěvu Leybold-Trivac D16B (čerpací rychlost 18,9 m³ · hod⁻¹, rozmezí tlaků: atm. 10⁻¹ Pa)
- Difúzní olejovou vývěvu DB63P s trojcestným ventilem (čerpací rychlost $110 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, rozmezí tlaků: $10^1 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$)
- Chladící ventilátor pro difúzní vývěvu
- Programátor vakua PV 01
- Vakuometr Pirani VPR 01 (měřící rozsah: $10^5 10^{-1}$ Pa)
- Vakuometr Penning VPG 01 (měřící rozsah: $10^{-1} 10^{-6}$ Pa)
- Vakuometr Capacitron DM 20 (měřící rozsah: 133 10⁻² Pa)
- Zařízení pro vodní chlazení
- Zavzdušňovací elektromagnetický ventil a pneumatické ventily pro řízení toku čerpaných plynů

3.2.3 Depoziční systém

Depoziční systém byl navržen pro plazmatickou depozici jak plošných substrátů, tak vláknových výztuží. Systém lze upravit i pro kontinuální provoz. Reakční komora z pyrexového skla je válcovitého tvaru. Substrát je možné uzavřít mimo reakční komoru pomocí manipulátoru. Pro eliminaci olejových par je depoziční systém vybaven vymrazovacím prvkem plněným kapalným dusíkem.

Dávkování monomerů je řízeno pomocí PC hmotnostními průtokoměry Bronkhorst. Baňka s monomerem je pro udržení konstantní teploty umístěna v termostatu. Vzhledem ke kalibraci hmotnostních průtokoměrů na dusík je nutno skutečný průtok monomerů zjistit pomocí měření nárůstu tlaku v uzavřené depoziční komoře ze vztahu:

$$F = \frac{60 \cdot 10^6}{101325} V \left(\frac{\mathrm{dp}}{\mathrm{dt}}\right)_V [\mathrm{sccm}], \qquad (3.1)$$

kde *F* je skutečný průtok plynu, *V* [m³] je objem aparatury (A2 - 5,9 dm³) a $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ je směrnice

nárůstu tlaku při stálém objemu.

Generace plazmatu je zajištěna pomocí tranzistorového generátoru PG 50 upraveného i pro pulzní provoz s plynule volitelným výkonem v rozmezí 0-50 W o frekvenci 13,56 MHz. Alternativním zdrojem vysokofrekvenční energie je elektronkový generátor P 503 s výkonem 10-500 W a frekvencí 13,56 MHz. Generátor je osazen lineárními wattmetry s indikací postupného a odraženého výkonu a připojen k měděné cívce o šesti závitech. Nejkratší doba pulzu je 1 ms, nejdelší 999 ms. Při použití pulzního plazmatu lze dosáhnout efektivního výkonu od 0,05 W do 25 W.

Efektivní výkon je definován jako

$$P_{eff} = P_{total} \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})}$$
(3.2)



Obr. 3.1: Aparatura A2, celkový pohled.



Obr. 3.2: Aparatura A2, schéma depozičního systému.

3.2.4 Příprava tenkých vrstev

Pro depozici TVS byl využit ostře lokalizovaný indukčně vázaný výboj (tzv. "vajíčko") s centrem uvnitř cívky řízený pomocí přizpůsobovacího členu umístěného mezi generátorem a cívkou (Obr. 3.3).



Obr. 3.3: Použitý výbojový mód.

3.2.4.1 Pracovní postup

Idoreia	Theothin postup pripratify terminent tible (T + B ha thankino + J substrati						
1.	Vzorek byl založen do komory manipulátoru a systém vyčerpán na základní tlak						
	$1 \cdot 10^{-3}$ Pa (ověřeno vakuometrem Penning).						
2.	Po dosažení požadovaného podtlaku byl nalit LN_2 do vymrazovačky,						
	vymrazováno asi 30 minut.						
3.	Boční kohoutu oddělovací komory manipulátoru byl uzavřen a vakuometr byl						
	vyresetován.						
4.	Kyslíková předúprava:						
	(1) puštěno 5 sccm O ₂ , zaškrceno na 4 Pa						
	(2) zapnut generátor s nastavením výboje 1:1, (výboj nutno vyladit						
	na požadovaný výbojový mód)						
	(3) zasunut vzorek do reakční komory (doba předúpravy 10 minut)						
	(4) po 10 minutách byl vypnut výboj a přívod kyslíku a vzorek byl uzavřen						
	v oddělovací komoře						
5.	Hoření Ar plazmatu:						
	(1) puštěno 10 sccm Ar, zaškrceno na 10 Pa.						
	(2) výboj nastaven na 1:1, opětovné vyladění výboje						
	(3) doba hoření Ar plazmatu 10 minut						
	(4) po 10 minutách byl vypnut výboj a průtok plynu byl zaškrcen přesně						
	na $10 \pm 0,02$ Pa, poté následovalo vypnutí přívodu Ar						
6.	Odpuštěn monomeru (TVS) na tlak par kolem 600 Pa, uzavřen přívodu monomeru.						
7.	Depozice:						
	(1) pustěno 7 sccm TVS						
	(2) nastaven požadovaný poměr výboje (výkon), opětovné vyladění výboje						
	(3) otevřena oddělovací komora a zasunut vzorek						
	(4) proběhla depozice tenké vrstvy dle stanoveného času						
8.	Po ukončení depozice byl vypnut výboj, přívod TVS a povolen boční kohout						
	oddělovací komory manipulátoru.						
9.	Puštěno 10 sccm Ar (proplachování aparatury po dobu 60 minut).						
10.	Po uzavření přívodu Ar byl vzorek ponechán v aparatuře do druhého dne.						
11.	Po uzavření manipulační komory byl vzorek vyjmut a následovalo další zpracování						
	do modelového polymerního kompozitu.						

Tab. 3.2: Pracovní postup přípravy tenkých vrstev TVS na vláknový substrát.

3.2.4.2 Depoziční podmínky

Označení	Aktivace O ₂	Výkon	$P_{e\!f\!f}$	TVS	Depoziční čas	Teor. tloušťka
		(poměr)	[W]	[sccm]	[s]	vrstvy [nm]
GF 44	10 min	1:19	2,5	7	21	50
GF 45	10 min	1:19	2,5	7	42	100
GF 46	10 min	1:19	2,5	7	210	500
GF 47	10 min	1:19	2,5	7	420	1000
GF 48	10 min	1:19	2,5	7	2100	5000
GF 49	10 min	1:499	0,1	7	5800	1000
GF 50	10 min	1:99	0,5	7	1060	1000
GF 51	10 min	1:9	5	7	600	1000
GF 53	10 min	1:19	2,5	7	4200	10000

Tab. 3.3: Depoziční podmínky pro připravované tenké vrstvy TVS.

3.3 Příprava vzorku

Kompozitní vzorky byly připraveny jako polyesterovou pryskyřicí smáčené svazky plazmochemicky upravených vláken zalité do válcovitého disku z polyesterové pryskyřice o přesně stanovených rozměrech.

Pro uchycení vzorku do univerzálního testovacího zařízení Zwick bylo využito lopatky vytvrzená z totožné polyesterové pryskyřice jako disk (technologie přípravy v kap. 3.3.1). Přípravu kompozitního vzorku pro měření ITS uvádí kapitola 3.4.1.

3.3.1 Technologie přípravy kompozitního vzorku

3.3.1.1 Model kompozitního vzorku

Tvar a rozměry vzorku jsou v závislosti na metodě testování pomocí univerzálního testovacího zařízení Zwick podloženy modelovými výpočty s použitím metody konečných prvků. Metoda konečných prvků byla využita pro simulaci rozložení napětí v kompozitním vzorku, s ohledem na jeho rozměry, tak, aby bylo zajištěno, že maximální smykové napětí bude v oblasti, kde polymerní disk přiléhá na svazek vláken. Výpočty byly provedeny s ohledem na výšku a průměr polymerního disku a výšku, vnitřní průměr a poloměr zaoblení vnitřní hrany břitu. Navržený model umožňuje testovat interlaminární smykovou pevnost na rozhraní mezi vlákny a polymerní matricí. Maximální redukované napětí je koncentrováno v místě přechodu z disku na pryskyřicí obalená vlákna [46].

Pro úpravu a testování vzorků metodou ITS (*Interfacial Testing System*) byly použity stejné modelové vzorky připravené pro testování na univerzálním testovacím zařízení Zwick.

Schéma kovového testovacího hrotu a kompozitního vzorku přibližuje Obr. 3.4 a 3.5.



Obr. 3.4: Schéma a rozměry kovového břitu pro testování vzorků kompozitů.



Obr. 3.5: Schéma modelového vzorku kompozitu.

3.3.1.2 Příprava forem pro vytvrzování pryskyřice

Formy pro přípravu polymerních disků a lopatek byly připraveny z komerčního Lukoprenu N 1522 vytvrzením za laboratorní teploty.

LUKOPREN N 1522, Lučební závody a. s. Kolín

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

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

3.3.1.3 Příprava kompozitního vzorku

Postup přípravy

Předem připravená směs aditiv byla důkladně promíchána skleněnou tyčinkou v PE vaničce s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí podle požadovaného poměru. Po odstátí směsi a uvolnění bublin vzniklých při promíchávání bylo do injekční stříkačky odebráno potřebné množství pryskyřice pro doplnění forem.

Připravený svazek vláken (přibližně o délce 20 cm) byl pomocí pinzety ukončené bužírkami postupně namáčen do lázně s pryskyřicí, dokud nedošlo k úplnému prosycení svazku pryskyřicí. Následně byl svazek protažen kruhovým otvorem (průměr 1 mm) v lukoprenové formě. Tím bylo zajištěno vytvarování kruhového průřezu svazku. Svazek vláken byl znovu protažen čistou lukoprenovou formou, která byla vložena do Petriho misky s otvorem ve středu a doplněna pryskyřicí (Obr. 3.6 (a)). Zatížení volného konce impregnovaného svazku eliminujeme případnou deformaci při vytvrzování. Následoval první vytvrzovací proces.

Po vytvrzení disku kompozitního vzorku byla odstraněna Petriho miska s lukoprenovou formou a přečnívající část svazku vláken. Disk byl postupně obroušen na horizontální rotační brusce na výšku přibližně 5,00 mm. Přes volný konec svazku vláken byl vložen kovový kruhový hrot (Obr. 3.4) a podle požadované délky tělíska byl svazek impregnovaných vláken zkrácen a vložen do lukoprenové formy na lopatku vzorku, kde byl ponořen do polyesterové pryskyřice. Následoval druhý vytvrzovací proces.

Po vyjmutí ze sušárny byla kompozitní lopatka ručně plošně obroušena, aby byla zajištěna co největší styčná plocha s čelistmi univerzálního testovacího zařízení Zwick tak, aby nedošlo k porušení vláken (Obr. 3.6 (b)).



(a)

(b)

Obr. 3.6: (a) příprava polymerního tělíska na svazku vyztužujících vláken, (b) kompozitní vzorek s integrovaným břitem a polymerní lopatkou.

Vytvrzování pryskyřice

Pro vytvrzování polyesterové pryskyřice byl použit následný postupný vytvrzovací proces:

- Nárůst na teplotu 45 °C, celková doba 5 minut.
- Výdrž při 45 °C, celková doba 30 minut.
- Nárůst na teplotu 100 °C, celková doba 30 minut.
- Výdrž při 100 °C, celková doba 30 minut.
- Nárůst na teplotu 140 °C, celková doba 30 minut.
- Výdrž při teplotě 140 °C, celková doba 60 minut.
- Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu.

3.4 Mikroindentace (ITS)

Fáze modifikace vzorků a ITS měření (*Interfacial Testing System*) byla realizována během studijního pobytu na *Composite Materials and Structures Center, College of Engineering, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA* v listopadu/prosinci 2011.

3.4.1 Příprava vzorku pro měření ITS

Pro přípravu modifikovaného vzorku pro ITS měření byla použita disková část kompozitního modelového tělíska se zalitými vlákny bez impregnovaného svazku vláken s lopatkovou částí.

3.4.1.1 Příprava modifikovaného kompozitního vzorku

Disková část modelového tělíska byla na ocelové podložce obalené aluminiovou fólií přilepena na oboustrannou lepicí pásku doprostřed bakelitového kroužku a zalita epoxidovou pryskyřicí tak, aby nedocházelo k úniku nevytvrzeného epoxidu.

Využité materiály:

- Sample holders, black bakelite ring forms, diameter 1 ", 811-221, Leco[®] (USA)
- Epoxy resin, 811-563-101, Leco[®] (USA)
- Hardener, 812-518-HAZ, Leco[®] (USA)

Modifikované tělísko umístěné ve vytvrzené epoxidové pryskyřici bylo následně broušeno a leštěno.

3.4.1.2 Broušení a leštění

Polisher-Struers ABRAMIN (Struers Inc., Denmark)

Primární broušení povrchu tělíska probíhalo na automatické rotační brusce *Polisher-Struers ABRAMIN* (Struers Inc., Denmark) s vodním chlazením a volitelnou přítlačnou silou. Kompozitní vzorky byly umístěny do komor přípravku pohyblivé horní rotační hlavy s vertikálním posunem, proti které působí spodní brusná plocha o průměru 305 mm bez vertikálního posunu (Obr. 3.7). Přípravek i brusné plocha rotují různou rychlostí ve stejném směru.

Postup stupňovitého broušení pomocí brusných papírů s různou hrubostí:

- I.U.S. grain # 320 grit (SiC, 810-295-300, Leco[®] (USA))
 - 1.) 40 sekund s přítlakem 50 N, 150 otáček/min
 - 2.) 30 sekund s přítlakem 30 N, 300 otáček/min
- I.U.S. grain # 600 grit (SiC, 810-297-PRM, Leco[®] (USA))
 60 sekund s přítlakem 30 N, 300 otáček/min
- I.U.S. grain # 1200 grit (SiC, 810-857-100, Leco[®] (USA))
 60 sekund s přítlakem 30 N, 300 otáček/min
- ROTUS I.U.S. grain # 4000 grit (SiC, 40400038, Struers Inc. (Denmark)) 180 sekund s přítlakem 30 N, 300 otáček/min



Obr. 3.7: Rotační bruska ABRAMIN (Struers Inc., Denmark).

GP 20 Grinder-Polisher (Leco[®], USA)

Přebroušené vzorky důkladně omyté vodou a osušené proudem vzduchu byly následně ručně přeleštěny na přístroji *GP 20* s textilní rotační plochou napuštěnou suspenzí vody s leštícími částicemi (Aglomerate-Free 1.0 micron Alpha Alumina Powder, 810-786, Leco[®] (USA)).

Vibromet[®] *I. Polisher FMC Syntron*[®] (Buehler, USA)

Konečná fáze leštění probíhala na automatické leštičce *Vibromet*[®]. Přeleštěné vzorky byly umístěny do kovového přípravku a přípravek se vzorkem byl vložen na leštící povrch se sloupcem leštící suspenze vody a leštících částic (Aglomerate-Free 0.05 micron Gamma Alumina Powder, 810-778, Leco[®] (USA)). Povrch vzorku byl vyleštěn pomocí pohybu po leštící ploše vyvolaném vibracemi leštícího segmentu přístroje.

Po vyjmutí z automatické leštičky byl kompozitní vzorek důkladně opláchnut vodou, umístěn do vodní lázně a zbytkové částice leštící suspenze byly odstraněny pomocí ultrazvuku (*Virsonic, Ultrasonic cell disruptor 100* (Virtis, USA); působení ultrazvuku na vzorek max. 5 minut). Vzorek byl následně důkladně osušen proudem vzduchu.

Kvalita povrchu byla ověřena světelným mikroskopem (KEYENCE digital microscope VHX-600 with profile measurement unit VHX-S15).

3.4.2 ITS

Jedná se o mikroindentační měření mezifázové smykové pevnosti mezi vláknovou výztuží a polymerní matricí. Poskytuje kvantitativní metodu srovnávání adheze systémů vláknomatrice nebo efektivnosti povrchových úprav vláknových výztuží.

3.4.2.1 Konfigurace ITS

ITS systém byl zkonstruován jako unikátní přístroj vyvinutý firmou Dow Chemical Company zahrnující:

- Světelný mikroskop MITUTOYO finescope FS 100 (Japan) se zabudovaným CCD kamerovým modulem Sony XC-75.
- Mikroindentační nástavec se zaměnitelným indentorem připojeným k objektivu mikroskopu.
- Poziční jednotku se třemi programovatelnými servomotory upravujícími polohu kompozitního vzorku v třídimenzionálním souřadném systému.
- Mikrováhu detekující zátěž na kompozitní vzorek s držákem vzorku.
- PC kontrolní a ovládací jednotku.
- Antivibrační stůl.

Základní nastavení ITS

- Gear ratio 25:1
- Z-start 5,6366 (přibližná hodnota)
- X-start 13,1130 (přibližná hodnota)
- Y-start 1,2477 (přibližná hodnota)
- Diamantový indentor MTS "A" (kruhový rádius 12 µm)
- Objektiv se stonásobným zvětšením

3.4.2.2 Postup měření

Po zapnutí přístroje a nastavení vstupních podmínek byl testovaný vzorek vložen do držáku pod objektivem ITS a pomocí aretačních šroubů vyrovnán do horizontální polohy. První zaostření na vyztužující vlákna proběhlo při padesátinásobném zvětšení objektivu, následovalo zaostření při stonásobném zvětšení (Obr. 3.8).

V dalším kroku bylo třeba najít testovatelné vlákno s vhodnými parametry pro výpočet IFSS a v jeho blízkosti stanovit výšku indentoru nad povrchem vzorku (funkce *find surface* pod zátěží 0,0500 g, umístění centrálního kurzoru mimo oblast vlákna nad polymerní matrici). Po nalezení povrchu následovalo určení přesné polohy indentoru pomocným indentem (funkce *find indentor*, zátěž 4,0000 g) viditelným na vyleštěném povrchu polymerní matrice. Následovalo vycentrování kurzoru podle umístění pomocného indentu, přesun kurzoru nad střed vhodného vlákna a zadání vstupních hodnot pro testovaný systém.

V průběhu samotného měření byla postupně zvyšována zátěž [g] přenášená hrotem indentoru na povrch vlákna a sledována míra delaminace na rozhraní vlákno-matrice viditelná v mikroskopu jako postupně se zvětšující trhlina. Se zvyšováním zátěže se pokračuje do té doby, než dojde k delaminaci vlákna minimálně v jedné čtvrtině jeho obvodu (90°) a maximálně jedné třetině jeho obvodu (120°). Následně je vyhodnocena IFSS.



Obr. 3.8: Objektiv IFS s integrovaným indentorem zaostřený na povrch kompozitního vzorku.

3.4.2.3 Výpočet IFSS

K výpočtu mezifázové smykové pevnosti (*IFSS, Interfacial Shear Strength*) byla využita rovnice vycházející z modelového výpočtu pomocí metody konečných prvků zahrnující průměr testovaného vyztužujícího vlákna, maximální vzdálenost mezi sousedními vlákny (Obr. 3.9), modul pružnosti polymerní matrice ve smyku, modul pružnosti vláken v tahu a kompresní zátěž. Výpočet IFSS stanovuje pro co nejpřesnější měření maximální vzdálenost sousedního vlákna k testovanému jako polovinu jeho průměru [47].



Obr. 3.9: Ideální rozložení vláken v kompozitu pro ITS měření.

Výpočet mezifázové smykové pevnosti

$$IFSS = A \frac{P}{D^2} \left[B \left(\frac{G_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}} - C \cdot \log \left(\frac{d}{D} \right) - E \right], \text{ zahrnující}$$
(3.3)

PROMĚNNÉ:	KONSTANTY:
<i>P</i> – Maximální zátěž [g]	$A = 0.811 \cdot 10^6$
D – Průměr vlákna [µm]	B = 0,875696
<i>G_m</i> – Modul pružnosti matrice ve smyku [psi]	C = 0,018626
E_f – Modul pružnosti vláken v tahu [psi]	E = 0,026496
d – vzdálenost k nejbližšímu sousednímu vláknu [µm]	
IFSS – mezifázová smyková pevnost [psi]	

3.5 Tahová zkouška

Pro orientační tahovou zkoušku bylo použito univerzální testovací zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, SRN (Obr. 3.10, 3.11).



Obr. 3.10, 3.11: Testovací zařízeni Zwick a upevnění modelového makrokompozitního vzorku do čelistí přístroje.

Postup tahové zkoušky

Přístroj byl nastaven dle požadovaného testu a studované tělísko bylo vsazeno do hliníkové předlohy upevněné do spodních čelistí měřícího zařízení Zwick (Obr. 3.11). Plochá lopatka byla umístěna mezi horní čelisti pohyblivé části stroje tak, aby nedošlo k jejímu posunutí během testu. Po kontrole upevnění byla spuštěna testovací sekvence.

Nastavení Univerzálního přístroje Zwick

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

Nastavení testu

- Typ zatěžování: Deformační
- Rychlost zatěžování: 1 mm/min
- Hodnota předpětí:
- Rychlost předpětí:
- Zaznamenávání dat:
- Vynulování síly po předpětí
- Ukončení testu při poklesu síly pod 50% maximální síly

Výpočet orientační hodnoty smykového napětí

$$\sigma = \frac{F}{\pi \cdot d \cdot h} , \, \text{kde}$$
 (3.4)

h – výška polymerního disku zkušebního tělíska [mm]

F – maximální síla při vytrhnutí svazku vláken [N]

 $\frac{F}{h}$ – maximální síla přepočítaná na výšku jednoho milimetru polymerního disku [N/mm]

5 N

1 mm/min

časový interval 0,5 s

 σ – orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer vypočítaná pro průměr svazku vláken $d=0.9~{\rm mm}$ [MPa]

3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Měření bylo provedeno na Fakultě strojní, VUT v Brně. K Měření byl použit skenovací elektronový mikroskop Philips XL30.

Analyzované objekty tvořila skleněná vlákna vytržená z matrice makrokompozitního modelového vzorku tj. část svazku vláken přímo vytrženého z polymerního disku kompozitu. Vzorky byly před samotným měřením elektronovým mikroskopem povrchově upraveny naprášením vrstvy Au.

K analýze byl použit mód sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 20 kV, tlaku v komoře 10^{-4} Pa a maximálně čtyřtisícinásobném zvětšení.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Mikroindentace

4.1.1 Optimalizace přípravy makrokompozitního vzorku

Na správnosti přípravy makrokompozitního vzorku pro měření mezifázové smykové pevnosti metodou ITS se podílí mnoho faktorů. Mezi nejdůležitější patří přesné dodržení podmínek depozic tenkých vrstev na vláknový substrát a jednotná a ucelená příprava samotných makrokompozitních vzorků společně se správnou optimalizací broušení, leštění a čištění povrchu připraveného kompozitního tělíska před samotným testováním.

Aby bylo dosaženo co nejlepší reprodukovatelnosti, byly kompozitní vzorky připravovány dle přesného časového scénáře, který se pro jednotlivé série neměnil, kdy byla vláknová výztuž s plazmaticky nanesenou polymerní vrstvou zpracována do formy makrokompozitního vzorku ihned po vyjmutí z prostředí vakua v komoře manipulátoru plazmatického reaktoru. Důvodem je zejména interakce povrchu připravené mezifázové vrstvy se vzduchem vedoucí k povrchové oxidaci, která v závislosti na čase ovlivňuje adhezi na rozhraní fází. Dalším ovlivňujícím faktorem je interakce se vzdušnou vlhkostí. Důsledkem působení vlhkosti je především porušování vazeb na rozhraní vlákno-matrice. Zabudováním plazmaticky ošetřených vláken do polymerní matrice bylo zabráněno pronikání vlhkosti kolmo na směr orientace vláken. K případné delaminaci na rozhraní vlákno-matrice dochází pouze v rámci malé oblasti příčného řezu kompozitním vzorkem (více v kapitole 4.1.5).

Samotná příprava makrokompozitního vzorku předchází jeho mechanické povrchové úpravě před měřením ITS, kdy je třeba splnit několik základních požadavků pro zajištění optimální kvality struktury upravovaného povrchu.

Lze je ovlivnit v těchto krocích:

Časové rozložení jednotlivých kroků broušení, brusný přítlak - nevhodně zvolené časy při broušení a brusný přítlak na rotační brusce *Abramin* způsobují nárůst nerovností na povrchu a vystupování vláken nad rovinu broušené matrice, což v konečném důsledku způsobuje vznik ostrého ohraničení mezi vláknem a polymerní matricí viditelného v optickém mikroskopu jako kontrastní linka (Obr. 4.1), která zabraňuje přesnému stanovení mezifázové smykové pevnosti metodou ITS.

Leštění pomocí částic Al_2O_3 - při procesu leštění povrchu částicemi aluminy (γ -Al₂O₃ o průměru 0,05 µm, *Vibromet*[®] *I. Polisher*) dochází k odstranění malých vrypů po broušení brusným papírem a úlomků skelných vláken, ale zároveň je leštěný povrch vzorku těmito částicemi kontaminován (Obr. 4.2). Částice aluminy lze odstranit ultrazvukem ve vodní lázni, přičemž je nutno dbát, aby kompozitní vzorek nebyl vodnému prostředí vystaven příliš dlouho.

Odstranění úlomků skelných vláken probíhá zejména při ručním leštění (*GP 20 Grinder-Polisher*) a vibračním leštění (*Vibromet[®] I. Polisher*). Vzhledem k počtu testovaných vláken není nutné, aby byly úlomky úplně odstraněny ze všech vláken, ale je třeba se zaměřit zejména na vlákna testovatelná (Obr. 4.3).

Velmi malé úlomky (cca 1 µm), stejně jako zbytkové částice aluminy v malé koncentraci, nemají na měření vliv. Optimální kvalitu vyleštění povrchu znázorňuje Obr. 4.3 (B).



Obr. 4.1: OM - nevhodně vybroušený povrch vzorku, GF 45, zvětšení 600×. Znázorněný výřez poukazuje na vznik nevhodného ostrého ohraničení na rozhraní vlákno-matrice.



Obr. 4.2: OM - povrch vzorku kontaminovaný částicemi Al₂O₃, GF 47, zvětšení 700×.



Obr. 4.3: OM - optimálně vyleštěný povrch vzorku, GF 53, zvětšení 1000×, A – testovatelné vlákno s úlomkem znemožňující testování, B - optimální vlákno vhodné pro testování.

4.1.2 Výběr testovatelného vlákna

Pro správný průběh a vyhodnocení měření IFSS systémem ITS je klíčový výběr optimálního testovatelného vlákna (Obr. 4.4), především maximální vzdálenost k nejbližšímu sousednímu vláknu stanovenou jako polovinu průměru testovaného vlákna. Pro správné vyhodnocení je nutné vybrat vlákno, které nemá ostrý přechod na rozhraní vlákno-matrice viditelný jako kontrastní linka. Vzhledem k množství vláken v makrokompozitním vzorku byla vybrána jak vlákna z vnější, tak vlákna z vnitřní oblasti svazku.

Důležitým prvkem je i morfologie povrchu. V některých oblastech vyleštěného povrchu vzorku se mohou vyskytovat jemné propadliny vzniklé nerovnoměrným rozložením vláken v polymerní matrici. Tyto nerovnosti mohou způsobit nedostatečné zaostření plochy testovaného vlákna a následné obtížné nebo nepřesné stanovení delaminace v předepsaném rozsahu. Jemnost zaostření mikroskopu lze efektivně posoudit pomocí částečného zobrazení stínu v oblasti snímané CCD prvkem kamery (viditelné na Obr. 4.4 v pravém dolním rohu a na levé straně snímku).

Pro test nejsou vhodná vlákna s přítomností velkých úlomků, vlákna kontaminovaná velkým množstvím částic aluminy, vlákna osamocená na okraji svazku, vlákna vzájemně se dotýkající a vlákna eliptická (nejsou orientována v rovině pronikání hrotu indentoru).



Obr. 4.4: ITS, OM - vlákno splňující optimální požadavky pro test, GF 53, zvětšení 2000×.

4.1.3 Průběh testování

Po nalezení a zaostření testovatelného vlákna průběh testování obsahuje několika kroků:

- 1) Nalezení polohy indentoru pomocí testovacího indentu do polymerní matrice
- 2) Nalezení středu testovaného vlákna
- Kontinuálního zatěžování povrchu vlákna indentorem za vzniku trhliny v místě delaminace
- 4) Ukončení testu při vhodném úlu delaminace

Testovací indent do polymerní matrice slouží k nalezení přesných 3D souřadnic na povrchu kompozitu. Ke správnému určení IFSS je nutné opakovat testovací indenty do té doby, než budou prostorové souřadnice jednoznačně dány a povrch bude dostatečně zaostřen. Poté je možné přejít k vybranému vláknu a zahájit sekvenci indentů s postupně se zvyšující zátěží.

Postupné zatěžování vlákna indentorem znázorňuje Obr. 4.5: A - testovatelné vlákno před prvním indentem, B - zvýšením zátěže působící na indentor dochází k deformaci povrchu vlákna a působící síla je přenášena mezivrstvou do polymerní matrice, zároveň dochází ke vzniku viditelné trhliny způsobené delaminací na rozhraní vlákno-matrice, C - dalším zvyšováním zátěže dochází k rozsáhlejší delaminaci (trhlina na rozhraní se zvětšuje), D - trhlina (tj. míra delaminace) dosáhla požadovaného limitu 90 - 120° středového úhlu kruhu tvořeného vláknem požadovaného pro správné ukončení testu. V tomto bodě je zaznamenána maximální zátěž a ukončen test. Pro ověření správnosti lze při pochybnostech v rozsahu delaminace (např. vlivem rozostření optického mikroskopu v průběhu testování) ve zvyšování zátěže pokračovat a určit optimální zátěž pro ukončení testu zpětně.



Obr. 4.5: ITS, OM - průběh delaminace vlákna z polymerní matrice, GF 53, zvětšení 2000×:
A - stav před indentem, B - počátek delaminace, C - šířící se trhlina, D - optimální míra delaminace, konec testu.

4.1.4 Efekty ovlivňující průběh zkoušky ITS

Vzhledem k tomu, že skleněná vlákna vykazují křehkost, dochází při vyšších zátěžích ke vzniku povrchových odštěpků a příčných trhlin (Obr. 4.6). Pokud je porušení vlákna rozsáhlé, je test neregulérní. To platí zejména u příčných trhlin v objemu vlákna vzniklých ve fázi nedostatečné delaminace během fáze zvyšování zátěže (Obr. 4.6 (A)). Pokud by příčná trhlina vznikla při finálním indentu a neovlivňovala určení konečné míry delaminace, lze test považovat za regulérní. U povrchových odštěpků záleží především na jejich rozsahu. Pokud je odštěpek pouze minimálního rozsahu a viditelně neovlivňuje oblast delaminace, lze test považovat za regulérní. Rozsáhlé odštěpky delaminaci ovlivňují výrazněji a je nutno považovat test za neregulérní (Obr. 4.6 (B)).



Obr. 4.6: ITS, OM - trhliny ovlivňující průběh testu, GF 51, zvětšení 2000×: A - povrchový odštěpek, B - příčná trhlina.

V případě, že je před testem nejasné, zda se vlákno dotýká vlákna sousedního, projeví se případný dotyk při postupném namáhání vznikem trhliny v místě dotyku vláken (Obr. 4.7). Test je poté nutno považovat za neregulérní. Z toho důvodu byly do statistiky výsledků započítány pouze testy, kde vzdálenost mezi jednotlivými vlákny přesáhla 1 µm.



Obr. 4.7: ITS, OM - trhlina v místě dotyku vláken, GF 51, zvětšení 2000×.

4.1.5 Vliv vzdušné vlhkosti



Obr. 4.8: OM - delaminace vlivem vzdušné vlhkosti, GF 53, zvětšení 400×.

Obr. 4.8 znázorňuje částečnou delaminaci pozorovanou na příčném řezu modelového kompozitu s vlákny série GF 53, a to po 14 dnech od optimálního vyleštění. Vzdušná vlhkost kondenzující na hydrofilním povrchu přechází difúzí podél rozhraní fází a může rozrušit hydrolyticky nestabilní siloxanovou vazbu. K delaminaci může také přispívat vliv mechanického působení při broušení a leštění povrchové vrstvy příčného řezu, které může vyvolávat odlišné vnitřní pnutí v jednotlivých kompozitních fázích. Delaminace je pozorovatelná jak na rozhraní vlákno-mezivrstva, tak na rozhraní mezivrstva-matrice. Opětovným přebroušením a vyleštěním bylo dokázáno, že adheze je porušena do hloubky v řádu desetin milimetru. Porušení adheze se projevilo pouze u sérií GF 48 a GF 53 tj. sérií s výraznou tloušťkou připravované mezivrstvy.

4.1.6 Specifika měření IFSS systémem ITS

Měřením mezifázové smykové pevnosti se zabývá několik typů měření, tyto metody jsou obecně velmi specifické a poskytují často velmi odlišné hodnoty, které nemohou být přímo srovnávány.

Selhání kompozitu při testování systémem ITS probíhá vlivem smykového napětí a je interpretováno jako selhání na rozhraní vlákno-mezifáze nebo jako selhání mezifáze samotné smykem. Reziduální napětí jsou při měření ignorovány. Při testování mohutnějších mezifází tloušťky 5 až 10 µm však může dojít i k selhání na rozhraní mezifáze-matrice, avšak při samotném testování bylo prokázáno, že tento případ nastává velmi zřídka (do 10 %). Pokud je však mezifáze velmi tenká nebo opticky nerozlišitelná, nelze přesvědčivě vyhodnotit, který mód se při selhání uplatnil.

Na základě studie bylo dále zjištěno, že tloušťka kompozitního vzorku nehraje při testování roli, přičemž minimální poměr byl stanoven jako $l/d_f = 36$, kde: l - délka vlákna, d_f - průměr vlákna [47].

4.1.7 Komplexní přehled

Před měřením mezifázové smykové pevnosti byly všechny série modelových kompozitů s testovanými vlákny podrobeny tahovým zkouškám na univerzálním testovacím zařízení Zwick. V průběhu testů bylo zjištěno, že neposkytují reprodukovatelné výsledky a k selhání kompozitů s vyšší adhezí (GF 48, GF 50, GF 51, GF 53) dochází mimo určenou oblast polymerního disku se zabudovanými vlákny. Neregulérní testy se vyznačovaly selháním kompozitu v oblasti impregnovaného svazku vláken, kdy testovaná oblast polymerního disku zůstala nedotčena. Tento problém byl eliminován měřením mezifázové smykové pevnosti pomocí systému ITS poskytujícím reprodukovatelné výsledky nezávisle na míře adheze. Výsledky tahové zkoušky tedy byly považovány pouze za orientační.

Typ úpravy	P_{eff} [W]	IFSS [MPa]	σ[MPa]	σ _r [%]
Neupravená GF		24	2,7	11,3
GF 44 (1:19, 50 nm)	2,5	58	8,5	14,6
GF 45 (1:19, 100 nm)	2,5	102	10,4	10,2
GF 707		103	10,6	10,4
GF 46 (1:19, 500 nm)	2,5	108	15,2	14,1
GF 47 (1:19, 1000 nm)	2,5	112	11,9	10,6
GF 50 (1:99, 1000 nm)	0,5	126	11,0	8,7
GF 49 (1:499, 1000 nm)	0,1	128	10,1	7,9
GF 51 (1:9, 1000 nm)	5	130	15,2	11,7
GF 48 (1:19, 5 µm)	2,5	136	12,5	9,2
GF 53 (1:19, 10 µm)	2,5	125	13,3	10,6

Tab. 4.1: Komplexní přehled testů IFSS.

* σ – Směrodatná odchylka, σ_r – Relativní směrodatná odchylka

Tab. 4.1 zobrazuje výsledné hodnoty mezifázové smykové pevnosti pro všechny zkoumané série makrokompozitních vzorků určující míru adheze na rozhraní vlákno-matrice.

Nejnižší adhezi vykazují neupravená vlákna (IFSS = 24 MPa). Spojení napříč mezifází se tedy ve větší míře neúčastní kovalentní chemické vazby a uplatňují se zejména vazby mechanické, tření a slabé nevazebné interakce.

Vlákna povrchově upravená mokrou cestou nanesením vrstvy organosilanů již vykazují významně větší adhezi (IFSS = 103 MPa), kdy se spojením napříč mezifází účastní větší počet kovalentních vazeb. Hodnota mezifázové smykové pevnosti pro komerčně upravená vlákna byla použita jako referenční.

Vlákna s plazmatickou úpravou byla připravována ve výkonové sérii s efektivním výkonem od 0,1 W do 5 W a tloušťkou mezivrstvy 1000 nm. Dále byla připravena série o stejném výkonu 2,5 W a různých tloušťkách. Hodnoty mezifázové smykové pevnosti jsou graficky znázorněny v obr. 4.9.

Obr. 4.9: Komplexní přehled testů IFSS.



Pro použití plazmatického polymeru jako kompozitní mezifáze jsou důležité jeho mechanické vlastnosti. Vliv na výslednou hodnotu mezifázové smykové pevnosti má modul pružnosti mezifáze, který lze řídit efektivním výkonem. Zároveň je nutné, aby se modul pružnost mezifáze nacházel v rozmezí modulu pružnosti matrice (3,7 GPa) a skla (73 GPa). V rámci měření modulu pružnosti na předpřipravených plošných substrátech nanoindentací bylo dokázáno, že se modul pružnosti pohybuje v rozmezí 9-24 GPa.

V průběhu měření mezifázové smykové pevnosti sérií vláken GF 48 a GF 53 bylo dále zjištěno, že v 90 % případů dochází k delaminaci na rozhraní vlákno-mezivrstva, což odpovídá vysledovanému typu selhání (viz 2.1.6) a zároveň odpovídá předpokladu, kdy se vedle selhání samotné mezifáze smykem, stává zásadním vlivem odpovědným za selhání kompozitního systému kompresní napětí iniciující delaminaci na rozhraní vlákno-mezifáze [47].

4.1.8 Tloušťková série připravených vrstev

Typ úpravy	P_{eff} [W]	IFSS [MPa]	σ[MPa]	σ _r [%]
Unsized		24	2,7	11,3
GF 44 (1:19, 50 nm)	2,5	58	8,5	14,6
GF 45 (1:19, 100 nm)	2,5	102	10,4	10,2
GF 707		103	10,6	10,4
GF 46 (1:19, 500 nm)	2,5	108	15,2	14,1
GF 47 (1:19, 1000 nm)	2,5	112	11,9	10,6
GF 48 (1:19, 5 µm)	2,5	136	12,5	9,2
GF 53 (1:19, 10 µm)	2,5	125	13,3	10,6

Tab. 4.2: Testy IFSS pro tloušťkovou sérii.

Obr. 4.10: Tloušťková série testů IFSS.



Tab. 4.2 a obr. 4.10 zobrazují nárůst IFSS při postupném zvyšování mocnosti plazmaticky připraveného polymeru sloužícího jako kompozitní mezifáze při společném efektivním výkonu 2,5 W.

Ve srovnání s neupravenými a komerčně upravenými vlákny vykazují postupný nárůst s maximem u vzorku GF 48 (5 μ m) a následným poklesem u vzorků GF 53 (10 μ m). Mezifázové smykové pevnosti kompozitů s komerčně upravenými vlákny (GF 707) dosahuje již vzorek GF 45 s tloušťkou vrstvy 100 nm. Vzorky GF 47 (1000 nm) vykazují nárůst IFSS o 10 % a vzorky GF 48 (5 μ m) o 33 %.

Pokles IFSS u vzorků GF 53 (10 μm) je způsoben příliš velkou tloušťkou mezivrstvy, kdy se zvyšuje vzdálenost mezi sousedními vlákny, což negativně ovlivňuje konečné vyčíslení mezifázové smykové pevnosti systémem ITS.

4.1.9 Výkonová série připravených vrstev

Typ úpravy	P_{eff} [W]	IFSS [MPa]	σ [MPa]	σ _r [%]
Unsized		24	2,7	11,3
GF 707		103	10,6	10,4
GF 47 (1:19, 1000 nm)	2,5	112	11,9	10,6
GF 50 (1:99, 1000 nm)	0,5	126	11,0	8,7
GF 49 (1:499, 1000 nm)	0,1	128	10,1	7,9
GF 51 (1:9, 1000 nm)	5	130	15,2	11,7

Tab. 4.3: Testy IFSS pro výkonovou sérii.

Obr. 4.11: Výkonová série testů IFSS.



Tab. 4.3 a obr. 4.11 srovnávají IFSS u vzorků s totožnou tloušťkou mezifáze (1000 nm), ale s odlišnými efektivními výkony (rozmezí od 0,1 W do 5 W) a vzorky s neupravenými a komerčně upravenými vlákny (GF 707).

Ve srovnání s GF 707 vykazují vlákna s plazmaticky připravenou mezifází nárůst IFSS o: 10 % u GF 47, 23 % u GF 50, 25 % u GF 49 a 27 % u GF 51.

Nejvyšší hodnoty IFSS bylo dosaženo u vzorků GF 51 (5 W), což je důsledkem vyšší fragmentace monomeru TVS vlivem vyššího efektivního výkonu. U depozice menších fragmentů se uplatňuje vyšší míra síťování a připravená plazmatická mezifáze disponuje

vyšším modulem pružnosti, což vede k nárůstu adheze na rozhraní vlákno-mezifáze a zvýšení naměřené hodnoty IFSS [47].

4.2 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie je vhodným nástrojem pro posouzení adheze mezi vyztužujícími vlákny a matricí polymerního kompozitu. Makrokompozitní vzorky použité při analýze byly před samotným snímkováním elektronovým mikroskopem podrobeny tahové zkoušce na univerzálním testovacím zařízení Zwick. Během zkoušky byl svazek impregnovaných vláken se specifickou povrchovou úpravou vytržen z polymerního disku modelového kompozitu a v rámci SEM byla dále zkoumána jen vytržená část s obnaženými vlákny. Pro analýzu povrchu vytržených vláken metodou SEM byla využita vlákna neupravená, s komerční úpravou organosilany (GF 707) a plazmochemicky modifikovaná vlákna sérií GF 45 (100 nm) a GF 48 (5 µm). Zároveň lze vizuálně demonstrovat přítomnost plazmochemicky nanesených tenkých vrstev.

Posouzení adheze se opírá o tyto základní poznatky:

- Morfologie povrchu vlákna tj. přítomnost zbytků pryskyřice vyvázaných na povrch skelného vlákna
- Míra fragmentace polymerní matrice po vytržení vlákna
- Množství jemných úlomků matrice



4.2.1 Neupravená vlákna

Obr. 4.12: SEM - neupravená skleněná vlákna, komplexní pohled na vytržený svazek.

Obr. 4.12 zobrazuje celistvý svazek skleněných vláken bez povrchové úpravy vytržený z polymerního disku v místě jeho okrajové části. Volný impregnovaný svazek nezabudovaný do disku je patrný v pravé části snímku (znázorněno šipkou).

Barevný výřez znázorňuje míru fragmentace polymerní matrice, kdy byla celistvá vlákna vytržena bez jejího výrazného poškození. Lze tedy usuzovat, že míra adheze není vysoká a interlaminární smyková pevnost bude dosahovat pouze nízkých hodnost, což je ověřeno pomocí ITS měření (IFSS = 24 MPa). Na nízkou adhezi poukazuje také průběh vytrhávání impregnovaného svazku vláken na univerzálním testovacím zařízení Zwick, kdy nedochází k fragmentaci polymerního disku, ale svazek je z kompozitního tělíska vytažen. Selhání kompozitu je tedy pozvolné a nevzniká větší množství jemných fragmentů matrice.

Obr. 4.13 ukazuje celistvost a velikost fragmentů matrice společně s morfologií povrchu vláken. Vlákna jsou velmi hladká a polyesterová pryskyřice na nich výrazně neulpívá. K porušení matrice dochází zejména v oblastech s krátkou vzdáleností mezi sousedními vlákny, kde po delaminaci vlákna vznikají typické zubovité fragmenty (Obr. 4.14).



Obr. 4.13: SEM - neupravená skleněná vlákna, nízká míra jemné fragmentace matrice poukazující na nedostatečnou adhezi.



Obr. 4.14: SEM - neupravená skleněná vlákna, detail.

4.2.2 Komerčně upravená vlákna



Obr. 4.15: SEM - GF 707, komplexní pohled na vytržený svazek.

Obr. 4.15 znázorňuje konec svazku vláken vytrženého z polymerního disku. Ve srovnání se svazkem neupravených vláken (Obr. 4.12) je adheze výrazně vyšší (IFSS = 103 MPa).

Na vyšší adhezi poukazuje také průběh testu na univerzálním testovacím zařízení Zwick, kdy v bodě maximální pevnosti kompozitu dochází k prudkému rázovému selhání a dochází k fragmentaci polymerního disku a vzniku významného množství jemných úlomků matrice rozptýlených na povrchu kompozitního vzorku.



Obr. 4.16: SEM - GF 707, fragmentace polymerní matrice.

Obr. 4.16 poukazuje na typickou fragmentaci polymerní matrice při vyšší adhezi charakteristickou vznikem lamelární struktury mezi vlákny (viz barevný výřez). Matrice je nejčastěji porušena v celém svém objemu, ale nedochází k fragmentaci vláken. Povrch vláken nevykazuje přítomnost fragmentů polymerní matrice.

4.2.3 Plazmaticky upravená vlákna - 100 nm



Obr. 4.17: SEM - GF 45.

Obr. 4.17 zobrazuje skleněná vlákna ošetřená metodou PECVD za použití tetravinylsilanu o tloušťce vrstvy 100 nm. Adheze je po vizuální stránce vyšší než u povrchově neupravených vláken, ověřeno pomocí ITS (IFSS = 102 MPa). Fragmentace polymerní matrice vykazuje přítomnost struktur lamelárního typu (barevný výřez) i zubovitých útvarů. Přítomnost sektorů s nižší adhezí poukazuje na to, že některá vlákna nemusejí být při krátké depozici upravena (42 s při výkonu 2,5 W).

Na zvýšenou adhezi poukazuje opět velké množství jemných fragmentů matrice.

4.2.4 Plazmaticky upravená vlákna - 5 µm



Obr. 4.18: SEM - GF 48.



Obr. 4.19: SEM - vlákno s plazmaticky připravenou vrstvou, GF 48.



Obr. 4.20: SEM - vlákno s plazmaticky připravenou vrstvou, detail z výřezu z Obr. 4.19: A - zbytkové množství matrice vázané na mezivrstvu, B - šipkami naznačený okraj mezivrstvy.

Obr. 4.18 až 4.20 zobrazují kompozitní systém s mezifází tvořenou plazmaticky připravenou vrstvou na bázi TVS o tloušťce 5 μ m. Jedná se o sérii s největší zjištěnou mezifázovou smykovou pevností (IFSS = 136 MPa), kdy pouze u jednoho vzorku ze série došlo ke standardnímu porušení při tahová zkoušce.

Charakter poruch polymerní matrice vykazuje odlišnosti spojené s vysokou adhezí. Vlákna již nejsou čistě oddělena od polymerní matrice, ale projevuje se přítomnost chemicky dobře vázané mezifáze tvořené plazmatickým polymerem (Obr. 4.20). Selhání kompozitu provází jak poruchy na rozhraní vlákno-mezivrstva, tak na rozhraní mezivrstva-matrice, přičemž lze pozorovat i poruchy v samotném objemu polymerní matrice vyvolané namáháním ve smyku (viz Obr. 4.20 (A)). Smykové působení se projevuje přítomností morfologických odlišností na povrchu matrice. Ve srovnání s kompozity s nižší adhezí nejsou úlomky a povrch matrice ostře ohraničeny. Vlivem vyšší adheze dochází také k fragmentaci vláken.

Obr. 4.20 (B) dokazuje přítomnost plazmaticky modifikované mezivrstvy, okraj vrstvy je naznačen šipkami.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce byla příprava tenkých vrstev na bázi tetravinylsilanu sloužících jako řízená mezifáze ve vláknových polymerních kompozitech. Tenké vrstvy byly připravovány v prostředí doutnavého výboje metodou plazmochemické depozice z plynné fáze. Zkoumaným jevem byl vliv efektivního výkonu depozice na míru adheze na rozhraní vláknomatrice. Povrchově ošetřená vlákna byla zabudována do modelových makrokompozitních vzorků a testována mikroindentací. Sledovanou mechanickou vlastností testovanou systémem ITS byla mezifázová smyková pevnost vypovídající o míře adheze kompozitních fází. Adheze byla dále ověřována skenovací elektronovou mikroskopií.

V experimentální části je detailně popsán použitý depoziční systém, podmínky depozice připravovaných vrstev metodou PECVD a postup přípravy a testování makrokompozitních vzorků systémem ITS.

Výsledková a diskuzní část se zabývá problematikou měření mezifázové smykové pevnosti systémem ITS a vyhodnocením vlivu plazmatické úpravy vláken na mechanickou odezvu kompozitu. V rámci úpravy kompozitního vzorku se ukázala jako klíčová správná optimalizace brusného a leštícího procesu povrchu příčného řezu. V průběhu samotného testování je klíčový především správný výběr testovatelného vlákna a vyloučení negativních vlivů na proces delaminace na rozhraní vlákno-matrice. Jedná se především o povrchové praskliny a úštěpky a vliv kondenzované vlhkosti resp. vnitřního pnutí.

Vybrané mechanické vlastnosti modelových kompozitů s plazmochemicky deponovanou mezifází byly porovnávány s kompozitními systémy využívající neupravená a komerčně upravená vlákna.

Úprava o tloušť ce 50 nm připravená při efektivním výkonu 2,5 W vykazuje ve srovnání s neupravenými vlákny nárůst mezifázové smykové pevnosti o 140 %. Úprava o tloušť ce 1000 nm (2,5 W) vykazuje nárůst o 370 %. Úprava o tloušť ce 5 μ m (2,5 W) s nejvyšší adhezí vykazuje nárůst o 470 %.

Při srovnání s vlákny s komerční úpravou P 707 vykazuje úprava o tloušťce 1000 nm (5 W) nárůst o 27 % a úprava o tloušťce 5 μ m (2,5 W) nárůst o 33 %.

Změna efektivního výkonu u sérií s tloušťkou úpravy 1000 nm ovlivňuje především modul pružnosti mezifáze a mezifázové smykové napětí, přičemž je viditelně ovlivněna míra adheze. Ve srovnání se základním výkonem 2,5 W a tloušťkou 1000 nm narůstá hodnota mezifázové smykové pevnosti při výkonu 5 W a tloušťce vrstvy 1000 nm o 16 %.

Analýzou pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla dokázána jak přítomnost plazmochemicky připravené řízené mezifáze, tak její vliv na míru adheze prezentovanou charakterem poškození polymerní matrice.

Celkově zhodnoceno, vybrané plazmochemicky připravené tenké vrstvy na bázi tetravinylsilanu použité jako řízená mezifáze pro vláknové polymerní kompozity signifikantně zvyšují míru adheze prezentovanou mezifázovou smykovou pevností, a to ve srovnání s povrchově neupravenými vlákny i běžně využívanou komerční úpravou. V rámci problematiky bude dále pracováno na další optimalizaci přípravy řízených mezifází za účelem dalšího zvýšení užitných vlastností vláknových kompozitů.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1. HULL, D.; CLYNE, T. W. *An introduction to composite material*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. ISBN 0-521-38855-4.
- MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití.
 přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- DWIGHT, D. W. Glass fiber reinforcements. *Comprehensive Composite Materials* (Ed. Kelly A., Zweben C.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
- 4. MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. *ASM Handbook*. Vol. 21. USA:ASM International, 2001. ISBN 0-87170-703-9.
- 5. FEUSTON, P.; GAROFALINI, S. H. J. Appl. Phys, vol. 68, 1990, pp. 4830–4836.
- 6. HEARLE, J. W. S. *High-performance fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001. ISBN 1-85573-539-3.
- 7. CECH, V. New Progress in Composite Interphases: A Use of Plasma Technologies. *Proc. FRC 2000*, Newcastle: Woodhead Publ., 2000, pp. 246-252. ISBN 1-85573-550-4.
- 8. ČECH, V. Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. *Vyztužené plasty*. Karlovy Vary, 1999, str. 98-105.
- 9. KIM, J. K.; MAI, Y. W. *Engineerd interface in fiber reinforced composites*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 0-08-042695-6.
- ČECH, V.; PŘIKRYL, R.; BÁLKOVÁ, R.; VANĚK, J.; GRYCOVÁ, A. The influence of surface modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties. *J. Adhesion Sci. Technol*, 2003, vol. 17, pp. 1299-1320.
- 11. TILLIE, M. N.; LAM, T. M.; GÉRARD, J. F. Insertion of an interphase synthesised from a functionalized silicone into glass-fibre/epoxy composites. *Composites science and technology*, 1998, vol. 58, pp. 659-663.
- 12. PLUDDERMAN, E. P. Silane Coupling Agents. 2nd ed. New York: Plenum press, 1991. ISBN 0-306-43473-3.
- 13. MARSDEN, J. G. *Handbook of adhesives* (Skeist I., ed.). New York: Chapman and Hall, 1990.
- 14. INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- 15. LI, R. L.; YE, L.; MAI, Y. W. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites. *Composites part*, 1997, vol. 28, part A, p. 73-86.
- 16. WU, G. M. Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 85, pp. 81-87.
- YASUDA, H.: *Plasma polymerization*. Academic Press, Inc., New York, 1985. ISBN 0-12-768760-2
- 18. LIU, Z.; ZHAO, F.; Jones F. R. Optimising the interfacial response of glass fibre composites with a functional nanoscale plasma polymer coating. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68, pp. 3161-3170.
- 19. GARBASSI, F.; OCCHIELLO, E. Surface plasma treatment. *Handbook of Composites Reinforcements* (S. M. Lee, ed.). New York: VCH Publications, 1993, pp. 625-630.
- 20. YASUDA, H.; WANG, C. R. Plasma polymerization investigated by the substrate-temperature dependence. *Journal of Polymer Science*, 1985, vol. 23, part A, pp. 87-106.
- 21. YASUDA, H.; HIROTSU, T. Journal of Polymer Science, 1973, vol. 16, pp. 743-759.

- 22. CECH, V.; STUDYNKA, J.; JANOS, F.; PERINA, V. Influence of oxygen on the chemical structure of plasma polymer films deposited from a mixture of tetravinylsilane and oxygen gas. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, vol. 4, pp. 776–780.
- 23. STUDYNKA, J.; CECH, V. Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 2168–2171.
- 24. AMBROSONE, G.; COSCIA U.; LETTIERI, S.; MADDALENA, P.; MINARINI, C.; FERRERO, S.; PATELLI, A.; RIGATO, V. Deposition of microcrystalline silicon carbon films by PECVD. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 451, pp. 274–279.
- 25. HAMMAD, A.; AMANATIDES, E.; MATARAS, D.; RAPAKOULIAS, D. PECVD of hydrogenated silicon thin films from SiH4 + H2 + Si2H6 mixtures. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 451, pp. 255–258.
- 26. SOUM-GLAUDE, A.; THOMAS, L.; DOLLET, P.; BORDAGE, M. C. Argon/tetramethyl-silane PECVD: From process diagnostic and modeling to a-Si:C:H hard coating composition. *Diamond & Related Materials*, 2007, vol. 16, pp. 1259–1263.
- 27. CHIU, H.-T.; HSU, J.-S. Low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide thin films from hexamethyldisilane. *Thin Solid Films*, 1994, vol. 252, pp. 13–18.
- 28. KIM, Y.S.; LEE, J.H.; PHAM, T.T.T.; LIM, J.T.; YEOM, G.Y. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO2 Thin Films at Atmospheric Pressure by Using HMDS/Ar/O2. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, vol. 53, pp. 892–896.
- 29. YAMAOKA, K.; YOSHIZAKO, Y.; KATO, H.; TSUKYIAMA, D.; TERAI, Y.; FUJIWARA, Y. Room-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiOCH films using tetraethoxysilane. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, vols. 376–377, pp. 399–402.
- ZAJICKOVA, L.; OHLIDAL, I.; JANCA, J. Plasma-enhanced chemical vapour deposition of thin films from tetraethoxysilane and methanol: optical properties and XPS analyses. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 280, pp. 26–36.
- 31. SHARMA, A.K.; YASUDA, H. Plasma polymerization of tetramethyldisiloxane by a magnetron glow discharge. *Thin Solid Films*, 1983, vol. 110, pp. 171–184.
- 32. MORENT, R.; DE GEYTER, N.; VLIERBERGHE, S.V.; DUBRUEL, P.; LEYS, C.; SCHACHT, E. Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. *Surface & Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 1366–1372.
- 33. MOTA, R.P.; GALVAO, D.; DURRANT S.F.; DE MORAES, M.A.B.; DE OLIVEIRA DANTAS, S.; CANTAO, M. HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties. *Thin Solid Films*, 1995, vol. 270, pp. 109–113.
- 34. PECHEUR, A.; AUTRAN, J.L.; LAZARRI, J.P.; PINARD, P. Properties of SiO2 films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition hexamethyldisilazane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, vol. 245, pp. 20–26.
- YANG, C.S.; CHOI, C.K. Mechanical property of the low dielectric carbon doped silicon oxide thin film grown from MTMS/O2 source. *Current Applied Physics*, 2006, vol. 6, pp. 243–247.
- 36. YANG C.S.; KANNAN M.; CHOI C.K. Studies on the low dielectric SiOC(–H) thin films deposited using MTMS and oxygen as precursors by UV source assisted PECVD. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 1624–1628.
- 37. CECH, V.; ZEMEK, J.; PERINA, V. Chemistry of PLasma-Polymerized Vinyltriethoxysilane Controlled by Deposition Conditions. *Plasma Processes and Polymers*, 2008, vol. 5, pp. 745–752.

- PRIKRYL, R.; CECH, V.; ZAJICKOVA, L.; VANEK, J.; BEHZADI, S.; JONES, F.R. Mechanical and optical properties of plasma-polymerized vinyltriethoxysilane. *Surface* & *Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 468–471.
- 39. STUDYNKA, J.; CECHALOVA, B.; CECH, V. Functional multilayer coatings of tetravinylsilane. *Surface & Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 5505–5507.
- 40. CECH, V.; STUDYNKA, J.; CONTE, N.; PERINA, V. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. *Surface & Coatings Technology*, 2007, vol. 201, pp. 5512–5517.
- CECH, V.; LICHOVNIKOVA, S.; TRIVEDI, R.; PERINA, V.; ZEMEK, J.; MIKULIK, P.; CAHA, O. Plasma polymer films of tetravinylsilane modified by UV irradiation. *Surface & Coatings Technology*, 2010, vol. 205, pp. S177–S181.
- 42. KWAK, S.-K.; JEONG, K.-H.; RHEE, S.-W. Nanocomposite low-k SiCOH films by direct PECVD using vinyltrimethylsilane. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, vol. 151, pp. F11–F16.
- DRZAL, T. L.; HERRERA-FRANCO, P. J.; HO, H. Fiber–Matrix Interface Tests. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zweben C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 71-111. ISBN 0-08-0429939.
- 44. ADAMS, D. F. Test methods for mechanical properties. *Comprehensive Composite Materials* (Kelly, A., Zuben, C., ed.). Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 113-148. ISBN 0-08-0429939.
- 45. STOKES, R. J.; EVANS, D. F. Fundamentals of Interfacial Engineering. New York: J. Wiley, 1997, pp. 380-391.
- 46. BÁBÍK, A.; JANEČEK, P.; LASOTA, T.; BURŠA, J.; ČECH, V. Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu dlouhými vlákny vyztuženého polymerního kompozitu. *Polymerní kompozity, 2010, str. 94-99. ISBN* 978-80-7043-872-5.
- 47. DRZAL, L. T.; HO, H. Evaluation of interfacial mechanical properties of fiber reinforced composites using the microindentation method. *Composites*, 1996, Vol. 27, part A, pp. 961-971.
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ASTM		Amerio	can Society for Testing and Materials
BMC		Bulk m	oulding compound
CVD		Chemi	cal Vapour Deposition
DBP		Dibenz	zoylperoxid
DMC		Dough	moulding compound
EP		Epoxic	lová pryskyřice
FRC		Fiber-	reinforced Composite
HE		High e	longation
HS		High s	trength
HM		High n	ıodulus
IFSS		Interfa	cial Shear Strength
ISO		Interne	ational Standards Organization
ITS		Interfa	cial Testing System
Μ		Molek	uly různých monomerů
P 707		Komer	ční povrchová úprava skleněných vláken
PCS		Polyca	rbsilane
PECVI	D	Plasm	a Enhanced Chemical Vapor Deposition
PR		Pheno	lic resin
R●		Iniciuj	ící radikál
R*		Primár	ní radikál
RM*		Sekun	lární radikál
RRIM		Reinfo	rced reaction injection moulding
RTM		Resin i	ransfer moulding
SADT		Self-Ad	ccelerating Decomposition Temperature
SEM		Skenov	vací elektronová mikroskopie
SMC		Sheet r	noulding compound
TMC		Thick i	noulding compound
TP PES	S	Therm	oplastický polyester
UHMV	VPE	Ultra-	high molecular weight polyethylene
UP		Nenas	ycená polyesterová pryskyřice
VE		Vinyle	sterová pryskyřice
A			Celková konstanta funkce závislosti vzdálenosti vláken
			pro mikroindentační měření (obsahuje dílčí konstanty A, B,C, E)
D	[m]		Průměr vlákna/průměr částice
d	[m]		Vzdálenost mezi sousedními vlákny
d, D_f	[m]		Průměr svazku vláken/průměr jednotlivého vlákna
E, E_f	[Pa]		Modul pružnosti vláken v tahu
F E	[N]		Sila potřebná k vytržení svazku vláken, kompresní síla
r C	[sccm]		Modul pružnosti polymorní motrice ve smylav
G_m	[ra]		Výška polymerního disku
k;;	[111]		Rychlostní konstanta reakce
K	$[W \cdot m^{-1}]$	· K ⁻¹]	Tepelná vodivost

L	[m]	Délka vlákna, částice/výška polymerního disku/výška kapky polymeru
l_c	[m]	Střední délka fragmentu vlákna
Mr	$[g \cdot mol^{-1}]$	Relativní molekulová hmotnost
$P_{e\!f\!f}$	[W]	Efektivní výkon
r_i		Kopolymerační parametr
T_d	[K]	Teplota deformace
T_e	[K]	Termodynamický teplota elektronů
T_g	[K]	Teplota skelného přechodu/Termodynamická teplota plynu
T_i	[K]	Termodynamický teplota iontů
T_{v}	[K]	Teplota varu
$T_{vzp.}$	[K]	Teplota vzplanutí
T_t	[K]	Teplota tání
W	[W]	Výkon generátoru
W_A	[J]	Termodynamická práce adheze
\overline{x}		Aritmetický průměr
α	$[K^{-1}]$	Tepelná roztažnost
γ	$[J \cdot m^{-2}]$	Povrchové napětí/Povrchová energie
γı	$[J \cdot m^{-2}]$	Povrchové napětí kapaliny
γ_s	$[J \cdot m^{-2}]$	Povrchové napětí tuhého tělesa
Ysl	$[J \cdot m^{-2}]$	Povrchové napětí rozhraní tuhého tělesa
θ	[°]	Kontaktní úhel
ρ	[kg · m⁻³]	Hustota
σ	[Pa]	Orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer
σ		Směrodatná odchylka
σ_r		Relativní směrodatná odchylka
σ^*	[Pa]	Pevnost v tahu
$\sigma_{\!f}$	[Pa]	Pevnost ve smyku fragmentu vlákna
$ au_{int}$	[Pa]	Střední pevnost mezifáze ve smyku

Uvedené veličiny jsou uvedeny v základních jednotkách, výjimkou je pouze jednotka průtoku F [sccm] uvedená v používaném tvaru.