

**Měření kríповých vlastností polymerních
kompozitů se skleněnou výztuží připravených pultruze**

Bc. Marie Vaňková

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá měřením kríповého chování vysoce pevných polymerních kompozitů se skleněnou výztuží připravených technologií pultruze.

V úvodu teoretické části je uvedena obecná charakteristika kompozitů, druhy a uspořádání vláken a druhy matric. Druhá část práce je zaměřena na výrobu kompozitů technologií pultruze a použití výrobků, vyrobených touto technologií. A v poslední části teoretické práce je uveden pojem kríp, jeho měření a Kelvinův a Tucketův fyzikální model.

Praktická část zahrnuje popis přípravy vzorků, jejich frézování a přípravu na praktické měření. Dále jsou zde uvedeny výsledky měření kríповých vlastností vzorků čisté UP matrice a kompozitů se skleněnou různosměrně a stejnosměrně uloženou výztuží. U všech vzorků byly měřeny kríповé vlastnosti v tahu, kdy pro měřitelné zdeformování zkušebních vzorků bylo třeba vynaložit vysokých napětí, které byly na hranici experimentálního zařízení.

Klíčová slova: kompozit, výztuž, matrice, pultruze, kríповé vlastnosti v tahu,

This thesis deals with measuring of creep behavior of high-strength polymer composites reinforced with glass fibers prepared by technology of pultrusion.

The introduction of the theoretical part brings the general characteristics of composites, their types, arrangement of fibers and usually used matrixes. The second part is focused on production of composites by technology of pultrusion and application of the products. Finally, theoretical concepts of creep data are described by physical models.

The practical part includes a description of sample preparation by the milling and preparation for practical measurements. The properties in creep by applied tension were measured. There are presented results of the creep properties of pure UP matrix and different composites in respect of used matrixes, content of glass fibers and their orientation. It was found that the measurements performed on the present experimental equipment are on the border of the reasonable data resolution.

Key words: composite, reinforcement, matrix, pultrusion, creep in tension

Tato diplomová práce byla vytvořena za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Petru Slobodianovi Ph.D., za odborné vedení, milé rady a čas strávený nad konzultacemi. Dále bych chtěla poděkovat firmě 5M Kunovice, za poskytnutí vzorků k praktické části.

Můj největší vděk však patří mému manželovi, za trpělivost, kterou se mnou měl při mém studiu a hlavně mým dcerám Marušce, Verunce a Terezce, které byly mou velkou motivací, bez kterých bych tuto práci nenapsala.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY | 12 |
| 1.1 SYNERGISMUS..... | 13 |
| 1.2 DĚLENÍ PODLE GEOMETRICKÉHO TVARU VÝZTUŽE..... | 14 |
| 1.3 VLASTNOSTI POLYMERNÍCH VLÁKNOVÝCH KOMPOZITŮ..... | 17 |
| 2 VÝZTUŽ | 18 |
| 2.1 VLÁKNA | 18 |
| 2.1.1 Příčiny vysoké pevnosti vláken..... | 18 |
| 2.1.2 Typy struktur výztuže | 19 |
| 2.2 MATERIÁLY VÝZTUŽE | 19 |
| 2.2.1 Polymerní vlákna..... | 20 |
| 2.2.2 Uhlíková vlákna | 20 |
| 2.2.3 Skleněná vlákna | 20 |
| 2.2.3.1 Typy skleněných vláken | 21 |
| 2.2.3.2 Povrchová úprava skleněných vláken..... | 23 |
| 2.2.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti skleněných vláken | 25 |
| 2.2.3.4 Mechanismus porušení vláken | 27 |
| 3 MATRICE | 30 |
| 3.1 KLASIFIKACE | 30 |
| 3.1.1 Termoplastická matrice | 31 |
| 3.1.2 Reaktoplastické matrice | 31 |
| 3.1.2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice UP..... | 32 |
| 3.1.2.2 Epoxidy | 33 |
| 3.1.2.3 Fenolické pryskyřice PF | 34 |
| 3.1.2.4 Polyuretany PUR..... | 36 |
| 4 VÝROBA KOMPOZITŮ | 39 |
| 4.1 TECHNOLOGIE PULTRUZE..... | 40 |
| 4.2 PRINCIP TAŽENÍ KOMPOZITNÍCH PROFILŮ | 41 |
| 4.3 POUŽITÍ..... | 46 |
| 5 KRÍP | 47 |
| 5.1 METODY STANOVENÍ KRÍPOVÉHO CHOVÁNÍ PLASTŮ: | 47 |
| 5.2 ELEMENTÁRNÍ REOLOGICKÉ MODELY KRÍPU..... | 48 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 53 |
| 6 PRAKTICKÁ ČÁST | 54 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 6.1 | CÍL PRÁCE..... | 54 |
| 6.2 | SLOŽENÍ VZORKŮ | 54 |
| 6.3 | MECHANICKÉ VLASTNOSTI VZORKŮ | 55 |
| 6.4 | PŘÍPRAVA VZORKŮ..... | 56 |
| 6.4.1 | Technologie frézování..... | 57 |
| 6.4.2 | Postup frézování vzorků..... | 57 |
| 6.5 | MĚŘENÍ VZORKŮ..... | 60 |
| 6.5.1 | Zařízení na měření krípu..... | 60 |
| 6.5.2 | Typy použitých mikrometrů | 61 |
| 6.5.3 | Upevnění vzorků v zařízení | 62 |
| 6.6 | MĚŘENÍ | 62 |
| 6.7 | VÝSLEDKY..... | 63 |
| | ZÁVĚR | 74 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 76 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 80 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 82 |
| | SEZNAM TABULEK | 84 |

ÚVOD

Materiály-jejich nejlepší, nejvhodnější a nejlevnější použití je jedním z klíčových problémů téměř všech průmyslových odvětví. Použití vhodných materiálů vždy záviselo na možnostech a znalostech člověka, jako tvůrce nových výrobků. Při objevení a zjištění nových možností výroby plastů se otevřely člověku nové nepřehledné možnosti.

Hranice použití se neustále posouvají. Různorodost použití je posuzována jak chemickými, fyzikálními tak i vzhledovými vlastnostmi. Velký vliv na materiály měl rozmach ve strojním, zbrojním, automobilovém, leteckém a jiném průmyslu. Tato odvětví neustále tlačí technologie k novým a modernějším materiálům.

Jedním z nejpoužívanějších materiálů jsou kompozity. Jejich velikou výhodou je jejich lehkost a zároveň vysoká pevnost, chemická odolnost, optimální technologické zpracování a jedinečné mechanické vlastnosti. Při použití kompozitů hraje významnou úlohu jejich chemické složení a vzájemné uložení výztuže. Matricí, tedy materiálem, který vyplňuje výztuž, zde může být reaktoplast nebo termoplast. Výztuží, tedy materiálem, který vyztužuje-vyplňuje matici, mohou být skleněná, uhlíková, plastová i jiná vlákna. Jejich vzájemné uložení ovlivňuje použití kompozitů.

Pro technologie je kromě výběru materiálu a jeho výztuže i velice důležitý postup výroby. Zde hlavně hraje velikou úlohu ekonomický faktor. Pro výrobce je důležité, aby výroba byla rychlá, ale zároveň levná. Jednou z moderních výrobních technologií je technologie pultruze, neboli proces tažení profilů.

Tato diplomová práce se zabývá souvislostí mezi krípem, tedy tokem za studena, a uložením skleněných vláken, dále byl zkoumán vliv množství vláken na kríp a v neposlední řadě též vliv rychlosti výroby na kríp. Byly měřeny vzorky z polyuretanové pryskyřice, vinylsterové pryskyřice a nenasyčené polyesterové pryskyřice. V praktické části je též uvedena vhodná úprava vzorků, pro měření krípočných vlastností v tahu. Všechny výrobky byly vyrobeny technologií pultruze.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Pod pojmem kompozitní materiály (kompozity) rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá, což je matrice. Další fáze, která je nespojitá, se nazývá výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.). Hlavním úkolem výztuže je tedy zlepšení uvedených vlastností matrice. Další důležitou součástí kompozitu je tzv. mezifáze, ta tvoří rozhraní mezi matricí a výztuží a zprostředkovává přenos vnějšího napětí z matrice do výztuže. Její vlastnosti výrazně ovlivňují soudržnost mezi matricí a výztuží tedy mechanické vlastnosti kompozitního materiálu[1].

Definice:

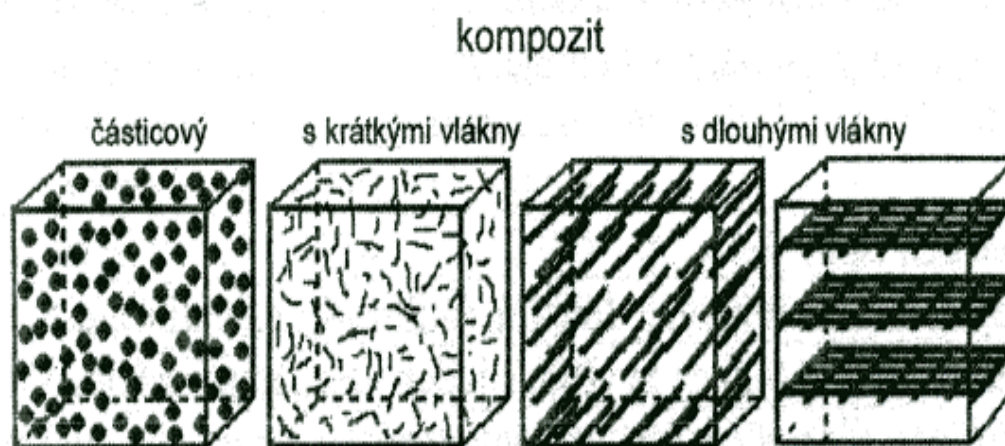
Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více než jedné fáze, z nichž alespoň jedna je pevná s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoliv složkou (fází) samostatně, ani prostou sumací.

Jednou z objektivních charakteristik, odlišující kompozitní materiály od ostatních materiálů, je synergický účinek jednotlivých složek ve struktuře materiálu. Vzniká tedy tak úplně nový materiál s lepšími vlastnostmi, než mají vlastnosti jednotlivých složek samy nebo v kompozitu. Všechny parametry, na nichž závisí vlastnosti kompozitních materiálů, souvisí buď s jejich strukturou, nebo s mezifázovými vztahy (vnitřním povrchem) [2,3].

Kompozity se skládají ze dvou hlavních částí:

Výztuž – částice různých tvarů a velikostí, slouží ke zlepšení vlastností původního (homogenního) materiálu (pevnost, tuhost i o několik řádů) nebo také ke zlevnění výsledného materiálu.

Matrice – materiál, který vše drží pohromadě, chrání výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržuje částice v požadované poloze a tvaru a umožňuje přenos vnějších napětí do výztuže[2].

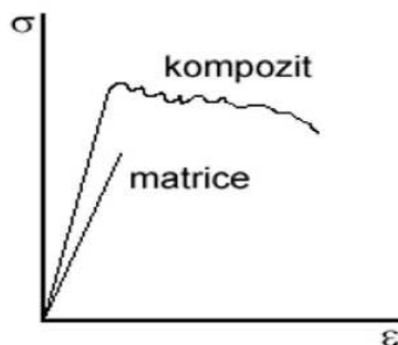
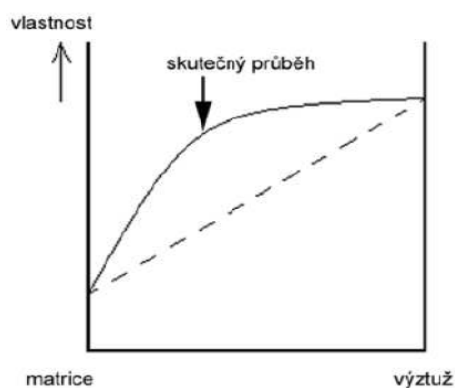


Obr. 1.1: Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [1]

1.1 Synergismus

Definice: Kompozity jsou složené materiály, u nichž se po smíšení materiálu se zcela odlišnými vlastnostmi vytvoří jediná struktura. Jestliže se tyto vlastnosti doplňují, vzniká kompozitní materiál s přídavnými, nebo lepšími vlastnostmi, než mají jednotlivé složky samy. Tento jev se nazývá synergismus. Jeho základem je sečtení vlastností všech složek a fází, z nichž se bude kompozit skládat. Následným porovnáním těchto vlastností s vlastnostmi již zhotoveného kompozitu lze zjistit skutečnost, že vlastnosti jsou v druhém případě výrazně lepší [4,5].

Na obr. 1.2, 1.3 je zobrazen průběh synergického chování kompozitu složeného z keramické matrice vyztužené keramickými vlákny, a průběh synergického chování samotné keramické matrice. Navzdory křehkosti vláken a matrice výsledný kompozit disponuje vysokou odolností proti náhlému porušení, které lze porovnat za pomoci tahových křivek:



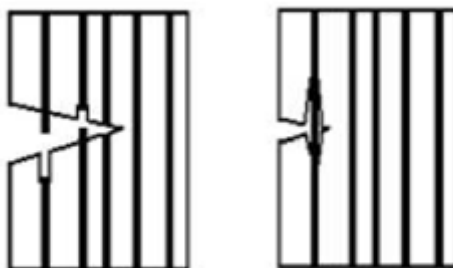
Obr.

1.2 Průběh tahové křivky matrice[5] Obr. 1.3 Průběh tahové křivky kompozitu [5]

Klíčovou roli zde sehrává tzv. rozhraní, významně ovlivňující vlastnosti výsledného kompozitu. U matrice vyztužené vlákny lze z následující ilustrace rozpoznat schopnost odklonu směru šíření trhliny. Dochází ke tření mezi matricí a vlákny, jehož výsledkem je brzdění šíření lomové trhliny[5].

Tření

Odklon směru trhliny

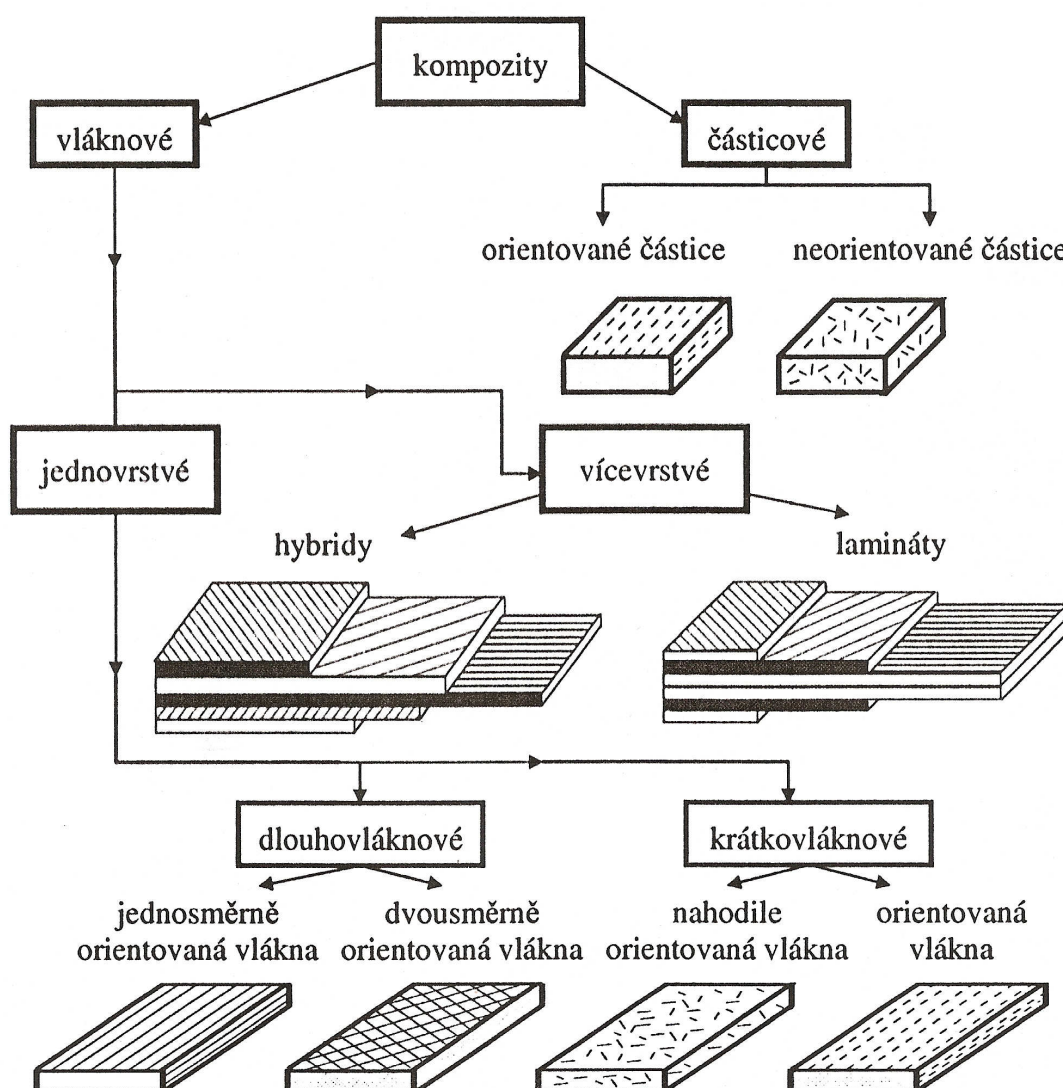


Obr. 1.4 Jevy na rozhraní výztuže a matrice [5]

1.2 Dělení podle geometrického tvaru výztuže

Základním hlediskem dělení je tvar prvků vyztužující fáze, podle kterého jsou kompozity rozdělovány na vláknové a částicové. Vláknové kompozity jsou vyztuženy vlákny, která mají délkové rozměry podstatně větší než průřezové. Ty se dále dělí na dlouhovláknové (poměr délky vlákna k jeho průměru je větší než 100 nebo je délka vlákna totožná s délkou dílce) a krátkovláknové (poměr délky vlákna k jeho průměru je menší než 100) [6].

Částicové kompozity jsou plněny částicemi, které jsou definovány jako nevláknový útvar ve tvaru koule, krychle, kvádra, popř. jiného tvaru. Částice se mohou rovněž podílet na přenosu namáhání, ale v mnohem menším měřítku než vlákna. Hlavní význam částic je zlepšení mechanických vlastností materiálu, nebo úprava elektrické a tepelné vodivosti, zvýšení odolnosti proti opotřebení, snížení koeficientu tření, apod. [7].



Obr. 1.5 Rozdělení kompozitů [7]

Částicové kompozity – jeden rozměr útvarů výztuže výrazně nepřesahuje rozměry ostatní. Vytuzující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný.
Vláknové kompozity – jeden rozměr výztuže je výrazně větší než rozměry zbyvajících.

Vláknové kompozity dále dělíme na kompozity s *krátkými vlákny* a *kompozity s dlouhými (kontinuálními) vlákny*. Krátká vlákna jsou výrazně menší v porovnání s daným výrobkem, zatímco dlouhá vlákna jsou srovnatelná s velikostí výrobku. Platí také, že poměr délky a průměru vlákna L/D je $L/D \geq 100$ pro dlouhá vlákna a $L/D \leq 100$ pro krátká vlákna. *Vrstevnaté kompozity* – jsou složeny ze dvou či více vrstev, přičemž vrstva má dva rozměry značně větší než rozměr třetí [1,8].

Dělení vláknových kompozitů

jednosměrné (vlákna jsou orientována převážně v jednom směru): Krátkovláknové (poměr délka/průměr je < 100), Dlouhovláknové (délka/průměr je > 100 či kontinuální vlákna, t. j. vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce)

- prepregy (nevytvrzenou pryskyřicí preimpregnované vrstvy vláken ve tvaru tenkých pásů různé šíře)
- tažené profily (tyčovina)

mnohosměrné (vlákna jsou náhodně nebo pravidelně orientována dvěma či více směry) Krátkovláknové (poměr délka/průměr je < 100) Dlouhovláknové (délka/průměr je > 100 či kontinuální vlákna, tj. vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce).

- prepregy (nevytvrzenou pryskyřicí preimpregnované vláknové rohože či tkaniny)
- lamináty (střídání vrstev jednosměrných kompozitů s různými vzájemnými orientacemi výztuže)
- lamináty s tkanou výztuží (střídání vrstev vyztužujících rohoží, ve kterých jsou vlákna před prosycením pryskyřicí utkána běžnými nebo speciálními textilními technologiemi)
- lamináty s netkanou výztuží (střídání vrstev vyztužujících rohoží, ve kterých jsou vlákna zpracována do rovin, aniž by byla tkána)

tažené profily (komplikovanější tvary průřezu lineárních prvků s konstantním průřezem - profilů - s kombinací vyztužujících vláken a netkaných či tkaných rohoží, (desky, trubky, komplikované profily) [9].

1.3 Vlastnosti polymerních vláknových kompozitů

Jednotlivé fáze ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu jednak svými charakteristikami, tak vzájemnou interakcí nebo interakcí tuhých a tekutých struktur. Tyto interakce jsou převážně fyzikální nebo fyzikálně chemické, ale nejsou vyloučeny ani interakce chemické. Právě interakce jednotlivých fází a struktur přináší nové kvality materiálu, kterých nemůže být dosaženo žádnou složkou samostatně [2].

U těchto kompozitů se kombinuje vysoká pevnost výztuží s vysokou houževnatostí pružné polymerní matrice. Synergický efekt těchto dvou fází má za následek vyšší mechanické vlastnosti, než jakých by se dosáhlo u jednotlivých fází a to díky přítomnosti mezifáze mezi maticí a výztuží. Mezi další významné vlastnosti patří korozní odolnost, nízká tepelná vodivost, flexibilita tvarů, vysoká rozměrová stálost, snadná montáž, téměř nulové požadavky na dlouhodobou údržbu [1,8].

Parametry ovlivňující vlastnosti kompozitních materiálů

Parametry, které ovlivňují vlastnosti kompozitu, souvisí s jejich strukturou nebo s mezifázovými vztahy. Patří sem:

- mechanické vlastnosti materiálových složek a fází (pevnost, Poissonuv součinitel, pracovní diagram)
- objemové zastoupení složek (koncentrace)
- geometrie vyztužení (tvar, velikost, uspořádání)
- soudržnost matrice a výztuže
- vzájemná interakce jednotlivých fází a složek [4]

2 VÝZTUŽ

Vyztužovací materiály jsou přísady, které upravují některé vlastnosti kompozitů jako je houževnatost, modul pružnosti a pevnost v ohybu, a také zpravidla snižují cenu výsledného produktu. Tyto vlastnosti jsou dány typem, tvarem, orientací, koncentrací a distribucí velikostí daného vyztužovacího materiálu [9].

2.1 Vlákna

Pro vlákno je charakteristické, že jeho pevnost v tahu ve směru osy je výrazně vyšší než pevnost stejného materiálu v kompaktní formě (např. deska). Pevnost kompozitů vyztužených vlákny výrazně převyšují pevnosti konvenčních materiálů [1].

Vyztužující vlákna se při vnějším namáhání deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno/polymer, které v případě adheze mezi oběma komponentami umožňují přenos veškerého napětí z nepevné matrice do vláken. Tato vlákna jsou schopna nést veškerá napětí působící na kompozitní dílec, takže nepevné pojivo je prakticky bez napětí [4].

2.1.1 Příčiny vysoké pevnosti vláken

1. Pokles velikosti a pravděpodobnosti výskytu defektů (mikrotrhliny, dutiny atd.) ve vláknech.
2. Orientace defektů ve směru osy vláken (tyto defekty mají výrazně méně škodlivý vliv než defekty orientované kolmo k ose vláken).
3. Orientace pevných vazeb ve směru osy vláken (uplatnění zejména u polymerních vláken, provádí se u nich tzv. dloužení, což je mechanické natahování vláken, při kterém dojde k orientaci polymerních řetězců).

Pro vlákna je také typická anizotropie vlastností, pevnost i modul pružnosti bývá ve směru osy vyšší než ve směru kolmém k ose, proto mají kompozity nejvyšší pevnost ve směru vyztužujících vláken. Vyztužení vláken je využíváno zejména ke zvýšení pevnosti, modulu pružnosti – tuhosti a v některých případech i houževnatosti kompozitů [1].

2.1.2 Typy struktur výztuže

Používané typy výztuží:

Roving – Výztuže ve tvaru nekonečných vláken bez krutu. Jejich společným znakem je pramenec tvořený individuálními vlákny navinutých na cívku.

Vyztužující rohož – Netkaná výztuž se vyrábí z nasekaných rovingů, jejich slabým naimpregnováním pryskyřicí nebo termoplastem a tepelným slisováním do ploché kontinuální rohože. Vyrábí se v různých plošných hmotnostech.

Tkanina – Vzniká způsobem jako běžná textilie, ze skleněných přízí se vyrábí tkaná výztuž. Výrobky mají různou plošnou hmotnost, jsou tkány různými způsoby vazeb. Výhodou ve srovnání s netkanou výztuží je větší obsah vláken a tudíž vyšší tuhost a pevnost výsledného kompozitu.

Povrchová rohož – Má velmi jemnou strukturu a nízkou plošnou hmotnost. Bývá vyrobena z polyesteru a nemá na mechanické vlastnosti kompozitního dílu žádný vliv. Má především estetický účel – možnost dezénování. Slouží i k odolnosti proti vlivům UV záření a počasí, neboť samy část záření pohlcují a brání uvolňování vláken při degradaci povrchové vrstvy pryskyřice.

Ve všech výrobcích lze různé typy výztuží (roving, rohož, tkanina) nebo druhy vláken (sklo, Kevlar, uhlík) kombinovat, a tak vyrábět hybridní kompozity (smíšené výztuže). Výhodou vláknových kompozitů je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost pouhou změnou prostorového uspořádání výztuže, jejího druhu, poměru mezi obsahem výztuže a pojiva a technologie výroby. Použitím stejných základních komponentů můžeme tedy efektivně vyrobit velkou škálu odlišných materiálů [9].

2.2 Materiály výztuže

Vlákna výztuží mohou být anorganická nebo organická (polymerní).

Anorganická

- prvky (C(uhlík))
- sloučeniny (Al_2O_3 , oxidická skla)

Organická (polymerní)

- aromatické polyamidy, polyethylén [1]

Pro výrobu vláknového kompozitu je k dispozici široké spektrum vláken, vedle přírodních vláken (bavlna, celulóza, azbest) jsou to vlákna kovová a slitinová, whiskery z keramických a metalických materiálů, polykrystalická vlákna z různých keramických materiálů, skleněná a minerální vlákna a vlákna polymerní.

2.2.1 Polymerní vlákna

Obecně platí, že polymerní vlákna jsou více citlivá na vyšší teploty, což zužuje možnost jejich širšího použití. Z polymerních vláken se používají vlákna např. polyesterová, polyamidová, celulózová a aramidová [10].

2.2.2 Uhlíková vlákna

Vyznačují se ohebností, elektrickou vodivostí, odolností vůči žáru a oxidaci a výrazně vysokými mechanickými parametry, jako je modul pružnosti a pevnost v tahu. Uhlíková vlákna (uhlíkové trubičky) jsou vláknitou formou (průměr 5–15 nm) uhlíku (obsah 92 %) [11].

Je však nutno rozlišovat vlákna uhlíková od grafitových, kdy se jako vlákna uhlíková označuje materiál s trojrozměrným uspořádáním polykrystalického grafitu v strukturní síti vlákna [4].

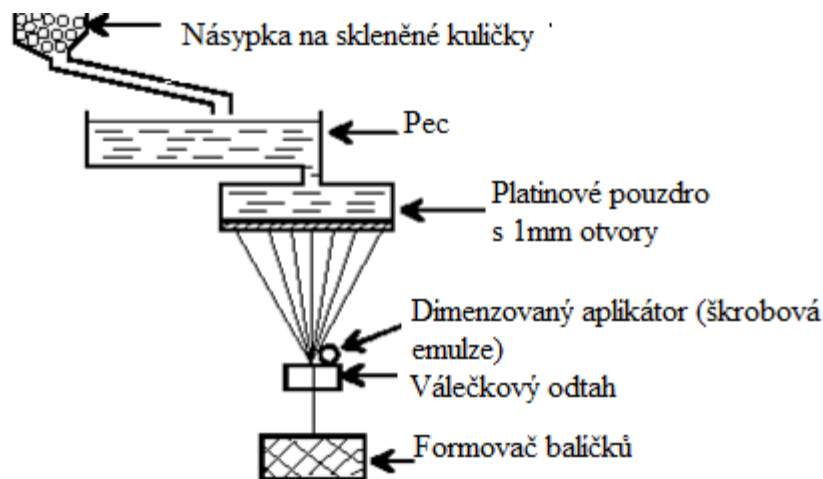
2.2.3 Skleněná vlákna

Nejčastěji používanou výztuží v kompozitech vyráběných tažením i jinými technikami jsou skleněná vlákna.

Je zřejmé, že pravděpodobnost existence kritického nebo nadkritického defektu snižujícího pevnost je mnohem nižší v tenkých vláknech než ve skleněných tělesech o vyšší tloušťce. V důsledku toho mají vlákna zhruba 20krát vyšší pevnost v tahu než např. skleněná tyčovina či tabulové sklo. Průmyslově vyráběná skleněná vlákna, jejichž průměr je v rozmezí 5-20 μm (nejčastěji 12-15 μm), tvoří v kompozitech součást nesoucí zatížení a dodávají kompozitu tuhost a pevnost (proto termín „výztuž“).

V pultruzi se nejčastěji používají vlákna skleněná, uhlíková, grafitová, méně vlákna kevlarová (aramidová). Specialitami jsou vlákna kovová a keramická jako karbid křemíku (SiC) či bor (B) [9].

V kompozitech jsou používána vlákna ze skloviny E, S, D, C (kyselinám odolná vlákna), ACR (vlákna odolná alkáliím) a křemenná vlákna. Skleněná vlákna mají silikátový základ. Vyrábějí se tažením taveniny směsi oxidu Si (s příměsí oxidů Al, Ca, Mg a B) s velmi malým podílem alkalických kovů Na a K. Potřebného průměru vláken se dosáhne dloužením proudu skla vytékajícího tryskami (průměr trysky 1 mm) ze dna zvlákňovací hlavy. Konečný průměr vlákna je dán rozdílem mezi rychlostí vytékání skloviny a rychlostí odtahování „monovláken“. Monovláken se po povrchové úpravě, sdrůžují do pramene a navíjejí se na cívku [13,14].



Obr. 2.1 Výroba skleněných vláken [15]

2.2.3.1 Typy skleněných vláken

E sklo

Nejběžnější skleněná vlákna se ve světě vyrábějí především z bazalkalické skloviny (do 1% alkálií), označovaného jako sklo E. Základem E skla je soustava oxidů SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , B_2O_3

S sklo

Dalším typem sklenění výztuže je typ S a jeho komerční verze S2 (Owens-Corning, USA) či R (Vetrotex, Francie), jehož základem je soustava SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Toto sklo má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti ve srovnání s E-sklem. Pevnost v tahu je vyšší o

33% modul pružnosti o 12%. Tato vlákna se používají se v letecké a raketové technice, největšího využití dosahují pro konstrukci listů rotorů helikoptér (Sikorski, UTC). Jeho použití pro extrémní podmínky (náhrada uhlíkových vláken) omezuje snižování pevnosti v tahu při vyšších teplotách nad 600 °C.

D sklo

Sklo typu D má mechanické vlastnosti horší než sklo typu E, avšak hlavně se používá pro svoji nízkou dielektrickou konstantu. Využití je tedy především v elektrotechnice, elektronice, energetice.

C sklo

Sklo typu C je chemicky odolné sklo v soustavě SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 . Oproti sklu E vykazuje vysokou odolnost proti kyselinám, jeho mechanické vlastnosti se však E-sklu nemohou vyrovnat.

L sklo

Sklo typu L je speciální sklo s vysokým obsahem olova. Olovo především zvyšuje nepropustnost vyrobeného laminátu rentgenovému záření. Aplikace tohoto typu skla najdeme v lékařství, vědeckých přístrojích a vojenství.

R sklo

Jeho základem je $\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Používá se jako přísada do betonu [9].

Křemenná vlákna

Mají stejně nízkou relativní permitivitu jako polymerní aramidová vlákna, ale oproti nim mají o dva řády menší ztrátový činitel při vysokých frekvencích proudu, menší koeficient délkové roztažnosti a menší adsorpci vlhkosti. Křemenná vlákna pro tepelné izolace mají oproti E vláknům vyšší tepelnou odolnost.

Pro alkalické prostředí jsou vhodná vlákna ze skloviny ACR. Sklovina je odolná vůči zásaditému prostředí (výroba střešních šablon s cementovým pojivem, tzv. „ekologický“ eternit). Pokud nejsou k dispozici, vyhovuje i E sklo [15].

Vlastnostmi jednotlivých druhů skel [9]

| Sklo | E | S | D | C | L |
|--|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| Hustota [kg.m ⁻³] | 2540 | 2490 | 2160 | 2490 | 4300 |
| Pevnost v tahu [GPa] | 3,50 | 4,65 | 2,45 | 2,80 | 1,68 |
| Modul pruž- nosti v tahu [GPa] | 73,50 | 86,80 | 52,5 | 70,0 | 51,10 |
| Poměrné pro- dloužení do meze pevnosti [%] | 4,80 | 5,40 | 4,70 | | |
| Dielektrická konstanta, 20°C, 10 ⁶ Hz | 5,80 | 4,53 | 3,56 | 6,24 | 9,49 |

Tab. 2.1 Vlastnosti skleněných vláken

2.2.3.2 Povrchová úprava skleněných vláken

Vlákna mají nejčastěji průměr od 3,5 do 20 μm. Najednou se táhne 51 až 408 vláken. Vytažený pramenec vláken se navíjí na buben. Ještě před samotným navinutím je vlákno, které je samo o sobě velmi abrazivní a lámavé, opatřeno lubrikací a apreturou. Samotná lubrikace je nevhodná, protože by se sice zlepšila manipulovatelnost s vlákny, vlákna by však měla prakticky nulovou adhezi k polymerní matici. Proto se již přímo ve výrobě vláken tato opatřují tzv. apretační vrstvou, která zlepší vazbu mezi vláknem a pryskyřicí. Jedná se nejčastěji o organické silany s charakteristickou strukturou X-R-SiY₃. R je většinou alifatický uhlovodíkový řetězec o různé délce, X je vhodná koncová skupina (amino, vinyl, atd.) schopná potenciálně reagovat s pryskyřicí a Y je nejčastěji ethoxy skupina, methoxy skupina nebo chlor. Vazba Si-Y je snadno hydrolyzovatelná a pomocí vzniklých silanolů může dojít k povrchové kondenzaci tenké adhezivní vrstvy vázané k povrchu vláken siloxanovými vazbami (hydrolytická nestabilita) [9,15].

Lubrikační látky (vosk, olej, škrob, želatina, polyvinylakohol), které usnadňují další textilní zpracování vláken. Lubrikační látku je nutno před výrobou kompozitu z povrchu vláken odstranit, aby bylo dosaženo potřebné soudržnosti vláken a matrice

Vazebné prostředky, které mají dobrou afinitu jak ke skleněným vláknům, tak k polymerní matrici.

V praxi jsou používané úpravy rozlišovány také podle tvrdosti:

- měkká (silanová) úprava
- polotvrdá (organokovová) úprava
- tvrdá (silanová nebo organokovová) úprava

Tvrdot vazebného prostředku, daná jeho chemickou strukturou, určuje vhodnost rovingu pro další technologie. Tvrdá úprava, např. methakrylsilanem nebo chromkomplexem je vhodná i při výrobě jednosměrných prepregů a rohoží. Měkká úprava (tzv. měkký roving) např. vinylsilanem nebo aminosilanem zajišťuje rychlou smáčivost vláken polyesterovou pryskyřicí a používá se u rovingů pro navíjení, tažení profilů a pro tkaniny určené k výrobě členitých dílů. U dražších skel typu S, používaných pro kompozity s epoxidovými matricemi, se užívá jiná úprava. Firma Owens-Corning opatřuje vlákna povlakem na bázi epoxidové pryskyřice. Jsou studovány povlaky na bázi polyimidu a organického kremičitého prekurzoru, v nichž hlavní složku tvoří SiO_2 [9].

2.2.3.3 Chemické a fyzikální vlastnosti skleněných vláken

Vybrané vlastnosti některých vytěžujících vláken.

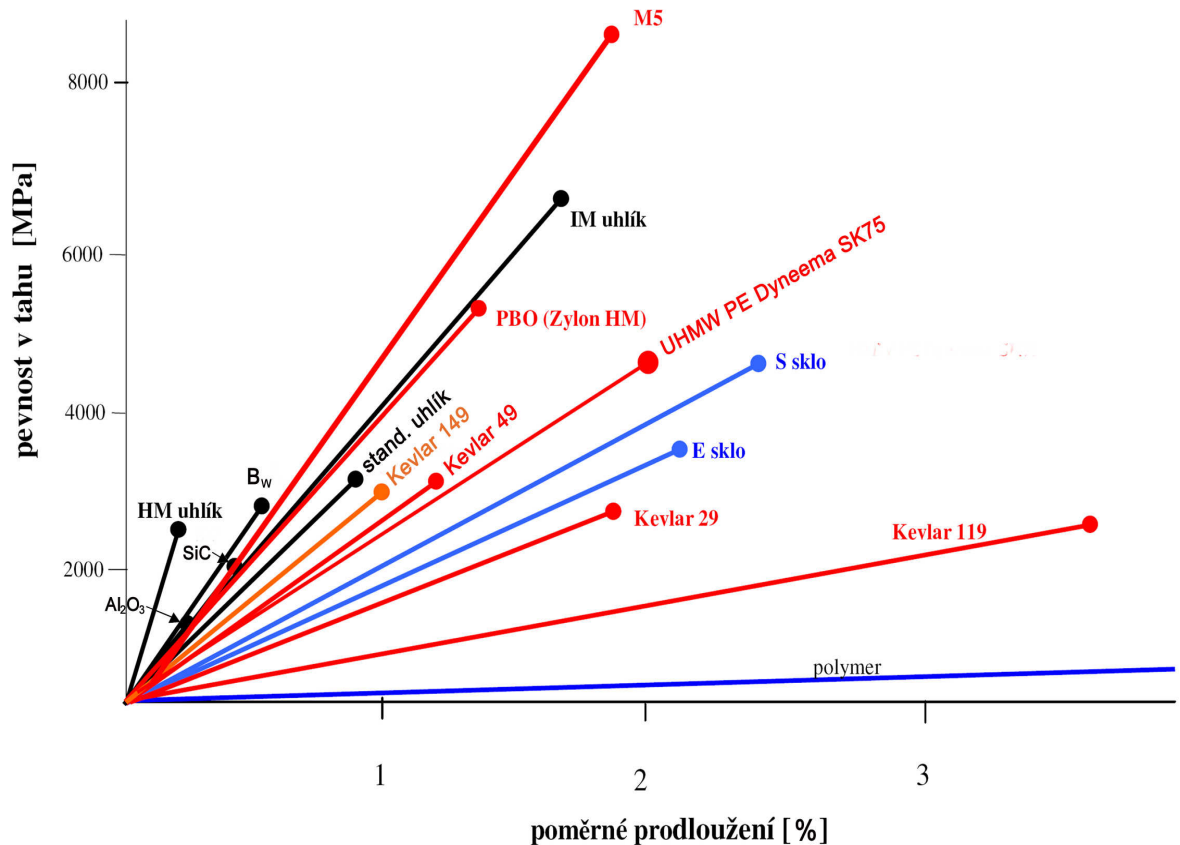
| vlákno | hustota (g/cm ³) | modul pružnosti v tahu (GPa) | pevnost v tahu (MPa) | deformace do lomu (%) |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <u>anorganická:</u> | | | | |
| azbest | 2.56 | 160 | 3100 | 1.9 |
| sklo | 2.54 | 70-85 | 2200-3500 | 2.5 |
| borová vl. | 2.65 | 420 | 3500 | 0.8 |
| SiC | 2.60 | 250 | 2200 | 0.9 |
| uhlík | 1.86 | 300-800 | 2700 | 0.7 |
| <u>organická:</u> | | | | |
| Kevlar 49 | 1.45 | 130 | 2900 | 2.5 |
| Kevlar 29 | 1.45 | 60 | 2700 | 5.0 |
| Kevlar 129 | 1.44 | 120 | 3000 | 3.0 |
| Kevlar 149 | 1.45 | 190 | 2600 | 2.5 |
| PE Spectra | 0.97 | 172 | 3000 | 1.7 |

[9]

Skleněná vlákna jsou amorfní a izotropní [13,14]. Jejich vlastnosti v podélném i příčném směru jsou pokládány za shodné a jsou dány chemickým složením. Zatímco provozní teplota E-skla je omezena teplotou 460 °C (při teplotě 400 °C je však pevnost v tahu snížena již o 52 %), u S-skla dochází k poklesu pevnosti v tahu nad teplotou 600 °C [1,16].

Kromě teploty je pevnost značně závislá i na stavu povrchu. Vzájemné poškozování vláken při sduřování do pramenů a adsorpce vzdušné vlhkosti snižuje pevnost čerstvě vytaženého vlákna až o 50 % [13].

Pevnost v tahu v závislosti na poměrném prodloužení



Obr. 2.2 Pevnost v tahu v závislosti na poměrném prodloužení [13,15]

Všechna skleněná vlákna mají poměrně nízký modul pružnosti ve srovnání s ostatními typy vyztužujících vláken.

Vysvětlivky k obrázku

HM uhlík - uhlíkové vlákno s vysokým modulem pružnosti ($E=400-800$ GPa)

BW - bórové vlákno CVD (“Chemical Vapour Deposition”), průměr 100-250 μm ($E = 400$ GPa), jádro z wolframu

Al₂O₃ a SiC - keramická vlákna vyrobená z polymerních prekursorů ($E=380$ GPa a $E = 300$ GPa)

IM uhlík - „středněmodulové“ (“InterMediate”) uhlíkové vlákno s vysokou pevností ($E = 290$ GPa)

PBO HM - polymerní vlákno poly-para-fenylbenzobisoxazolu ($E = 280$ GPa)

stand. uhlík - standardní uhlíkové vlákno ($E = 230$ GPa)

M5 - polymerní polydiimidazopyridinylendihydroxyfenylenové (PIPD) vlákno firem Magellan Systems International a Du Pont ($E = 400 \text{ GPa}$)

Kevlar®29 - polymerní poly-para-fenyntereftalamidové (aramidové) vlákno od firmy Du Pont ($E = 80 \text{ GPa}$)

Kevlar®49 - polymerní aramidové vlákno od firmy Du Pont ($E = 130 \text{ GPa}$)

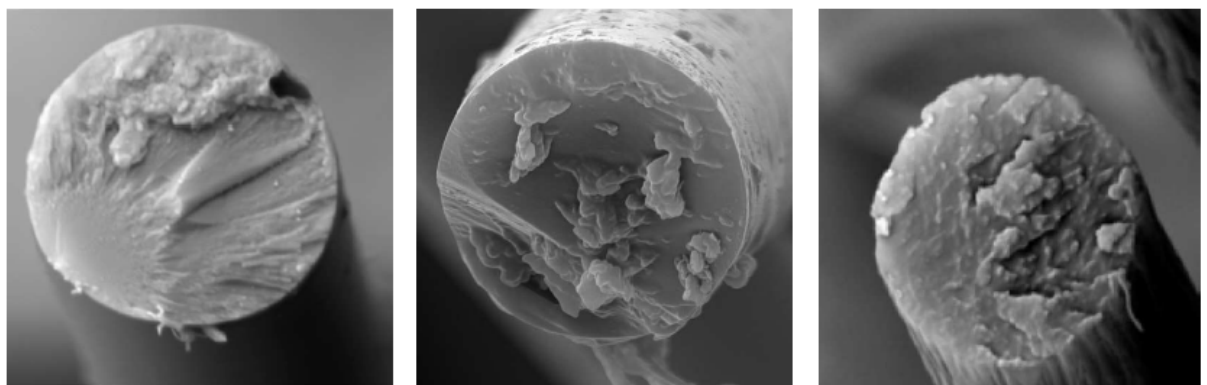
Kevlar®149 - polymerní aramidové vlákno od firmy Du Pont ($E = 146 \text{ GPa}$)

Kevlar®119 - polymerní aramidové vlákno od firmy Du Pont používané pro zpevnění elastomerů ($E = 40 \text{ GPa}$)

UHMW PE - polymerní vlákno z PE s velmi vysokou molární hmotností (Dyneema® SK75 má $E = 115 \text{ GPa}$) [13,15]

2.2.3.4 Mechanismus porušení vláken

Mechanismus porušení se posuzuje z morfologie lomové plochy vláken při prasknutí vlivem tahového namáhání. Pro vlákna skleněná, vlákna keramická a uhlíková je typický křehký lom, obr. 16



a) skleněného

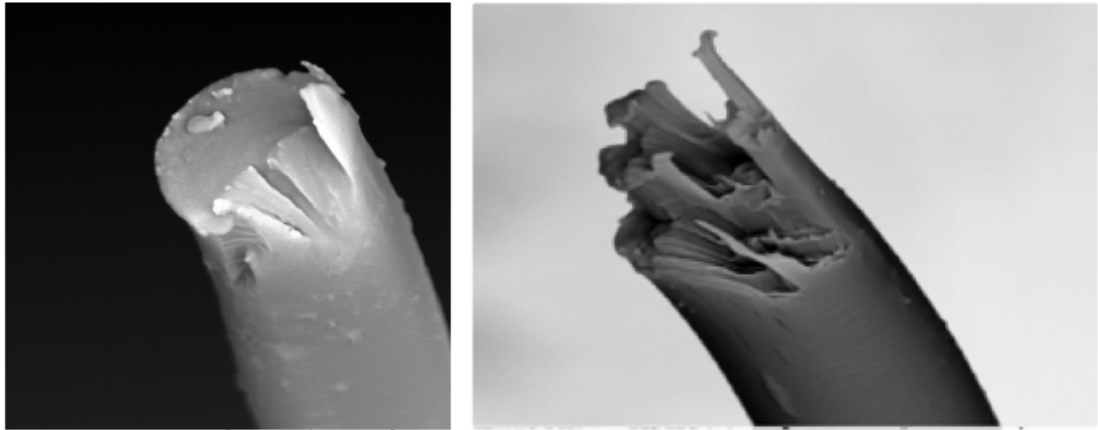
b) keramického

c) uhlíkového

Obr. 2.3 Křehký lom vlákna[39]

Křehký lom je iniciován trhlinou nebo defektem, kde se koncentruje napětí. To má za následek růst trhliny (zrcadlová část na lomové ploše) a vznik dalších trhlin způsobujících lom vlákna[39].

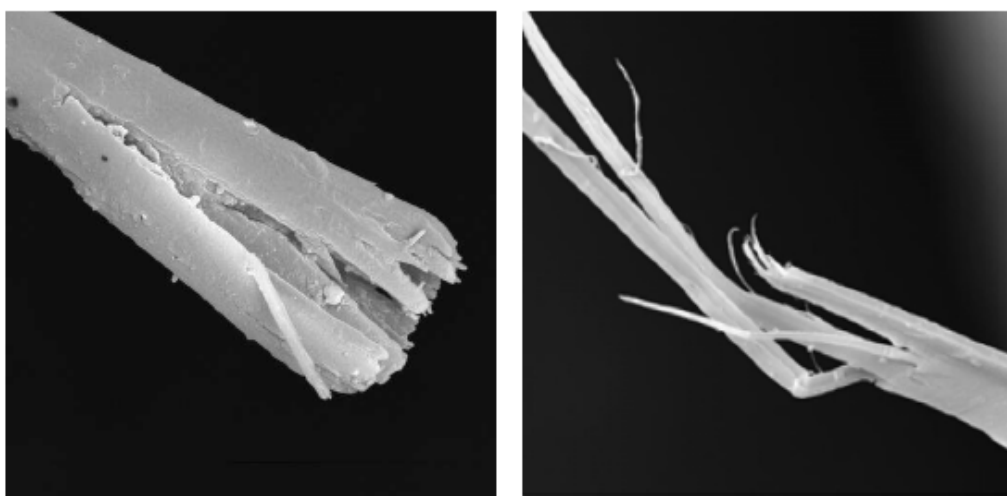
U většiny syntetických vláken zvlákněvaných z taveniny dochází k houževnatému lomu, obr. 2.3.



Obr. 2.4 Houževnatý lom syntetických vláken[39]

Zde je charakteristické pomalé šíření trhliny způsobující typický V zářez na lomové ploše, který je doprovázen plastickým kluzem na druhé straně vlákna od V zářezu, což způsobí jeho porušení.

U vysoce pevných vláken typu aromatických polyamidů dochází k typickému axiálnímu štěpení, obr. 2.4



Kevlar

Nomex

Obr. 2.5 Axiální štěpení u vysoce pevných vláken[39]

Toto štěpení (délka je zhruba 100 násobek průměru vlákna) je důsledek povrchového porušení, které vede ke vzniku smykového napětí oddělujícího polymerní řetězce (meziřetězcové vazby jsou podstatně slabší). Zajímavé je, že z původního jednoho štěpení se postupně odštěpují další fibrily (trhlina se větví). Vlivem tohoto štěpení je průměr vlákna v místě přetržení 2–4 μm , což je zhruba 3–6x méně než průměr výchozího vlákna. U vláken zvlákněvaných z roztoku a vláken mikroporézních (obsahujících síť mikro dutin) je typický granulární lom. Kritické napětí zde způsobí porušení fibrilárního elementu. Trhlina se však šíří nikoliv přímočaře, ale vlivem přenosu napětí praskají postupně vlákenné elementy v jejím okolí. Granulární lom je typický pro taková keramická a uhlíková vlákna, u kterých existují mikropóry nebo síť slabých míst v průřezu vlákna. Křehký lom způsobuje obyčejné rychlé porušení vláken. Houževnatý lom a axiální štěpení je pomalejší, protože vlákno je schopné absorbovat více energie, než dojde k porušení[39].

3 MATRICE

Jak již bylo zmíněno, matrice představuje složku spojitou, jejíž funkcí je spojení jednotlivých částic výztuže. Matrice se podílí na tvaru a rozměrech kompozitu, chrání výztuž před vnějšími vlivy a působí proti vzniku trhlin. Jelikož pomáhá při přenosu vnějšího zatížení na výztužnou část, důležitým požadavkem je také schopnost snadné deformace pod působícím zatížením. Další podmínkou je nízká hmotnost, obzvláště velký důraz je kladen na dobrou soudržnost matrice s výztuží.

Existuje několik typu matric. Při volbě konkrétní matrice je přihlíženo na cílené výsledné vlastnosti kompozitu. Nejčastěji uplatňované matrice bývají zhotovovány z kovových (houževnatost, pevnost), polymerních (odolnost vůči korozi, houževnatost) či keramických materiálu (pevnost, odolnost proti vysokým teplotám) [17].

Polymerní matrice má funkci pojivovou a jejím úkolem je chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením, umožnit přenos vnějších napětí do výztuže a udržovat výztuž v požadovaném směru vůči namáhání. O kvalitě těchto vlastností rozhoduje mezifáze mezi matricí a výztuží. V kompozitních materiálech se nejvíce využívají termosety, termoplastů se využívá málo, protože mají vysokou viskozitu taveniny, což vede ke vzniku defektů při smáčení výztuže a následně ke vzniku materiálu s nízkými užitnými vlastnostmi. Druh matrice určuje také další vlastnosti, jako je odolnost proti korozi, elektricko-izolační vlastnosti, odolnost proti teplotě a ohni [1,18].

3.1 Klasifikace

V současnosti je na trhu dostupné velké množství materiálů lišících se pojivem, typem a charakterem výztuži (typ vláken, tkaniny, rohože, rouna) a často i způsobem výroby (laminace, tažení, navíjení, odstředivé lití, atd.). Z hlediska klasifikace matric existují dva základní typy pojiv, a to termosety a termoplasty.

Termoplasty jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylén (PE), polykarbonát (PC), polyetyléntereftalát (PET) a další

Termosety jsou například epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd

3.1.1 Termoplastická matrice

Termoplastické polymery pro matrici mohou značně redukovat cenu kompozitů (o 25 až 80 % proti reaktoplastickým). Cenové úspory jsou především výsledkem snadnější výroby i složitých tvarů. Největší překážkou pro rozšíření termoplastů jako matrice vláknových kompozitů je především o 2 až 4 řády větší viskozita taveniny než u termosetů. Termoplastická matrice fixuje svůj tvar pouze teplotou a může být kdykoli tvarována pomocí zvýšené teploty [12].

Z termoplastů, které přicházejí v úvahu pro vyztužování vlákny, jsou nejčastěji polyamidy, polyetylen, polypropylen, polykarbonát atd. Vlastnosti těchto kompozitů značně závisí na výrobním postupu, na povrchové úpravě vláken, na pevnosti, na jiných vlastnostech vláken a na viskoelastickém chování matrice. K vyztužení jsou vhodná vlákna skleněná, uhlíková a aramidová nebo jejich kombinace (hybridní kompozity)[4].

3.1.2 Reaktoplastické matrice

Reaktoplastické matrice jsou nejpoužívanějším pojivem ve vláknových kompozitech. Zásluhou své nízké viskozity před vytvrzením jsou použitelné u mnoha způsobů výroby kompozitů.

Nejčastěji používané pryskyřice:

Nenasycené polyestery (UP) – 75% světové produkce

Vinylestery (VE) – 20% světové produkce

Epoxidové (EP), akrylové (AK), nehořlavé fenolytické pryskyřice a polyimidy – 5% světové produkce

V pultruzní technologii se v současné době používá jako matric převážně termosetů, v menší míře jsou však zkoušeny i matrice termoplastické poskytující některé výhody ve srovnání s termosety. Jako matrice se nejčastěji používají nenasycené polyestery (UP z anglického „unsaturated polyesters“), vinylestery (VE), epoxidy a fenolické pryskyřice pro kompozity s výrazně sníženou hořlavostí. Z celkového objemu pryskyřic světově zpracovávaných při

výrobě vláknových kompozitů připadá 75% na nenasycené polyestery, 20% tvoří vinylestery a 5% tvoří speciální pryskyřice (fenolické, epoxidy, vysokoteplotní pryskyřice, atd.)[9].

3.1.2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice UP

= roztok nenasycené polyesterové pryskyřice v monomerech schopných vytvrzování.

Vytvrzováním mohou být sesíťovány kopolymerační reakcí UP s nenasyceným monomerem.

Vzniklý systém poskytuje tyto výhody:

1. snadná manipulace s roztokem (při zpracování)
2. snadné vytvrzování přidáním iniciátorů polymerace
3. velmi dobré vlastnosti vytvrzeného produktu

Příprava:

Polyesterifikací nenasycených dikarbonových kyselin s dioly. Nejčastěji jsou používány kyseliny: maleianhydrid, kyselina fumarová a dioly: propylenglykol, etylenglykol. V praxi jsou nenasycené UP vždy směsné a obsahují v řetězci i nasycenou dikarbonovou kyselinu např. ftalanhydrid v poměru 1:0,3-2, univerzálně 1:1 [38].

Výroba UP:

Polyesterifikace se provádí v tavenině při 180-220°C v inertní atmosféře po dobu 2-6 hod.

Vlastnosti:

($T_f < 100^\circ\text{C}$), $M_n = 1.200-2.000$, $\gamma \sim 500-1.500$ mPas při 20°C, zestabilizují se hydrochinonem a rozpustí ve styrenu, v poměru 70:30. Styren je zde výhodným monomerem, protože má téměř nulový kopolymerační parametr ke kyselině maleinové, což preferuje střídání jednotek (sít'). Aplikací vlastnosti jsou ovlivnitelné více faktory. Druhem a množstvím jak nenasycených dikarbonových kyselin, tak diolu. Druhem a množstvím terminujícího monofunkčního alkoholu či kyseliny. Druhem a množstvím síťujícího monomeru. Vytvrzovacím systémem a nastavenými podmínkami. A použitím modifikačních složek na bázi kyseliny ftalové a jejich derivátů [38].

Vytvrzování:

Nenasycený polyester = polyfunkční monomer (3-5 dvojných vazeb/molekula) radikálově kopolymeruje. Proběhne při tom 7-12 %tní smrštění. Vytvrzuje se i pomocí - UV-záření (laky s fotoiniciátory), nebo proudem elektronů (několik sekund) [38].

Vlastnosti vytvrzených UP:

Jsou amorfni, transparentni $n_D=1,48-1,58$, vysoce lesklé, mají dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, jsou odolné vůči vodě i olejům, uhlovodíkům a různým chemikáliím. Obecně na slunci žloutnou, proto se přidávají UV-absorbéry [38].

Aplikace:

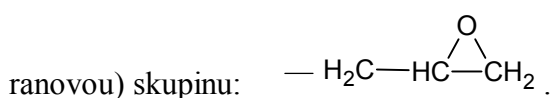
Používají se na laky, lité podlahoviny, nátěry - vše bezrozpouštědlové (s parafinovou ochrannou 0,04-0,1% nebo alyléterovými skupinami. Jsou ale dražší). Na materiály vyztužené skleněným vláknem - skelné lamináty a vstřikovací hmoty [38].

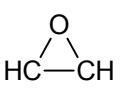
Polyester je nejvíce používanou maticí, dodává kompozitu všeobecně dobré vlastnosti. Nenasycený polyester se může dělit na tři hlavní skupiny: ortoftalový polyester, isoftalový polyester a vinylester. Ve vztahu k ortoftalovému polyesteru má isoftalový polyester vyšší odolnost proti rázu, je více flexibilní a i jeho odolnost vůči teplotě a korozi (degradaci) je vyšší. Celkově mají polyesterové pryskyřice dobré mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Polyestery jsou vhodné do slabě alkalického prostředí a vynikající do slabě kyselého prostředí.

Vinylesterové pryskyřice kombinují nejlepší charakteristiky polyesterových a epoxidových pryskyřic. Vinylestery mají dobrou odolnost v kyselém i alkalickém prostředí, zvláště ve vysokých teplotách. Skelným vláknem vyztužené vinylesterové profily mají dobrou tepelnou i elektrickou izolaci. Na epoxidech založené vinylesterové pryskyřice mají dobrou chemickou odolnost ve zvýšených teplotách [32].

3.1.2.2 Epoxidy

Jsou makromolekulární sloučeniny mající ve své molekule více než jednu epoxidovou (oxi-




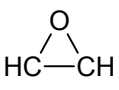
—  — je velmi reaktivní a můžeme pomocí ní provádět síťování, což umožňuje zvláštní aplikace:

- lepidla, zalévací hmoty, lisovací hmoty
- lamináty a lakařské pryskyřice.

Při vytvrzování (síťování) se neodštěpují vedlejší produkty, a nedochází k většímu smrštění. Po vytvrzení mají výbornou přilnavost ke kovům a keramice a velmi dobré chemické a elektroizolační vlastnosti v široké teplotní oblasti (voda, alkalie i kyseliny)

Dělí se na dvě skupiny:

obsahující glycidylové skupiny (2,3 - epoxipropyl.skup.) — 

obsahující epoxidové skupiny —  — (po epoxidaci nenasycených sloučenin) [38]

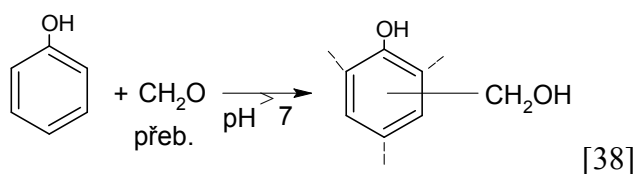
Epoxidy mají vynikající mechanické a elektrické vlastnosti a jsou běžně užívány s kvalitními výztužemi např.: s uhlíkovými vlákny nebo i se skleněnými, pokud je podíl výztuže velmi vysoký. Mají dobré elektroizolační vlastnosti v široké oblasti teplot, cenná je i jejich značná odolnost proti vodě, roztokům alkálií i kyselin a některým rozpouštědlům [32].

3.1.2.3 Fenolické pryskyřice PF

Reakce vedoucí ke vzniku PF:

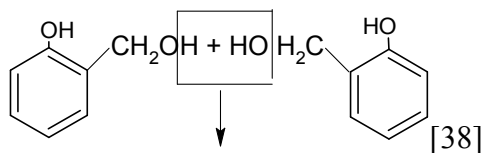
1.) v alkalickém prostředí: - aldolová syntéza → rezoly

a) probíhá hydroximetylace s přebytkem CH_2O v polohách ortho a para:

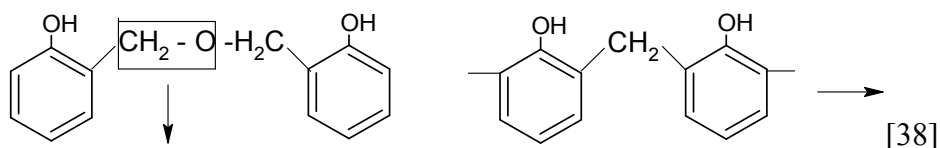


- alkalická katalýza (trojmocné fenolalkoholy)

b) éterifikace (odštěpování H_2O)



c) odštěpování CH_2O ,



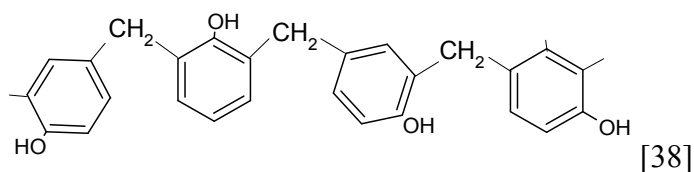
→ vznikají rezoly: (rozpustné v alkoholech a v alkalickém prostředí)

→ teplo / kysel. → rezitoly: (nerozpustné, za tepla kauč.)

→ teplo → rezity: (nerozpustné, netavitelné)

2.) v kyselém prostředí: fenol:formaldehyd = 1:1 resp. 1:1,08. Vznikají novolaky (při poměru 1:1 přímo). $M_n = 400 - 800$; sesíťované nemají použití.

Lineární – s vazbou v ortho a para (20-30%)



Vlastnosti:

Jsou termoplastické, rozpustné v alkoholech a ketonech, či esterech a alkáliích. $T_f = 80-120^\circ\text{C}$. Nejsou tvrditelné teplem ani kyselinami. Síťují jen s hexametylen tetraminem 8-12% (urotropin) ($+\text{H}_2\text{O}$) [38]

Výroba novolaků:

Kondenzace fenolů s vodným roztokem CH₂O se provádí za varu a katalýzy HCl, nebo kyseliny šťavelové po dobu několika hodin. Oddělí se H₂O vrstva a pryskyřice se dále odvodní destilací [38].

Výroba rezolů:

Kondenzace fenolu s vodným CH₂O při 20-100°C, následuje neutralizace alkálií, oddělení vodné vrstvy a konečné odvodnění za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Používají se nejčastěji jako modifikátory různých impregnačních směsí [38].

Použití PF obecně:

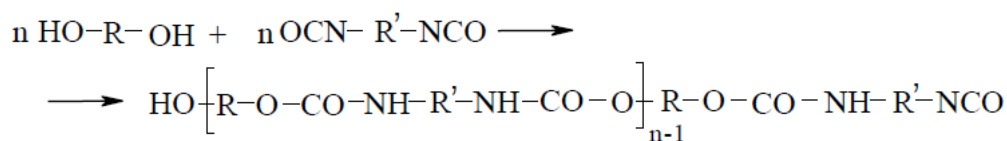
Lisovací hmoty, lepidla a pojiva na dřevo (řidčeji jako modifikace lepidel na kovy), brzdové materiály (odolává vyšším teplotám), přísady do nátěrových hmot, v galanterii jako ušlechtilé licí pryskyřice, lehčené hmoty pro stavebnictví, antikorozní materiály (faolit), syntetická třísliiva, iontoměniče – katexy [38].

Fenolické pryskyřice se používá, je-li požadována vysoká odolnost proti ohni, vysoká tepelná odolnost, malý vývin kouře a omezování plamene při hoření [32].

V praktické části jsou měřeny vzorky s polyuretanovou matricí, proto je zde vhodné uvést i tuto, pro pultruzní technologii možnou, matrici.

3.1.2.4 Polyuretany PUR

Základem syntézy polyuretanů je adice diisokyanátů na dvoj- nebo více funkční alkoholy za vzniku karbamátové (urethanové) vazby.

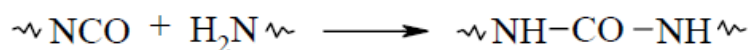


Růstová reakce

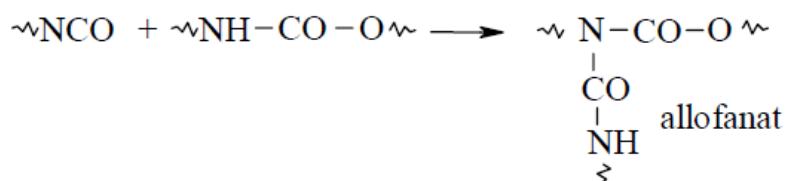
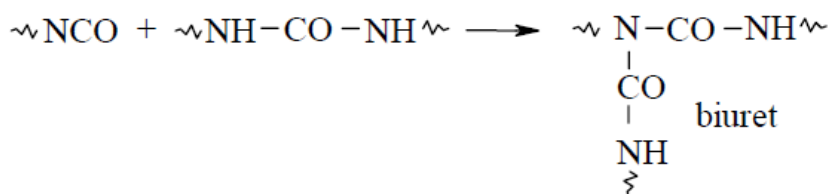
Isokyanaty velmi snadno reagují se všemi sloučeninami, které obsahují aktivní vodík, například s vodou, alkoholy, fenoly, thioly, aminy, karboxylovými kyselinami apod. Hlavní růstová reakce je proto doprovázena řadou vedlejších reakcí, z nichž se některé cíleně využívají při výrobě určitých typů polyuretanů. Pro výrobu pěnového polyuretanu je důležitá reakce isokyanatové skupiny s vodou, při níž se uvolňuje CO_2 , který působí jako nadouvadlo.



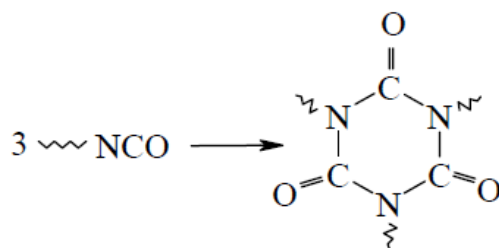
S primární aminoskupinou reaguje isokyanatová skupina za vzniku disubstituované močoviny.



K větvení a následujícímu sesítování polyuretanu vede tvorba biuretové a allofanatové struktury reakcí isokyanatové skupiny s aktivním vodíkem v disubstituované močovinně nebo uretanové skupině. [23]



Větvicí jednotka vzniká také při trimerizaci isokyanátových skupin.



Pro výrobu polyuretanů se ve většině případů nevyžívají nízkomolekulární dihydroxysloučeniny, ale různé *polyoly* – nízkomolekulární polymery s koncovými hydroxylovými skupinami, jako polyetherpolyoly nebo polyesterpolyoly. K nejběžnějším diisokyanátovým mo-

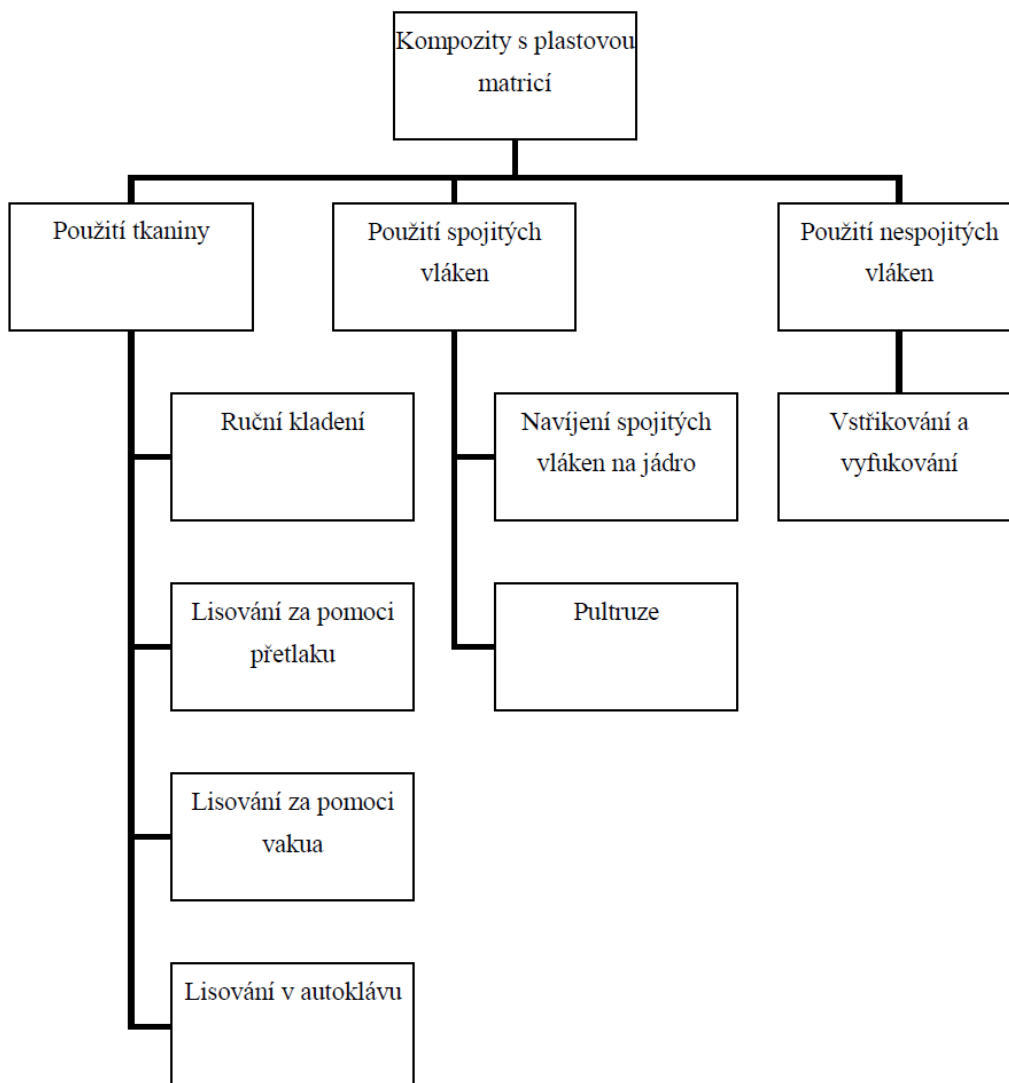
nomerům patří 2,4- a 2,6-diisokyanatotoluen, 4,4 diisokyanatodifenylmethan, 1,5-diisokyanatonaftalen a 1,6-diisokyanatohexan. Neobvyklá šíře možných kombinací výchozích surovin a možnost selektivní katalýzy jednotlivých reakcí, které při syntéze polyurethanů probíhají, dovolují připravit širokou škálu různých typů polyuretanů.

Lze připravit měkké i tuhé pěnové materiály, elastomery, vlákna, filmy, nátěrové hmoty, polyuretanové licí pryskyřice, adheziva a další. Měkké pěny se využívají např. v nábytkářském a automobilovém průmyslu, pro laminování textilu nebo jako těsnicí pásy. Většina tuhých pěn slouží k izolačním účelům. Z tzv. integrálních pěn (pórovité jádro a nepórovitá kůra) se vyrábějí např. tvarované podrážky bot nebo součásti automobilů. Polyuretanové elastomery mají uplatnění ve výrobě těsnění, pohonných řemenů, podešví, celých lyžařských bot. Pro podlahoviny, povrchy sportovních drah nebo povrchy startovacích drah letadel se využívají polyuretanové licí pryskyřice. [23]

4 VÝROBA KOMPOZITŮ

Výroba kompozitu je velice rozsáhlou oblastí, jejíž zobrazení v plné míře rozsah práce neumožňuje a ani není jejím hlavním cílem. Z tohoto důvodu práce zaměřuje svoji pozornost především na výrobu kompozitu s polymerní matricí.

Nejznámější a nejpoužívanější metody výroby zmíněných kompozitu, se kterými se můžeme setkat, uvádí následující schéma [19,20].

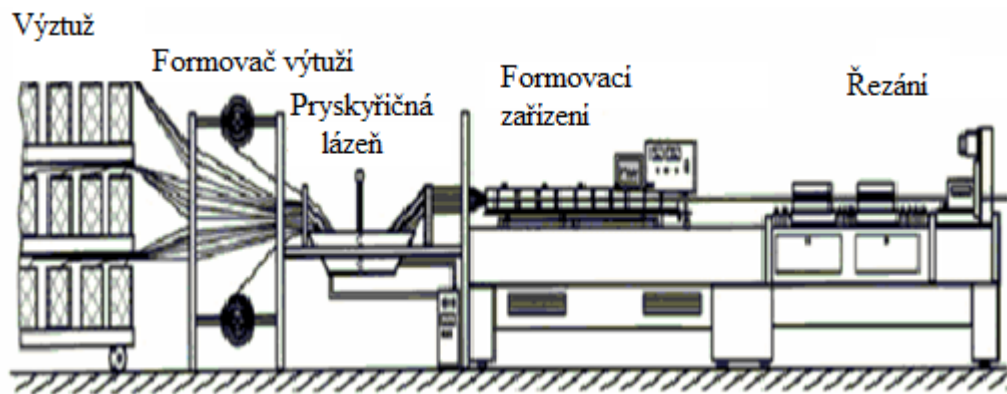


Obr. 4.1 Metody výroby kompozitů [19,20]

4.1 Technologie pultruze

Pultruze představuje kontinuální výrobní proces kompozitních profilů, jež mají konstantní příčný řez a jsou využívány pro specifické účely. Metoda zajišťuje opakovaně konstantní kvalitu. Jde o proces, který se bez větších zásahů používá od 50. let minulého století. Pultruze je založena na tažení vyztužujícího materiálu (vláken), který je tažen přes naváděcí prvky. Jimi se vlákna precizně rozmisťují podle tvaru příčného řezu výrobku. Následně jsou možné dva způsoby jejich kontaktu s matricí. Vlákná jsou buďto vedena skrz impregnační vanu, kde se prosycují matricí a tato směs prosycených vláken a matrice se vede do formy, kde dojde ke konečnému zformování a k vytvrzení do požadovaného tvaru. Druhou možností je tzv. vstřikování, při němž dochází k vtažení výztuže do formy, do které je vstřikována pryskyřice. Ve formě je profil prohříván a dochází k jeho vytvrzování. Ke konečnému vytvrzení dochází v poslední části (zóně) výrobního zařízení. Profil opouštějící výrobní zařízení je zcela tvarově stálý a pevný. Injektážní metoda je zcela uzavřený proces, který udržuje vypařování rozpouštědel na minimální úrovni. Tím se zajišťuje dobré pracovní prostředí v porovnání s tradiční pultruzí, kde se výztuž vede otevřenou vanou obsahující matrici. Následně je profil tažen k pile, která řeže profily na stanovenou délku.

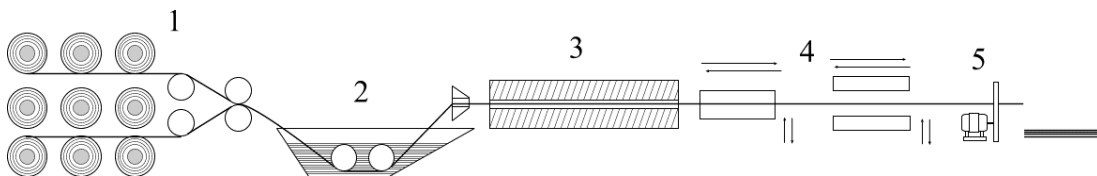
Výrobky vyrobené pultruzí, jejichž obsah vyztužení je větší než u běžných kompozitních materiálů (až 80 hmot. %), mají vynikající mechanické vlastnosti, nízkou hmotnost, vysokou korozní odolnost, nízkou tepelnou vodivost, teplotní roztažnost srovnatelnou s kovy, vysokou rozměrovou stálost, jsou elektricky nevodivé a elektromagneticky transparentní. Je zde k dispozici široká paleta použitelných barvitelných materiálů. Dalšími výhodami jsou nízká navlhavost, téměř neomezená velikost profilů o různých tloušťkách stěny, velké množství možných průřezů, nekonečná délka, přesné a reprodukovatelné uložení vyztužovacího materiálu a nízké výrobní náklady [24, 25, 26, 27].



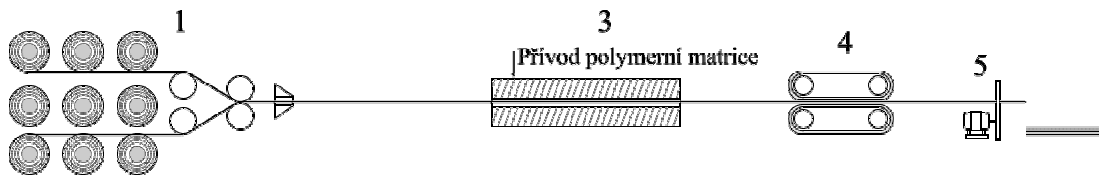
Obr. 4.2 Pultruzní linka [21]

4.2 Princip tažení kompozitních profilů

V dnešní době existuje několik způsobů strojního uspořádání pultruzní linky, které může být jak vertikální, tak horizontální [26]. Základními částmi pultruzní linky jsou: zásobník výztuží a naváděcí systém, impregnační sekce a předtvarování impregnované výztuže, tvarovací a vytvrzovací forma, tažná sekce, dělicí sekce. Uspořádání jednotlivých součástí je zobrazeno na obr. 4.5. Existují principiálně dva základní způsoby impregnace, a to otevřená lázeň s přímým máčením rovingů do pryskyřice a tlaková impregnace buď ve speciální uzavřené komoře nebo přímo v pultruzní hlavě. Oba způsoby jsou zobrazeny na obr. 4.3 a 4.4 [25, 26, 33, 34].



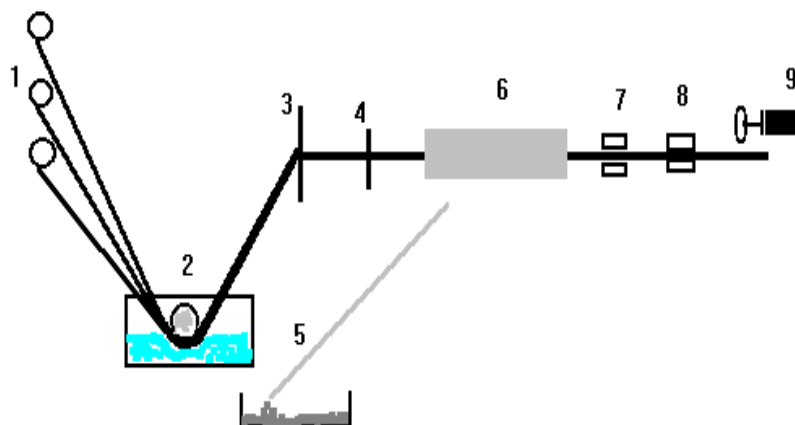
Obr. 4.3 Nákres pultruzní linky s otevřenou lázní a odtahem pomocí podavačů (reciprokační odtah) [33].



Obr. 4.4 Nákres pultruzní linky s přímým přívodem pryskyřice do pultruzní hlavy a od-tahem pomocí pásů [33].

Technologickou jednotkou pro výrobu tažených kompozitních profilů je pultruder. Základními částmi pultruderu jsou podle funkce v procesu: zásobník výztuží a naváděcí systém, impregnační sekce a přetvarování, tvarovací a vytvrzovací forma, tažná sekce a pohyblivá pila. Pro tažení dutých profilů je v ose celé soustavy umístěn trn o požadovaném tvaru. Tím se však nebudeme v našem příspěvku zabývat.

Schéma:



Obr. 4.5 Nákres pultruzní linky s otevřenou lázní [9]

Popis pultruzní linky:

1 - zásoba rovingů, tkaných i netkaných rohoží

2 - nádoba, ve které se vlákna namočí pryskyřicí pomocí otočných „ždímacích“ válečků

3 - destička s otvory, které vlákna navádějí požadovaným směrem

4 - destička odstraňující přebytečnou pryskyřici z vláken

5 - nádobka zachycující přebytečnou pryskyřici

6 - vyhřívaná vytvrzovací hlava

7,8 - táhnoucí zařízení

9 - pila rozdělující nekonečný profil

Zásobník výztuží a naváděcí zařízení.

Je jednou z nejdůležitějších součástí celé technologie. Správné prostorové uspořádání výztuže v rámci taženého profilu je nutným předpokladem dosažení maximálních užitných vlastností kompozitu i jejich požadované reprodukovatelnosti. Zásobník výztuží se skládá obvykle ze stojanu pro roving a držáků pro zavěšení rolí rohoží a tkanin. Roving je ve stojanu umístěn buď tak, že válcové cívky stojí vertikálně na policovém typu stojanu (vlákno se odvíjí středem cívky) nebo tak, že jsou zavěšeny středem na horizontálně umístěných trnech (vlákno se odvíjí obvodem cívky). Držáky rohoží a tkanin jsou ve formě horizontálních tyčí kolmých k ose taženého profilu a umístěných nad i pod jeho osou. Pro tažení běžných profilů je počet cívek rovingu v rozmezí 10-100 a počet rohoží 1-5. Naváděcí zařízení pro roving a rohože je většinou ve formě desek kolmých ke směru tažení se soustavou otvorů a štěrbin. Otvory, kterými jsou vlákna a rohože postupně prostorově uspořádávána, by měly být opracovány nebo obloženy tak, aby nedocházelo k poškozování vláken a tím jak ke zhoršování vlastností taženého profilu [9].

Impregnační sektor a přetvarování.

Smočení výztuže pojivem (pryskyřicí) je dalším nezbytným krokem pro dosažení požadovaných užitných vlastností produkovaného kompozitu. Špatná impregnace zhoršuje mechanické vlastnosti kompozitu, kvalitu povrchu, odolnost proti agresivnímu prostředí, atd. Existují dva základní typy impregnace, a to otevřená lázeň a tlaková impregnace buď ve speciální uzavřené komoře, nebo přímo ve vytvrzovací hlavě. Díky jednoduchosti a variabilitě je sys-

tém s otevřenou lázní používán mnohem častěji. Pro dosažení důkladné impregnace výztuže je v lázni umístěna soustava tyčí (breaker bars), která nutí výztuž procházející lázní měnit směr a tím umožnit poměrně viskózní pryskyřici proniknout důkladně do celého objemu výztuže a navíc vytlačit z profilu vzduchové bubliny. Po výstupu z lázně je na horní a spodní povrch impregnované výztuže nanášena povrchová rouška. Tato velmi tenká tkaná či netkaná rouška je vyrobena většinou ze syntetických vláken, nejčastěji polyesterových a slouží k dosažení kvalitního povrchu vytvrzeného profilu a ke zlepšení odolnosti proti UV záření. V některých speciálních případech se používá i roušek vyrobených ze skleněných, uhlíkových či kevlarových vláken [9].

Tvarovací a vytvrzovací hlava.

Vytvrzovací hlava může být vyhřívána buď elektricky, nebo olejovým topením a bývá konstruována tak, že obsahuje 1 - 4 teplotní zóny. Počet teplotních zón závisí na procesních parametrech (typ pryskyřice, požadovaná průchodnost linky, délka tvarovací hlavy, atd.) než čistě chemickými požadavky spojenými s průběhem vytvrzovací reakce. Podél vytvrzovací hlavy jsou umístěny kontrolní termočlánky, aby bylo možno teplotní profil hlavy udržovat konstantní a sledovat maximální teplotu. Vytvrzovací hlava je většinou dvoudílná s leštěným povrchem. Pouze ve speciálních případech, kdy je požadována vyšší trvanlivost hlavy se k jejich výrobě používá speciálních tvrzených ocelí. Z tohoto důvodu je cena vytvrzovacích hlav mnohem nižší ve srovnání s formami pro vstřikovací lisy [9].

Tažné zařízení

Jedná se o zařízení, které mechanicky táhne vytvrzený profil konstantní rychlostí a zajišťuje tak i pohyb výztuže přes impregnační zónu a vytvrzovací formu. Tažným zařízením mohou být dvě soustavy dvou proti sobě jdoucích hydraulicky ovládaných desek posouvajících se a předávajících si vytahovaný profil anebo dva proti sobě otáčející se pásy vyrobené z různých materiálů jako je dřevo a pryž. Dřevěné pásy mohou být tvarovány dle taženého profilu. Tažné zařízení bývá umístěno na dvou místech a to za vytvrzovací hlavou a před dělicím zařízením.

Dělicí zóna - Mezi prvním a druhým stupněm tažného zařízení bývá umístěno měřicí ústrojí, které pomocí ovládacího zařízení řídí zařízení v dělicí zóně. Pomocí řezacího zařízení je

vytvrzený profil dělen na požadovanou délku. Řezací nástroj se při dělení s profilem pohybuje stejnou rychlostí, jakou je rychlost odtahového zařízení. Po ukončení řezání se vrací zpět do výchozí polohy. Řeznými nástroji jsou kotouče obsahující diamantový prach. Je možno použít i ručního řezacího zařízení, ale délka profilu je potom zatížena jistou nepřesností [9].

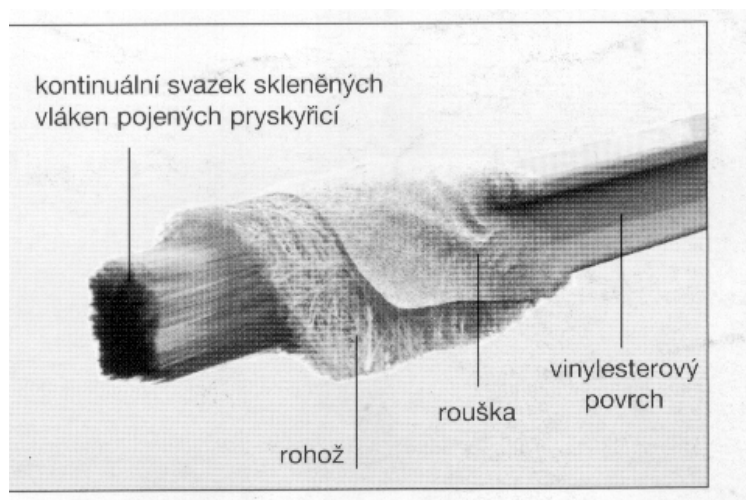
Pohyblivá pila.

Tato část pultruderu slouží k řezání taženého profilu na požadovanou délku a je umístěna v jisté vzdálenosti za tažným mechanismem. U menších linek a při nízkoobjemové výrobě se k řezání běžně používá ručních elektrických kotoučových pil. U sofistikovanějších linek, velkých profilů či při velkoobjemové výrobě je výhodnější použít kotoučovou pilu svázanou zpětnovazebně s celou linkou tak, aby byla schopna se při řezání pohybovat s posunujícím se profilem. Vzhledem k tomu, že se jako výztuže používá především skleněných vláken, je třeba použít k řezání kotouče, jejichž ostří je pokryto diamantovým práškem. V případě synchronizovaného řezání je součástí celého systému i chlazení břitu a systém manipulace s nařezanými profily [9].

Odsávací zařízení - Při tažení kompozitů se uvolňují těkavé složky nejčastěji styren, který je značně iritující. K odstranění tohoto problému se používá účinné odsávání. Nastává zde jiný problém v likvidaci škodlivých výparů. Firma Barys Technologies Inc., Mendota Heights, Minn. vyvinula biofiltrační zařízení. Biofiltrační zařízení se skládá ze dvou za sebou umístěných nádob, které obsahují dřevěné třísky, v nichž vegetují bakterie a houby. Tyto organismy rozkládají škodliviny na CO₂ a H₂O. Biofiltry lze lehce likvidovat na běžných skládkách. Tento způsob likvidace škodlivin má jen pětinové náklady ve srovnání se spalováním škodlivin [22].

Na Obr. 4.6 je pro ilustraci zobrazena část taženého I-profilu. Nosnou výztuží je jednosměrně orientovaný roving. Jelikož však v praxi dochází ke vzniku napětí i v jiných směrech než jen ve směru délky a rovinách, je v konstrukci kompozitního profilu zahrnout i kvaziiotropní skleněná rohož, která navíc slouží ke stabilizaci rovingu během namáhání. Povrchová rouška z netkaných polyesterových vláken je použita jednak k obohacení povrchu

profilu pryskyřicí, pro potlačení textury vláken rohože a pro zvýšení odolnosti proti UV působení záření a jiných degradačních činitel [9].



Obr. 4.6 část taženého I-profilu [9]

4.3 Použití

Tažené profily jsou jednosměrně orientované lamináty s vynikajícími mechanickými vlastnostmi ve směru vláken, ale horšími napříč vlákny, což vyplývá s jejich struktury. Tyto vlastnosti je předurčují jako výborný konstrukční materiál, který je možno používat v elektrotechnice, pro dobré izolační vlastnosti profilů a i v chemickém průmyslu pro jejich dobrou chemickou odolnost [25,26, 28]. Typickými aplikacemi v elektrotechnice jsou nevodivé žebříky, izolanty i celé sloupy elektrického vedení, lišty pro vedení kabelů a ochranné pouzdra optických kabelů, transformátorové stanice. Ve stavebnictví se používají jako výztuží do betonu, protihlukových bariér, podpěr plotů, náhrad části poškozených krovů, střešních konstrukcí podpěr a nosníků mostních konstrukcí, podpůrných konstrukcí, okenních profilů, chemicky odolných roštů a žebříků, konstrukčních panelů domů a obkladových panelů [25, 26, 28, 29]. V dopravě se používají jako nosníky a nosné i nenosné panely nákladních vozů, autobusů a železničních vagónů, části lodních trupů, nástaveb a komínů, přístavní a plavební brány [25,26, 28]. Dále existuje několik netypických aplikací pultruze, jako např. výroba velkých zásobníků přímo na místě pomocí mobilní pultruzní linky, či výroba pultruzních profilů s pěnovou strukturou vytvrzené polymerní matrice zvaná vakuová pultruze. Nevýhodu horších mechanických vlastností v příčném směru na vlákna částečně odstraňuje pultruze kombinovaná s navíjením, tzv. pullwinding [26, 30, 31].

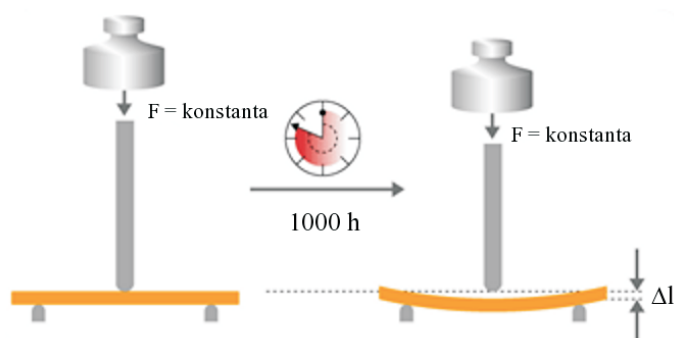
5 KRÍP

Krípem (tečením za studena) se rozumí změna rozměrů tělesa při dlouhodobém statickém zatěžování (v tahu, tlaku, ohybu) konstantní silou (napětím) při konstantní teplotě. Kríповé chování udává životnost konstrukčních součástí. Deformace s časem narůstá. Kríповé chování plastů je odrazem zejména molekulární a nadmolekulární struktury plastů, aditiva (zejména skelná vlákna přenáší vnější napětí), teploty (kríповé efekty jsou významné nad T_g), vlhkosti, velikosti zatížení [37].

5.1 Metody stanovení kríповého chování plastů:

kríp v ohybu při tříbodovém zatížení

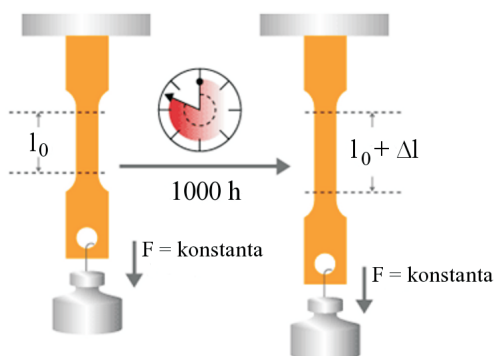
ESN EN ISO 899-2



Obr. 5.1 Měření krípu v ohybu [37]

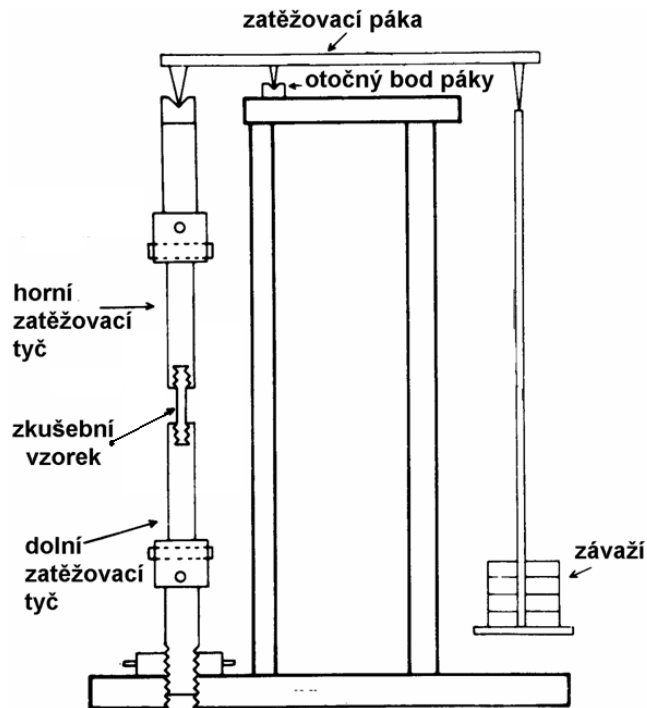
kríp v tahu

ESN EN ISO 899-1



Obr. 5.2 Měření krípu v tahu [37]

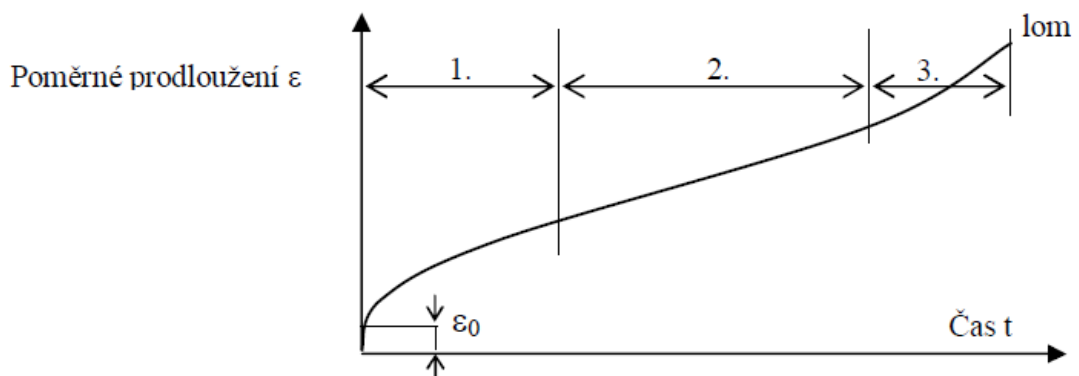
Zařízení na měření křípu v tahu.



Obr. 5.3 Zařízení na měření křípu

5.2 Elementární reologické modely křípu

Kríp je částečně vratná deformace uskutečňující se při konstantní teplotě a konstantním napětím (resp. zatížení) v závislosti na čase. Graficky zobrazená závislost deformace na čase se nazývá křivkou křípu (viz obr. 5.4) [40]



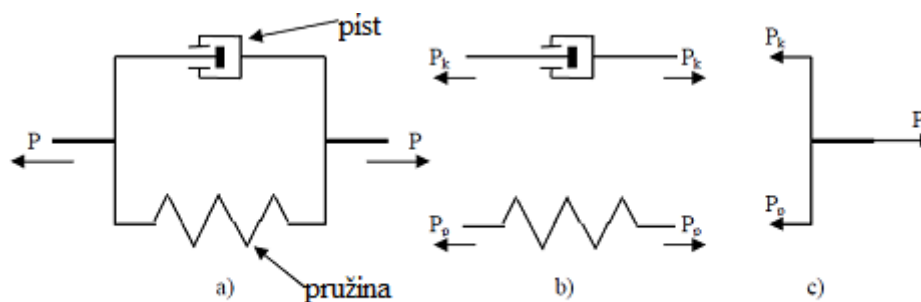
Obr. 5.4 Závislost deformace na čase [40]

Tato křivka charakterizuje (v závislosti na teplotě a napětí) jedno, dvě, případně tři stadia krípu. První stadium, v němž po okamžitém počátečním prodloužení rychlost krípu klesá, se nazývá stadium primárního resp. tranzitního krípu. Ve druhém stadiu, se rychlost krípu časem nemění. Stadium se nazývá stadium sekundárního krípu. Ve třetím stadiu – stadiu terciárního krípu – rychlost krípu dramaticky v čase roste. Terciární stadium krípu končí lomem.

Prostřednictvím elementárních reologických modelů lze modelovat kríповou křivku v primárním a sekundárním stadiu pro jednoose namáhaný prut [40].

Voigt – Kelvinův model

Tento model obdržíme paralelním spojením pístu a pružiny (viz obr. 5.5).



Obr. 5.5 Kelvinův model

Označme-li prodloužení pružiny δ_p . Toto prodloužení je úměrné síle P_p působící v pružině, tj.

$$\delta_p = k_1 \cdot P_p$$

Nahradíme-li síly P napětím σ , posun δ deformací ε pak

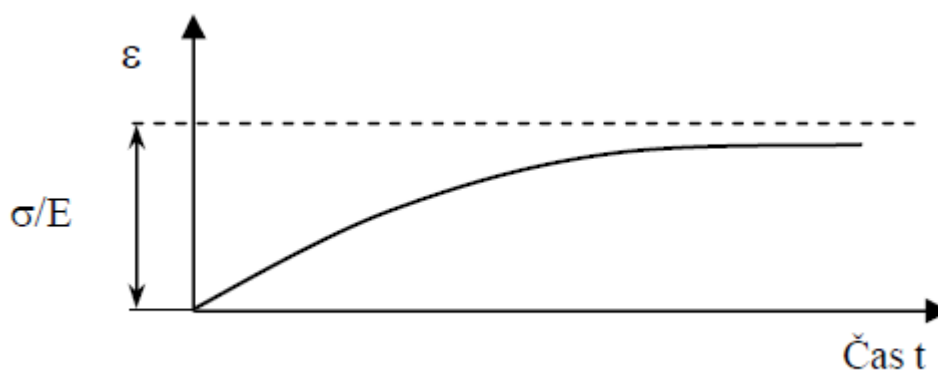
$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Za předpokladu, že počáteční deformace je nulová, lze rovnicí, při konstantním napětí σ ,

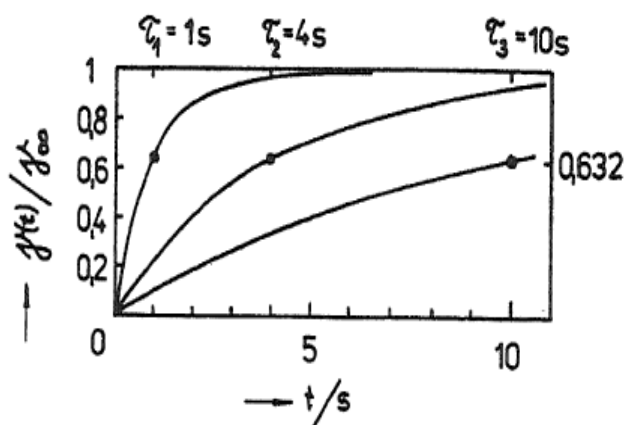
integrovat. Obdržíme tak následující exponenciální vztah pro deformaci ε [40].

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} \cdot t\right) \right].$$

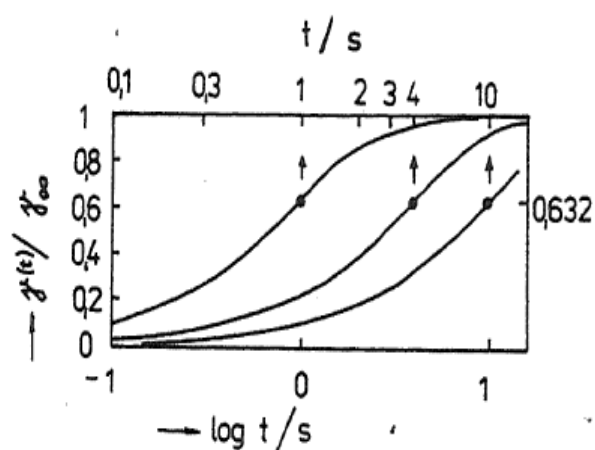
Z rovnice je patrné, že pro $t \rightarrow \infty$ deformace e konverguje k hodnotě σ/E . Časový průběh deformace pro Voigh-Kelvinův model viskoelastického tělesa je schematicky uveden na obr. 5.6 [40]



Obr. 5.6 Časový průběh deformace



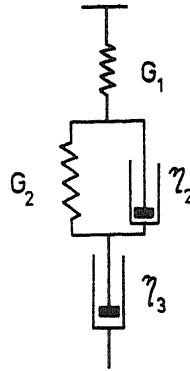
Obr. 5.7 Časový průběh deformace Kelvinova modelu pro tři různé retardační doby [41]



Obr.5.8 Závislost z předchozího obrázku v semilogaritmickém výnosu [41]

Tucketův model

Tucketův model (Obr. 5.9) může být použit pro popis deformačního chování polymerního materiálu.



Obr. č. 5.9 Tucketův model [41]

Jedná se o tříparametrový model, kde jednotlivým parametrům lze přisoudit 3 deformační mechanismy polymeru:

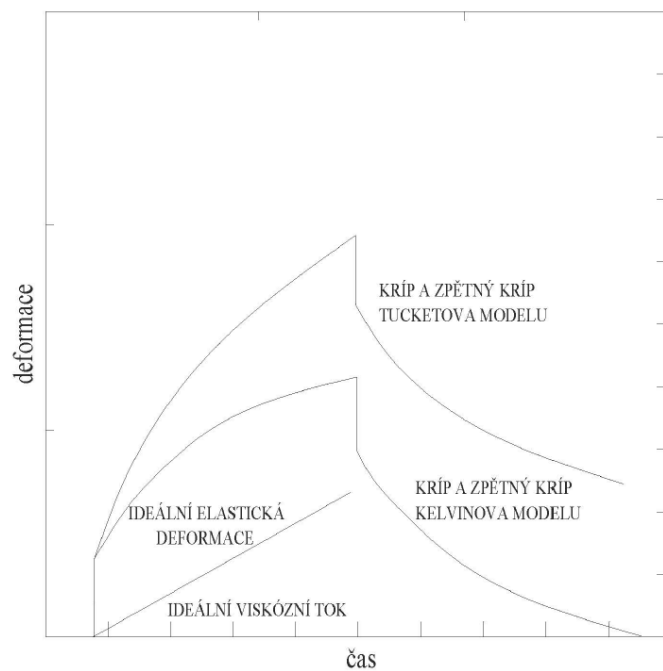
pružina reprezentuje ideálně elastickou deformaci valenčních úhlů, vazeb a mezimolekulových vzdáleností [42].

Za předpokladu aditivní deformace lze deformační odezvu při křípovém experimentu vyjádřit [42]

vztahem:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \cdot (1 - e^{-t/\lambda}) + \frac{1}{\eta_3} t \right]$$

Deformační odezva se skládá z odezev ideálně elastické látky, viskoelastické deformace Kelvinova modelu a ideální viskózní kapaliny, jak znázorňuje schematicky Obr. 5.10



Obr. č. 5.10 Kríp a zpětný kríp Tucketova modelu [42]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PRAKTICKÁ ČÁST

6.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce bylo změřit kríповé chování vysoce pevných kompozitů připravených technologií pultruze. Dále se zjišťoval rozsah napětí a deformací a možnost měření vysoce pevných kompozitů na soudobém kríповém zařízení vliv na UTB. Dále byl sledován vliv rychlosti výroby, množství a uložení skleněných vláken na výsledný kríp vzorků a výsledky byly též srovnány srovnání s čistou matricí.

Od firmy 5M Kunovice jsme získali vzorky k měření krípu. Vzorky byly vyrobeny z polyuretanů, nenasyčených epoxidových pryskyřic a vinylesterových pryskyřic. Výztuž je tvořena jednosměrnými skleněnými vlákny v obsahu 81hm% u polyuretanů, a dále různosměrnou skleněnou výztuží, které bylo v matrici 30hm% u polyuretanů, 57hm% u nenasyčených polyesterových pryskyřic a vinylesterů. Všechny vzorky byly vyrobeny technologií pultruze. Vzorky se liší jak obsahem a rozložením skleněných vláken, tak i výrobní rychlostí pultruze.

6.2 Složení vzorků

PUR - matrice: polyuretanová pryskyřice

VES - matrice: vinylesterová pryskyřice

UP - matrice: nenasyčená polyesterová pryskyřice obsahující protismršťující aditiva

jednosměrná výztuž - přímé skleněné rovingy

Vícesměrná výztuž - kombinace přímých skleněných rovingů a plošných skleněných výztuží

obsah skleněné výztuže je hmotnostní

Přesnější specifikace vzorků nám nebyla firmou sdělena kvůli firemnímu know how. Vzorky čisté polyuretanové matrice bohužel nebyly dodány z toho důvodu, že se firmě 5M zatím nepodařilo přijít na způsob, jak je vyrobit. Jelikož polyuretanový systém, není-li vytvrzován bez přístupu vlhkosti, zpěňuje, nepodařilo se vyrobit vzorky ani odléváním ani pod tlakem v lisu. Tento systém je speciálně navržen pro pultruzní technologii, kdy k vytvrzení dochází uvnitř formy. Vzorky čisté matrice byly z UP.

Přehled testovaných vzorků

| Matrice | Uložení vláken | Hm. % skleněné výztuže | Rychlost výroby |
|---------|----------------|------------------------|-----------------|
| UP | Vícesměrná | 57% | 30cm/min |
| VES | Vícesměrná | 57% | 30cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 30cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 50cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 75cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 85cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 90cm/min |
| PUR | Jednosměrná | 81% | 100cm/min |

Tab. 6.1 Přehled testovaných vzorků

6.3 Mechanické vlastnosti vzorků

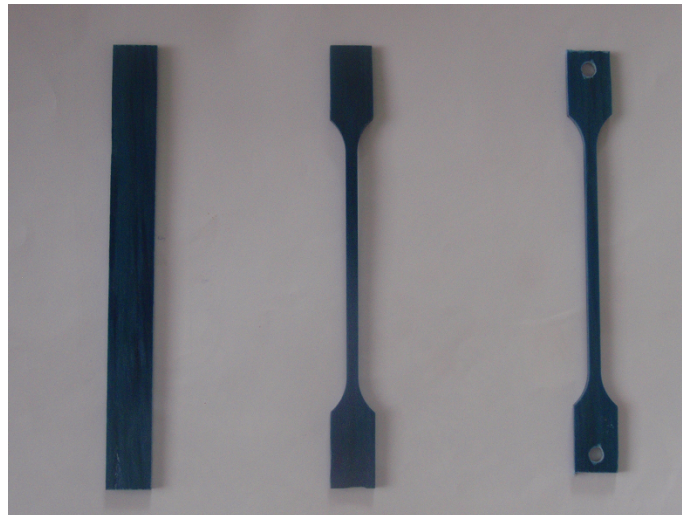
| | Pevnost v ohybu (MPa) | Modul pružnosti v ohybu (GPa) | Druh a orientace výztuže | Obsah skla (hm.%) |
|-----|-----------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------|
| UP | 300 – 350 | 8 – 10 | vícesměrná, podél | 57 |
| | 120 – 150 | 4 – 7 | vícesměrná, napříč | 57 |
| | 60 - 100 | 2 - 3,5 | bez výztuže | 0 |
| VES | 450 – 470 | 16 – 18 | vícesměrná, podél | 57 |
| | 170 – 190 | 8 – 10 | vícesměrná, napříč | 57 |
| | 80 – 120 | 2,5 – 3 | bez výztuže | 0 |
| PUR | 355 – 380 | 10 – 12 | vícesměrná, podél | 46 |
| | 250 – 270 | 8 – 10 | vícesměrná, napříč | 46 |
| | 1000 – 1250 | 50 – 55 | jednosměrná, podél | 81 |
| | 60 – 65 | 6 – 8 | jednosměrná, napříč | 81 |
| | nelze vyrobit vzorky | | bez výztuže | 0 |

Tab. 6.2 Mechanické vlastnosti vzorků

Tabulku mechanických vlastností jsme převzali od firmy 5M Kunovice, od které jsme vzorky získali.

6.4 Příprava vzorků

Vzorky byly dodány ve formě pásků, které byly vyrobeny technologií pultruze ve firmě 5M Kunovice. Bylo potřeba je upravit do požadovaného normovaného tvaru lopatiček, aby bylo možné vzorky vůbec změřit, musela se ztenčit pracovní část. Průměrné rozměry pásků byly: šířka 15mm, délka 150mm, tloušťka 2,87 mm, šířka v zúžené části 4,04mm

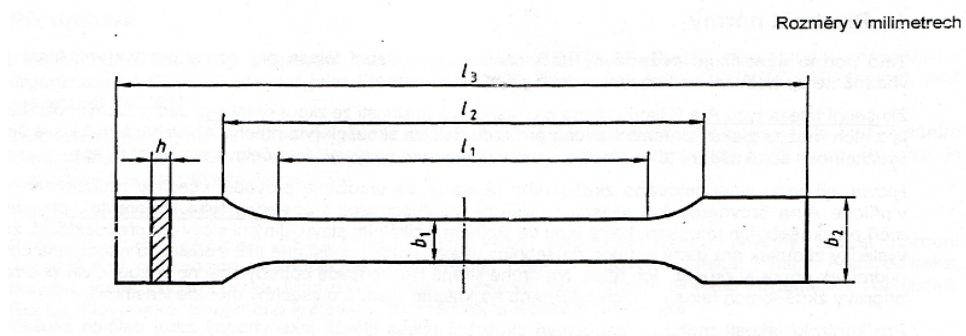


Obr. 6.1 Vzorek od firmy 5M

Vyfrézovaný vzorek

Zkrácený vzorek
nachystaný k upnutí do stroje

Typické rozměry upraveného vzorku



Obr. č. 6.2 Nákres vzorku

$$l_1 = 80\text{mm}$$

$$l_2 = 100\text{mm}$$

$$l_3 = 145\text{mm}$$

$$b_1 = 4,03\text{mm}$$

$$b_2 = 15\text{ mm}$$

$$h = 2,87\text{ mm}$$

6.4.1 Technologie frézování

Vertikální frézovací stroj MCV 750 X / Y / Z - 750 / 500 / 500 mm



Obr. 6.3 Frézovací stroj

Charakteristika stroje

Stroje MCV jsou postaveny na nosném rámu ve tvaru C. Uspořádání a tvar odlitků nosného rámu strojů je optimalizováno s ohledem na požadavek na vysokou tuhost a stabilitu. Aplikace lineárního vedení ve všech lineárních osách garantuje požadovanou přesnost a dynamiku při obrábění. Automatická výměna nástrojů ze zásobníku umožňuje práci v automatickém cyklu. S použitím zvláštního příslušenství stroj umožňuje nasazení produktivních nástrojů se středovým přívodem chladicí kapaliny.

6.4.2 Postup frézování vzorků

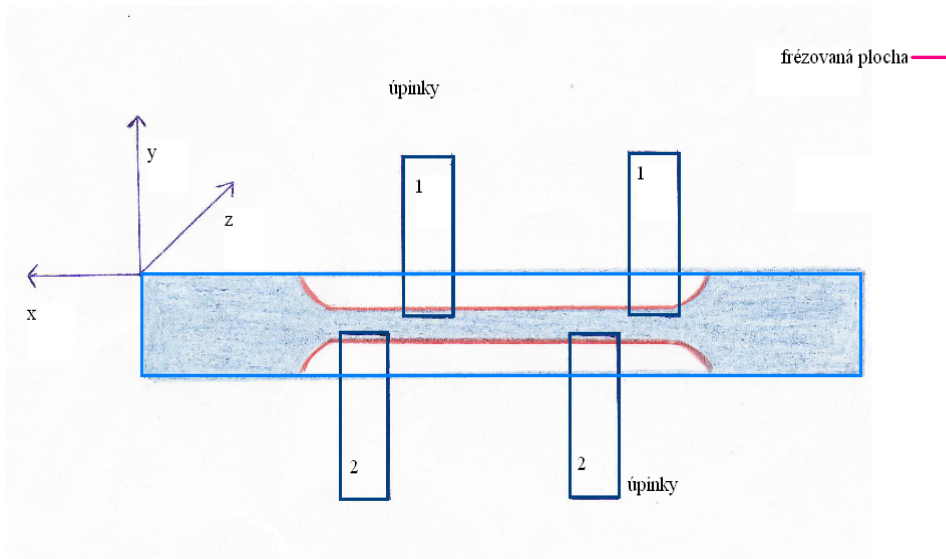
V prvním kroku se musí vytvořit program. Následně se dílec upevní na frézovací desku a upne se úpinkami. Do stroje se vloží fréza (na naše vzorky byla použita stopková fréza o průměru 10). Poté se musí nastavit nulové body (na to se používá sonda) na obrobku X, Y, Z-osy stroje (nulové body jsou k tomu, aby stroj věděl z jakého místa má vycházet). Pak se teprve zapne stroj. Nejdříve se vzorek odfrézuje z jedné strany (z druhé jsou upevněny úpinky) a pak se přepnou úpinky na odfrézovanou stranu a frézujeme druhou stranu. Frézuje se za mokra, tedy s chladicí kapalinou.

program vypadá takto: V OPERAČNÍM SYSTÉMU HEIDENHAIN

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 0 BEGIN PGM VZOREK MM | 29 CALL 1 Z S 5000 DR+0,1 |
| 1 BLK FORM 0.1 Z X+0 Y-15 Z-3 | 30 L Z+100 RO FMAX |
| 2 BLK FORM 0.2 X+150 Y+0 Z+0 | 31 L X+130 Y-30 RO FMAX |
| 3 TOOL CALL 1 Z S 5000 DR+0,1 | 32 L Z+2 RO FMAX |
| 4 L Z+100 RO FMAX | 33 L Z-3 RO F1000 |
| 5 L X+20 Y+15 RO FMAX M13 | 34 L Y-9,5 RL 500 |
| 6 L Z+2 RO FMAX | 35 RND 15 |
| 7 L Z-3 RO F1000 | 36 L X+20 |
| 8 L X+20 RL 500 | 37 RND 15 |
| 9 L Y-5,5 | 38 L Y-16 |
| 10 RND 15 | 39 L Z+100 RO FMAX |
| 11 L X+130 | 40 CALL 1 Z S 5000 |
| 12 RND 15 | 41 L Z+100 RO FMAX |
| 13 L Y+15 | 42 L X+130 Y-30 RO FMAX |
| 14 L Z+100 RO FMAX | 43 L Z+2 RO FMAX |
| 15 CALL 1 Z S 5000 | 44 L Z-3 RO F1000 |
| 16 L Z+100 RO FMAX | 45 L Y-9,5 RL 500 |
| 17 L X+20 Y+15 RO FMAX | 46 RND 15 |
| 18 L Z+2 RO FMAX | 47 L X+20 |
| 19 L Z-3 RO F1000 | 48 RND 15 |
| 20 L X+20 RL 500 | 49 L Y-16 |
| 21 L Y-5,5 | 50 L Z+100 RO FMAX |
| 22 RND 15 | 51 END PGM VZOREK MM |
| 23 L X+130 | |
| 24 RND 15 | |
| 25 L Y+15 | |
| 26 L Z+100 RO FMAX | |
| 27 STOP M5 M9 | |
| 28 PREPNOUT UPINKY | |

Tab. 6.3 Program v operačním systému HEIDENHAIN

Nákres upnutí vzorků ve frézovacím stroji



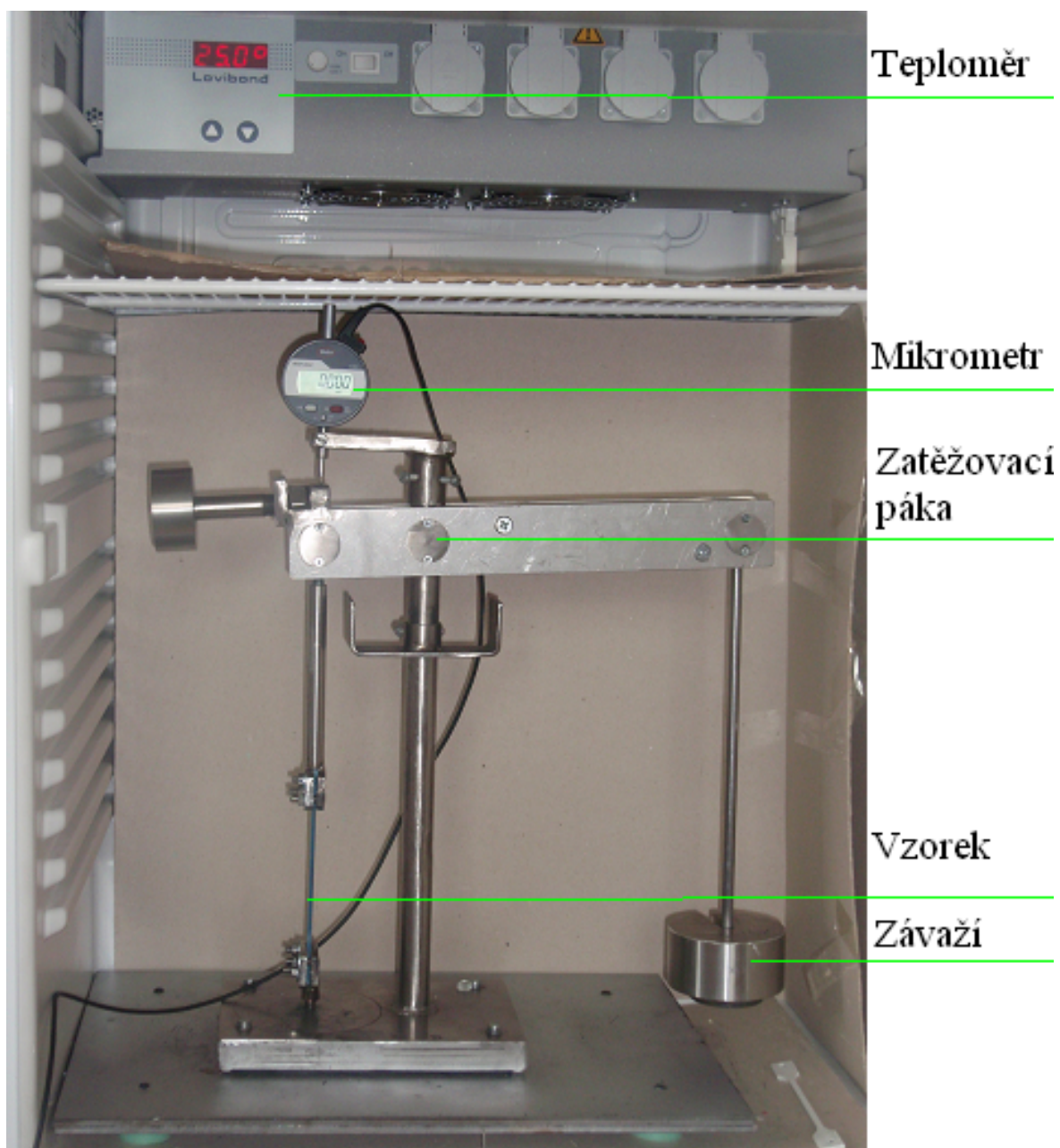
Obr. 6.4 Nákres upnutí vzorků ve frézovacím stroji

Následně musely být do vzorků vyvrtány díry pro upevnění ve stroji na měření krípu. Před upevněním bylo zjištěno, že lopatičky jsou moc dlouhé a byly zkráceny pilkou na železo o 1-2 mm z každé strany.

6.5 Měření vzorků

6.5.1 Zařízení na měření křípu

Čelní pohled do termostatického boxu s umístěným zařízením pro měření křípu



Obr. 6.5 Měřicí stroj

6.5.2 Typy použitých mikrometrů

Digitální mikrometr MAHR MarCator 1080

Mikrometr se skládá z LCD displeje, jeho výška je 8,5 mm. Má indukční měřicí systém. Mikrometr má datový výstup s volitelným USB rozhraním. Další funkcí je volitelné přepínání v milimetrech nebo palcích. My jsme měřili v milimetrech. Další výhodou mikrometru je nulování nastavitelné v jakékoliv pozici a zdvihadí krytka na konci tyčky doteku.

Parametry:

Měřicí rozsah: 12,5 mm

Rozlišení: 0,005 mm

Mezní chyba: 0,015 mm



Obr. 6.6 Mikrometr MAHR MarCator 1080

Pro měření časové závislosti při křípu byly deformace natolik malé, museli jsme použít přesnější mikrometr

Induktivní přesný indikátorový úchylkoměr MAHR Extramess 2001

Parametry:

Měřicí rozsah: 1,8 mm

Rozlišení: 0,0002 mm

Mezní chyba: 0,6 μ m



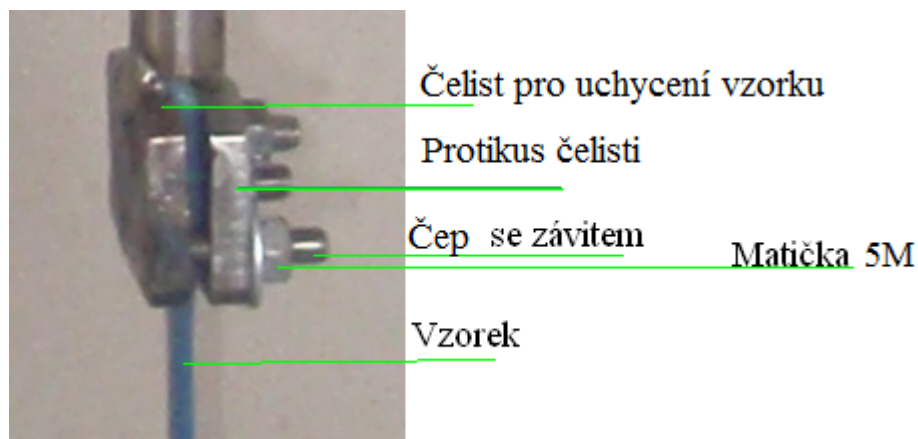
Obr. 6.7 Mikrometr Extramess 2001

6.5.3 Upevnění vzorků v zařízení

Měřicí vzorek byl z každé strany opatřen (pomocí vrtáku) otvorem. Čelisti krípkového stroje měly tři závitové tyče pro upevnění vzorku.

Vzorek byl pomocí navrtaného otvoru navlečen z každé strany na jednu tyč (čep) krípkového měřicího stroje, druhé dvě jsou umístěny z boku upnutého vzorku. Po přidání protikusu čelisti, je vzorek upevněn pomocí matek M5 s podložkami.

Upevnění probíhalo v mírném přepětí (cca 1 MPa), aby byla odstraněna možná vůle mezi vzorkem a návlečnou tyčí čelisti.



Obr. 6.8 Uchycení vzorku v zařízení

6.6 Měření

Všechny vzorky byly pevně uchyceny v měřicím zařízení, měřeny při konstantní teplotě 25 °C po 120 sekundách od vložení napětí. Po této době se přidávalo závaží v gramech a na mikrometru bylo zaznačeno prodloužení ΔL v mm. U všech vzorků se vždy postupně přidávala stejná řada závaží o hmotnostech 292g, 294g, 525g, 454g, 903g, 1054g, 1475g, 1476g, 1218g, 2877g, vyvolávající příslušné napětí ve vzorku.

6.7 Výsledky

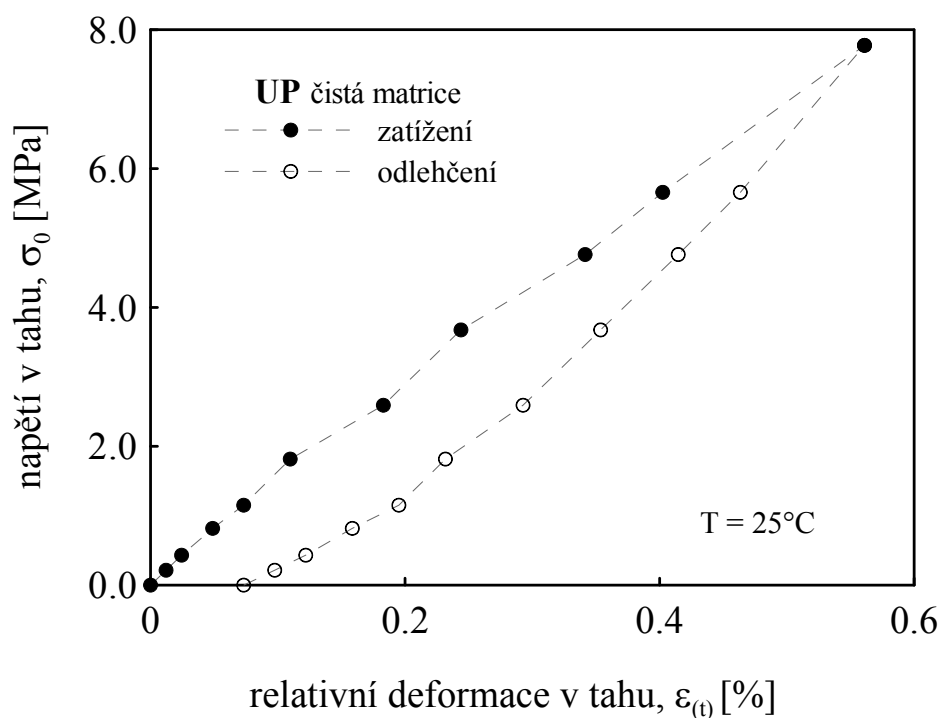
Snahou diplomové práce bylo především otestovat možnost laboratorního měření krí-pových vlastností kompozitů připravených pultruzí na pracovišti FT. Ověřit rozsahy měře-ných hodnot a přesnost měření. Při tomto úkolu šlo o testování mechanických vlastností vysoce pevných kompozitů. To se také potvrdilo při experimentování, což v konečném dů-sledku vede k poznání, že je velmi obtížné měřit a vyhodnocovat takováto data s použitím standardních metod měření a standardních experimentální zařízení běžně k tomuto účelu používaných na pracovišti doc. P. Slobodiana. Byly měřeny krí-pové vlastnosti v tahu, kdy pro měřitelné zdeformování zkušební vzorku bylo třeba vynaložit vysokých napětí. Nutno konstatovat, že měření proběhla na samé mezi použitelnosti experimentálního zařízení, ně-které testy nebylo možno pro nejtuzší materiály provést vůbec. Mohly by být způsobeny defekty lomu u skleněných vláken, které by následně mohly mít vliv na výsledný naměřený kríp.

Dodané vzorky firmou 5M měli rozměry: šířka 15mm, délka 150mm, tloušťka 2,87 mm, (více na obr. 6.1). Aby bylo možné tyto vzorky vůbec zdeformovat, musel být průřez vzorků zásadně snížen a to na $\sim 11\text{mm}^2$. Jako vhodná metoda se ukázalo frézování na CNC stroji. Při ručním opracování, například lupenkovou pilkou, vzorek nebyl tak přesně ořezán a práce byla časově náročná. Ručním řezáním též vznikají větší otřepy na hraně řezu. Další nevýhodou ručního řezání, je riziko praskání celého vzorku. Snažili jsme se, aby výsledný tvar vzorku byl v co největší shodě dle normy ČSN EN ISO 3167 určené pro tělíska k měření mechanických vlastností krípu v tahu dle normy ČSN EN ISO 899-1 (např. jako celková délka, rádius přechodové část, šířka rozšířené části vzorku atd.). Myslíme si, že snížení šířky pracovní části z deseti na čtyři milimetry je maximálně možné, aby ovlivnění mechanických vlastností obráběním ještě nebylo významné z pohledu objemových vlastností kompozitu. I přesto jsou dosažené deformace vzorku extrémně malé a to v řádu jedné až tří desetin milimetrů (délka pracovní části cca 100 mm) při napětích dosahujících cca 27 MPa. Při takovýchto vysokých napětích dochází k vlastní deformaci experimentálního zařízení. (např. v ložiscích, závitech, v uchycení atd.), které při těchto malých deformacích kompo-zitního vzorku dosahují až 40% měřené deformace. Tato deformace byla vždy odečtena od celkové deformace. Přesto si myslíme, že její vysoká hodnota může nepříznivě ovlivnit

přesnost dosažených výsledků. Tímto však rozhodně nechceme znehodnocovat jistou vypovídající schopnost dosažených výsledků, a to především z jejich kvalitativní stránky. Proto by další experimentální práce měla probíhat na speciálně vyvinutém zařízení, ne na zařízení, které bylo vyvinuto pro měření čistých polymerních vzorků.

Dosažené výsledky mohou být dále srovnány s mechanickými vlastnosti zaslányými a blíže specifikovanými v tabulce 6.2. Tato data byla poskytnuta firmou 5M. Konstatujeme, že námi naměřené výsledky jsou v dostatečné shodě s mechanickými vlastnostmi od výrobce, které byly měřeny v ohybu. Z našich měření plyne, že vzorky polyuretanové matrice vykazují největší mechanické vlastnosti, kdy moduly pružnosti dosahují 20-40 GPa, vinyl-estrová pryskyřice má modul pružnosti nižší kolem 15GPa, nenasyčená polyesterová pryskyřice má modul kolem 14 GPa.

Křípové tahové křivky byly měřeny pro všechny materiály, klasický kříp byl měřen pouze pro nenasyčené polyesterové pryskyřice, pro jejich nejsnadnější deformovanost, (zde jsme schopni detekovat časovou změnu deformace). Všechna měření probíhala při konstantní teplotě 25°C, křípové měřicí zařízení je proto umístěno v termostatickém boxu.

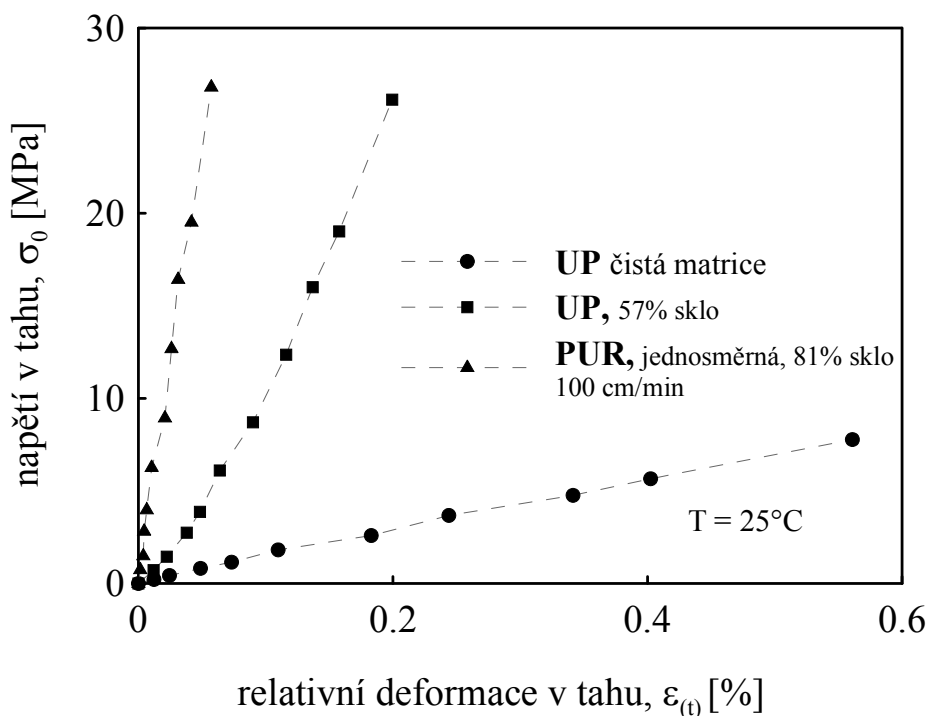


Graf č. 1 Závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování a následném odlehčení vzorku pro UP čistou matrici.

Graf č. 1 popisuje křivkou tahovou křivku čisté matrice z nenasyčené polyesterové pryskyřice při postupném zatěžování a následném odlehčování kde ϵ_t je relativní křipová deformace definovaná rovnicí 1:

$$\epsilon_{(t)} = \frac{L_{(t)} - L_0}{L_0} \quad (1)$$

L_0 značí počáteční délku zkušebního tělíska a $L_{(t)}$ je délka v čase t od vložení napětí. Odečet hodnoty deformace, byl prováděn po 120 sekundách od vložení napětí σ_0 . Při napětí 7,8 MPa se vzorek zdeformoval o 0,56%. Je vidět hystereze mezi zatížením a odlehčením s trvalou deformací 0,07% po odlehčení. Jedná se o plastickou deformaci čisté nenasyčené polyesterové pryskyřice. Závislost napětí na deformaci při zatížení je v měřeném lineárním rozsahu, byla proložena přímkou, jejíž směrnice udává modul pružnosti, který má hodnotu 1,37 GPa.

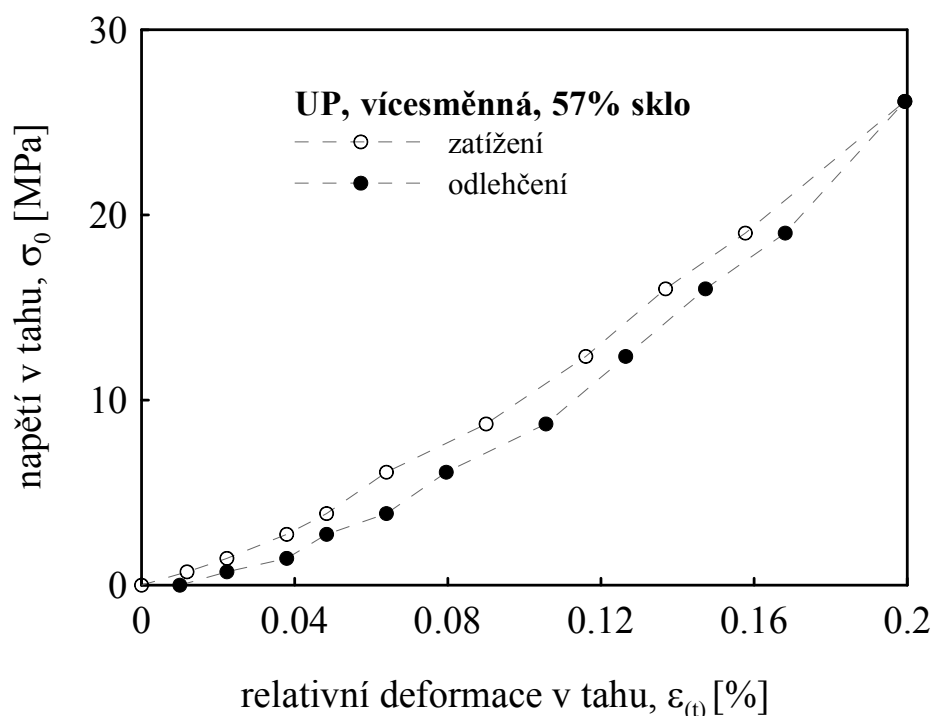


Graf č. 2 Závislosti relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování pro tři vzorky jako je UP čistá matrice, UP s 50% skla a PUR s 81% skla.

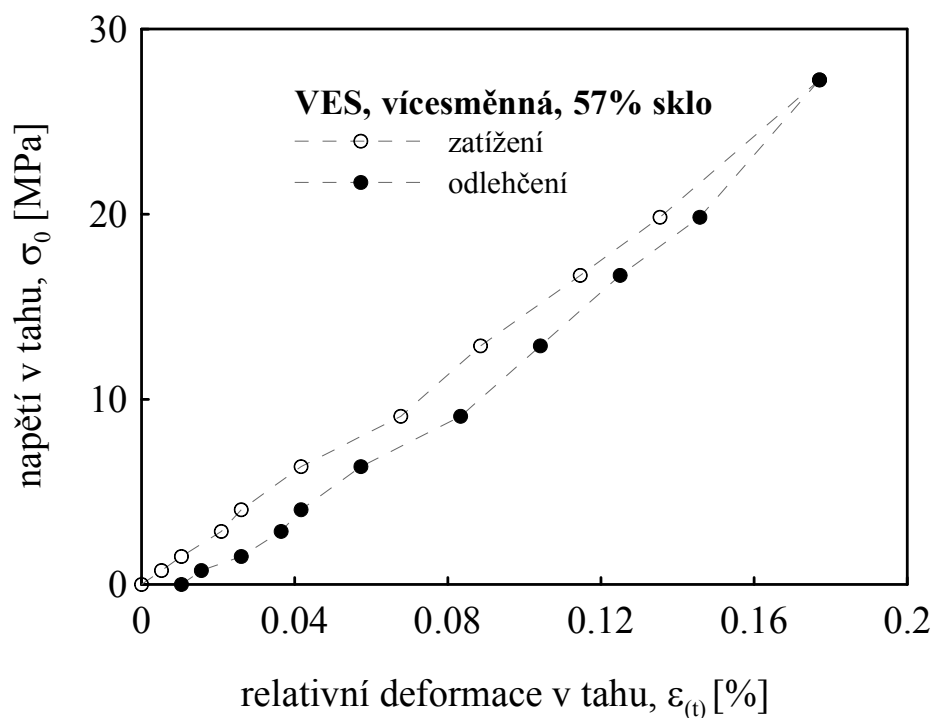
Srovnání s dvěma příklady kompozitů vyrobených technologií pultruze demonstruje graf č. 2. Tento graf demonstruje výrazné zvýšení mechanických vlastností kompozitů ve srovnání s čistou matricí. Deformace nenasyčené polyesterové pryskyřice s různosměrnou skleněnou

vyztuží (57% skla) dosahuje pouhých 0,2 % při napětí 26 MPa. Polyuretanové pryskyřice vyztužená z 81% jednosměrnou skleněnou vyztuží, dokonce jen 0,06% při napětí cca 27 MPa.

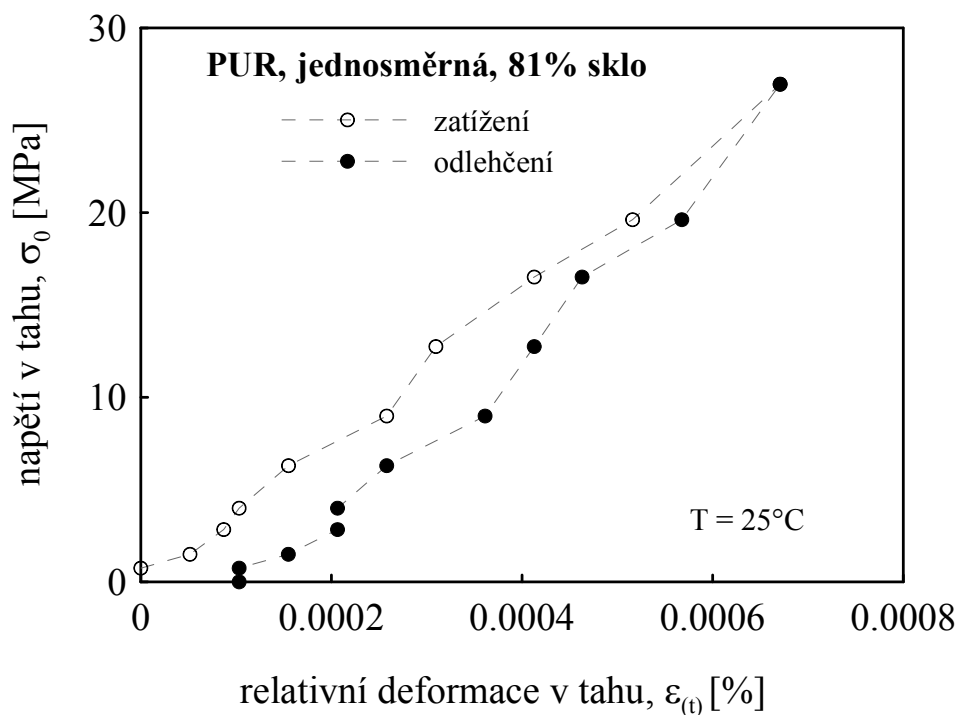
Následující grafy 3,4,5, představují příklad krípvých tahových zkoušek kompozitů. Tvar zatěžovací křivky pro matrice UP a VES nejsou lineární a jejich směrnice se s deformací zvyšuje (modul roste). Proložení dat do deformace do cca 0,02% získáme modul přibližně 6,5 GPa, kdežto v oblasti mezi 0,16-0,2% získáme hodnotu 16,3 GPa. Tento nárůst modulu s deformací je možné vysvětlit další orientací skleněné výztuže v průběhu deformace ve směru působícího napětí. Tento trend je méně výrazný u VES matrice. U vzorku z PUR matricí jsou závislosti napětí deformace více či méně lineární v oblasti použitých napětí. U všech měření kompozitů byla zaznamenána hystereze mezi zatížením a odlehčením.



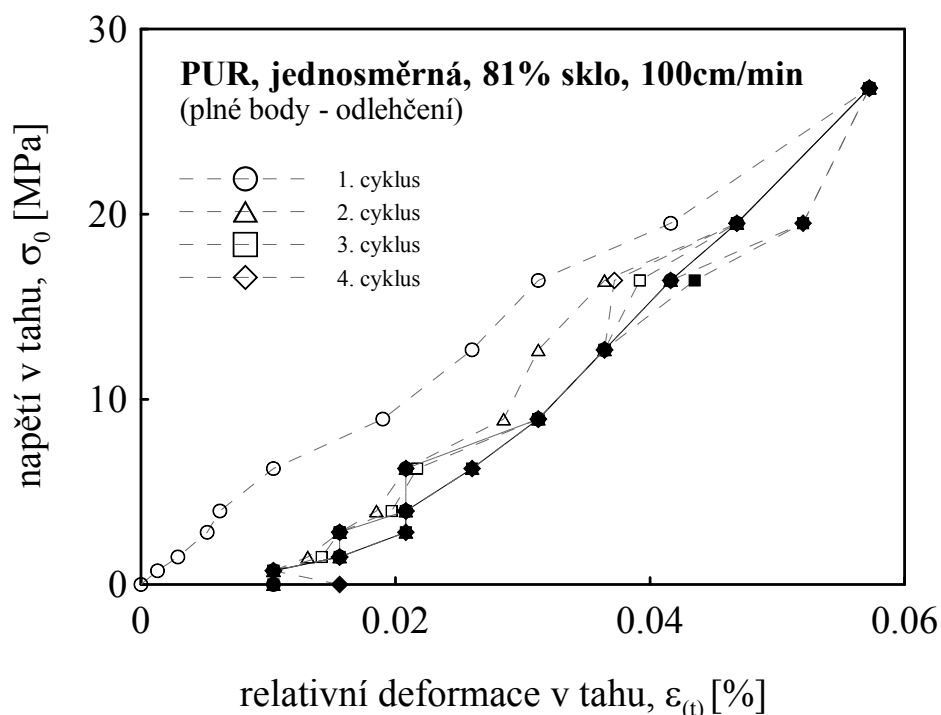
Graf č. 3 Závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování a následném odlehčení vzorku pro UP 57 % skla.



Graf č. 4 Závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování a následném odlehčení vzorku pro VES 57 % skla.

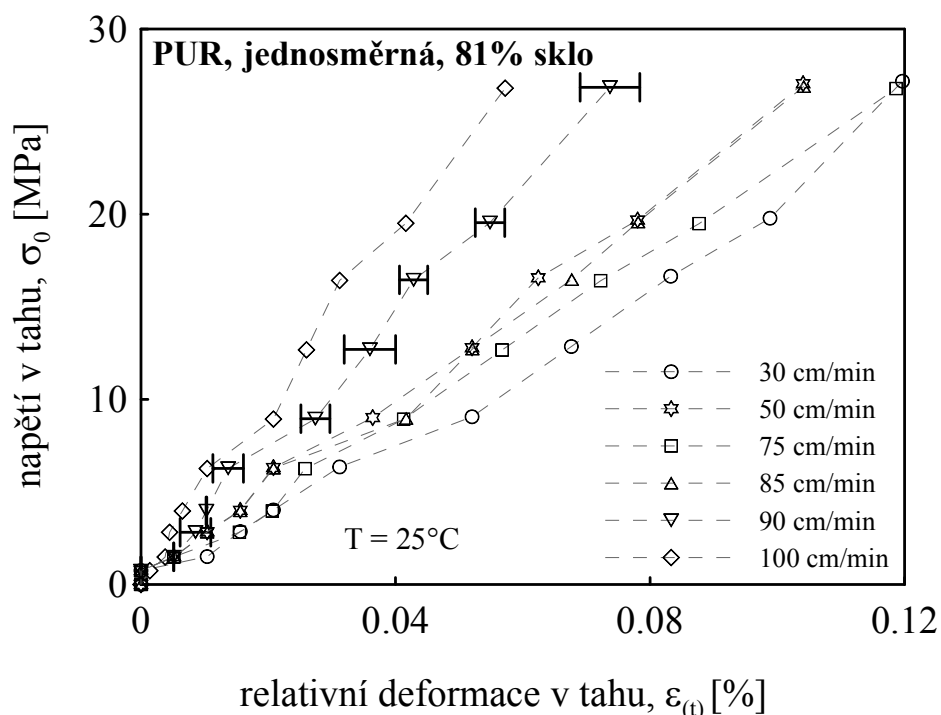


Graf č. 5 Závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování a následném odlehčení vzorku pro PUR 81 % skla.



Graf č. 6 Čtyři následné zatěžovací a odlehčovací cykly pro PUR 81 % skla, 100 cm/min, závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu.

Graf č. 6 představuje 4 cykly zatěžování a následného odlehčování po 120 sekundách, pro kompozit PUR vyrobený rychlostí 100cm/min. V rámci experimentální chyby se v 2 až 4 cyklu hystereze dále neobjevuje. To je dáno úrovní plastické složky deformace, ta je pravděpodobně po prvním cyklu stejná dosažená maximálním zatížením 27 MPa v prvním cyklu. Původ nevratné složky deformace může být spatřován v možné nevratné deformaci matrice, popřípadě nevratné složky deformace na mezi fázi sklo- matrice. Přesto by při takto extrémně malých deformacích měla být kriticky prověřena možnost, zda není hystereze vyvolána malým pohybem vzorku v čelistech, kdy při tak vysokých napětích může dojít k částečnému „usazení“ vzorku v průběhu prvního cyklu.

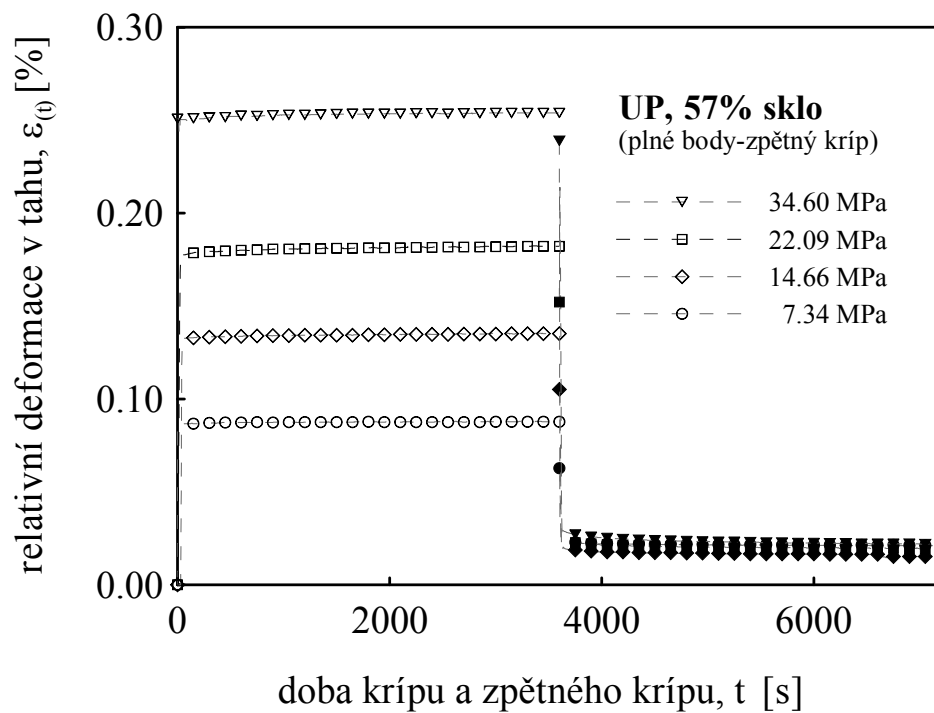


Graf č. 7 Závislost relativní deformace definované rovnicí 1 na napětí v tahu při postupném zatěžování a následném odlehčení vzorku pro PUR 81 % skla pro různé rychlosti výroby kompozitu.

Od dodavatele 5M Kunovice, byla dodána série vzorků PUR kompozitů vyrobených různou rychlostí pultruze (viz tabulka 6.1). Proto byl dále testován vliv rychlosti výroby na tahové křivkové vlastnosti kompozitu. V grafu č. 7 jsou zobrazeny tyto závislosti. Pro rychlost 90cm za minutu jsou zobrazeny typické hodnoty chybových úseček představující směrodatnou odchylku získanou měřením 3 různých vzorků. Na základě velikosti této chyby se pro vzorky 30-85cm/min jeví, že rychlost výroby nemá měřitelný vliv na mechanické vlastnosti kompozitu. Tyto vzorky mají modul pružnosti v tahu přibližně 21-25 GPa. Experimentálně významné rozdíly byly nalezeny u vzorku 90cm/min a 100cm/min. Zde byl spočítán modul 35,9 GPa pro 90cm/min a 39,5 GPa pro 100cm/min. Získané hodnoty jsou dále uvedeny v tabulce č. 6.4.

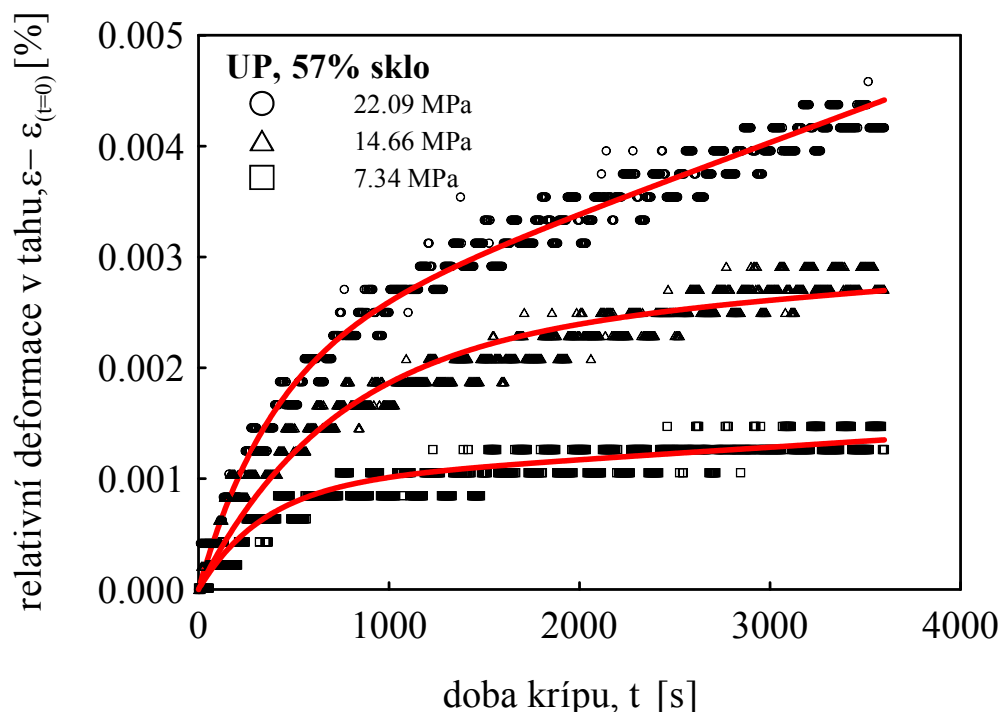
| Vzorek | $\varepsilon_{(\sigma \sim 26.5 \text{ MPa})} [\%]$ | E [GPa] |
|--------------------------------------|---|---------|
| UP, vícesměnná, 57% sklo, 30 cm/min | 0.2344 | 13.5 |
| VES, vícesměnná, 57% sklo, 30 cm/min | 0.1771 | 15.1 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 30cm/min | 0.1197 | 21.4 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 50cm/min | 0.1045 | 25.4 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 75cm/min | 0.1187 | 22.4 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 85cm/min | 0.1041 | 24.8 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 90cm/min | 0.0737 | 35.9 |
| PUR, jednosměrná, 81%, 100cm/min | 0.0624 | 39.5 |

Tabulka č. 6.4 Hodnoty z měření PUR 81 % skla pro různé rychlosti výroby kompozitu.



Graf č. 8 Časová závislost relativní deformace pro kríp a zpětný kríp kompozitu UP 57 % skla pro různé vložené napětí σ_0 .

Klasický kríповý experiment pro nejlépe deformovatelný kompozit představuje graf č. 8. Graf představuje kríp a zpětný kríp pro UP 57% sklo a různá napětí σ_0 . Tvar závislosti je netradiční, kdy po vložení napětí se objevuje okamžitá elastická deformace a následující časový deformační průběh se zdá být konstantní (nedochází k deformaci). Je to dáno extrémně malými deformacemi v průběhu vlastního kríповého testu. Proto musel být použit indikátor: Induktivní indikátorový úchylkoměr MAHR Extramess 2001, který má citlivost 0,2 mikrometru, bychom vůbec něco detekovali. Použití tohoto měřidla představuje další problém pro experimentální měření. Kríповé zařízení opatřeno kríповým měřicím mikrometrem se stává velice citlivé na otřesy, způsobující rozptyl dat. To je ilustrováno v grafu 9. představující pouze časový průběh deformace při krípu po odečtení elastické složky. Přesto že budova fakulty je kamenná, její chvění, které člověk necítí, má vliv na měření podle použitého experimentálního uspořádání. Proto jsme taky volili dobu krípu a zpětného krípu jednu hodinu, protože například průjezd autobusu firmy Housacar pod okny FT vyvolá takové vibrace budovy, které zmaří experiment.



9. Graf Časová závislost relativní deformace pro kríp kompozitu UP 57 % skla pro různé počáteční napětí σ_0 po odečtení okamžité elastické složky v čase krípu 0 s.

Je to dáno citlivostí použitého měřidla malými měřenými deformacemi při krípu. Ty byly pro nejlépe neformovatelný vzorek (UP 56 % skla) po hodině zatížení na úroveň 7,34 MPa cca 0,0014 mm, pro napětí 14,66MPa je to 0,0027 mm a pro napětí 22,09MPa 0,004mm. Například kríповé vlastnosti PUR 100cm/min, jsou z tohoto pohledu na daném kríповém zařízení neměřitelné.

Přes vysoký rozptyl těchto experimentálních dat, je možné získat rozumné výsledky proložením trendů některým fyzikálním modelem. Při použití rozšířeného Tucketova modelu o 3 členy viskoelastického členu (rovnice 2) byly některé fitovací parametry záporné. To znamená, že model byl předimenzován (k popisu stačí méně členů spektra). Při použití dvou členů již záporné hodnoty mizí. Nakonec jsme pro proložení použily pouze jednoduchého Tucketova modelu (rovnice 3) a to z důvodu lepší interpretace fyzikálního významu fitovacích parametrů.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{1}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{1}{E_4} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{1}{E_5} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{1}{\eta_3} t \right] \quad (2)$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{1}{\eta_3} t \right] \quad (3)$$

Proložení modelem je znázorněno v grafu č. 8, červenými křivkami, a fitovací parametry jsou v tabulce č. 6.5. Proložení trendu bylo provedeno metodou nejmenších čtverců pomocí funkce Řešitel v programu Excel. Graf č. 8 představuje časovou deformaci po odečtení okamžité elastické složky po vložení napětí. Je vidět, že Tucketův model popisuje velice rozumně experimentální data a takto může sloužit k vyhodnocování výsledků popřípadě k předpovědi další deformace.

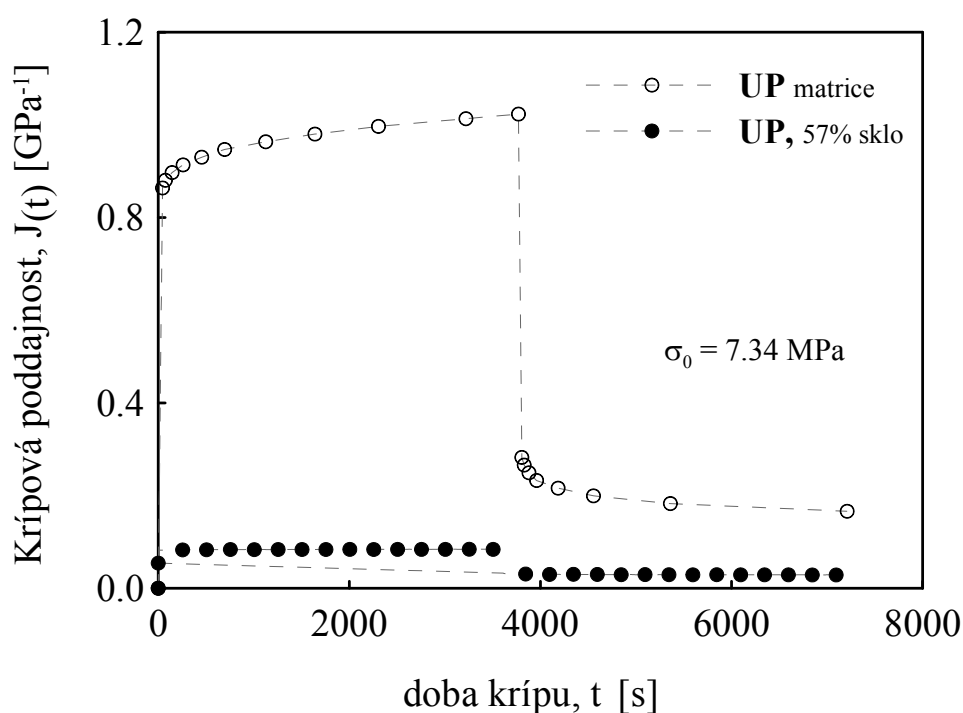
| σ_0 [MPa] | E_1 [GPa] | E_2 [GPa] | τ [s] | η_3 [Pa.s] |
|------------------|-------------|-------------|------------|-----------------|
| 7.34 | 12.17 | 771.15 | 343 | 0.0081 |
| 14.66 | 14.63 | 320.86 | 694 | 0.0086 |
| 22.09 | 15.34 | 1041.46 | 343 | 0.1409 |

Tabulka č. 6.5 Fritovací parametry Tucketova modelu proložením dat v grafu 8.

Nakonec připojujeme graf, který názorně demonstruje zvýšení tuhosti matrice výztuží, graf č. 10. Je zde srovnání čisté UP matrice a UP kompozitu. Jedná se o závislosti křípové poddajnosti $J(t)$ na čase definované rovnicí 4.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{A_0[\Delta L(t)]}{FL_0} = \frac{1}{E(t)} \quad (4)$$

Kde σ_0 představuje vložené napětí., A_0 je počáteční průřez tělíska, F je zatěžovací síla, $E(t)$ je modul pružnosti v křípu. Hodnoty $J(t)$ pro čistou matrici UP a době 1 hodina dosahující přibližně 1 GPa^{-1} a můžou být považovány za typické pro běžné polymerní materiály. Naopak hodnota $0,03 \text{ GPa}^{-1}$ je velmi nízká, opět potvrzující extra dobré mechanické vlastnosti materiálu připraveného technologií pultruze.



Graf č. 10 Časová závislost relativní deformace pro kříp a zpětný kříp UP matrice a kompozitu UP 57 % skla $\sigma_0 = 7.54 \text{ MPa}$.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo změřit kríповé chování vysoce pevných kompozitů připravených technologií pultruze. Dále se zjišťoval vliv rychlosti výroby, množství a uložení skleněných vláken na výsledný kríp vzorků.

Vzorky zaslané firmou 5M Kunovice, byly ve formě pásků. Ty musely být upraveny dle normy ČSN EN ISO 3167 do tvaru lopatiček. Při prvním měření-optimalizaci, bylo zjištěno, že standardně upravené vzorky, jsou díky své pevnosti, téměř neměřitelné. Bylo nutné vzorky znovu opracovat. Zúžit a hlavně prodloužit (nová série vzorků od 5M). Nově upravené vzorky byly již pro naše měření použitelné, přesto, jejich deformace byla natolik malá, že vycházela v desetinách procent při napětích dosahujících 27 MPa. V případě dalšího měření je potřeba vzít toto v úvahu a buď dále upravovat vzorek či využít jiné měřicí zařízení vhodné pro deformování takto pevných materiálů.

Kvůli vysoké pevnosti vzorků, byl při dlouhodobém zatížení použit i přesnější mikrometr typu: Induktivní přesný indikátorový úchylkoměr MAHR Extramess 2001. Ačkoliv má měřicí kríповé zařízení pevnou stabilitu, je umístěno v termoboxu a ten na pevně stojícím stole, přesto docházelo k naměření odchylek a výkyvů. Tyto naměřené hodnoty byly nejspíš způsobeny otřesy laboratoře a celé budovy. K přesnějšímu měření by bylo asi zapotřebí umístit zařízení do laboratoře, která se například nachází v přízemí budovy, na odpružený stůl, nebo stolek vetknutý do pevné zdi odolné vibracím.

Naše vzorky byly vyfrézovány na CNC stroji, takto ořezané vzorky jsou přesné na desetiny mm. Jakákoliv jiná úprava je velice pracná. Při ručním opracování například lupenkovou pilkou by vzorek nebyl tak přesně ořezán a práce by byla časově náročná, nehledě na nebezpečí zranění o skleněné piliny. Ručním řezáním by též mohly být způsobeny defekty na hraně řezu, které by následně mohly mít vliv na výsledný naměřený kríp.

Při prvním měření jsem porovnávala čistou matici nenasycené polyesterové pryskyřice. Při napětí 7,8 MPa, se vzorek zdeformoval o 0,56%. Vzorek vyztužený z 57% skleněnými vlákny se při napětí 26MPa zdeformoval o pouhé 0,2%. Na tomto měření je vidět, výrazné zvýšení mechanických vlastností u kompozitů ve srovnání s čistou maticí.

Dále byly provedeny kríповé zkoušky kompozitů pro matrice z UP, VES a PUR. U UP byl sledován nárůst modulu s deformací, který lze vysvětlit dodatečnou orientací výztuže ve směru deformace vzorku. U všech vzorků se projevuje hystereze.

V dalším měření, jsme se snažili najít trend u rychlosti výroby PU profilů na výsledný kríp. Experimentálně významné rozdíly byly nalezeny u vzorků vyrobených rychlostí 90 cm/min a 100cm/min. Zde byl spočítán modul 35,9 GPa pro vzorek 90cm/min a 39,5GPa pro vzorek 100cm/min.

Pro nejpevnější vzorek vyrobený rychlostí 100cm/min bylo provedeno měření 4 cyklů zatě-
žování a následného odlehčování, kdy závaží bylo přidáváno po 120s. Ve 2-4 cyklu se nám již hystereze neobjevuje.

Dále byl proveden klasický krípový experiment u nejlépe deformovatelného kompozitu, a tím byl vzorek z UP vyztužen z 57% různosměrnou skleněnou výztuží. Tvar výsledné křivky byl netradiční, kdy po vložení napětí se objevuje okamžitá elastická deformace a následný časový průběh se zdá být konstantní. To je dáno extrémně malými deformacemi v průběhu vlastního krípového testu. Nejpevnější vzorek z PUR 100cm/min, by z tohoto pohledu na daném krípovém zařízení nebyl měřitelný.

Kvůli vysokému rozptylu experimentálních dat byl použit fyzikální model. Nejlepší výsledky byly dosaženy aplikací Tucketova modelu. Tucketův model popisuje výsledky velice rozumně a může sloužit popřípadě k předpovědi další deformace.

Při posledním měření se zjišťovala krípová poddajnost $J(t)$ na čase u vzorku čisté matrice UP a vzorku UP s 57 hm. % skla. Hodnoty pro čistou matici dosáhli $0,1\text{GPa}^{-1}$ a u vytvrzené matrice byly $0,003\text{GPa}^{-1}$, což potvrzuje extra dobré mechanické vlastnosti materiálů připravených technologií pultruze.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kratochvíl, B., Švorčík, V., Vojtěch, D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005.
- [2] Hancox, N. L.: *Fibre Composite Hybrid Materials*, Appl. Sci., London 1981.
- [3] Lidařík, M a j.: *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1983.
- [4] Bareš, Richard A. *Kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988. 325 s.
- [5] Definice a základní rozdělení kompozitu [online] Dostupné z <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>. [cit. 31. 12. 2009]
- [6] Humár, A., Píška, M., Janský, M., Podrábský, T., Čech, V. *Technologie zpracování nových kompozitních materiálů tuzemské výroby. Závěrečná zpráva grantového projektu GAČR č.101/98/0855*. Brno: Ústav strojírenské technologie VUTFSI, prosinec 2000. 154 s.
- [7] Laš, V. *Mechanika kompozitních materiálů*. 2. vydání Plzeň: TYPOS a.s., 2008. 204 s. ISBN 978-80-7043-689-9.
- [8] *SP Guide to composites*. Dostupné z: www.composites.com
- [9] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, VUT Brno, Fakulta chemická, 2003
- [10] Pokluda, I.: *Plasty a kaučuk*, 25, s. 6, 1988.
- [11] Rothschein, K.: *Plasty a kaučuk*, 25, s. 172, 1988.
- [12] Pavlica, R.: *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*, Disertační práce, UTB, FT, Zlín 2003.
- [13] Macek, K., Zuna, P. a kol. *Strojírenské materiály*. 1. vydání Praha: ČVUT, 2003. 204 s. ISBN 80-01-02798-8.
- [14] Macek, K., Zuna, P. a kol. *Nauka o materiálu*. 2. vydání Praha: ČVUT, 2002. 209 s. ISBN 80-01-02543-8.
- [15] Kořínek, Z. *Vlákna*. 67 s. [online]. [cit. 2. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>.

- [16] Mytysková, I. *Mechanické a tepelné vlastnosti tkaninových kompozitů sklo/polysiloxan*. Diplomová práce v oboru „Hodnocení textilií“. Liberec: TU-FT, Katedra hodnocení textilií. 2008. 48 s.
- [17] Míšek, B. *Kompozity*. 1. vyd. Brno : Technický dozorčí spolek Brno, 2003. 81s. ISBN 80-903386-0-7 (brož.).
- [18] Hull, D., Clyne, T.W. *An Introduction to Composite materials*. 2nd edition. Cambridge: Cambridge University press, 1996. 326 s. ISBN 0-521-38855-4.
- [19] Daďourek, K. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Vyd. 1. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2007. 114 s. ISBN 978-80-7372-279-1 (brož.).
- [20] Talreja, Ramesh, Manson, Jan-Anders E.: *Polymer matrix composites : a comprehensive composite materials publication*. 1st ed. Amsterdam : Elsevier, 2001 xxiii,1129 s. ISBN: 0-08-043725-7
- [21] Kompozitní materiály[cit. 27. února 2011]. Dostupné z http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II.pdf
- [22] Seymour, R. B.: *K výrobě vláken*, Plasty a kaučuk, 28, s. 186, 1991.
- [22] Pritchard, G.: *Plastic Aditives: An A – Z Reference*, Chapman & Hall, London 1998.
- [23] Prokopová, I.: *Makromolekulární chemie*, skripta VŠCHT v Praze, 2007
- [24] Blaha, A., Eder, M.: *Plastko 99*. Academia Centrum FT VUT Zlín, Zlín 1999
- [25] Weatherhead, R.G. *FRP Technology: Fibre Reinforced Systems*, Applied Science Publishers Ltd, London 1980
- [26] Starr, T.F.: *Pultrusion for Engineers*, Woodhead Publishing Limited, Abington 2000

- [27] Rubin, I.I.: Handbook of Plastic Material and Technology, John Wiley+Sons, New York 1990.
- [28] Harris, B. *Development in GRP Technology I*. Applied Science Publishers, London 1983
- [29] Reinforced Plastic. 2003, 47, 1, p.20
- [30] Lubin, G.: *Handbook of Composites*. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1982
- [31] Tomanová, S.: *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů. Studentská vědecká práce*. Zlín VUT FT, 1999
- [32] Kompozity [cit. 29. ledna 2011]. Dostupné z <http://www.gdpkoral.cz/UserFiles/File/PDF-design-manual/kompozity.pdf>
- [33] Jančář, J.: *8. mezinárodní konference strojů a zpracování plastů*. Brno 1996
- [34] Ma, C.C.M., Chen, C.H. *Journal of Applied Polymer Science*. 1992
- [35] Druhy plastických hmot, [cit. 2. února 2011]. Dostupné z: <http://web.cvut.cz/fa/u522/lorenz/NKII/14/hmoty.pdf>
- [36] Creep – tečení Bohumil Vlach, [cit. 7. dubna 2011]. Dostupné z www.ipm.cz/group/fracture/vyuka/doc/P11.ppt
- [37] Křípové chování platů, [cit. 27. března 2011]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/projekty/frvs2660/poster2.pdf>

- [38] Stoklasa, K.: Makromolekulární chemie, Skripta FT UTB, Zlín
- [39] Militký, J. Vaníček, J. *Ultimativní mechanické chování a porušení vláken*. Studijní opory pro podporu samostudia. TU Liberec, FT, Katedra textilních materiálů, 10 s.[online]. [cit. 27. listopadu 2008]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska9.pdf>>.
- [40] Reologické modely technických materiálů při prostém tahu a tlaku, dostupné z: [http://artax.karlin.mff.cuni.cz/~sidlof/vyuka/LA1/Materialy%20k%20prednaskam%20\(cesky\)/1_lekce_ModelyMaterialu_071011_AnP.pdf](http://artax.karlin.mff.cuni.cz/~sidlof/vyuka/LA1/Materialy%20k%20prednaskam%20(cesky)/1_lekce_ModelyMaterialu_071011_AnP.pdf)
- [41] B. Meissner, V. Zilvar, Fyzika polymerů, Alfa, SNTL, 1987
- [42] Viskoelastické modely, dostupné: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_09.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| L/D | Poměr délky k průměru. |
| UV | Ultrafialové záření. |
| C | Uhlík |
| Al ₂ O ₃ | Oxid uhličitý |
| SiO ₂ | Oxid křemičitý |
| MgO | Oxid hořečnatý |
| B ₂ O ₃ | Oxid boritý |
| SiC | Karbid křemíku |
| E,S,D,C,L,R | Typy skleněných vláken |
| C | uhlík |
| ACR | Skleněná vlákna odolná alkáliím |
| Si | Křemík |
| Al | Hliník |
| Ca | Vápník |
| Mg | Hořčík |
| Na | Sodík |
| K | Draslík |
| E | Modul pružnosti |
| HCl | Kyselina chlorovodíková |
| PUR | Polyuretanová pryskyřice |
| CO ₂ | Oxid uhličitý |
| HM | Uhlíkové vlákno |
| BW | Borové vlákno |
| A/M | Středně modulové uhlíkové vlákno |

| | |
|---------------|------------------------------------|
| PS | Polystyren |
| PP | Polypropylen |
| PE | Polyetylen |
| PC | Polycarbon |
| PET | Polyetylentereftalát |
| UP | Nenasycená polyesterová pryskyřice |
| EP | Epoxidová pryskyřice |
| AK | Akrylová pryskyřice |
| Tf | Teplota měknutí |
| Tv | Doba vytvrzování |
| PF | Feonolytická pryskyřice |
| Tg | Teplota skelného přechodu |
| ε | Deformace |
| t | Čas |
| δp | Napětí |
| VES | Vinylesterová pryskyřice |
| ΔL | Prodloužení v mm |
| m | hmotnost |
| Et | modul v závislosti na čase |
| F | síla |
| Lo | délka v mm |
| A | obsah plochy |
| J(t) | kríповá poddajnost |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1.1 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže..... | 13 |
| Obr. 1.2 Průběh tahové křivky matrice..... | 14 |
| Obr. 1.3 Průběh tahové křivky kompozitu | 14 |
| Obr. 1.4 Jevy na rozhraní výztuže a matrice | 14 |
| Obr. 1.5 Rozdělení kompozitů | 15 |
| Obr. 2.1 Výroba skleněných vláken | 21 |
| Obr. 2.2 Modul pružnosti..... | 26 |
| Obr. 2.3 Křehký lom vlákna..... | 27 |
| Obr. 2.4 Houževnatý lom PES vláken..... | 28 |
| Obr. 2.5 Axiální štěpení u vysoce pevných vláken..... | 28 |
| Obr. 4.1 Metody výroby kompozitů | 39 |
| Obr. 4.2 Pultruzní linka..... | 41 |
| Obr. 4.3 Nákres pultruzní linky s otevřenou lázní a odtahem pomocí podavačů (recipro- kační odtah | 41 |
| Obr. 4.4 Nákres pultruzní linky s přímým přívodem pryskyřice do pultruzní hlavy a odtah- em pomocí pásů | 42 |
| Obr. 4.5 Nákres pultruzní linky s otevřenou lázní | 42 |
| Obr. 4.6 část taženého I-profilu | 46 |
| Obr. 5.1 Měření krípu v ohybu | 47 |
| Obr. 5.2 Měření krípu v tahu 1..... | 47 |
| Obr. 5.3 Zařízení na měření krípu..... | 48 |
| Obr. 5.4 Kríповá křivka..... | 48 |
| Obr. 5.5 Kelvinův model..... | 49 |
| Obr. 5.6 Deformace pro Kelvinův model..... | 50 |
| Obr. 5.7 Časový průběh deformace..... | 50 |
| Obr. 5.8 Deformace v semilogaritmickém výnosu..... | 50 |
| Obr. 5.9 Tucketův model [42]..... | 51 |
| Obr. 5.10 Kríp a zpětný kríp Tucketova modelu..... | 52 |

| | |
|---|----|
| Obr. 6.1 Vzorek od firmy 5M, Vyfrézovaný vzorek, Zkrácený vzorek nachystaný k upnutí do stroje..... | 56 |
| Obr. 6.2 Nákres vzorku..... | 56 |
| Obr. 6.3 Frézovací stroj..... | 57 |
| Obr. 6.4 Nákres upnutí vzorku ve frézovacím stroji..... | 59 |
| Obr. 6.5 Měřicí zařízení..... | 60 |
| Obr. 6.6 Mikrometr MAHR MarCator 1080..... | 61 |
| Obr. 6.7 Mikrometr Extramess 2001..... | 61 |
| Obr. 6.8 Uchycení vzorku ve stroji..... | 62 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 6.1 Přehled testovaných vzorků..... | 53 |
| Tab. 6.2 Mechanické vlastnosti..... | 53 |
| Tab. 6.3 Operační program HEIDENHAIN..... | 56 |
| Tab. 6.4 Hodnoty z měření PUR 81 % skla pro různé rychlosti výroby kompozitu..... | 68 |
| Tab. 6.5 Fritovací parametry Tucketova modelu..... | 70 |