

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Krystalizace high-tech termoplastových matic

Diplomová práce

2020

Michal Lorenc

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Lorenc**
Osobní číslo: **C18466**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Krystalizace high-tech termoplastových matric**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. V literární rešerši přehledně popište různé typy tzv. high-tech polymerů využívaných v leteckém průmyslu, jejich vlastnosti, výrobu a využití. Dále se zaměřte na vliv krystalického podílu v těchto polymerech na vlastnosti kompozitních materiálů.
2. V teoretické části se dále zaměřte na přehled technologií přípravy a zpracování kompozitních materiálů se zaměřením na high-tech polymery s uhlíkovou výztuží využívaných v leteckém průmyslu.
3. Jednotlivé vzorky různých typů matric z high-tech polymerů a kompozitní materiály s uhlíkovou výztuží charakterizujte z hlediska jejich fyzikálně-mechanických vlastností.
4. Studujte vliv rychlosti chlazení na obsah krystalické fáze a sledované fyzikálně-mechanické vlastnosti v polymerním materiálu. Dále sledujte vliv degradace PPS na UV záření pomocí urychleného a přirozeného stárnutí.
5. Srovnajte a diskutujte zjištěné výsledky v závislosti na typu polymeru, podílu krystalické fáze, rychlosti chlazení a vlivu degradace PPS na UV záření.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Prokůpek, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **Ing. Josef Křena**
Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019. Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Michal Lorenc

PODĚKOVÁNÍ:

V této práci bych rád poděkoval panu Ing. Luboši Prokúpkovi, Dr. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnoval. Též bych poděkoval panu Dipl. Ing. Josefu Křenovi za spolupráci a firmě Latecoere Praha.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

V této diplomové práci je zpracována základní charakteristika high-tech polymerů s možným použitím jako matric do termoplastických kompozitů. Jednotlivé polymery byly mezi sebou porovnány na základě mechanických a termomechanických vlastností. Další část této práce se zajímá o podmínky konsolidace při termoformingu s termoplastickým kompozitem, kde matricí je semikrystalický polymer – polyfenylsulfid. Byl studován vliv krystalinity na mechanické a termomechanické vlastnosti. Dále bylo studováno rozložení krystalické fáze v kompozitní desce. Jako poslední byl studován vliv UV záření na polyfenylsulfidový kompozit a na jeho mechanické vlastnosti a změnu barevnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

DMA, DSC, high-tech polymery, hustota, polyfenylsulfid, stupeň krystalinity, termoforming, termoplastický kompozit, uhlíková vlákna, urychlené stárnutí, XRD

TITLE

Crystallization of high-tech thermoplastic composite

ANNOTATION

This diploma thesis deals with the basic characteristics of high-tech polymers with possible use as a matrix in thermoplastic composites. All polymers were compared between themselves on base mechanical and thermomechanical properties. Next part of this thesis is study of the conditions of consolidation before thermoforming. For study was chosen thermoplastic composite polyphenylene sulfide with carbon fiber. The effect on mechanical and thermomechanical properties on this composite was studied. Was created profil of crystallinity in composite plate. Next was study influence of UV radiation on polyphenylene sulfide composite on mechanical properties and change of color.

KEYWORDS

accelerated aging, carbon fiber, degree of crystallinity, density, DMA, DSC, high-tech polymers, polyphenylene sulfide, thermoforming, thermoplastic composite, XRD

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	12
SEZNAM TABULEK.....	14
SEZNAM GRAFŮ.....	16
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	18
ÚVOD	19
1. TEORETICKÁ ČÁST	20
1.1. Polymery.....	20
1.2. Termoplasty	21
1.2.1. Standardní, komoditní termoplasty	22
1.2.2. Konstrukční, inženýrské, technické termoplasty	22
1.2.3. High-tech nebo-li vysoce výkonné termoplasty	22
1.3. High-tech termoplasty s vysokými mechanickými kvalitami používané i v leteckém průmyslu (vlastnosti, výroba, použití).....	23
1.3.1. Polyarylethersulfony (PAES)	23
1.3.2. Polyfenylsulfid (PPS)	27
1.3.3. Polyaryletherketon (PAEK).....	29
1.3.4. Polyetherimid (PEI).....	33
1.3.5. Polyimid (PI)	36
1.3.6. Polyamidimidy (PAI).....	37
1.4. Srovnání některých high-tech polymerů.....	40
1.5. Kompozitní materiály	40
1.5.1. Mechanika kompozitu	41
1.5.2. Krystalinita matric kompozitu	52
1.5.3. Vliv krystalické fáze matrice na mechaniku kompozitu.....	54
1.5.4. Termomechanika kompozitu	56
1.5.5. Vliv krystalické fáze matrice na termomechaniku kompozitu	59

1.6.	Kompozity s termoplastickou maticí.....	60
1.6.1.	Výroba a zpracování termoplastických kompozitů	61
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	66
2.1.	Charakterizace high-tech polymerů použitelných jako kompozitní matrice.	66
2.1.1.	Použité high-tech polymery	66
2.1.2.	Tahová zkouška	66
2.1.3.	Vrubová houževnatost	66
2.1.4.	Zkouška tvrdosti	67
2.1.5.	Dynamická mechanická analýza (DMA).....	67
2.2.	Charakterizace kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS)	67
2.2.1.	Použitý kompozit	67
2.2.2.	Tahová zkouška	68
2.2.3.	Ohybová zkouška.....	68
2.2.4.	Rázová houževnatost	68
2.2.5.	Zkouška tvrdosti	68
2.2.6.	Dynamická mechanická analýza (DMA).....	68
2.2.7.	Měření krystalického podílu	69
2.3.	Studium vlivu chlazení na obsah krystalické fáze a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS) při konsolidaci v průběhu termoformingu	73
2.3.1.	Použitý kompozit a způsob konsolidace při termoformingu	73
2.3.2.	Ohybová zkouška.....	74
2.3.3.	Rázová houževnatost	74
2.3.4.	Zkouška tvrdosti	74
2.3.5.	Dynamická mechanická analýza (DMA).....	75
2.3.6.	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	75
2.3.7.	Měření krystalického podílu	76

2.4.	Studium vlivu UV záření na strukturu a vlastnosti hybridního kompozitu - skleněná a uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (GC/PPS)	77
2.4.1.	Použitý kompozit a způsob UV expozice	77
2.4.2.	Měření optických vlastností a indexu žlutosti	78
2.4.3.	Zkouška tvrdosti	78
2.4.4.	Rázová houževnatost	78
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	79
3.1.	Charakterizace high-tech polymerů použitelných jako kompozitní matrice.	79
3.1.1.	Tahová zkouška matric	79
3.1.2.	Vrubová houževnatost matric	81
3.1.3.	Zkouška tvrdosti matric	82
3.1.4.	Termomechanická charakteristika matric	82
3.2.	Charakterizace kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS-V)	83
3.2.1.	Mechanické vlastnosti kompozitu C/PPS-V	83
3.2.2.	Termomechanická charakteristika kompozitu	84
3.2.3.	Charakterizace krystalinity kompozitu C/PPS-V	85
3.3.	Studium vlivu chlazení na obsah krystalické fáze a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS) při konsolidaci v průběhu termoformingu	87
3.3.1.	Rozložení krystalické fáze	87
3.3.2.	Termomechanická analýza a termická analýza	96
3.3.3.	Vliv krystalinity na mechanické vlastnosti	98
3.4.	Studium vlivu UV záření na strukturu a vlastnosti hybridního kompozitu - skleněná a uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (GC/PPS)	101
3.4.1.	Změna optických vlastností po expozici UV záření	101
3.4.2.	Změna povrchu po expozici UV záření	102
3.4.3.	Tvrdost po expozici UV zářením	103
3.4.4.	Rázová houževnatost po expozici UV záření	104

3.4.5.	Strukturní změny po expozici UV zářením	104
ZÁVĚR.....		106
POUŽITÁ LITERATURA.....		107

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Rozdělení polymerů podle mechanických vlastností. [1]	21
Obrázek 2. Pyramidový diagram rozdělení termoplastů. [2]	21
Obrázek 3. Označení, struktura a názvy používaných polysulfonů. [10]	23
Obrázek 4. Struktura polyfenylsulfidu (PPS).	27
Obrázek 5. Struktura některých polymerů z rodiny PAEK	30
Obrázek 6. Struktura polyetherimidu (PEI). [19]	33
Obrázek 7. Struktura aromatických polyimidu (PI). [24]	36
Obrázek 8. Struktura polyamidimidu (PAI).....	38
Obrázek 9. Výztuž částicová, vláknová. [27]	42
Obrázek 10. Typy vláknových kompozitů. [28]	42
Obrázek 11. Tah a tlak na kompozit s jednosměrnými dlouhými vlákny	42
Obrázek 12. Tahový diagram kompozitu.....	43
Obrázek 13. Defekty při podélném tahu.	44
Obrázek 14. Chování kompozitu při podélném tlaku. [32]	45
Obrázek 15. Defekty při příčném tahu.....	46
Obrázek 16. Smykové porušení při příčném tlaku. [33]	47
Obrázek 17. Deformace kompozitu při smyku. [29]	47
Obrázek 18. Smyk u kompozitu. [35]	48
Obrázek 19. Síly působící při ohybu.....	49
Obrázek 20. Orientace vláken při ohybu kompozitu. [36].....	49
Obrázek 21. Rázová houževnatost: křivka zatížení – čas; křivka absorbovaná energie – čas. [44].....	51
Obrázek 22. Kosočtverečná krystalografická soustava polyethylenu. [47]	53
Obrázek 23. Základní morfologické krystalické útvary polymerů. A) narovnané řetězce; B) skládané řetězce	53
Obrázek 24. Nadmolekulární struktury polymerů. [49] A) Volné lamely B) Sfěrolity C) Shish- Kebab.....	54
Obrázek 25. Fáze a fázové přechody amorfního termoplastu.....	56
Obrázek 26. Charakteristická závislost modulu pružnosti (E) a relativního prodloužení (ϵ) na teplotě u amorfního termoplastu. [1]	57
Obrázek 27. Fáze a fázové přechody amorfního termoplastu.....	58

Obrázek 28. Charakteristická závislost modulu pružnosti (E) a relativního prodloužení (ϵ) na teplotě u semikrystalického termoplastu. [1]	59
Obrázek 29. Závislost modulu pružnosti na teplotě a posun teplot tepelných přechodů vlivem krystalinity. [52]	60
Obrázek 30. Navíjení vláken, výroba termoplastických kompozitů koextruzí. [56; 57]	62
Obrázek 31. Pultruze termoplastických kompozitů. [58]	63
Obrázek 32. Vstřikovací lis pro vstřikování kompozitů. [59]	63
Obrázek 33. RTM – Injekční vstřikování. [61].....	64
Obrázek 34. Povrchy kompozitních desek po termoformingu při daných teplotách konsolidace.	94
Obrázek 35. Povrchy kompozitních desek po termoformingu při daných teplotách konsolidace s přiblížením.	100
Obrázek 36. Povrchy testovaných vzorků pro studium vlivu UV záření na GC/PPS.	101
Obrázek 37. Povrch testovaných vzorků pro studium vlivu UV záření s přiblížením.	103

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Srovnání high-tech polymerů.....	40
Tabulka 2. Termosetový vs. Termoplastický kompozit. [54].....	61
Tabulka 3. Základní metody přípravy termoplastických kompozitních materiálů. [55]	61
Tabulka 4. Použité high-tech polymery a jejich označení v této práci.	66
Tabulka 5. Umístění píků v difraktogramu kompozitu C/PPS	70
Tabulka 6. Označení vzorků a jejich úpravy.	77
Tabulka 7. Teplota skelného přechodu pro polymery změřená pomocí DMA.....	83
Tabulka 8. Zkouška v tahu pro C/PPS-V. Použitá norma ASTM D 1708.....	83
Tabulka 9. Zkouška v ohybu pro C/PPS-V. Použitá norma ČSN EN ISO 178.....	83
Tabulka 10. Tvrdost C/PPS-V.	83
Tabulka 11. Rázová houževnatost. Měřeno metodou CHARPY dle variace na normu ČSN EN ISO 179.....	83
Tabulka 12. Mechanické vlastnosti kompozitu C/PPS-V při 25, 40 a 60 °C.....	84
Tabulka 13. Stupně krystalinity v závislosti na hloubce měření pro kompozit C/PPS-V. Měřeno pomocí XRD a stupeň určen dvěma metodami.....	86
Tabulka 14. Stupně krystalinity (X_c) vypočítané z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.....	87
Tabulka 15. Stupně krystalinity (X_c) vypočítané z plochy píku amorfnní a krystalické části pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.	88
Tabulka 16. Parametry Gaussovy funkce pro stupeň krystalinity měřené z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách.	89
Tabulka 17. Parametry Gaussovy funkce pro stupeň krystalinity měřené z plochy píků pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách.	90
Tabulka 18. Průměrné hodnoty krystalinity pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách a různých metodách stanovení.....	90
Tabulka 19. Teplo studené krystalizace, teplo tání a stupeň krystalinity pro kompozitní desky. Měřeno DSC.....	92
Tabulka 20. Hustota a stupeň krystalinity pro kompozitní desky konsolidovaných při daných teplotách. Měřeno přes hustotu.	93
Tabulka 21. Stupeň krystalinity pro výbrusy z kompozitní desky konsolidované za daných teplot. Měřeno DMA.	93
Tabulka 22. Shrnutí stupňů krystalinity vypočítané různými metodami.....	96

Tabulka 23. Teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) pro kompozit konsolidovaný při různých teplotách. Měřeno DMA.	97
Tabulka 24. Teploty skelného přechodu (T_g), teploty studené krystalizace (T_{cc}) a teploty tání pro povrch (P) a prostředek kompozitu (PR) kompozitní desky. Měřeno DSC.	97
Tabulka 25. Optické parametry vzorků v závislosti na nevystavení, částečnému vystavení a úplnému vystavení UV záření.	101

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Závislost meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu v závislosti na krystalinitě (na rychlosti chlazení) kompozitu	55
Graf 2. Závislost meze pevnosti a modulu pružnosti v ohybu v závislosti na krystalinitě kompozitu.....	55
Graf 3. Závislost rázové pevnosti a houževnatosti na krystalinitě kompozitu	56
Graf 4. Způsob určení teploty skelného přechodu T_g z elastického modulu pružnosti E'	67
Graf 5. Způsob určení teploty skelného přechodu T_g a teploty tání T_m z elastického modulu pružnosti E'	69
Graf 6. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity z difrakčních maxim a minim pro kompozit C/PPS.....	70
Graf 7. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity XRD přes dekonvoluci a z ploch pod píky pro kompozit C/PPS.....	71
Graf 8. Úbytek hmotnosti u tělíska kompozitu C/PPS v závislosti na čase při 600 °C.....	72
Graf 9. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity pomocí DMA. Rychlost ohřevu 10 °C/min. a) vzorek s nízkým stupněm krystalinity; b) vzorek s vysokým stupněm krystalinity ..	73
Graf 10. Způsob určení teploty skelného přechodu (T_g), teploty studené krystalizace (T_{cc}), teploty tání (T_m), krystalizační teplo ze studené krystalizace (ΔH_{cc}) a teplo tání (ΔH_m) z DSC křivky při ohřevu vzorku pro vzorek C/PPS-200 z hloubky 2,5 mm.....	75
Graf 11. Způsob určení teploty skelného přechodu (T_g) z DSC křivky.....	76
Graf 12. Modul pružnosti v tahu pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců..	80
Graf 13. Prodloužení při porušení pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců.	80
Graf 14. Mez pevnosti v tahu pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců.....	81
Graf 15. Vrubová houževnatost – IZOD pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců.....	81
Graf 16. Tvrdosti pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců.....	82
Graf 17. DMA křivka kompozitu C/PPS-V.	84
Graf 18. Zachování modulu pružnosti a meze pevnosti na teplotě a změna relativního prodloužení při maximálním napětí na teplotě pro kompozit C/PPS-V.	85
Graf 19. Profil krystalinity kompozitní desky C/PPS-V. Měřen pomocí XRD a stupeň krystalinity určen dvěma metodami.....	86
Graf 20. Profil krystalinity kompozitní desky vypočítaný z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.	88

Graf 21. Profil krystalinity kompozitní desky vypočítaný z plochy píku amorfni a krystalické části pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.	89
Graf 22. Rozptyl stupně krystalinity u kompozitní desky v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno XRD.	90
Graf 23. Difraktogramy pro kompozitních desky při teplotách konsolidace 20; 88; 120 a 200 °C. Měření bylo provedeno pro hloubky 0 mm (na povrchu) 0,5 mm, 1,5 mm a 2,5 mm.	91
Graf 24. Rozptyl stupně krystalinity u kompozitní desky v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno DSC.	92
Graf 25. Stupeň krystalinity v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno přes hustotu.....	93
Graf 26. Stupeň krystalinity v závislosti na teplotě pro výbrusy z kompozitní desky. Měřeno DMA.	93
Graf 27. DMA křivka pro vzorky s kompozitu konsolidované při různých teplotách.....	97
Graf 28. a) modul pružnosti; b) mez pevnosti; c) průhyb v závislosti na teplotě konsolidace.	98
Graf 29. Rázová houževnatost – CHARPY v závislosti na teplotě konsolidace.	99
Graf 30. Tvrdost kompozitu v závislosti na teplotě formy při konsolidaci. Měřeno pomocí metod Brinell, Vickers, Knoop.	100
Graf 31. Vyjádření barevného prostoru (Lab) pro studované vzorky.	102
Graf 32. Vliv UV záření na tvrdost kompozitu CG/PPS. Měřeno Brinell, Vickers, Knopp.	103
Graf 33. Rázová houževnatost stanovená metodou CHARPY pro vzorky ovlivněné UV degradací.....	104

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

C/PPS	–	kompozit - uhlíková tkanina a polyfenylsulfid
DMA	–	dynamická mechanická analýza
DSC	–	Diferenciální skenovací kalorimetrie
IČ	–	infračervené
PAEK	–	polyaryletherketon
PAES	–	polyarylethersulfony
PAI	–	polyamidimid
PEEK	–	polyetheretherketon
PEI	–	polyetherimid
PEK	–	polyetherketon
PEKEKK	–	polyetherketonetherketonketon
PEKK	–	polyetherketonketon
PES	–	polyethersulfon
PET	–	polyethertereftalát
PI	–	polyimid
PP	–	polypropylen
PPS	–	polyfenylsulfid
PPSU	–	polyfenylsulfon
PSU	–	polysulfon
T _g	–	teplota skelného přechodu
T _m	–	teplota měknutí
TMA	–	termomechanická analýza
UV	–	ultraviolet (ultrafialové)
XRD	–	X-Ray Diffraction (Rentgenová difrakce)

ÚVOD

Kompozitní materiály v posledních letech prochází nevídaným rozvojem. Jedná se o materiály s velmi atraktivním poměrem mechanických vlastností ku hmotnosti. Tím se mohou srovnávat s kovovými materiály a někdy je předčit. Mezi prvními a často používanými kompozity jsou kompozity s matricí na bázi reaktivních pryskyřic - termosetové. U těchto kompozitů se setkáváme s různými obtížemi. Matrice se připravuje ze dvou složek, které se musí smísit. Výroba kompozitu je nevratný proces a tvar kompozitu se pak dále nemůže měnit. Výroba zabere čas – vytvrzování. Termosetové kompozity mají vysokou pevnost, ale jsou relativně křehké. V současné době se velmi progresivně uchycují kompozity na bázi termoplastických polymerů. Mohou to být polymery z řad standardních a konstrukčních termoplastů. Kompozity určené pro vysoce náročné aplikace používají high-tech polymery. Tyto kompozity se uchytily především v leteckém a kosmickém průmyslu. Jejich výhodou oproti kompozitům termosetovým je jejich dobrá rázová houževnatost a výborná únavová odolnost. Kompozitní díly se vyrábí velmi rychle, protože není potřeba čekat na vytvrzení. Jednotlivé kompozitní desky se dají po přehřátí velmi snadno formovat v lisech, což předurčuje tyto kompozity k velmi rychlé a efektivní výrobě. Dále lze kompozity přímo skládat na formě a vytvářet tak velmi prostorné a složité kompozitní celky. Pokud se jako matrice použije semikrystalický polymer, jsou pak vlastnosti takového kompozitu závislé na stupni krystalinity. Při tepelném formování termoplastických kompozitních desek (termoforming) jsou vlastnosti kompozitu závislé na rychlosti chlazení, kdy se rozvíjí krystalický podíl. Při zvyšování krystalického podílu dochází ke zvyšování pevnosti, ale snižuje se rázová houževnatost. Pro termoforming je tedy velmi důležité optimalizovat parametry, jako je lisovací tlak, doba lisování a teplota formy, které ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu pro následné použití.

V této práci byla použita ke studiu vlivu teploty formy při termoformingu kompozitní deska uhlíková vlákna s polyfenylsulfidem jako matricí. Výzkum probíhal ve spolupráci s firmou Latecoere Praha.

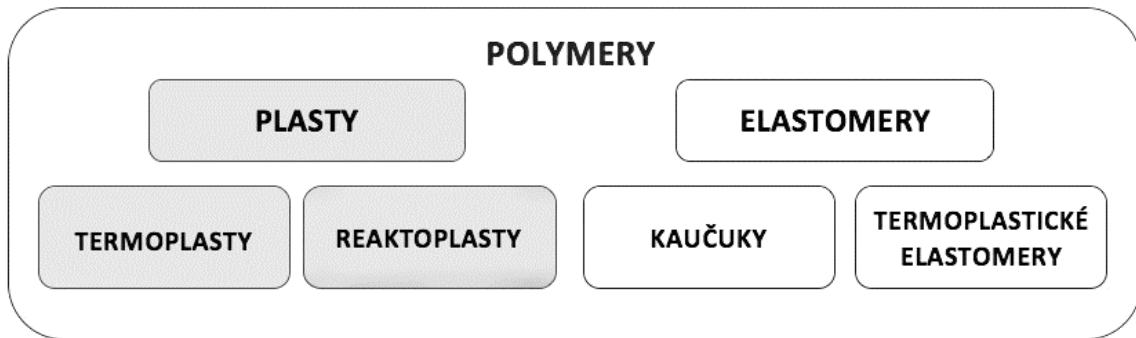
1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Polymery

Polymery jsou vysokomolekulární chemické sloučeniny s molární hmotností desítek i stovek tisíc g/mol, které vznikají polymerací (skládáním) z nízkomolekulárních látek (monomerů) do složitějších celků. Polymery dělíme podle jejich chování k mechanickému napětí na plasty a elastomery (viz Obrázek 1.). Plasty mají výraznou složku plastického chování, kdy vnější mechanické namáhání způsobuje převážně deformaci nevratnou. Elastomery mají pro změnu zase výraznou složku elastického chování, kdy se po vnějším mechanickém namáhání vrací do původního stavu bez známek trvalé deformace. Elastomery jsou za normálních podmínek vysoce houževnatý a pružný materiál.

Elastomery mohou vycházet z kaučuků nebo mohou být elastomery termoplastické. Z kaučuků se elastomer stává po řídkém chemickém zesítní, kdy mezi řetězci kaučuku vznikají příčné vazby a celý systém je tak navzájem propojen. Termoplastický elastomer je termoplast, který se svou sofistikovanou strukturou vytváří fyzikální síť pomocí separace domén. Odpadá tedy chemické síťování a s absencí kovalentních příčných propojení lze termoplastický elastomer zpracovávat jako termoplast.

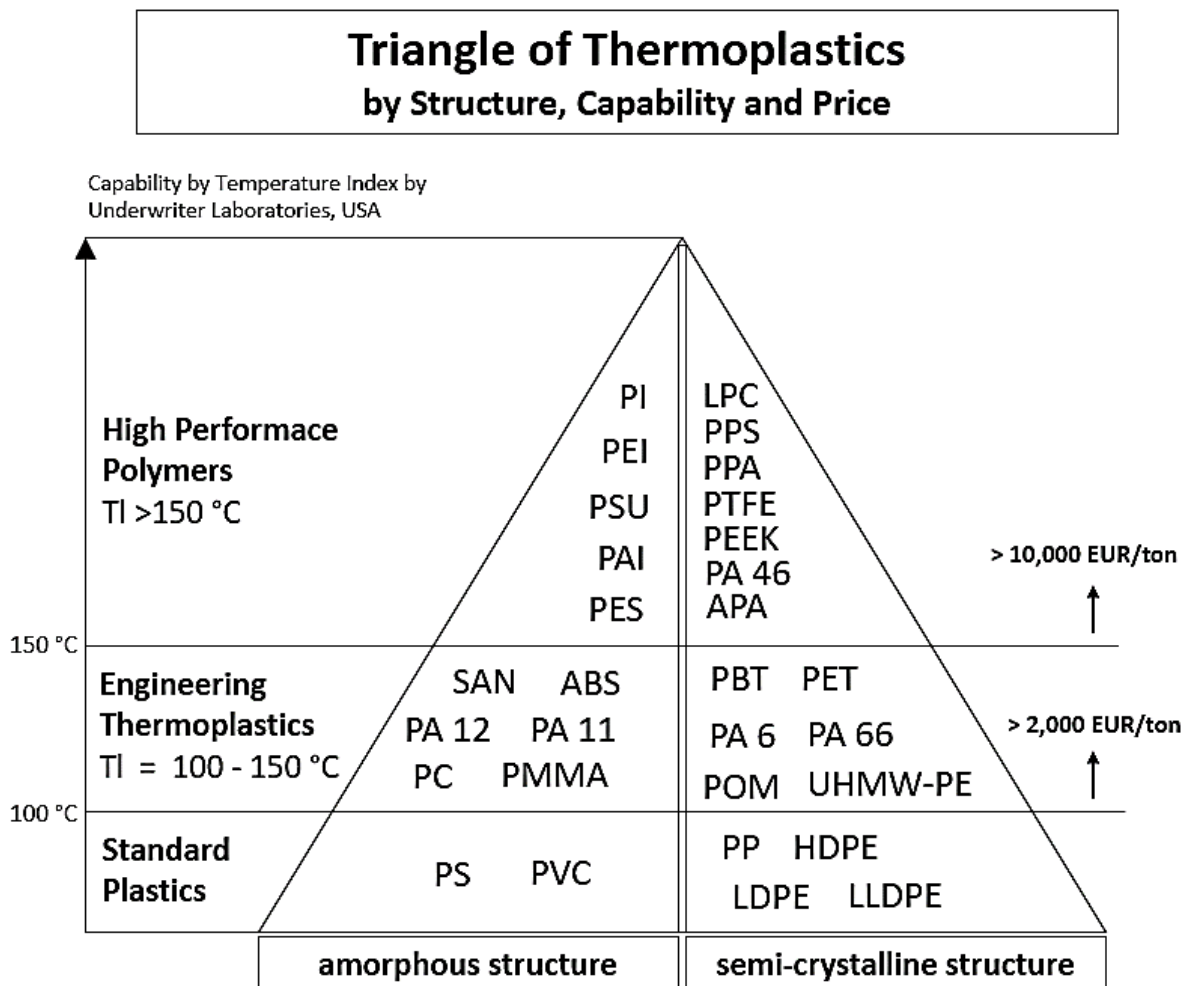
Plasty dělíme na základě způsobu zpracování na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty se při zahřátí nad teplotu tání dostávají do taveniny (velmi viskózní kapaliny) a lze je tak tvářet. Po ochlazení se termoplast znovu dostává do pevného stavu bez chemických změn. Změny jsou pouze fyzikální povahy a lze tedy, teoreticky, tento cyklus opakovat do nekonečna, aniž by došlo k výrazným změnám materiálových vlastností. Termoplasty také dělíme podle schopnosti krystalizovat na amorfni a semikrystalické. Amorfni termoplasty jsou bez schopnosti krystalizace. Semikrystalické termoplasty mají schopnost krystalizace částečnou. Reaktoplasty (nebo také termosety) jsou vysoce zesítněné polymery. Vznikají reakcí pryskyřice se síťovadly (tvrdidly). Pryskyřice je velmi viskózní kapalina až pevná hmota s molární hmotností stovky až tisíce g/mol s možností zesítnění (vytvrzení). Po vytvrzení mají reaktoplasty charakter velmi pevného a křehkého materiálu s vynikající chemickou a tepelnou odolností. Díky zesítnění jsou reaktoplasty nerozpustné a netavitelné.



Obrázek 1. Rozdělení polymerů podle mechanických vlastností. [1]

1.2. Termoplasty

Termoplasty rozdělujeme podle kvalit, jak mechanických, tak tepelných odolností. Často se setkáváme s rozdělovacími diagramy typu pyramidy (viz Obrázek 2.).



Source: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)/Consulting Marketing & Industrieberatung GmbH

Obrázek 2. Pyramidový diagram rozdělení termoplastů. [2]

1.2.1. Standardní, komoditní termoplasty

Termoplasty se vyrábí s vysokým ročním objemem v řádu desítek až stovek milionů tun za rok. S tím souvisí i nízká cena těchto polymerů, která se pohybuje pod 2 €/kg. [3] Standardní termoplasty jsou plasty pro široké použití, kde špičkové vlastnosti materiálu nejsou důležité. Jedná se většinou o obalové, ochranné, krycí materiály. Příklady mohou být plastové sáčky, kelímky, lahve, plastové rámy oken, elektrická a tepelná izolace, trubky až po hračky. Polymery spadající do komoditních polymerů jsou především HDPE (vysokohustotní polyethylen), LDPE (nízkohustotní polyethylen), PP (polypropylen), PS (polystyren), PVC (polyvinylchlorid). [4; 5]

1.2.2. Konstrukční, inženýrské, technické termoplasty

Termoplasty, které nabízejí vynikající vlastnosti v oblasti mechanické, tepelné odolnosti a s dobrou chemickou odolností. Mají vysokou pevnost a houževnatost a mohou být použity v rozmezí 100 – 150 °C. Tyto termoplasty se používají do konstrukčních aplikací, kde se na materiál klade vysoký důraz. Jsou použity jak do krycích, nosných konstrukcí (autodíly), tak do mechanických součástí (ložiska, ozubená kola). V některých aplikacích nahrazují i kovy, díky odolnosti proti korozi a nízké hustotě. Cena technických termoplastů je vyšší, než u standardních plastů, od 2 až 4 €/kg [3] a výroba je menší, jedná se o miliony tun za rok. Důležitými zástupci konstrukčních termoplastů jsou PA (polyamidy), PC (polykarbonát), POM (polyoxymetylen), PMMA (polymethylmethakrylát), SAN (styrenakrylonitril), ABS (akrylonitrilbutadienstyren) a PET (polyethylentereftalát). [2; 4 - 6]

1.2.3. High-tech nebo-li vysoce výkonné termoplasty

Termoplasty, které svými vlastnostmi vysoce převyšují ostatní polymery. Jsou založeny na složitějších monomerech a samotná polymerace je také složitější. Tím se dostáváme do úplně jiné cenové kategorie, kdy se cena pohybuje od 5 €/kg u levnějších např. PA 46 až po nejdražší např. termoplasty z rodiny PAEK (polyaryletherketon), kde cena jde přes 100 €/kg. High-tech polymery se vyrábí pro specifické účely kvůli svým vynikajícím mechanickým vlastnostem (vysoká pevnost, houževnatost, nízký koeficient tření), vysoké tepelné stabilitě, kdy jsou použitelné nad 150 °C a vynikající chemické odolnosti. High-tech polymery se vyrábí jak pro konstrukční účely (vyztužené skleněnými nebo uhlíkovými vlákny konkurují i kovům), tak pro vysoce tepelně odolné materiály, ale také pro specifické účely jako je elektrická vodivost, elektroluminiscence a biokompatibilita. Výroba těchto specifických high-tech

polymerů je výrazně nižší než standardních a konstrukčních. Jedná se o desítky tisíc tun za rok někdy jen jednotky tun a méně za rok. Mezi známé high-tech polymery patří PPS (polyfenylsulfid), PEEK (polyetheretherketon), PTFE (polytetrafluorethylen), PPA (polyftalamid), PSU (polysulfon), PES (polyethersulfon) PPSU (polyfenylsulfon), PEI (polyetherimid), PI (polyimid), PAI (polyamidimid), LCP (kapalné krystalické polymery), APA (aromatické polyamidy nazývané taktéž Aramidy). [1; 4; 6 – 9]

Mezi specifické high-tech polymery patří: [1; 7]

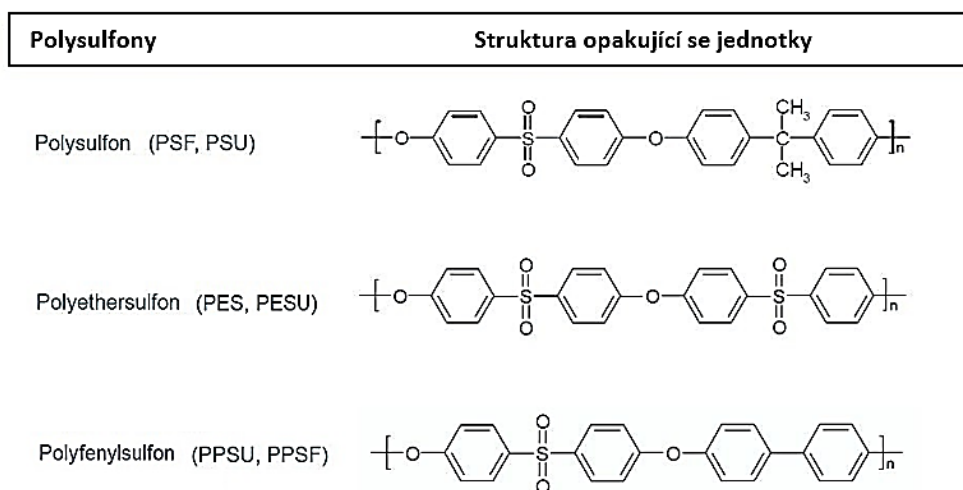
- polymery elektricky vodivé – PANI (polyanilin), polyacetylen
- polymery s elektroluminiscencí – PPV (polyfenylvinyle) - používá se v organických diodách (OLED)

1.3. High-tech termoplasty s vysokými mechanickými kvalitami používané i v leteckém průmyslu (vlastnosti, výroba, použití)

1.3.1. Polyarylethersulfony (PAES)

1.3.1.1. Vlastnosti PAES

Polyarylethersulfony (PAES) obsahují ve svém řetězci arylové jednotky ($-C_6H_4-$), etherové ($-O-$) a sulfonové vazby ($-SO_2-$). Do této skupiny polymerů, kterou můžeme taktéž znát jako polyarylsulfony, polyethersulfony nebo polysulfony, patří polymery, které známe pod názvy polysulfon (PSU), polyethersulfon (PES), polyfenylsulfon (PPSU) (viz Obrázek 3.).



Obrázek 3. Označení, struktura a názvy používaných polysulfonů. [10]

PAES jsou amorfni termoplastické polymery s dobrou transparentností (propustnost světla 70 – 80 %), podobnou polykarbonátům, s nažloutlým odstínem. Medový barevný nádech

dostávají při zpracování za vyšších teplot, ale dají se udělat i čiré. PAES mají vysoký index lomu kolem 1,65, proto se dobře hodí pro optické prvky. PAES mají vysokou tepelnou stabilitu a dají se použít v rozmezí 180 – 220 °C, PES dlouhodobě při 200 °C po dobu 5 let. Vydrží tak časté sterilizace při vysokých teplotách. Při zvýšené teplotě neztrácí mechanické vlastnosti, ztráta modulu pružnosti v tahu při 180 °C je jen 27 %. Ztráta pevnosti v tahu při 100 °C je 18 %. PAES mají velmi nízkou tepelnou roztažnost, při 150 °C se pohybuje okolo 0,1 % a creepovou odolnost. K vysoké tepelné odolnosti pomáhají sulfonové a arylové skupiny. Etherové vazby zase dodávají houževnatost a zlepšují tok taveniny. V rázové houževnatosti nejvíce vyniká PPSU, který ji má srovnatelnou s polykarbonátem. PAES vynikají velkou odolností vůči vodným anorganickým kyselinám / zásadám a oxidačním činidlům. Také odolávají alkoholům, olejům, benzínu, nikoliv však aromatickým rozpouštědlům. Nejsou odolné ve středně polárních organických rozpouštědlech (ketony, estery, aldehydy, aminy) a chlorovaných rozpouštědlech. PAES jsou biokompatibilní a mohou být použity při styku s potravinami. PAES mají vynikající propustnost pro plyny, a proto se hodí pro výrobu membrán. PAES jsou dobrými izolátory, kdy svůj elektrický odpor, dielektrickou pevnost ani relativní permitivitu neztrácí při zvýšené teplotě. PPSU a PES mají samy o sobě dobrou ohnivzdornost s limitním kyslíkovým číslem 30 – 34 % a nízkou kouřivostí. Díky těmto vlastnostem jsou vhodné jako kryty do elektroinstalací i do interiéru (např. letadla). PAES neodolávají UV záření, a proto je nutné při venkovním použití je chránit. [10 – 12]

1.3.1.2. Výroba PAES

Historický postup byl Friedel-Craftsovou alkyací, kterou vyvinuli nezávisle na sobě v 60. letech 20. století firmy 3M Corporation a ICI Corporation. Byla to reakce *bis(4-chlorsulfonylphenyl) etheru s difenyletherem* na Lewisových kyselinách jako katalyzátorech, např. na *chloridu železitém*. (Schéma 1.) Tento postup byl zaveden kvůli jednoduchosti. Zjistilo se však, že tento postup nedává přísně lineární řetězce. Podle orto/para – substituce vznikají lineární, rozvětvené nebo zesítené struktury. Proto bylo od této technologie upuštěno. [11; 13]

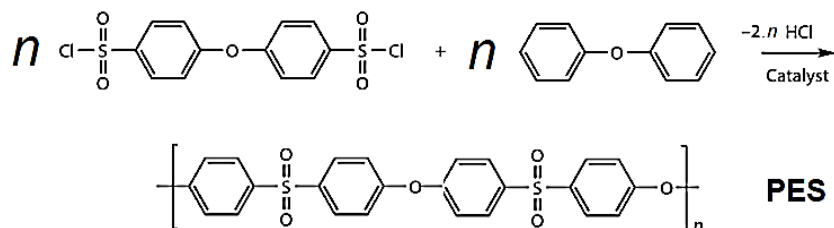


Schéma 1.

[13]

Současným způsobem přípravy většiny PAES, vyvinutým v Union Carbide v 60. letech 20. století, je nukleofilní aromatická substituce. Reakce *4,4-dihalodifenylsulfonu*, většinou se používá *4,4-dichlordifenylsulfon*, s *bisfenolem*. Polymerace je dvojstupňová, kdy se v prvním stupni in situ připraví reakcí *bisfenolu* s *hydroxidem sodným* *alkoholát bisfenolu*. Vzniklá voda je pak oddělována azeotropickou destilací. V druhém stupni se nechá vzniklý *alkoholát bisfenolu* v prostředí polárního aprotického rozpouštědla (př. *dimetylsulfoxid*) reagovat s *4,4-dichlordifenylsulfonem*. Typické polymerace PSU, PES, PPSU jsou rozepsány ve Schématech 2 – 4. [11; 13]

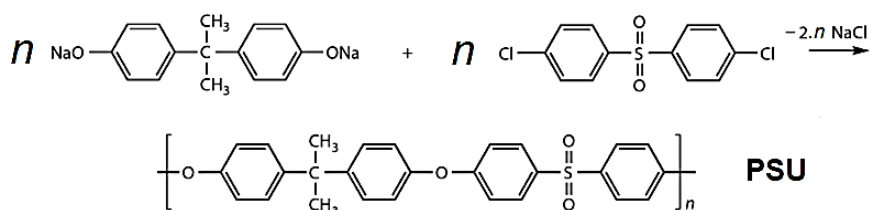


Schéma 2.

[13]

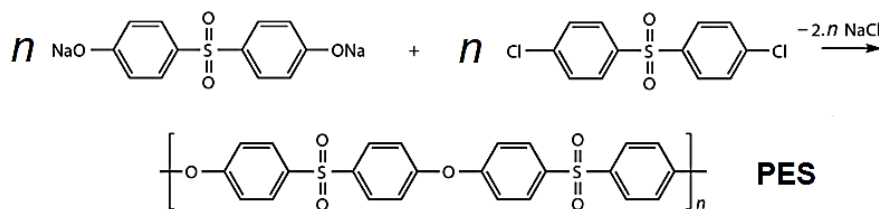


Schéma 3.

[13]

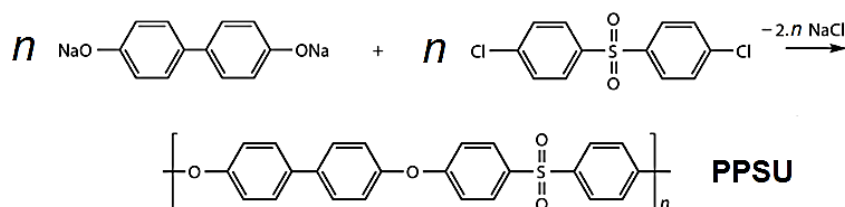


Schéma 4.

[13]

Alternativou k nukleofilní substituci s *alkoholátem bisfenolu* je reakce pouze *bisfenolu* s *4,4-dichlordifenylsulfonem* v prostředí dipolárního aprotického rozpouštědla (př. *sulfolan*

nebo difenylsulfon) s uhličitanem sodným. Při tomto způsobu odpadá příprava alkoholátu bisfenolu. Možná příprava PES je ve Schématu 5. [13]

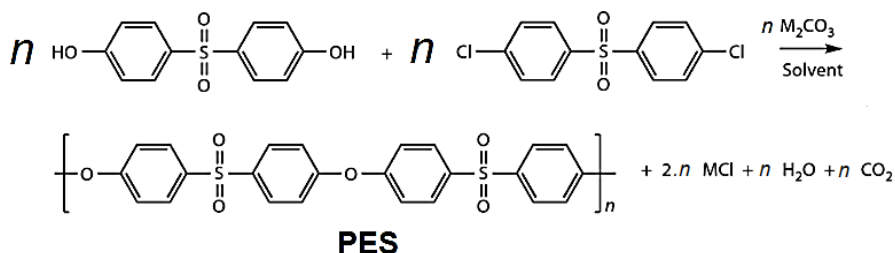


Schéma 5.
[13]

1.3.1.3. Použití PAES

PAES se často zpracovávají extruzí, vstřikováním nebo lisováním při teplotách 340 – 390 °C. PAES mají vysokou tepelnou odolnost 180 – 220 °C, mechanickou odolnost, kterou neztrácí i při zvýšených teplotách, vynikající elektrický odpor, samozhášivost s nízkou kouřivostí a transparentnost. [12]

Kryty elektronických součástí

kryty pojistek, součásti integrovaných obvodů, zásuvky, spínače, desky terminálů, součásti kondenzátorů

Optické prvky

hledí přileb, kryty světel, čočky, optická vlákna, okénka

Membrány

membrány na separaci plynů, ultrafiltrace (hemodialýza, reverzní osmóza)

Kompozitní materiály

Polysulfonové pěny vynikají nízkou hustotou, požární odolností, tepelnou odolností, (tepelná izolace), jsou průhledné pro radiové záření. Používají se do sendvičových kompozitů určených pro letectví a radiovou techniku.

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

oběžná kola čerpadel, potrubí, ventily, světlomety, převodové díly, mechanické komponenty v automatech, součásti ložisek, pojivo v kompozitech

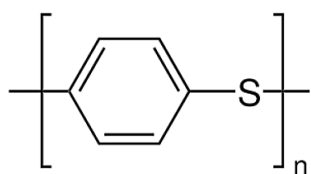
Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů

1.3.2. Polyfenylsulfid (PPS)

1.3.2.1. Vlastnosti PPS

Polyfenylsulfid (PPS) je polymer se strukturou (viz Obrázek 4.).



Obrázek 4. Struktura polyfenylsulfidu (PPS).

PPS je semikrystalický neprůhledný termoplastický polymer. Mechanické vlastnosti PPS silně závisí na stupni krystalinity (krystalinita může dosáhnout kolem 60 %) a typu PPS (lineární, rozvětvený, síťovaný). Obecně je PPS křehčí.

Lineární PPS

vysoká houževnatost, snížena viskozita taveniny, větší prodloužení, bělavá barva

Vytvrzený a zesítěný PPS

zvýšena pevnost, modul pružnosti, viskozita taveniny, chemická a tepelná odolnost, snížena houževnatost, prodloužení, zahnědnutí

Rozvětvený PPS

zlepšená houževnatost, pevnost, snížené prodloužení

PPS se může dlouhodobě používat do 240 °C, krátkodobě do 270 °C. Ztráta modulu pružnosti při 200 °C je 30 – 60 % podle krystalinity a ztráta pevnosti v tahu při 100 °C je 24 – 35 % podle krystalinity. Tepelná roztažnost je nízká a creepová odolnost vysoká. PPS je odolný vůči silným kyselinám / zásadám, alkoholům, ketonům, esterům, etherům, olejům, benzinu a glykolům. Je rozpustný v chlorovaných rozpouštědlech, aminech, oxidačních činidlech, když teplota stoupne nad 200 °C. PPS má vysokou ohnivzdornost s limitním

kyslíkovým číslem 45 %. Je ideálním elektrickým izolátorem, který neztrácí svůj elektrický odpor ani dielektrickou pevnost při zvýšené teplotě. Dále je možno PPS dopovat AsF₅, SO₃, NOPF₆, a tak získat dobrou elektrickou vodivost. PPS odolávají UV záření. [12; 14; 15]

1.3.2.2. Výroba PPS

Historická výroba polyfenylsulfidu je z roku 1948 navrhnutá A. D. Malaucumem. PPS se vyráběl z *dichlorbenzenu, síry a uhličitanu sodného* po dobu 20 hodin. (Schéma 6.) Vzniklý polymer však obsahoval velké množství síry, kde polysulfidická vazba S_x má hodnotu x = 1,2. Polymery připravené touto technikou mají sníženou tepelnou odolnost a špatně krystalizují. [15]

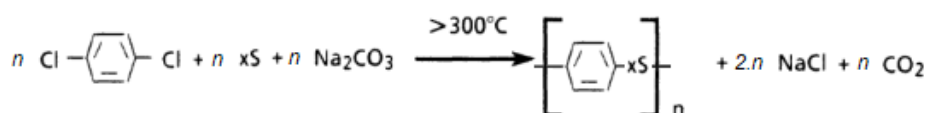


Schéma 6.
[15]

Dnešní výroby navazují na technologii navrhnutou v 60. letech 20. století u Phillips Petroleum. Reakce je založená na smíchání *1,4-dichlorbenzenu a sulfidu sodného* v polárním rozpouštědle (př. *N-methylpyrrolidon*). Reakce probíhá 10 hodin při teplotě 200 – 300 °C (Schéma 7.). Výsledný prášek se promývá vodou a pak se suší. Takto vyrobený polymer má nízkou molární hmotnost 15 000 až 100 000 mol/g. Pro zvýšení molární hmotnosti a zlepšení vlastností se provádí vytvrzování zesítním, kdy se po dobu několika hodin v prostředí kyslíku polymer zahřívá při 350 - 400 °C. Polymer se roztaví a následně zvyšuje svoji viskozitu a tuhne (Schéma 8.). V současnosti existují metody výroby PPS, které vychází z původní Phillipsovy technologie, ale dokáží připravit vysoce lineární PPS s vysokou molekulovou hmotností. [15]

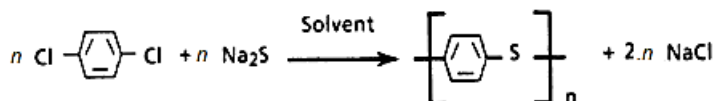


Schéma 7.
[15]

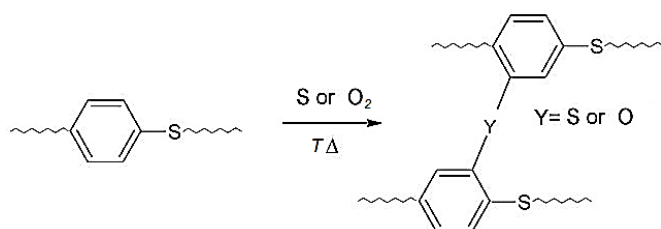


Schéma 8.
[16]

1.3.2.3. Použití PPS

PPS se zpracovává extruzí, vstřikováním, nebo lisováním při 300 °C. Často se používají plněné (skleněnými a uhlíkovými vlákny, minerálními plnivými, polytetrafluorethylenem). Tím svými vlastnostmi konkurují kovům (tuhost, pevnost, houževnatost, otěruvzdornost, tepelná a antikorozní odolnost). PPS se používá jako alternativa k polymerům rodiny PAEK, které jsou dražší. Tímto polymerem se dále zabývá tato diplomová práce. [12]

Kryty elektronických součástí

kryty pojistek, součásti integrovaných obvodů, zásuvky, spínače, desky terminálů, součásti kondenzátorů, elektromotorů, relé, izolační bužírky vodičů

Kompozitní materiály

PPS vyztužený skleněnými, uhlíkovými vlákny se používá do nosných i nenosných konstrukčních prvků v leteckém, kosmickém a armádním průmyslu. Držáky, spony, přední hrany křídel, torzní boxy, trupové panely

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

oběžná kola čerpadel, potrubí, ventily, těsnění, světlometry, karburátorové díly, mechanické komponenty v automatech, převodové díly, ozubená kola, součásti ložisek (plněné polytetrafluorethylenem, grafitem mají samomazací vlastnosti), vysoce odolná vlákna

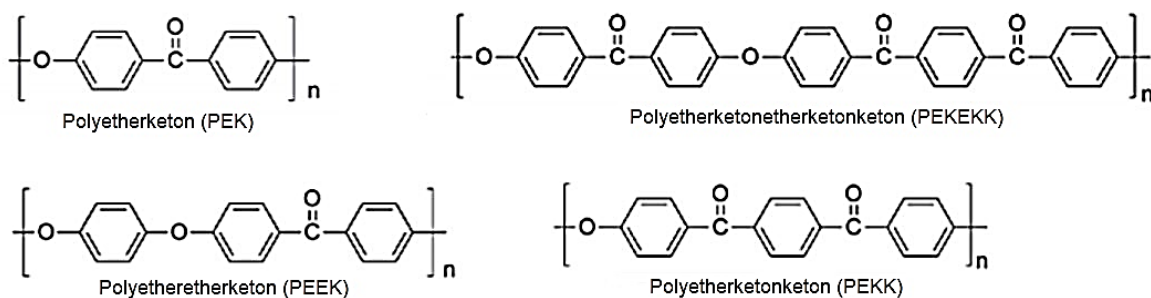
Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, části kuchyňského vybavení, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů

1.3.3. Polyaryletherketon (PAEK)

1.3.3.1. Vlastnosti PAEK

Polyaryletherketony (PAEK) jsou složeny z arylových jednotek ($-C_6H_4-$), etherových ($-O-$) a ketonových ($-CO-$) vazeb. Nejznámější polymery z rodiny PAEK jsou polyetherketon (PEK), polyetheretherketon (PEEK), polyetherketoketon (PEKK), polyetherketonetherketonketon (PEKEKK) (viz Obrázek 5.).



Obrázek 5. Struktura některých polymerů z rodiny PAEK.

PAEK jsou semikrystalické (krystalinita může dosáhnout kolem 40 %) neprůhledné termoplastické polymery. Dělalí se i vysoce amorfní, které jsou transparentní a mají index lomu 1,65. PAEK mají velmi vysoký modul pružnosti a pevnost. PAEK jsou obecně křehčí, ale mají velmi nízký koeficient tření. PAEK jsou dlouhodobě odolné do teplot 260 °C a jejich tepelná odolnost roste se zvyšujícím se poměrem ketonových ku etherovým vazbám. Dva týdny vydrží i při teplotě 310 °C. Ztráta modulu pružnosti při 180 °C je až 80 %, záleží na krystalinitě a ztráta pevnosti v tahu je 30 – 50 %. U PAEK plněných se mechanické ztráty snižují na polovinu. Tepelná roztažnost je nízká, creepová odolnost vysoká a nesnižuje se při zvýšené teplotě. PAEK vydrží vícenásobné sterilizace v páře, mají vysokou odolnost proti hydrolyze. Odolávají zředěným kyselinám / zásadám, alkoholům, ketonům, esterům, aminům, alifatickým, aromatickým i chlorovaným rozpouštědlům. Nejsou odolné vůči oxidačním činidlům a koncentrovaným kyselinám. PAEK mají limitní kyslíkové číslo 24 % a nejsou tedy ohnivzdorné, ale dají se upravovat plnivy a retardéry hoření až na limitní kyslíkové číslo 34 %. PAEK mají vynikající elektroizolační vlastnosti a jsou ideálním elektrickým izolátorem, který neztrácí svůj elektrický odpor ani dielektrickou pevnost při zvýšené teplotě. PAEK jsou citlivé na UV záření a při venkovním použití musí být chráněny. [12]

1.3.3.2. Výroba PAEK

Výroba PAEK je podobná jako u PAES (viz kapitola 1.3.1.2). PAEK se dají vyrábět Friedel-Craftsovou alkylací nebo nukleofilní substitucí.

V roce 1962 v DuPont vyvinuli výrobu PEKK Friedel-Craftsovou alkylací *1,4-benzendikarbonylchloridu s difényletherem* v prostředí nitrotoluenu s katalyzátorem AlCl_3 (Schéma 9.). Tímto principem se nedají vytvořit polymery s vysokou molární hmotností a vysokou schopností krystalizace (viz kapitola 1.3.1.2). Protože PEKK se připravuje pouze

touto cestou, byla technologie vylepšena a nyní se podle ní připravují PEKK s vysokou molekulovou hmotností a dobrou schopností krystalizace. [17]

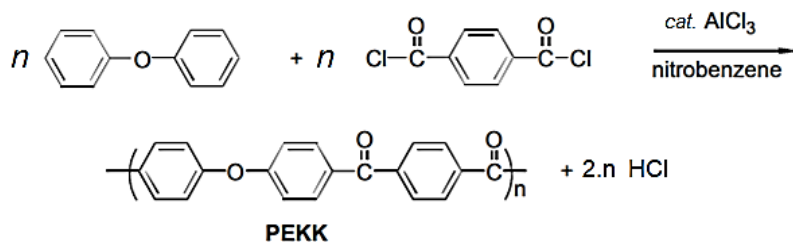


Schéma 9.
[17]

Další polymery z rodiny PAEK lze připravit nukleofilní aromatickou substitucí. Byla zkoušena reakce *bisfenolu* s *halogenovanými bifenyly* v prostředí *dimethylsulfoxidu* a *hydroxidu sodného*. Při této polymeraci dochází k vysrážení polymeru dříve, než má vysokou molární hmotnost, proto se volí rozpouštědla, která mohou být použita i při teplotách okolo 300 °C v blízkosti bodu tání polymeru. Při použití dipolárních aprotických rozpouštědel se kvůli vedlejším reakcím nepoužívají hydroxidy, ale uhličitany alkalických kovů. Chlorované benzofenony by dávaly polymer o nízké molární hmotnosti, proto se používají reaktivnější fluorované monomery. V roce 1982 vyvinuli v ICI Company technologii reakce *bisfenolu*, *4,4-difluorbenzofenonu* v prostředí *difenylsulfonu* a *uhličitanu sodného*. Tímto způsobem lze připravit PEKEKK nebo PEEK o vysoké molární hmotnosti, jak je rozepsáno ve Schématu 10. [17]

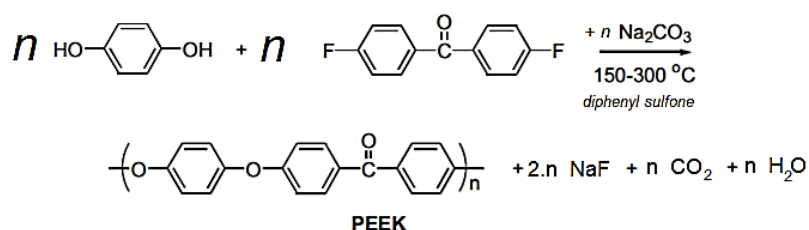


Schéma 10.
[17]

1.3.3.3. Použití PAEK

PAEK se zpracovávají při teplotách 360 – 400 °C extruzí, vstřikováním a lisování tlakem. Při tavení jsou PAEK nekorozivní a nepoškozují zpracovatelské zařízení. Často se používají jako plněné (skleněnými a uhlíkovými vlákny, minerálními plnivými). Tím svými vlastnostmi konkurují kovům (tuhost, pevnost, houževnatost, tepelná a korozivní odolnost). PAEK vynikají nízkým koeficientem tření a jsou tak vhodné pro tribologické aplikace. PAEK jak

otěruvzdorností, tak tepelnou odolností konkurují fluorovaným polymerům. Oproti fluorovaným polymerům mají mnohonásobně vyšší mechanickou odolnost. [12; 18]

Kryty elektronických součástí

kryty pojistek, součásti integrovaných obvodů, zásuvky, spínače, desky terminálů, součásti kondenzátorů, elektromotorů, relé, izolační bužírky vodičů

Kompozitní materiály

PAEK vyztužený skleněnými, uhlíkovými vlákny se používá do nosných i nenosných konstrukčních prvků v leteckém, kosmickém, armádním průmyslu. Držáky, spony, přední hrany křídel, torzní boxy, trupové panely.

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

oběžná kola čerpadel, potrubí, ventily, těsnění, světlometry, karburátorové díly mechanické komponenty v automatech, převodové díly, ozubená kola, součásti ložisek, vysokoteplotně a mechanicky odolná vlákna

Vysoce chemicky odolné povlaky

ochranné nátěry trubek, nádrží, které musí odolat chemicky agresivnímu prostředí, vysokým teplotám nebo ochránit samotné kapaliny před znečištěním

Biokompatibilita

chirurgické implantáty, šrouby

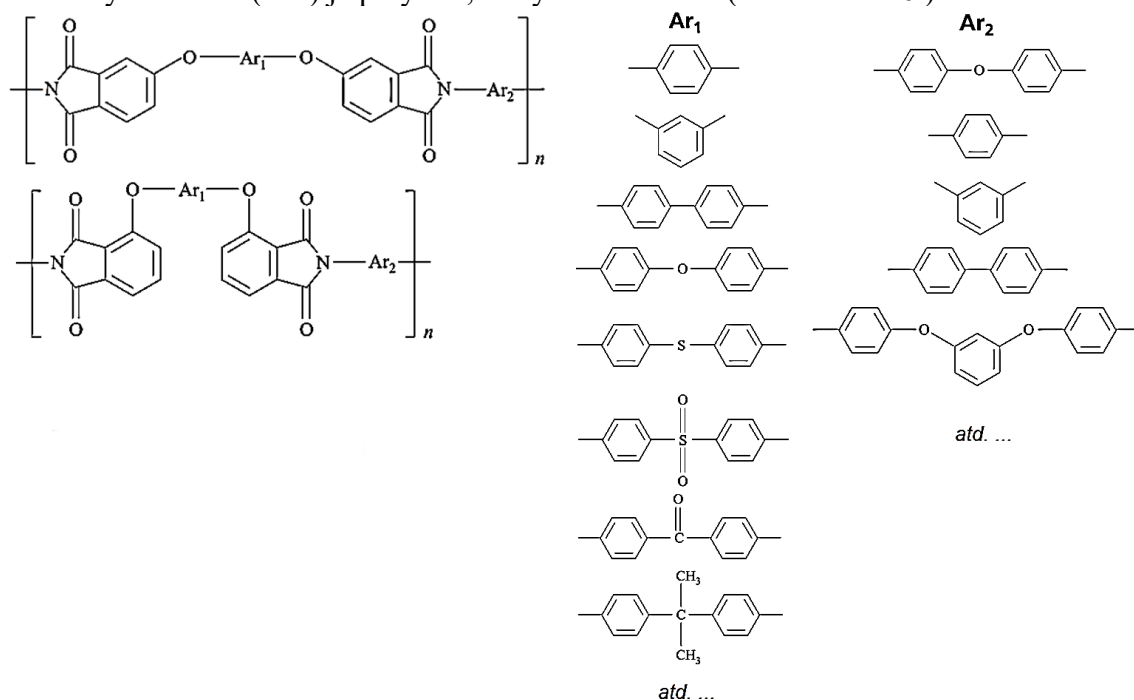
Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, části kuchyňského vybavení, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů

1.3.4. Polyetherimid (PEI)

1.3.4.1. Vlastnosti PEI

Polyetherimid (PEI) je polymer, který má strukturu (viz Obrázek 6.).



Obrázek 6. Struktura polyetherimidu (PEI). [19]

PEI jsou amorfní termoplastické polymery transparentní pro viditelné a IČ záření s jantarovým odstínem a indexem lomu 1,6. PEI mají velmi vysoký modul pružnosti, pevnost, ale zároveň jsou obecně křehčí. PEI se mohou používat dlouhodobě do 180 °C. Při teplotě 180 °C klesá modul pružnosti o 33 % a při teplotě 100 °C klesá pevnost o 40 %. Tepelná roztažnost je nízká a creepová odolnost vysoká i při zvýšených teplotách. PEI je odolný vůči hydrolyze ve vařící vodě a změna mechanických vlastností je minimální. PEI odolává alifatickým uhlovodíkům, alkoholům, olejům, zředěným kyselinám / zásadám a neodolává chlorovaným rozpouštědlům. PEI mají vynikající elektroizolační vlastnosti a jsou ideálním elektrickým izolátorem, který neztrácí svůj elektrický odpor ani dielektrickou pevnost při zvýšené teplotě. PEI jsou nehořlavé s kyslíkovým číslem 47 %, pokud hoří, mají minimální kouřové emise. PEI odolávají UV záření. [12; 20]

1.3.4.2. Výroba PEI

PEI je možno připravit nukleofilním vytěsňením reakcí *dinitro bisimidu s bisfenolátem sodným* podle Schématu 11. Polymerace nedosahuje polymeru s vysokou molární hmotností,

pokud není *bisfenol* dosti nukleofilní anebo je výsledný polymer špatně rozpustný v dipolárních aprotických rozpouštědlech (př. *dimethylsulfoxid*, *N-methyl-2-pyrrolidon*, *N, N-dimethylacetamid*). [21]

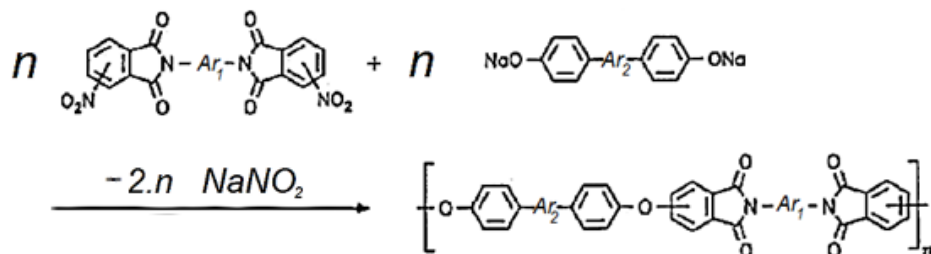


Schéma 11.

[21]

Další polymerizační metodou PEI je dvojestupňová polykondenzační reakce *etherdianhydridu* s *aromatickým diaminem*, kdy vzniká *polyaminová kyselina* a následnou tepelnou cyklodehydratací podle Schématu 12, dochází ke vzniku PEI. Jako rozpouštědla se používají dipolární aprotická nebo fenolická rozpouštědla. [21]

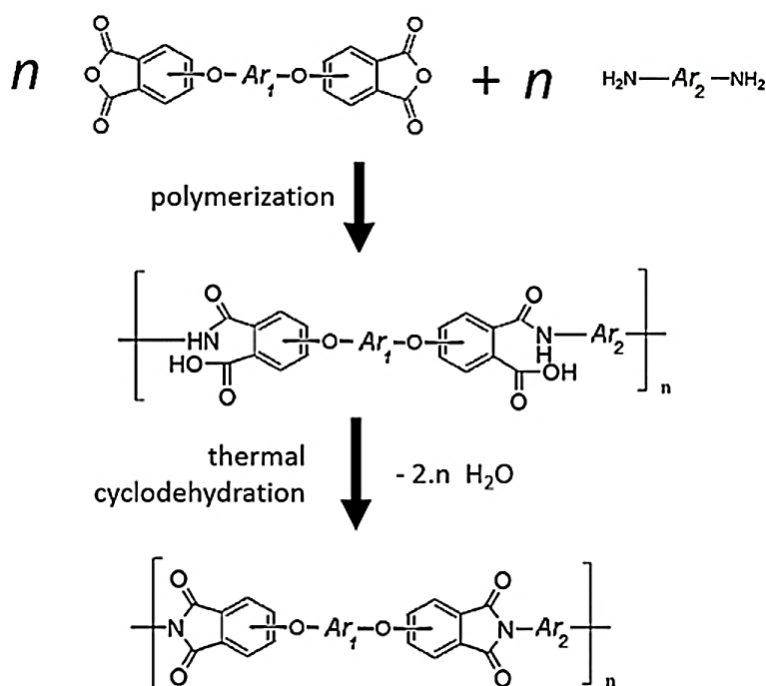


Schéma 12.

[22]

Možnou polymerací PEI je i reakce *etherdianhydridu* s *aromatickým diisokyanátem* v dipolárních aprotických rozpouštědlech (Schéma 13.). Tato polymerace dává polymery o vysoké molární hmotnosti, je však velmi citlivá na čistotu diisokyanátu. [21; 23]

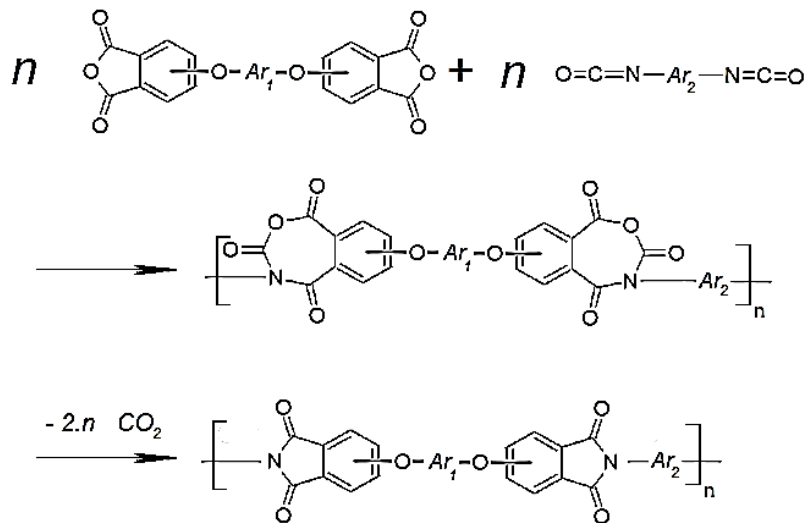


Schéma 13.

[23]

1.3.4.3. Použití PEI

PEI se zpracovává při teplotách 370 – 400 °C extruzí, vstřikováním a lisování tlakem. Je alternativou k PEEK, kdy má podobné vlastnosti. Má však menší rázovou houževnatost a nižší použitelnou teplotu, je však oproti PEEK levnější. [20]

Kryty elektronických součástí

kryty pojistek, součásti integrovaných obvodů, zásuvky, spínače, desky terminálů, součásti kondenzátorů, elektromotorů, relé

PEI se dobře pokovují, a jsou tak vhodné jako podklad tištěných spojů. S vodivými plnivými může PEI plnit funkci elektromagnetického stínění, které je využíváno v leteckém, kosmickém a armádním průmyslu.

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

oběžná kola čerpadel, potrubí, ventily, těsnění, světlometry, mechanické komponenty v automatech, převodové díly, ozubená kola, součásti ložisek, vysokoteplotně a mechanicky odolná vlákna a tkaniny, pojivo v kompozitech

Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

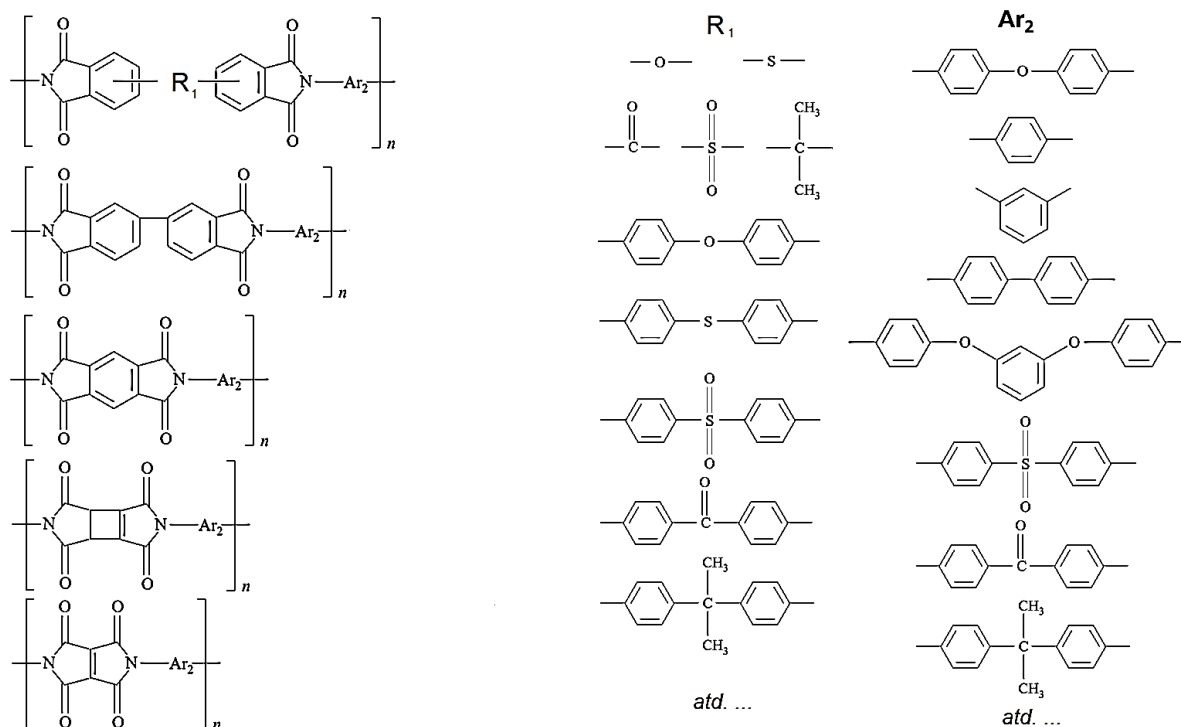
lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, části kuchyňského vybavení, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů, přístrojů

1.3.5. Polyimid (PI)

1.3.5.1. Vlastnosti PI

Polyimidy jsou alifatické i aromatické. Dále budou rozepsány pouze aromatické polyimidy.

Polyimid (PI) je polymer, který má strukturu (viz Obrázek 7.).



Obrázek 7. Struktura aromatických polyimidu (PI). [24]

Polyamidy jsou semikrystalické termoplastické polymery, i když krystalizují velmi neochotně. Jsou transparentní (propustnost 64 % s indexem lomu až 1,7), ale mají menší zákal. PI nám z mechanických vlastností nabízí nejvíc, co nám mohou polymery nabídnout. Vysoká pevnost, modul pružnosti a vysoká tepelná stabilita. PI jsou obecně křehčí, a pokud jsou plněné grafitem, polyterafuorethylenem nebo sulfidem molybdeničitým, pak mají nízkou hodnotu třecího koeficientu. PI mohou dlouhodobě snášet teplotu 260 °C a v některých případech mohou snést teplotu okolo 480 °C. Při teplotě 250 °C klesá pevnost o 40 % a modul pružnosti o 45 %. Tepelná roztažnost je nízká a creepová odolnost vysoká i při zvýšených teplotách. PI jsou nasákavé, po 300 dnech na vzduchu dochází ke snížení pevnosti o 2 % a po dobu 500 hodin ve vařící vodě o 45 %. PI jsou odolné ve slabých kyselinách / zásadách, v koncentrovanějších dochází k degradaci. PI neodolávají silně polárním rozpouštědlům (aminy, alkoholy), zato ale odolávají slabě polárním, jako jsou ethery, ketony a estery. Velmi dobře odolávají nepolárním rozpouštědlům a částečně i chlorovaným rozpouštědlům. Ohnivzdornost je dobrá s kyslíkovým

číslem 35 – 50 %. PI mají vynikající elektroizolační vlastnosti a jsou ideálním elektrickým izolátorem, který neztrácí svůj elektrický odpor ani dielektrickou pevnost při zvýšené teplotě. PI velmi dobře odolávají UV a gama záření. [12]

1.3.5.2. Výroba PI

Výroba PI je podobná jako u PEI v kapitole 1.3.4.2. PI se dá připravit reakcí *dianhydridu s aromatickým diaminem* nebo *diisokyanátem*.

1.3.5.3. Použití PI

Polyimidy se zpracovávají při teplotách 380 – 430 °C extruzí, vstřikováním a lisování tlakem. I když je PI semikrystalický polymer je po zpracování amorfní. Pro zvýšení krystalického podílu se provádí žihání polymeru, tedy dlouhodobé zahřívání polymeru nad teplotou krystalizace, která se pohybuje okolo 300 °C. PI jsou biokompatibilní a mohou se sterilizovat gama zářením. [12; 25]

Kryty elektronických součástí

izolační prvky, izolace a desky tištěných spojů, solárních panelů, části cívek, generátorů, jističů, konektorů

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

ochranné vrstvy ložisek, nádrží, akustická, antivibrační a tepelná izolace v leteckém a kosmickém průmyslu v podobě pěny nebo fólií často pokovených (hliníkem, zlatem, ...), součásti převodovek a mechanické části v automatech, těsnění ve vakuové technice, vysokoteplotně a mechanicky odolná vlákna, tkaniny nebo lepidla, pojivo v kompozitech

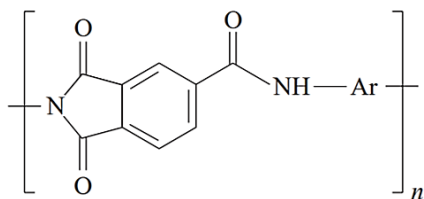
Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, části kuchyňského vybavení, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů, přístrojů, katetry

1.3.6. Polyamidimidy (PAI)

1.3.6.1. Vlastnosti PAI

Polyamidimid (PAI) je polymer se strukturou (viz Obrázek 8.).



Obrázek 8. Struktura polyamidimidu (PAI).

Polyamidimidy jsou amorfní termoplastické polymery, které jsou neprůhledné. PAI mají velmi vysokou pevnost, vysoký modul pružnosti a dobrou houževnatost. Třecí koeficient je nízký, pokud je polymer plněný (grafitem, sulfidem molybdeničitým). PAI vydrží dlouhodobě 220 °C, krátkodobě i 260 °C. Při teplotě 150 °C klesá modul pružnosti o 23 %. Tepelná roztažnost je nízká a creepová odolnost vysoká i při zvýšených teplotách. PAI jsou ve vodě nasákové a mírně dochází ke snížení mechanických vlastností. PAI odolávají zředěným kyselinám / zásadám, v koncentrovanějších dochází k degradaci. PAI odolávají jak silně, tak slabě polárním rozpouštědlům (aminy, alkoholy, ethery, ketony, estery). Velmi dobře odolávají nepolárním rozpouštědlům a částečně i chlorovaným rozpouštědlům. Ohnivzdornost je dobrá s kyslíkovým číslem 42 %. PAI mají vynikající elektroizolační vlastnosti a jsou ideálním elektrickým izolátorem, který neztrácí svůj elektrický odpor ani dielektrickou pevnost při zvýšené teplotě. PAI velmi dobře odolávají UV. [12]

1.3.6.2. Výroba PAI

Výroba PAI je podobná jako u PEI v kapitole 1.3.4.2. Při výrobě PAI se používá reakce *anhydridu kyseliny trimellitové s aromatickým diaminem* nebo *diisokyanátem* (Schéma 14, 15).

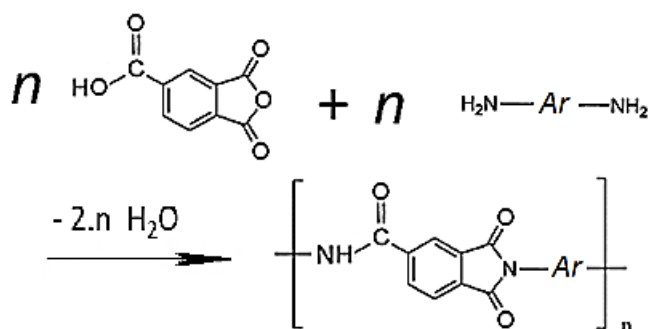


Schéma 14.

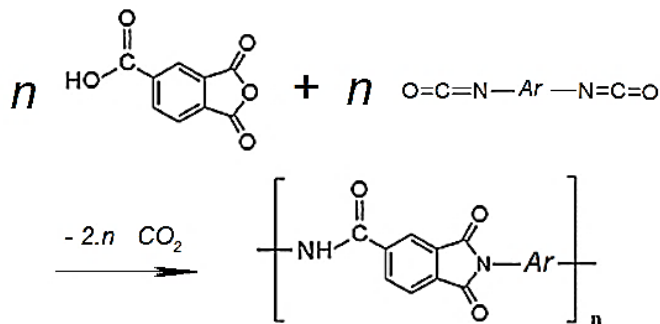


Schéma 15.

Další možností je použití reaktivního *chloridu anhydridu kyseliny trimellitové s aromatickým diaminem* v prostředí *N-methyl-2-pyrrolidonu, dimethylacetamidu* nebo *dimethylformamidu* (Schéma 16.). [26]

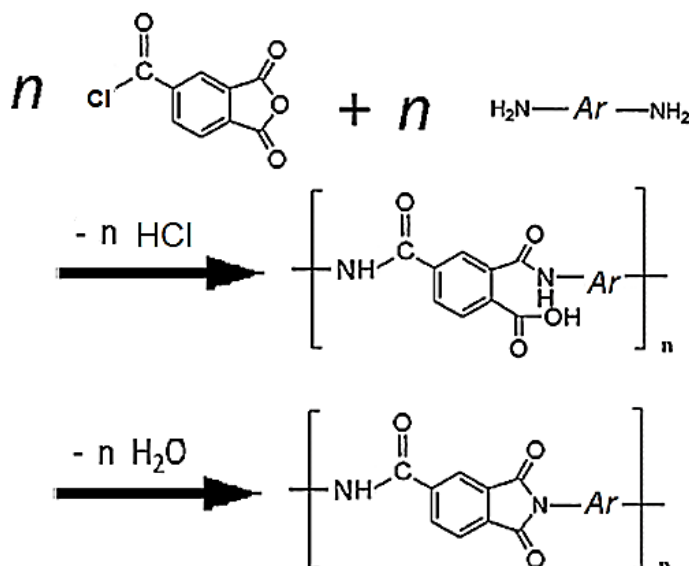


Schéma 16.

1.3.6.3. Použití PAI

Polyamidimidy se zpracovávají extruzí, vstřikováním nebo lisování tlakem při teplotě 350 °C. PAI jsou vysoce mechanicky a tepelně odolné. [12]

Kryty elektronických součástí

izolační prvky, izolace a desky tištěných spojů, solárních panelů, části cívek, generátorů, jističů, konektorů

Vysoce namáhané komponenty (mechanicky, tepelně)

ochranné vrstvy ložisek, nádrží, akustická, antivibrační a tepelná izolace v leteckém a kosmickém průmyslu v podobě pěny nebo fólií často pokovených (hliníkem,

zlatem, ...), součásti převodovek a mechanické části v automatech, těsnění ve vakuové technice, vysokoteplotně a mechanicky odolná vlákna, tkaniny nebo lepidla, pojivo v kompozitech

Obaly vhodné pro styk s potravinami, pitnou vodou (možnost vysokoteplotní sterilizace)

lahve, nádoby na pití, nádoby na potraviny s mnohonásobným použitím, části kuchyňského vybavení, rukojeti a součásti chirurgických nástrojů, přístrojů, katetry

1.4. Srovnání některých high-tech polymerů

Pro srovnání mechanických vlastností high-tech polymerů je použita následující tabulka 1. Tabulka byla vytvořena jako přehled vlastností pro daný polymer z technických listů od různých výrobců z webu MatWeb.

Tabulka 1. Srovnání high-tech polymerů.

High - tech polymer	Mez pevnosti, tah	Modul pružnosti, tah	Prodloužení při porušení	Vrubová Houževnatost Izod	Tvrdość Rockwell M	Maximální pracovní teplota
	[MPa]	[GPa]	[%]	[J/cm ²]		[°C]
	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D785	
polysulfon (PSU)	68 - 75	2,4 - 2,7	40 - 90	0,4 - 0,69	82 - 91	140 - 210
polyethersulfon (PES)	70 - 82	2,4 - 2,8	40 - 100	0,53 - 0,85	85 - 92	180 - 220
polyfenylsulfon (PPSU)	66 - 76	2 - 2,6	50 - 120	4,8 - 6,9	80 - 86	160 - 210
polyfenylsulfid (PPS)	60 - 75	3,45 - 4,2	8 - 50	0,32 - 0,5	85 - 95	200 - 260
polyetherketonketon (PEKK)	97 - 110	3 - 4,5	15 - 60	0,5 - 0,63	86 - 98	250 - 260
polyetheretherketon (PEEK)	92 - 105	3,5 - 4	30 - 80	0,32 - 0,85	85 - 99	200 - 250
polyimid (PI)	95 - 120	3,7 - 5,2	6 - 15	0,32 - 0,42	92 - 102	250 - 320
polyetherimid (PEI)	85 - 110	2,96 - 3,45	30 - 80	0,36 - 0,53	96 - 114	170 - 200
polyamidimid (PAI)	80 - 115	3,4 - 4,2	15 - 30	0,6 - 1,4	98 - 120	220 - 280

MatWeb - Material Property Data (<http://www.matweb.com/index.aspx>)

1.5. Kompozitní materiály

Kompozitní materiál je materiál, který je složený ze dvou a více složek odlišných vlastností. Takto spojený materiál pak skloubí výhody jednotlivých složek. Při tvorbě kompozitu rozeznáváme a rozdělujeme složky jako:

Plnivo – složka, která přidává pevnost, tvrdost, zvyšuje modul pružnosti a tvarovou stálost za tepla nebo za napětí, snižuje propustnost (pro kapaliny, páry), zvyšuje tepelnou a chemickou odolnost, zlepšuje otěruvzdornost, zvyšuje nebo snižuje elektrickou

či tepelnou vodivost, zvyšuje ohnivzdornost, snižuje hmotnost a může snižovat i cenu.

Plniva rozdělujeme na vyztužující (výztuže), které vylepšují pevnost a modul pružnosti výsledného materiálu a na nevyztužující plniva, která vylepšují ostatní vlastnosti.

Vždy ale platí, že kompozitem se nazývá ten materiál, kde je více jak 5 % plniva.

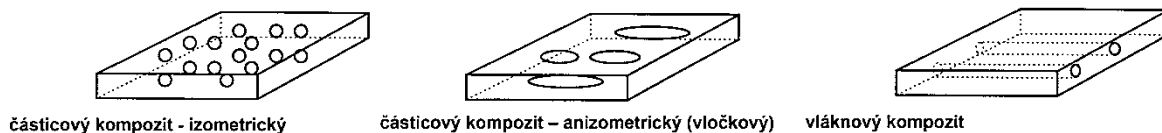
Pojivo – složka, která je také nazývaná maticí. Pojivo má nejdůležitější úlohu, a to držet plnivo pohromadě a dát celému kompozitu kompaktnost. Důležitá funkce pojiva je přenos napětí a deformací po celém objemu kompozitu a k tomu je zapotřebí vynikající adheze pojiva s plnivem. Dále pojivo dodává výslednému kompozitu houževnatost.

Ne vždy platí, že u kompozitu plnivo dodává pevnost, tvrdost a pojivo zase houževnatost. Může to být i obráceně. Příkladem může být železobeton, kdy pevnost dodává beton, tedy pojivo a houževnatost zase železná armatura, tedy plnivo. U kompozitu, kde pojivem je polymerní matrice, je pevnost dodávaná výztuží, často skleněnými nebo uhlíkovými vlákny.

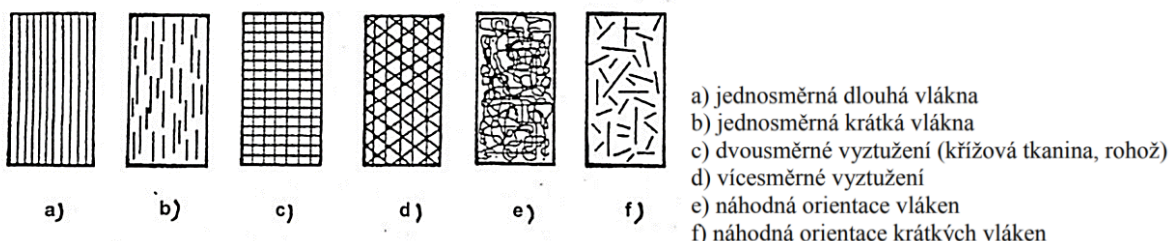
1.5.1. Mechanika kompozitu

1.5.1.1. Vliv tvaru a geometrie výztuže

Na mechaniku kompozitu má vliv tvar a geometrie výztuže (Obrázek 9. a 10). Tvarem výztuže mohou být kulaté částice. Tyto izometrické částice (částice, které mají ve všech směrech stejné rozměry) vytváří kompozit, který má izotropní vlastnosti, tedy vlastnosti, které jsou ve všech směrech stejné. Další možností jsou anizometrické částice, které nemají ve všech směrech stejné rozměry. U kompozitu, který je tvořený anizometrickými částicemi, záleží na geometrii (rozložení) výztuže. Kompozit s náhodně rozloženou anizotropní výztuží má velmi podobné vlastnosti ve všech směrech, je tedy izotropní. Naopak kompozit s orientovanou výztuží anizotropních částic nebo vláken má anizotropní vlastnosti, tedy vlastnosti, které nejsou ve všech směrech stejné.



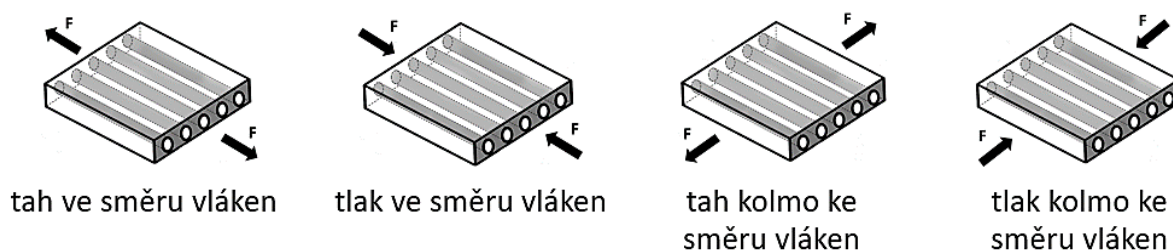
Obrázek 9. Výztuž částečová, vláknová [27]



Obrázek 10. Typy vláknových kompozitů. [28]

1.5.1.2. Mechanika kompozitu s jednosměrnými dlouhými vlákny

Základní režimy namáhání kompozitu s jednosměrnými dlouhými vlákny jsou zobrazeny na Obrázku 11.



Obrázek 11. Tah a tlak na kompozit s jednosměrnými dlouhými vlákny

1.5.1.2.1. Tah ve směru vláken (podélný tah)

Při tahu ve směru vláken a dokonalé adhezi výztuže s pojivem je deformace stejná jak pro vlákno, tak pro matrici. Napětí se tak dělí mezi vlákna a matrici dle velikosti modulu pružnosti. Vlákna s vyšším modulem pružnosti než matrice, přenáší větší napětí. Rozdělení napětí ve směru vláken (σ_l) v kompozitu (c) mezi vlákny (f) a matricí (m) podle objemového podílu (V) popisuje Rovnice 1. [29]

$$\sigma_{1c} = \sigma_{1f} \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m$$

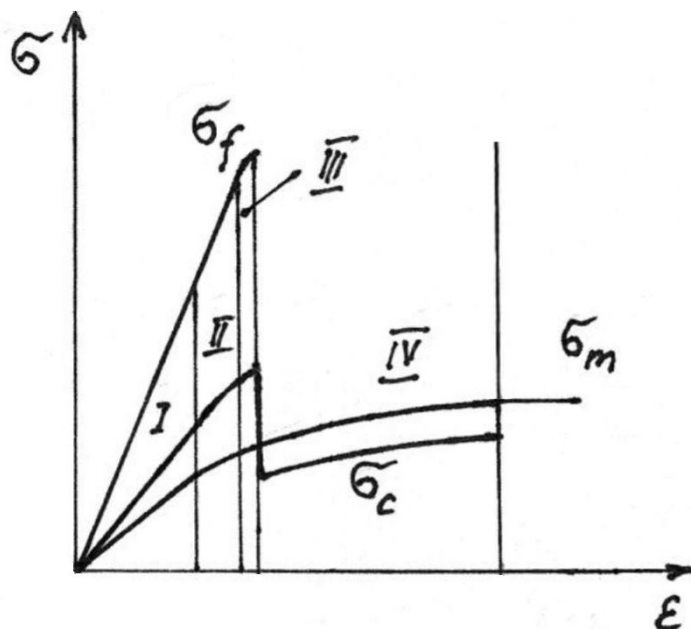
Rovnice 1.
[29]

Po dosazení Hookova pravidla $\sigma = \varepsilon \cdot E$ a faktu, že prodloužení (ε) pro vlákna (f) a matici (m) je stejné, můžeme psát (Rovnice 2.), kde (E_l) je modul pružnosti v tahu ve směru vláken.

$$E_{1c} = E_{1f} \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

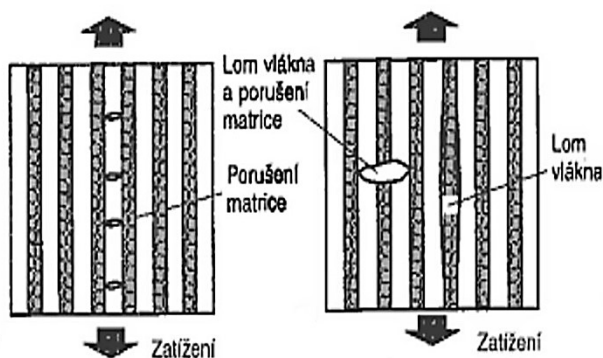
Rovnice 2.
[29]

Při napínání kompozitu ve směru vláken se nejdříve kompozit chová elasticky v oblasti (I) (Obrázek 12.). V oblasti (II) se vlákna stále chovají elasticky a matrice plasticky. Celkové elasticko-plastické chování kompozitu je pak dáno množstvím vláken v kompozitu, plastickým chováním matrice a silou mezifázové smykové pevnosti mezi vlákny a maticí. V této oblasti už dochází k nevratným změnám a defektům (Obrázek 13). V oblasti (III) dochází k vážnému poškození výztuže. Vlákna praskají a kompozit se tak chová plasticky. V této oblasti se nacházejí i charakteristické zuby symbolizující praskání nosné výztuže. Na začátku oblasti (IV) dochází k popraskání vláken a výztuž přestává plnit svoji funkci. Při tomto prodloužení zátěž na kompozit přebírá matrice. Vyvolané napětí je mnohokrát menší než od kompletního kompozitu. Dokonce je menší než napětí samotné matrice, která není kompaktní, poté, co se v ní nachází zpřelámaná vlákna.



Obrázek 12. Tahový diagram kompozitu.

Napětí kompozitu (σ_c), napětí vlákna (σ_f), napětí matrice (σ_m) v závislosti na prodloužení.[29]



Obrázek 13. Defekty při podélném tahu.

1.5.1.2.2. Tlak ve směru vláken (podélný tlak)

Při stlačování kompozitu ve směru vláken nejdříve dochází k elastické deformaci podobné podélnému tahu (Obrázek 14.a). Při určitém napětí začne matrice povolovat, neudrží vlákna u sebe a nebude tak vlákna chránit před vybočením. Od tohoto okamžiku dochází k nevratným změnám, defektům a plastickému chování kompozitu (Obrázek 14.b - f). Modelování a simulace hodnot pevnosti v tlaku je dosti obtížná, protože možností k destrukci kompozitu je mnoho (zlomem, zborcením, smykem). Existuje mnoho modelů, které však nedávají úplně shodné hodnoty s hodnotami experimentálními. Často se používá Rosenův model (Rovnice 3 – 5.) a z nich se vybírá nejnižší hodnota. [30; 31]

$$\sigma_{1c}^c = 2 \cdot \left[V_f + (1 - V_f) \cdot \frac{E_m}{E_{1f}} \right] \cdot \sqrt{\frac{V_f \cdot E_m \cdot E_{1f}}{3 \cdot (1 - V_f)}} \quad \text{Rovnice 3.} \quad [31]$$

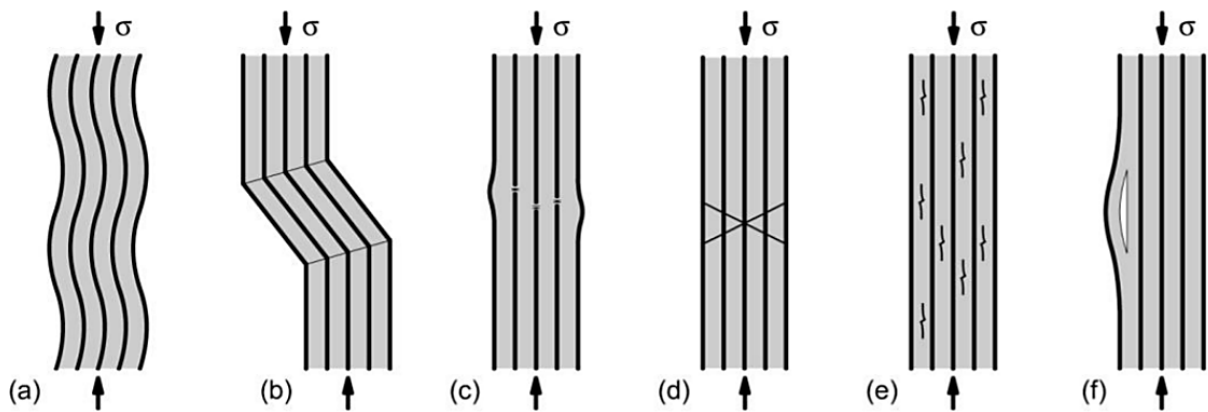
kde (σ_{1c}^c) je podélná pevnost v tlaku, (E_{1f}) je modul pružnosti v tahu ve směru vláken pro vlákna (f) a matrici (m), (V_f) je objemový podíl

$$\sigma_{1c}^c = \frac{G_m}{1 - V_f} \quad \text{Rovnice 4.} \quad [31]$$

kde (σ_{1c}^c) je podélná pevnost v tlaku, (G_m) je modul pružnosti ve smyku pro matrici, (V_f) je objemový podíl vláken

$$\sigma_{1c}^c = 2 \cdot (\tau_f \cdot V_f + \tau_m \cdot V_m) \quad \text{Rovnice 5.} \quad [31]$$

kde (σ_{1c}^c) je podélná pevnost v tlaku, (τ) je smykové napětí vláken (f) a matrice (m), (V) je objemový podíl



Obrázek 14. Chování kompozitu při podélném tlaku. [32]

- a) elastické ohýbání
- b) mikrozboreceni
- c) drcení vláken
- d) smyk
- e) porušení matrice
- f) porucha v matrici nebo na rozhraní při ohybu

1.5.1.2.3. Tah kolmo ke směru vláken (příčný tah)

V příčném tahu je teoreticky působící síla rovnoměrně rozložena na vlákna a matrici. Napětí je pak pro vlákna a matrici stejné. Rozdělení prodloužení kolmo k vláknům (ε_2) v kompozitu (c) mezi vlákna (f) a matrici (m) podle objemového podílu (V) popisuje Rovnice 6. [29]

$$\varepsilon_{2c} = \varepsilon_{2f} \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot V_m \quad \text{Rovnice 6. [29]}$$

Po dosazení Hookova pravidla $\sigma = \varepsilon \cdot E$ a faktu, že napětí (σ) pro vlákna (f) a matrici (m) je stejné, můžeme psát podle rovnice 7., kde (E_2) je modul pružnosti v tahu kolmo k vláknům.

$$\frac{1}{E_{2c}} = \frac{1}{E_{2f}} \cdot V_f + \frac{1}{E_m} \cdot V_m \quad \text{Rovnice 7. [29]}$$

Tyto výpočty modulu pružnosti nevycházejí úplně přesně, protože tento model nepočítá s pnutím způsobeným rozdílnými hodnotami Poissonových hodnot pro vlákno a matrici. V příčném napětí se pak vlákno zkracuje méně než matrice. To ve svém důsledku způsobuje, že výsledný modul pružnosti je větší než skutečný. Existuje několik modelů a příkladem může být Halpin a Tsai model. (Rovnice 8. a 9.) [29]

$$E_{2c} = E_m \cdot \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f}$$

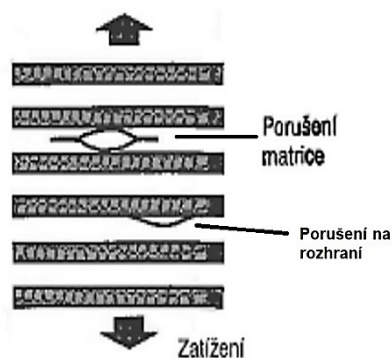
Rovnice 8.
[29]

$$\eta = \frac{\frac{E_{2f}}{E_m} - 1}{\frac{E_{2f}}{E_m} + \xi}$$

Rovnice 9.
[29]

kde (E_{2c}) je modul pružnosti kompozitu v tahu kolmo k vláknům, (E_{2f}) je modul pružnosti vláken v příčném směru, (E_m) je modul pružnosti v tahu pro matrici, (V_f) je objemový podíl výztuže, (ξ) je míra vyztužení kompozitu. Míra vyztužení je závislá na tvaru a umístění výztuže a jedná se o korelační koeficient. Obecně pro vlákna platí $\xi = 2 \cdot \frac{a}{b}$, kde (a) je šířka a (b) je výška průřezu vlákna. Vlákna kruhového průřezu mají hodnotu $\xi = 2$. [29]

Výsledné napětí kolmo na vlákna, které je mezní při destrukci kompozitu, je podobné meznímu napětí při destrukci samotné matrice. Napětí je spíše nižší než u samotné matrice, a to z důvodu snížené kompaktnosti matrice, pokud se v ní vyskytují vlákna, která nenesou zátěž. Při destrukci kompozitu dochází k defektům. (Obrázek 15.)

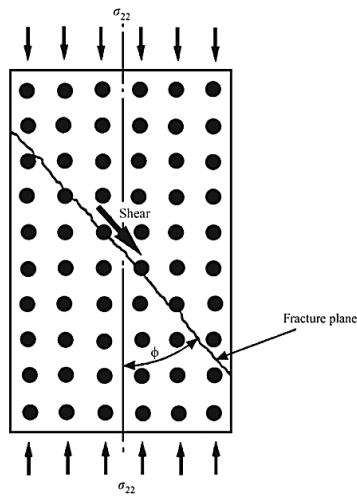


Obrázek 15. Defekty při příčném tahu.

1.5.1.2.4. Tlak kolmo ke směru vláken (příčný tlak)

Při tlaku kolmo k vláknům nejdříve dochází k elastické deformaci podobné deformaci při příčném tahu. Při určitém napětí dochází k plastické deformaci a destrukci kompozitu. Dochází k smykovému porušení matrice (Obrázek 16.) nebo k rozpadu a štěpení vláken. Pevnost při příčném tlaku je vyšší než u příčného tahu a samozřejmě je mnohonásobně nižší než u podélného tlaku. Zároveň zvyšování množství výztuže má za následek zvýšení meze pevnosti. To je dáno odporem, který kladou vlákna při posunu po smykových plochách.

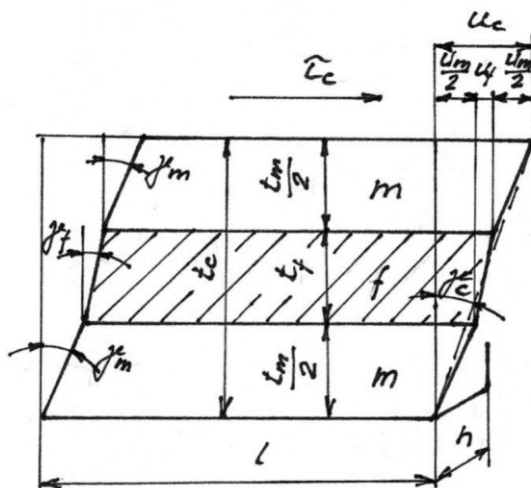
Modelování příčného tlaku je velmi komplikované, příkladem jednoho modelu je ten, popsáný Skudrym. [29; 31; 33]



Obrázek 16. Smykové porušení při příčném tlaku. [33]

1.5.1.2.5. Smyk

Při smyku je posun celého kompozitu (u_c) roven součtu posunů vláken (f) a matrice (m). (Obrázek 17) Dále budeme místo posunů používat zkos (γ), tedy úhel vybočení. Rozdělení vybočení podle objemového podílu (V) popisuje Rovnice 10. [29]



Obrázek 17. Deformace kompozitu při smyku. [29]

$$\gamma_c = \gamma_f \cdot V_f + \gamma_m \cdot V_m$$

Rovnice 10.
[29]

Po dosažení Hookova pravidla $\tau = \gamma \cdot G$ a faktu, že smykové napětí (τ) pro vlákna (f) a matici (m) je stejné, můžeme psát (Rovnice 11.), kde (G) je modul pružnosti ve smyku. [29]

$$\frac{1}{G_c} = \frac{1}{G_f} \cdot V_f + \frac{1}{G_m} \cdot V_m \quad \text{Rovnice 11.} \quad [29]$$

Tyto výpočty modulu pružnosti nevycházejí úplně přesně, protože tento model nepočítá s geometrií výztuže. Existuje několik modelů a příkladem může být Halpin a Tsai model. (Rovnice 12. a 13.) [29]

$$G_c = G_m \cdot \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f} \quad \text{Rovnice 12.} \quad [29]$$

$$\eta = \frac{\frac{G_{2f}}{G_m} - 1}{\frac{G_{2f}}{G_m} + \xi} \quad \text{Rovnice 13.} \quad [29]$$

kde (G) je modul pružnosti ve smyku, kompozitu (c), vláken (f) a matrice (m), (V_f) je objemový podíl výztuže, (ξ) je míra vyztužení kompozitu. Míra vyztužení je závislá na tvaru a umístění výztuže a jedná se o korelační koeficient. Obecně se používá hodnota $\xi = 1$. [29; 34]

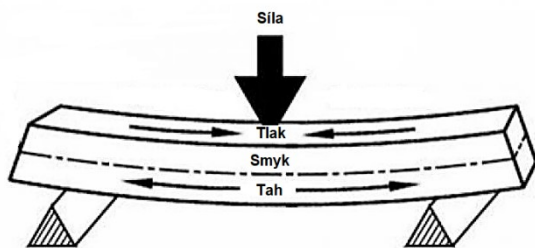
Možnosti smyku u kompozitu popisuje Obrázek 18.



Obrázek 18. Smyk u kompozitu. [35]

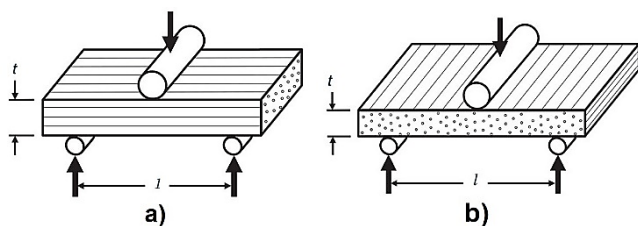
1.5.1.2.6. Ohyb

Síly působící na těleso při ohybu jsou popsány na Obrázku 19.



Obrázek 19. Síly působící při ohybu.

Při ohýbání kompozitu dochází k zatížení tlakem na straně působení síly a na opačné straně je zatížení tahem. Poškození kompozitu (tlakem, tahem, smykem) se mění podle délky a tloušťky tělesa. Porušení kompozitu je pak dáno místem, které je nejméně odolné na tah, ohyb nebo smyk. U kompozitu s vlákny ve směru průhybu (Obrázek 20.a) dochází často k selhání v tlaku, protože pevnost v tlaku je nižší než pevnost v tahu. Pokud je poměr l/t relativně malý, zvyšuje se význam destrukce ve smyku (mezilaminární selhání). Kompozity s vlákny kolmo k průhybu (Obrázek 20.b) mají pevnost v tahu a tlaku nízkou oproti pevnosti ve smyku. Časté selhání kompozitu s orientací vláken 90° je v tahu. [36]



Obrázek 20. Orientace vláken při ohybu kompozitu. [36]
 a) 0° orientace ve směru délky vzorku
 b) 90° orientace podél šířky vzorku

Napětí (σ) při ohybu (Rovnice 14.) je závislost ohybového momentu (M), daným způsobem namáhání a průřezového modulu v ohybu (W), který charakterizuje namáhané těleso. Vzorce pro výpočet ohybového momentu a průřezového modulu jsou ve strojnických tabulkách. K výpočtu modulu pružnosti v ohybu se používá Hookovo pravidlo (Rovnice 15.), kde (ε) je prodloužení vzorku při ohybu a je dána způsobem ohybu. [37; 38]

$$\sigma = \frac{M}{W} \quad \text{Rovnice 14.} \quad [37]$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Rovnice 15.}$$

Po dosazení mohou být příkladem vzorce pro výpočet napětí a modulu pružnosti v ohybu pro vzorek obdélníkového průřezu namáhaného třibodovým ohybem (Rovnice 16 a 17),

kde (F) je síla působící na vzorek, (L) je délka mezi podporami, (b) je šířka vzorku, (h) výška vzorku, (y) je průhyb vzorku (vzdálenost mezi jedním bodem před a po ohybu v polovině rozpětí podpor).

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Rovnice 16.} \\ [38]$$

$$E = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot y} \quad \text{Rovnice 17.} \\ [38]$$

Rozdělení napětí (σ) a modulu pružnosti v ohybu (E), v kompozitu (c), mezi vlákny (f) a maticí (m) podle objemového podílu (V) popisují Rovnice 18. a 19. [39]

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m \quad \text{Rovnice 18.} \\ [39]$$

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \quad \text{Rovnice 19.} \\ [39]$$

Tyto výpočty modulu pružnosti nevycházejí úplně přesně, protože tento model nepočítá s geometrií výztuže. Existuje několik modelů a příkladem může být Halpin a Kardos model. [40]

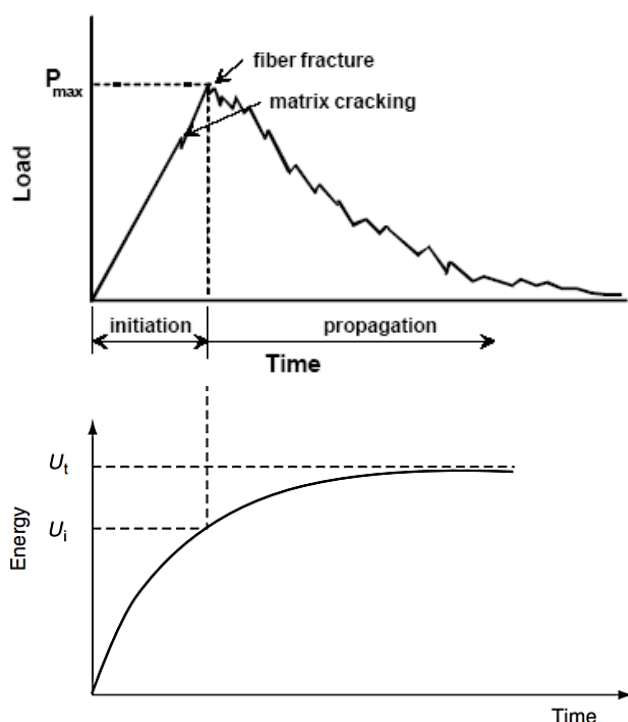
1.5.1.2.7. Rázová houževnatost kompozitu

V minulých kapitolách (1.5.1.2.1 - 1.5.1.2.6) bylo popsáno statické namáhání tělesa, kdy se působící zatížení v čase nemění. Destrukce pak nastane při určité deformaci a napětí tělesa. Dynamické namáhání je závislost zatížení tělesa v čase. Rázová houževnatost, která patří do dynamického namáhání, je odolnost tělesa při okamžitém zatížení. Destrukce pak nastane při dostatečně velké vložené energii. Mezi rázové namáhání patří rázové namáhání v ohybu, tahu, tlaku a krutu. [41]

Výsledky ze statických a dynamických testů se nedají srovnávat. Rázová houževnatost charakterizuje materiál na základě schopnosti rychle (řádově desítky milisekund) absorbovat dodané množství energie. Kdež to statické testy udávají maximální zatížení, kdy má materiál dostatek času se se zatížením vyrovnat. Destrukce těles při rázových zatíženích jsou srovnatelná s těmi statickými (ohyb, tah, tlak, krut a smyk).

Nejjednodušší hodnocení rázové houževnatosti je podle potřebné energie na destrukci vzorku. Toto hodnocení je však neúplné a pro přesnější analýzu rázového namáhání se používá

časově závislá křivka zatížení, jak je uvedeno na Obrázku 21. Pak lze pozorovat iniciační fázi, kdy dochází ke vstřebávání vložené energie. Jako první povoluje nejkřehčí (nejméně plastická) část kompozitu, a to jsou pevná vlákna. Zatížení kompozitu dosáhlo vrcholu a byly iniciovány první trhliny. V tuto chvíli je další vkládaná energie vzorkem absorbována a pomocí ní se trhliny dále šíří (propagují). V této fázi je důležitá úloha matrice, která jako plastická a houževnatá fáze brání v postupu trhlin. Při dalším dodávání energie už nestačí matrice absorbovat energii a celý kompozit povolí. [42; 43]



Obrázek 21. Rázová houževnatost: křivka zatížení – čas; křivka absorbovaná energie – čas. [44]

Vlákna dodávají kompozitu pevnost, ale absorpce energie při rázovém zatížení je malá. Vlákny absorbovanou energii můžeme vyjádřit podle Rovnice 20., kde (U_f) je energie absorbovaná vláknem, (σ_f) je napětí na vlákně, (E_f) modul pružnosti vlákna, (V_f) je objemový podíl vláken. [42]

$$U_f = \frac{\sigma_f^2}{6 \cdot E_f} \cdot V_f \quad \text{Rovnice 20.} \quad [42]$$

Energie absorbovaná maticí se spočítá podle Rovnice 21., kde (U) je energie absorbovaná maticí, (σ_m) je napětí na matici, (d) je průměr vláken, (τ_{mez}) je mezifázové smykové napětí mezi maticí a vláknem, (U_m) je energie absorbovaná samotnou maticí a (V_f) je objemový podíl vláken. [43]

$$U = \frac{(1-V_f)^2}{V_f} \cdot \frac{\sigma_m \cdot d}{4 \cdot \tau_{mez}} \cdot U_m$$

Rovnice 21.
[43]

Z Rovnice 20. je patrné, že vyšší modul pružnosti snižuje množství energie, které je materiál schopný vstřebat, aniž by došlo k jeho destrukci. Pro zvýšení rázové houževnatosti kompozitu se používají vlákna s nižším modulem pružnosti a vyšší poměr vláken. Pokud budeme zvyšovat objem vláken v kompozitu dostanu se na limit, kde naopak další zvýšení objemu vláken snižuje rázovou houževnatost. To je dáno tím, že je matrice už nedostatek a nedochází tak k dobrému přenosu zatížení a k zabránění dalšímu postupu trhlin. Naopak vyšší modul pružnosti vláken způsobí zvýšení meze pevnosti, tedy míru zatížení, kdy dojde k prvnímu praskání vláken. Na Obrázku 21. je mez pevnosti označena jako P_{max} . [45]

1.5.2. Krystalinita matric kompozitu

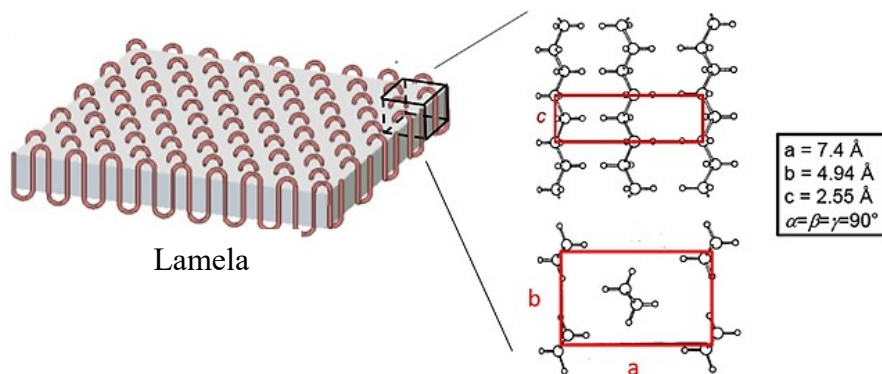
Matrice mohou být amorfni, semikrystalické nebo krystalické. Matrice na bázi polymeru jsou amorfni nebo semikrystalické. Kovové a keramické matrice jsou amorfni nebo krystalické. Amorfni struktura je neuspořádaná nebo se její periodické uspořádání částic opakuje na krátké vzdálenosti, udáváno do 10^{-8} m. Krystalická struktura je vysoce uspořádaný systém, kdy se periodické uspořádání částic ideálně opakuje v celém objemu materiálu. Semikrystalická struktura, je taková struktura, kde se vyskytuje významná jak amorfni, tak krystalická část. [46] V této práci se budeme zabývat kompozity na bázi termoplastických matric, a tak bude dále popisován vliv krystalinity na mechanické vlastnosti právě u polymerních kompozitů.

1.5.2.1. Amorfni polymery

Amorfni polymery mají strukturu vzájemně neuspořádaných propletených klubek řetězců polymeru. Neuspořádanost amorfni polymerům zaručuje dostatek vyloučeného objemu pro vzájemný pohyb a vibrace polymerních řetězců. Volnost pohybu a vibrací pak dodává polymerům dobrou plasticitu (tažnost) a houževnatost. Amorfni strukturu lze získat rychlým zchlazením taveniny polymeru, kdy se řetězce nestihnou uspořádat do energeticky výhodnější krystalické struktury. [1]

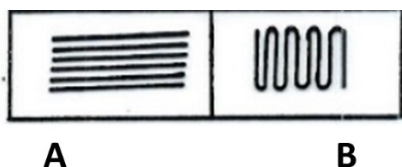
1.5.2.2. (Semi)krystalické polymery

Krystalické polymery mají strukturu uspořádanou, periodicky se opakující a lze je charakterizovat podle 7 krystalografických soustav s translačními vektory (a , b , c) a úhly (α , β , γ) (Obrázek 22.).



Obrázek 22. Kosočtverečná krystalografická soustava polyethylenu. [47]

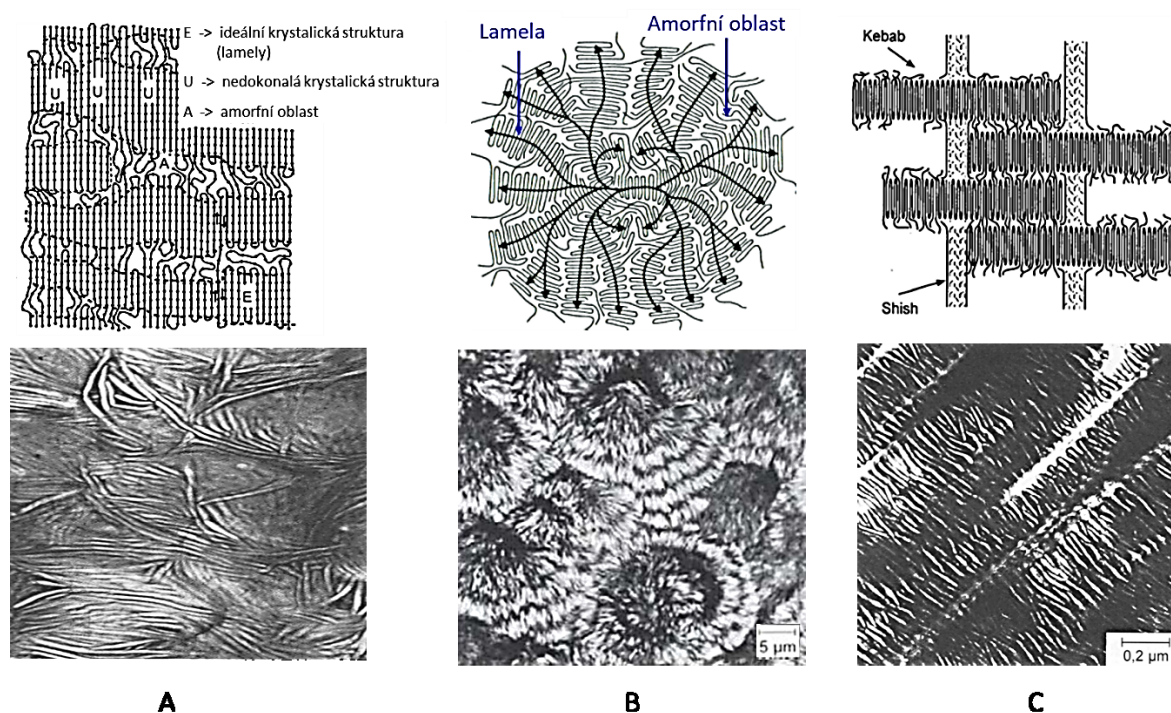
Základním krystalickým útvarem v polymerech jsou narovnané řetězce (Obrázek 23.A). Narovnané řetězce jsou z termodynamického hlediska nejvýhodnější strukturou, ale reálně se spíše vyskytují skládané řetězce (Obrázek 23.B). Narovnané řetězce lze nalézt u polymerů dloužených. [48]



Obrázek 23. Základní morfologické krystalické útvary polymerů.
A) narovnané řetězce; B) skládané řetězce

U dlouhých řetězců polymeru je velice složité získat ideální krystal (za specifických podmínek je to u některých polymerů možné), proto mluvíme o semikrystalických polymerech, kdy se v polymeru vyskytují krystalické a amorfní oblasti. Častými krystalickými útvary v polymerech jsou lamely složené ze skládaných řetězců. Lamely mohou být v polymeru volně vložené mezi amorfní fázi (Obrázek 24.A), růst do sférolitických útvarů (Obrázek 24.B), kde se lamely paprskovitě rozšiřují v amorfní fázi nebo růst do tzv. shish-kebab útvarů (Obrázek 24.C). Útvary shish-kebab se skládají z částí kebab, tedy lamel a útvarů shish, což jsou narovnané řetězce polymeru. Jednotlivé krystalické útvary, jejich velikost a orientace je dána způsobem zpracování (rychlost chlazení, čistota, mechanické namáhání). Volné lamely se

objevují při krystalizaci žiháním při teplotě krystalizace. Sfěrolity rostou z tavenin, které jsou v klidu a shish-kebab vznikají při krystalizaci za působení mechanického napětí. [49]



Obrázek 24. Nadmolekulární struktury polymerů. [49]

- A) Volné lamely
- B) Sfěrolity
- C) Shish-Kebab

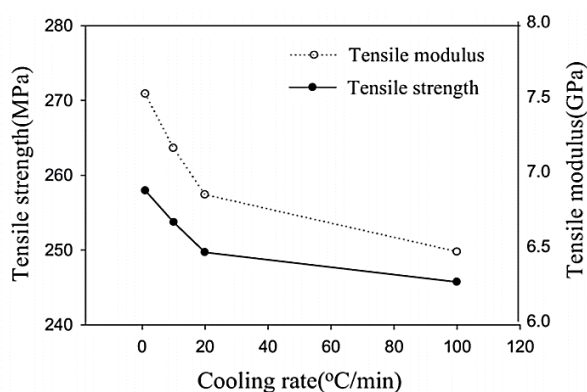
Krystaly u semikrystalických polymerů zmenšují vyloučený objem, protože v krystalické struktuře řetězce využívají lépe prostor bez zbytečného vyloučeného objemu. Protože jsou řetězce těsněji u sebe, zmenšuje se tak řetězcům možnost pohybu mezi sebou. To má za následek zmenšení plasticity, houževnatosti, ale na druhou stranu zvýšení pevnosti, tvrdosti a modulu pružnosti. Krystalickou strukturu lze získat jak pomalým chlazením taveniny polymeru nebo dlouhodobým žiháním nad teplotou krystalizace, tak krystalizací z roztoku. [1]

1.5.3. Vliv krystalické fáze matrice na mechaniku kompozitu

V kapitole 1.5.1.2. bylo prokázáno, že mechanika kompozitu závisí na vlastnostech matrice. V kapitole 1.5.2. byl popsán vliv krystalické fáze na polymery, které jsou často používány jako matrice. Z těchto důvodů budou vlastnosti kompozitu krystalickou fází v matrici ovlivněny.

1.5.3.1. Vliv krystalinity na pevnost a modul pružnosti v tahu, tlaku a ohybu

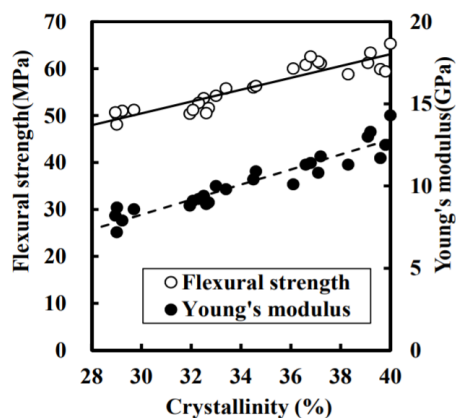
Pevnost a modul pružnosti je součtem pevností a modulů pružnosti jednotlivých složek (výztuž, matrice) podle jejich zastoupení, (viz kapitola 1.5.1.2.). Se zvyšujícím se stupněm krystalinity polymery získávají vyšší pevnost a modul pružnosti. Tedy kompozity se zvyšujícím se stupněm krystalinity dostávají také vyšší pevnost a modul pružnosti. Závislost meze pevnosti a modulu pružnosti na krystalinitě u kompozitu je ukázána v Grafu 1. a 2.



Graf 1. Závislost meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu v závislosti na krystalinitě (na rychlosti chlazení) kompozitu.

Skelná tkanina / PET; 40 obj.% výztuže; S nižší rychlostí chlazení se krystalinita zvyšuje. [50]

mez pevnosti tahu —●— ; modul pružnosti v tahu○.....



Graf 2. Závislost meze pevnosti a modulu pružnosti v ohybu v závislosti na krystalinitě kompozitu

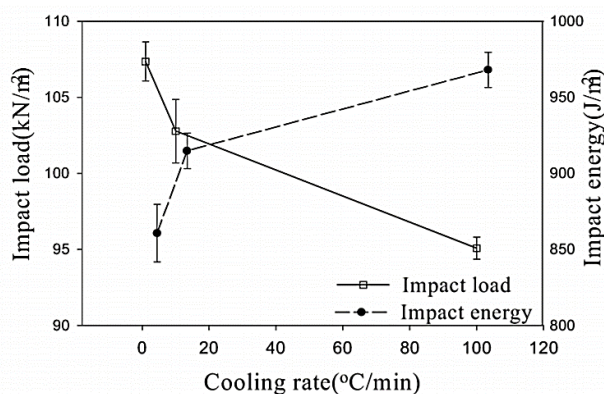
Uhlíková tkanina / PP. [51]

mez pevnosti v ohybu ○ ; modul pružnosti v ohybu ●

1.5.3.2. Vliv krystalinity na rázovou houževnatost a pevnost

Polymerní matrice má v polymerních kompozitech důležitou úlohu ve střebávání rázové energie a bránění propagaci vzniklých trhlin, (viz kapitola 1.5.1.2.7.). Krystalická fáze

v polymerech není dost plastická a nedokáže tak rychle vstřebat vloženou energii. S vyšší krystalinitou se polymer stává křehčí. Zároveň krystalické oblasti zvyšují rázovou pevnost, tedy kompozit vydrží vyšší rázové zatížení. Závislost rázové pevnosti a houževnatosti na krystalinitě u kompozitu je ukázána v Grafu 3.



Graf 3. Závislost rázové pevnosti a houževnatosti na krystalinitě kompozitu.

Skelná tkanina / PET; 40 obj.% výztuže; s nižší rychlostí chlazení se krystalinita zvyšuje. [50]

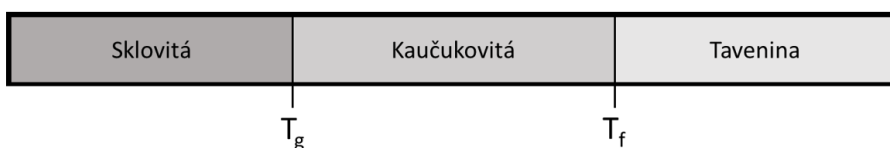
rázové zatížení ; rázová houževnatost

1.5.4. Termomechanika kompozitu

Fáze je z termodynamického hlediska systém, který mění své vlastnosti úměrně na vnějších podmínkách (teplota, tlak). Oblasti, kdy dochází ke skokové změně vlastností, se říká fázový přechod a je to oblast mezi několika fázemi. Tlak na vlastnosti polymerů má mizivý význam. Teplota je však důležitým faktorem chování polymerů a samozřejmě také chování kompozitů. Fáze máme u polymerů různé podle toho, zda se jedná o amorfnní nebo semikrystalický termoplast.

1.5.4.1. Fázové přechody u amorfnních termoplastů

U amorfnních termoplastů rozlišujeme fáze a jejich fázové přechody podle Obrázku 25.



Obrázek 25. Fáze a fázové přechody amorfnního termoplastu.

T_g – teplota skelného přechodu; T_f – teplota tečení

Sklovitá oblast

Pevný, tvrdý, tuhý (vysoký modul pružnosti) a křehčí stav polymeru.

T_g (teplota skelného přechodu)

Přechod mezi sklovitou a kaučukovitou oblastí.

Kaučukovitá oblast

Polymer je ve stavu něco mezi pevnou a kapalnou látkou. Nabývá vlastnosti z řad pevných látek i kapalin. Polymery v kaučukovité oblasti jsou velmi plastické (mají vysoké prodloužení a dobrou rázovou houževnatost), mají však nižší pevnost a tuhost.

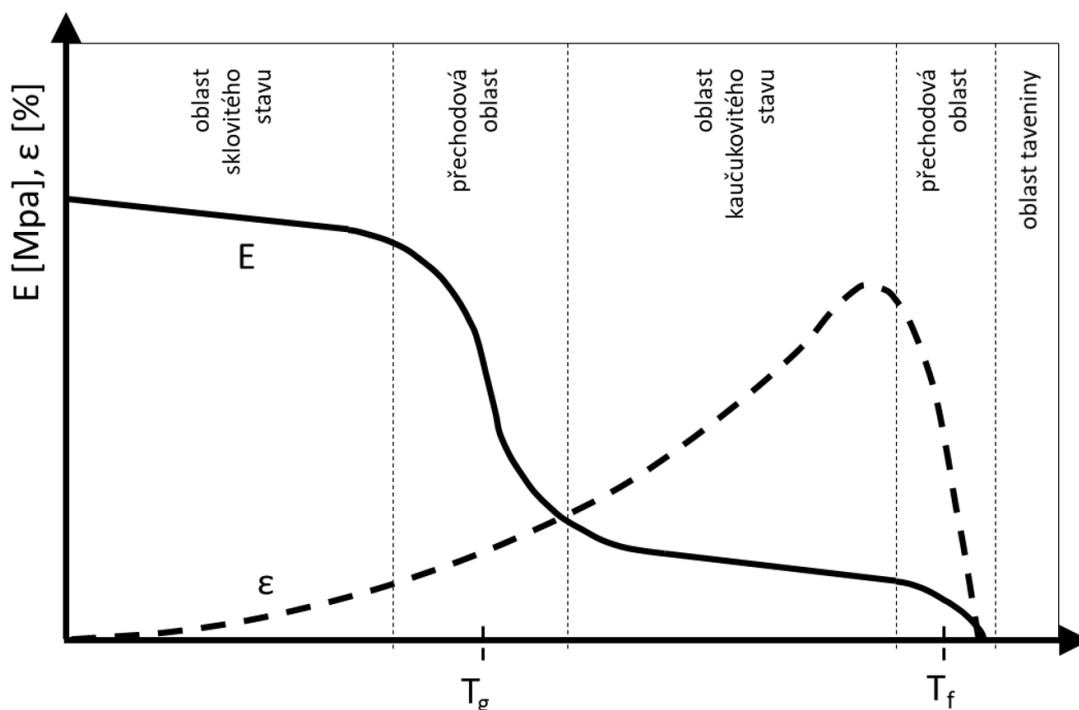
T_f (teplota tečení)

Přechod mezi kaučukovitou oblastí a taveninou polymeru.

Oblast taveniny

Tavenina polymeru má charakter velmi viskózní kapaliny.

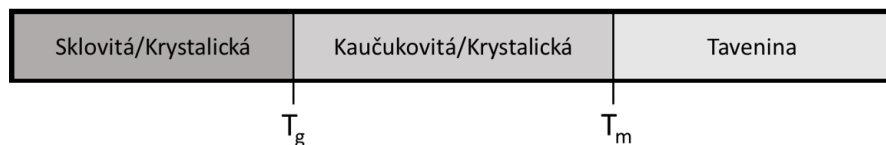
Charakteristická závislost modulu pružnosti a relativního prodloužení u amorfních termoplastů na teplotě je ukázána na Obrázku 26.



Obrázek 26. Charakteristická závislost modulu pružnosti (E) a relativního prodloužení (ϵ) na teplotě u amorfního termoplastu. [1]

1.5.4.2. Fázové přechody u semikrystalických termoplastů

U semikrystalických termoplastů rozlišujeme fáze a jejich fázové přechody podle Obrázku 27.



Obrázek 27. Fáze a fázové přechody amorfního termoplastu.

T_g – teplota skelného přechodu; T_m – teplota tání

Sklovitá/Krystalická oblast

Pevný, tvrdý, tuhý (vysoký modul pružnosti) a křehčí stav polymeru. Vedle sebe je jak amorfní, tak krystalická fáze.

T_g (teplota skelného přechodu)

Přechod mezi sklovitou a kaučukovitou oblastí u amorfní fáze. Krystalická fáze zůstává zachována.

Kaučukovitá/Krystalická oblast

Amorfní fáze přechází na kaučukovitou, kdy se snižuje tuhost, pevnost, tvrdost a zvyšuje se relativní prodloužení a rázová houževnatost. Zároveň ale vlastnosti krystalické fáze zůstávají zachovány. Krystalická fáze pak drží vyšší hodnotu tvrdosti, pevnosti, tuhosti a snižuje relativní prodloužení a rázovou houževnatost, než by měla samotná amorfní fáze.

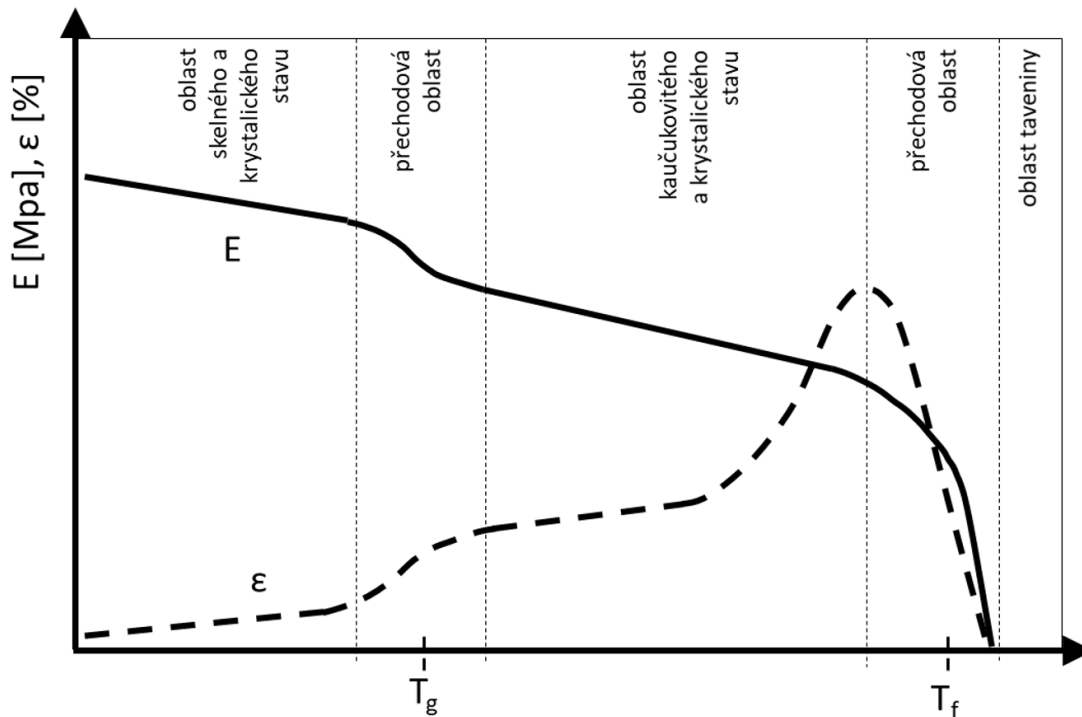
T_m (teplota tání)

Teplota, kdy taje krystalická fáze. Při této teplotě se razantně mění vlastnosti semikrystalických termoplastů a termoplast přechází do taveniny.

Oblast taveniny

Tavenina polymeru má charakter velmi viskózní kapaliny.

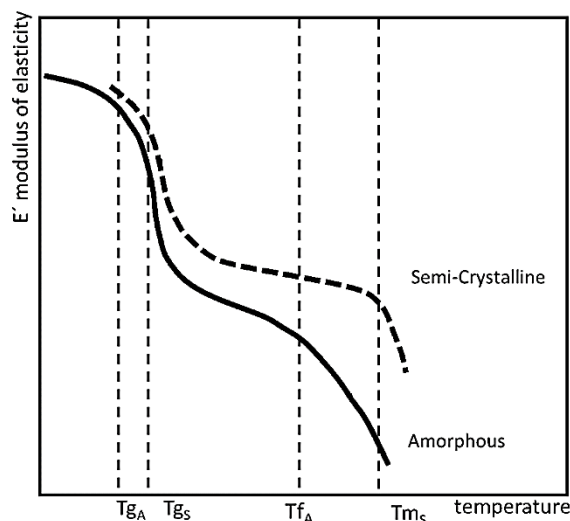
Charakteristická závislost modulu pružnosti a relativního prodloužení u semikrystalických termoplastů na teplotě je ukázaná na Obrázku 28.



Obrázek 28. Charakteristická závislost modulu pružnosti (E) a relativního prodloužení (ϵ) na teplotě u semikrystalického termoplastu. [1]

1.5.5. Vliv krystalické fáze matrice na termomechaniku kompozitu

Chování kompozitu za tepla je dáno matricí, neboť ta je limitujícím faktorem. Tepelné změny nastávají u matrice při nižší teplotě než ty u výztuže. U semikrystalických matric jsou zásadními teplotami teplota skelného přechodu a teplota tání. Krystalická fáze zvyšuje teplotu skelného přechodu a teplotu přechodu polymeru do taveniny, než je u amorfního podílu. Vlastnosti kompozitu jsou dané jak výztuží, tak matricí. Když krystalická fáze zvýší teplotu tepelných přechodů matrice, tak se obdobně zvýší tyto přechody u kompozitu (Obrázek 29.).



Obrázek 29. Závislost modulu pružnosti na teplotě a posun teplot tepelných přechodů vlivem krystalinity. [52]

1.6. Kompozity s termoplastickou matricí

Kompozity jsou materiály skládající se z matrice a výztuže. Polymerní matrice mohou být termoplastické (které při teplotě tání přejdou do taveniny a lze je pak předělovat) anebo termosetové (reaktoplasty, které po vytvrzení nelze předělovat). Podle matrice pak označujeme samotné kompozity jako termoplastické nebo termosetové. Mezi prvními a nyní často používanými kompozity jsou kompozity s termosetovou matricí na bázi vytvrzených epoxidových, nenasycených polyesterových, vinylesterových, melaminoformaldehydových, fenolformaldehydových, polyuretanových a dalších reaktivních pryskyřic. Nyní se ale do popředí dostávají termoplastické kompozity, kde matrici tvoří různé termoplastické polymery z řad standardních a konstrukčních termoplastů. Termoplastické kompozity určené do extrémních podmínek (vysoké mechanické a tepelné namáhání) používají matrice z high-tech termoplastů. [53]

Rozdíly mezi termosetovými a termoplastickými kompozity jsou popsány v Tabulce 2.

Tabulka 2. Termosetový vs. Termoplastický kompozit. [54]

Termosetový kompozit	Termoplastický kompozit
- výroba dílu je nevratný proces	- opakovatelný výrobní proces
- skladování polotovarů vyžaduje mrazicí box	- neomezený čas skladování za normálních podmínek
- relativně křehké	- dobrá houževnatost
- výborná pevnost, tvrdost	- dobrá pevnost, tvrdost
- dobrá únavová odolnost	- výborná únavová odolnost
- teplota zpracování 120 – 200 °C	- teplota zpracování 120 – 420 °C
- tlak při zpracování do 0,7 MPa	- tlak při zpracování do 2 MPa
- dlouhá doba vytvrzování	- velmi krátká doba zpracování
- příprava v čisté místnosti	- příprava v běžných podmínkách
- spojování lepením, mechanickým spojením	- spojování lepením, svářením, mechanickým spojením
- nedá se recyklovat	- dá se recyklovat

1.6.1. Výroba a zpracování termoplastických kompozitů

Spojení výztuže s termoplastickým polymerem se provádí různými technikami. Ty základní jsou uvedeny v Tabulce 3. a v této kapitole dále popsány.

Tabulka 3. Základní metody přípravy termoplastických kompozitních materiálů. [55]

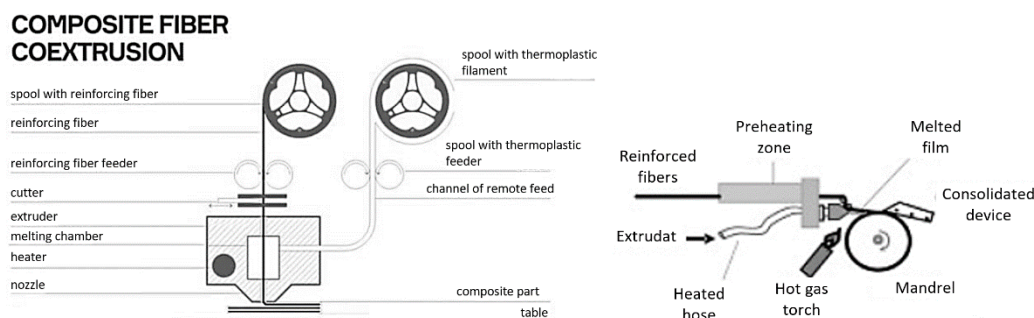
Otevřené formování
Laminování
Navíjení vláken (Filament Winding)
Pultruze
Uzavřené formování
Vstřikování (Injection Molding)
Injekční vstřikování (RTM – Resin Transfer Moulding)
Polotovarová výroba
termoplastické prepregy, semipregy, monolitní desky
lisovací hmoty BMC (Bulk Moulding Compound)

1.6.1.1. Laminování

Výztuž v podobě tkaniny nebo rohože se skládá na sebe a prosycuje termoplastickým polymerem. Pro prosycení se používá polymer v podobě taveniny, tenké fólie, roztoku nebo v podobě prášku, který může být nanesen samostatně nebo v podobě vodné disperze. Následně se laminát za tepla a tlaku lisuje - konsolidace. To může být prováděno ve formách v lisu, mezi válci nebo v autoklávu. Za tepla a tlaku dochází k odstranění dispergující kapaliny, rozpouštědla, a pak k slinutí a propojení matrice s výztuží. [53]

1.6.1.2. Navíjení vláken

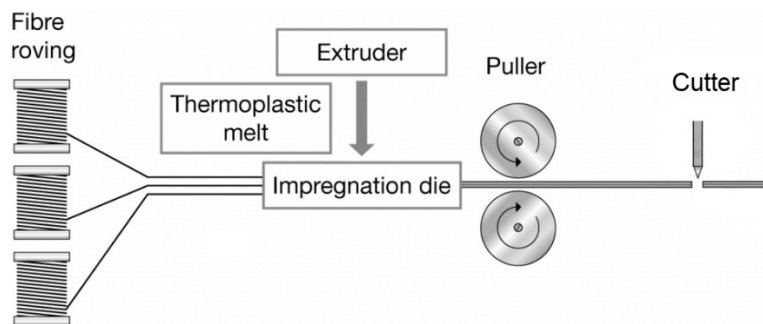
Vlákna nebo roving se impregnují termoplastickou pryskyřicí v podobě taveniny, roztoku nebo disperze polymerního prášku. Následně jsou impregnované pramence vedeny na otáčivou formu, kde jsou tlakem a teplem konsolidovány. Impregnace se provádí protahováním pramenců lázní roztoku nebo suspenzí práškového polymeru. Také je možné nanášet prášek polymeru elektrosprejem. Impregnace taveninou se provádí v extruderech, kdy se v hlavici za tepla spojují vlákna s polymerním filamentem - koextruze. Technikou navíjení vláken se vyrábí většina dutých výrobků jako jsou trubky a nádrže. Lze ale dělat i výrobky s nepravidelným tvarem. Konstrukce navíjecích zařízení je znázorněna na obrázku 30. [56]



Obrázek 30. Navíjení vláken, výroba termoplastických kompozitů koextruzí. [56; 57]

1.6.1.3. Pultruze

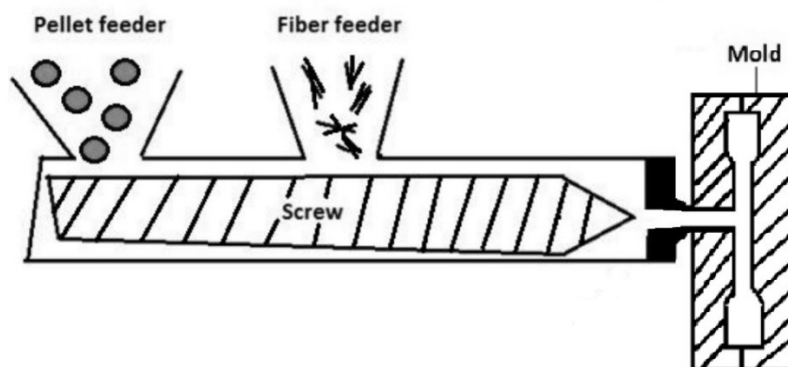
Vlákna, roving, tkanina nebo rohože se prosycují termoplastem a procházejí polootevřenou formou, která dává kompozitu tvar a funguje jako konsolidační zařízení. K prosycování výztuže dochází, když výztuž prochází hlavou extruderu, kde se pojí s roztaveným polymerem a hned poté následuje chladicí forma. Takto se vytahuje nekonečný kompozitní profil, který se seká na potřebnou délku. Konstrukce pultruzních zařízení je znázorněna na Obrázku 31. [58]



Obrázek 31. Pultruze termoplastických kompozitů. [58]

1.6.1.4. Vstřikování

Pro vstřikování kompozitů se používá vstřikovací lis podobný těm pro neplněné polymery. Granulát termoplastického polymeru je třecími silami mezi šnekem a stěnou tavní komory taven - plastikace. Přitom se do taveniny přidává plnivo, což může být i výztuž v podobě sekaných vláken. Smíchaná tavenina termoplastu s plnivem se pak dopředným posunutím šneku vtlačí (vstříkne) do formy. Následně kompozitní směs chladne a přechází na finální výrobek, načež je forma otevřena a kompozit vyňat. Při vstřikování plněných polymerů se musí brát v úvahu vyšší abrazivnost směsi a tím i vyšší opotřebení mechanických součástí. Konstrukce vstřikovacích zařízení je znázorněna na Obrázku 32. [59]

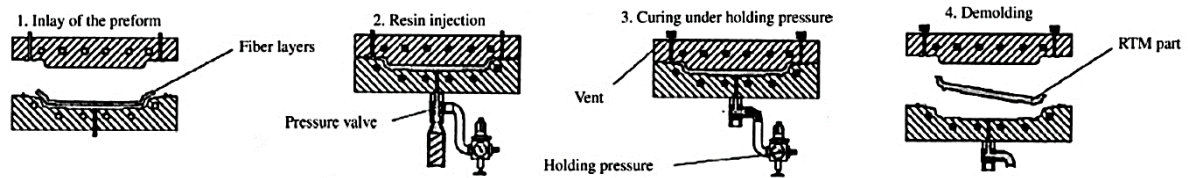


Obrázek 32. Vstřikovací lis pro vstřikování kompozitů. [59]

1.6.1.5. Injekční vstřikování

Do injekčního vstřikování (RTM) spadá řada různých technik, kdy se vstřikuje polymerní matrice do formy s výztuží. U termoplastických kompozitů se musí počítat s určitými obtížemi. Pro vstřikování taveniny termoplastové matrice do formy a dokonalé prosycení s výztuží je nutné pracovat při vysokých tlacích a teplotách, kdy má tavenina termoplastu nízkou viskozitu.

Nově ve výzkumu jsou možnosti pracovat pouze s monomery nebo předpolymery plus iniciátorem a ve formě s výztuží provádět samotnou polymeraci in-situ. Tím se může pracovat při nižších teplotách a tlacích. Jednotlivé fáze při injekčním vstřikování jsou znázorněny na Obrázku 33. [60]



Obrázek 33. RTM – Injekční vstřikování. [61]

1.6.1.6. Polotovarová výroba

Velkým zjednodušením při výrobě kompozitů jsou polotovary. Polotovar je univerzálně tvarovaná předimpregnovaná výztuž, která se tlakem a teplem konsoliduje. Při konsolidaci dochází k propojení matrice s výztuží, spojení polotovarů do jednoho celku a jeho zhutnění. Konsolidace je velmi důležitá technologická část v přípravě kompozitních materiálů zvláště u kompozitů se semikrystalickou termoplastickou matricí. Velkou roli tak hrají parametry konsolidace teplota, tlak a čas. U kompozitů se semikrystalickou termoplastickou matricí konsolidace ovlivňuje míru krystalického podílu, a tak jeho vlastnosti. [54]

Mezi polotovary pro termoplastické kompozity patří:

Prepreg

Je to výztuž impregnovaná matricí. Prepreg se vyrábí v podobě listů, pásků nebo vláken, která se na formě přes sebe vrství a nakonec konsolidují. Pro strojní použití (ATL – Automated Tape Layup nebo AFP – Automated Fiber Placement) se často používají pásky/vlákná, které robotická ruka nanáší na formu a hned je teplem a tlakem fixuje na sebe. Poté je výrobek konsolidován v lisu, nebo autoklávu. Existují i řešení, kdy se konsolidace provádí přímo na pokládací hlavě stroje a potřebné teplo je dodáváno laserem. Takto se dají vyrobit i složitější tvary a výroba je rychlejší. Prepregy se připravují pultruzí nebo za tepla lisováním výztuže s termoplastickou folií. [62]

Semipreg

Semipreg je jednostranně impregnovaná tkanina. Navrstvením a lisováním za tepla dojde k prosycení a konsolidaci kompozitu. Semipreg se vytváří položením tkaniny a

termoplastické fólie a jejich zalisováním, nebo elektrostatickým naprášením termoplastického prášku. [54]

Monolitická deska

Je kompozitní deska s určitou skladbou a počtem vrstev. Je to polotovar určený pro tepelné tvarování a lisování (thermoforming) a následné oříznutí.

Lisovací hmoty BMC (Bulk Moulding Compound)

Jedná se o směs sekaných vláken a termoplastické matrice určené pro tepelné lisování.

BMC se dá připravit i z drti recyklovaných termoplastických kompozitů.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Charakterizace high-tech polymerů použitelných jako kompozitní matrice.

2.1.1. Použité high-tech polymery

Pro základní charakterizaci high-tech polymerů, které se využívají jako matrice v kompozitních materiálech bylo vybráno celkem šest druhů (Tabulka 4.). Byl vybrán polyfenylsulfid (PPS), ale nejedná se o ten použitý v kompozitu, který je v této práci dále studován. Dále byl vybrán zástupce polyaryletherketonů - polyetherketonketon (PEKK) a zástupci polyethersulfonů – polyethersulfon (PESU), polyfenylsulfon (PPSU), polysulfon (PSU) a poslední vybraný polymer byl polyetherimid (PEI).

Tabulka 4. Použité high-tech polymery a jejich označení v této práci.

Polymer	Výrobce	Komerční název polymeru	Označení polymeru v této práci
PPS (polyfenylsulfid)	DIC	Z-200-E5	PPS
PEKK (polyetherketonketon)	Arkema	KEPSTAN 7002	PEKK
PEI (polyetherimid)	Sabic	ULTEM 1000	PEI
PESU (polyethersulfon)	Basf	ULTRASON E 2010	PESU
PPSU (polyfenylsulfon)	Basf	ULTRASON P 3010	PPSU
PSU (polyfenylsulfon)	Basf	ULTRASON S 2010	PSU

2.1.2. Tahová zkouška

Tahové zkoušky byly prováděny na přístroji MTS-4/M (20 kN). Z technologických důvodů byla použita norma ASTM D 1708. Velikost vzorečku byla 50 x 5 mm, upínací délka 30 mm, rychlost tahu 1 mm/min. Měřeno 5x pro každý polymer za normálních podmínek.

2.1.3. Vrubová houževnatost

Zkouška vrubové houževnatosti byla prováděna na přístroji PIT 501J (4 J). Z technologických důvodů byla použita norma ČSN 64 0612. Typ vzorečku č. 3 tj. 50 x 6 mm, vzdálenost mezi podpěrami 40 mm, vrub typu B s hloubkou 1 mm. Měřeno 5x pro každý polymer za normálních podmínek.

2.1.4. Zkouška tvrdosti

Tvrdość byla měřena 5x pro každý polymer na univerzálním přístroji INNOVATEST Nemesis 9000.

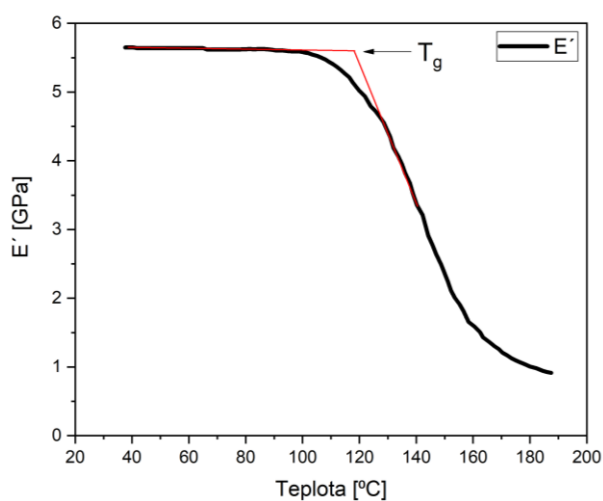
Tvrdość podle Brinella – velikost kuličky 5 mm, přitlačná síla 31,25 kgf po dobu 10 s.

Tvrdość podle Vickerse – přitlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdość podle Knoppa – přitlačná síla 1 kgf po dobu 10 s.

2.1.5. Dynamická mechanická analýza (DMA)

U polymerů byla s pomocí DMA (přístroj DMA DX04T) stanovena teplota skelného přechodu (T_g) z počátku poklesu elastického modulu pružnosti (E') (Graf 4). Rychlost ohřevu 10 °C/min, frekvence dynamického namáhání 1 MHz, uspořádání jednoduchý vetknutý nosník. Velikost vzorečku 30 x 5 mm, vzdálenost mezi podpěrami 11 mm.



Graf 4. Způsob určení teploty skelného přechodu T_g z elastického modulu pružnosti E' .

2.2. Charakterizace kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS)

2.2.1. Použitý kompozit

Pro základní charakterizaci kompozitní desky byla použita kompozitní deska Toray Cetex® TC1100 (s označením ABS5045A16AB01 - uhlíková tkanina 66 hm.% s polyfenylsulfidem jako matricí) tloušťky 5 mm. Z ní byly pomocí pily s vodním chlazením (Synpo Pardubice) vyříznuty vzorky pro následující měření.

Kompozitní deska bez konsolidace je v této práci značena jako C/PPS-V.

2.2.2. Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena na přístroji MTS-4/M (20 kN). Z technologických důvodů byla použita norma ASTM D 1708. Velikost vzorečku byla 50 x 5 x 5 mm, upínací délka 30 mm, rychlost tahu 1 mm/min. Měřeno při 25, 40 a 60 °C, doba kondicionování na danou teplotu byla 10 minut, měření provedeno na 5-ti vzorečcích pro každou teplotu kondicionace.

2.2.3. Ohybová zkouška

Ohybová zkouška byla provedena na stroji MTS-4/M (20 kN). Byla použita norma ČSN EN ISO 178. Velikost vzorečku byla 80 x 10 x 5 mm, vzdálenost mezi podpěrami 64 mm, rychlost průhybu 2 mm/min. Měřeno 5x za standardních podmínek.

2.2.4. Rázová houževnatost

Zkouška rázové houževnatosti – CHARPY byla prováděna na přístroji PIT 501J (4 J). Z technologických důvodů byla použita variace na normu ČSN EN ISO 179. Velikost vzorečku 80 x 5 x 5 mm, vzdálenost mezi podpěrami 62 mm, normálový ráz – kolmo na vrstvy na širší stranu vzorku. Měřeno 5x za normálních podmínek.

2.2.5. Zkouška tvrdosti

Tvrdost byla měřena na 5-ti vzorcích na univerzálním přístroji INNOVATEST Nemesis 9000.

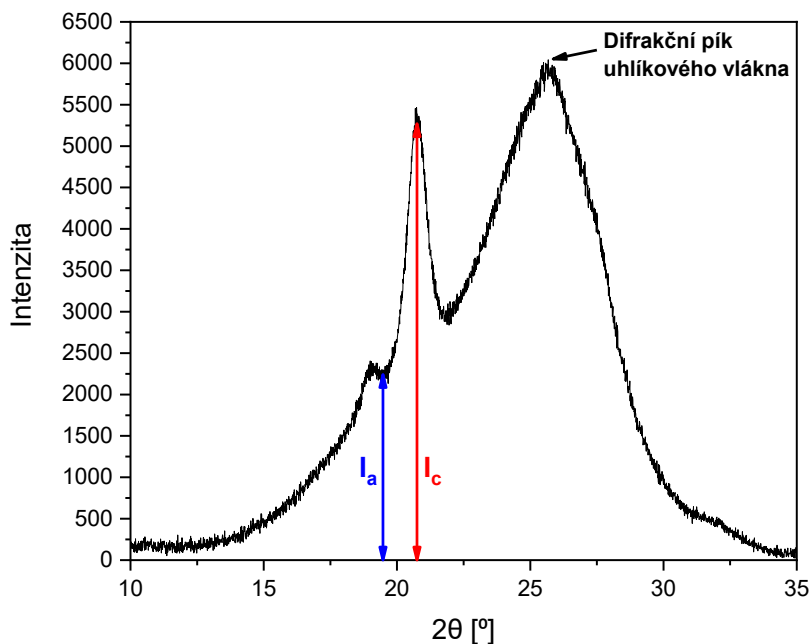
Tvrdost podle Brinella – velikost kuličky 5 mm, přítlačná síla 62,5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdost podle Vickerse – přítlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdost podle Knoppa – přítlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

2.2.6. Dynamická mechanická analýza (DMA)

U kompozitu byla s pomocí DMA (přístroj DMA DX04T) stanovena teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání (T_m) a vliv teploty na elastický modul pružnosti (E'). T_g a T_m bylo stanoveno z počátku poklesu elastického modulu pružnosti podle Grafu 5. Jako vzorek byl použit výbrus z vnější strany do hloubky 1 mm z kompozitní desky. Rychlost ohřevu



Graf 6. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity z difrakčních maxim a minim pro kompozit C/PPS.

Druhý způsob (X_c (XRD 2)) je počítán přes dekonvoluci difraktogramu a z ploch pod píky. Způsob výpočtu pak znázorňuje Rovnice 23 a Graf 7. Dekonvoluce difraktogramu byla provedena programem Fityk a bylo zvoleno Gaussovo rozdělení. Podle literatury [63] a podle pořizovaných difraktogramů byly identifikovány polohy píků, které jsou uvedeny v Tabulce 5 .

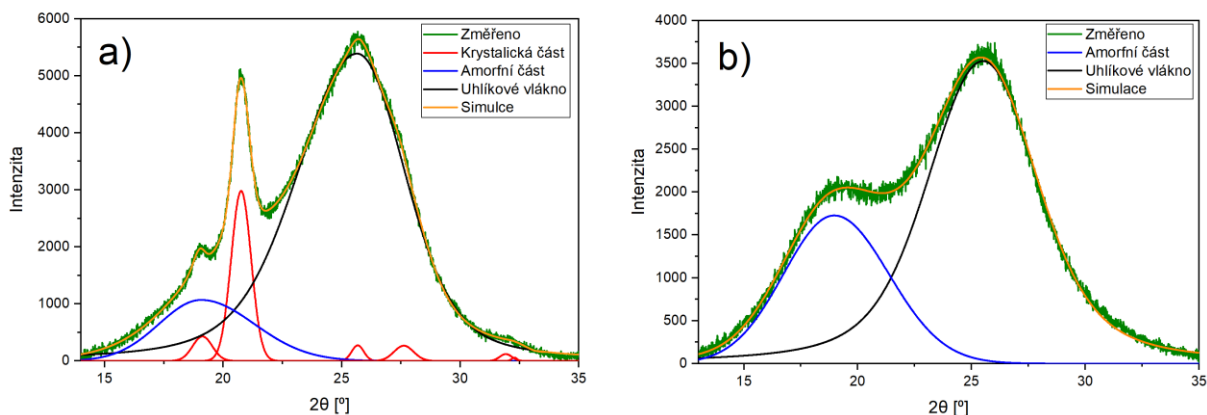
Tabulka 5. Umístění píků v difraktogramu kompozitu C/PPS.

umístění píku 2θ	
25,51	Uhlíkové vlákno
19,03	Amorfní PPS
19,07	Krystalický PPS
20,73	
25,84	
27,45	
31,92	
32,28	

$$X_c (XRD 2) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100$$

Rovnice 23.
[64]

kde (A_c) je plocha pod krystalickými píky a (A_a) je plocha pod amorfními píky.



Graf 7. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity XRD přes dekonvoluci a z ploch pod piky pro kompozit C/PPS.
a) semikrystalický; b) amorfni vzorek

2.2.7.2. Stupeň krystalinity - Hustota

Hustota byla měřena pyknometricky. Pyknometr byl řádně očištěn a vysušen v sušárně. Vysušený pyknometr byl zvážen a dovnitř byl umístěn vzorek o hmotnosti cca. 1 g v podobě tělíška vyříznutého z kompozitní desky. Pyknometr se vzorkem byl zvážen a naplněn demineralizovanou vodou. Naplněný pyknometr byl vložen na 5 min do ultrazvuku pro odstranění bublinek. Následně byl pyknometr temperován na 25 °C. Po vytemperování byl pyknometr uzavřen, osušen a zvážen. Po zvážení byl pyknometr opět doplněn, temperován a zvážen. Na jeden vzorek bylo provedeno celkem pět vážení a výsledná hodnota hustoty je aritmetickým průměrem jednotlivých vážení. Hustota byla spočítána podle Rovnice 24.

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_s}{m_4 - m_3 - m_1 + m_2} \quad \text{Rovnice 24.} \quad [65]$$

kde (m_1) je hmotnost suchého pyknometru, (m_2) je hmotnost suchého pyknometru s tělíškem, (m_3) je pyknometr s tělíškem a doplněný srovnávací kapalinou, (m_4) je pyknometr doplněný pouze srovnávací kapalinou a (ρ_s) je hustota srovnávací kapaliny. Jako srovnávací kapalina byla použita demineralizovaná voda při teplotě 25 °C a hustotě 0,997 g/cm³.

Stupeň krystalinity byl počítán pomocí hustoty pro kompozitní materiály podle Rovnice 25.

$$X_{c(\rho)} = \frac{\rho - (\rho_r \cdot v_r) - \rho_a \cdot (1 - v_r)}{(1 - v_r) \cdot (\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \quad \text{Rovnice 25.} \quad [66]$$

kde (ρ) je hustota kompozitu, (ρ_r) je hustota výztuže, (ρ_a) je hustota amorfniho polymeru, (ρ_c) je hustota krystalického polymeru a (v_r) je objemový zlomek výztuže.

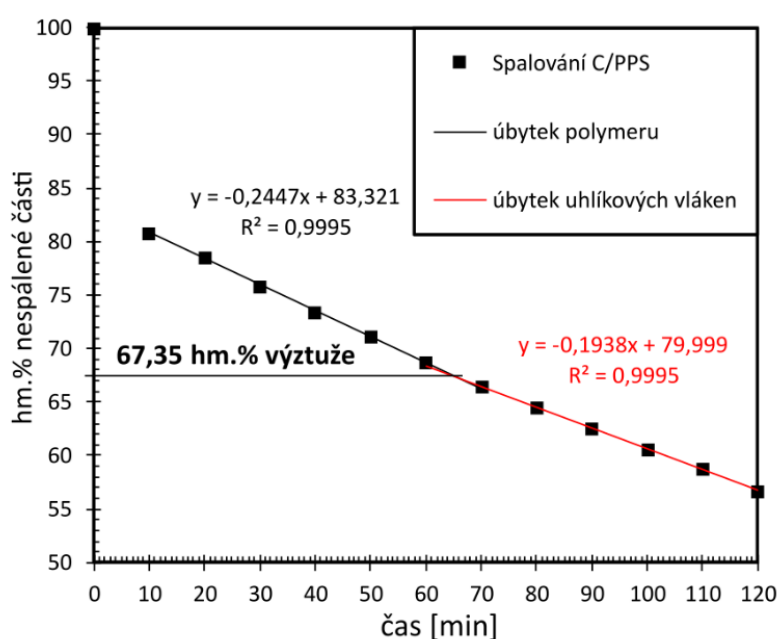
Hustoty pro krystalický a amorfní polymer byly převzaty z literatury [63] a byly použity následující hodnoty. $\rho_a = 1,319 \text{ g/cm}^3$; $\rho_c = 1,439 \text{ g/cm}^3$

Hustota výztuže byla stanovena pyknometricky stejným způsobem jako pro tělíka kompozitu. Výztuž byla oddělena od kompozitu spálením její polymerní části v peci při teplotě 600 °C po dobu 2 hod. Stanovená hustota výztuže činila $\rho_r = 1,77 \text{ g/cm}^3$.

Objemový zlomek výztuže byl pak spočítán pomocí Rovnice 26.

$$v_r = \frac{x_r \cdot \rho}{\rho_r} \quad \text{Rovnice 26.}$$

kde (x_r) je hmotnostní zlomek výztuže. Ten byl přebrán z technického listu od výrobce kompozitní desky (TenCate) s hodnotou $x_r = 0,66$. Zkusmo byl také stanoven pomocí izotermické gravimetrie při teplotě 600 °C. Vzorek v podobě tělíka vyříznutého z kompozitní desky o hmotnosti 2g byl zvážen, jak samostatně, tak s kelímkem. Následně byl vzorek s kelímkem vložen do pícky a po 10-ti minutových intervalech vážen. Hodnota (x_r) byla stanovena z předělu mezi úbytkem polymeru a úbytkem výztuže z uhlíkových vláken (viz Graf 8.). Hodnota $x_r = 0,6735$ pak byla spočítána z rovnic lineární regrese pro úbytek polymeru a pro úbytek uhlíkových vláken. Konečná hodnota pro určení stupně krystalinity z hustoty pak byl následující průměr výše zmíněných hodnot $x_r = 0,67$.

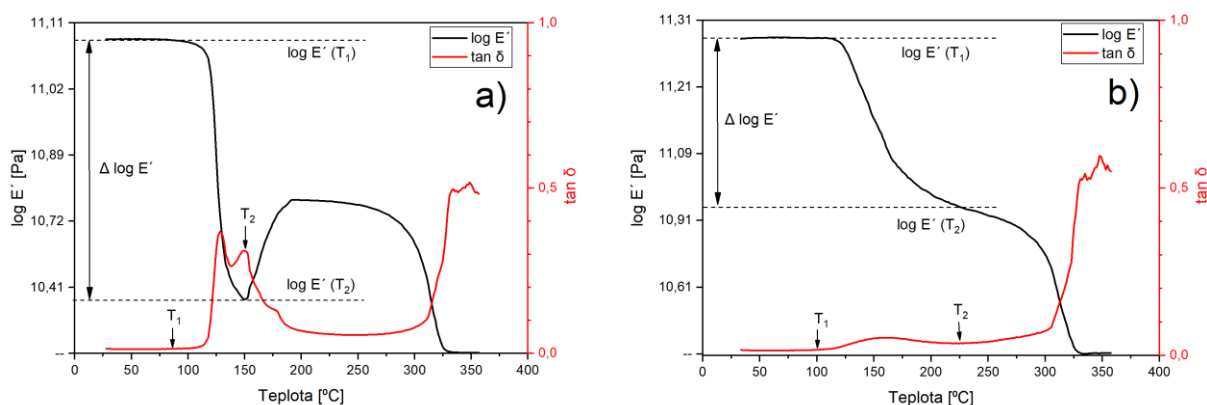


Graf 8. Úbytek hmotnosti u tělíka kompozitu C/PPS v závislosti na čase při 600 °C.

2.2.7.3. Stupeň krystalinity – Dynamická mechanická analýza (DMA)

Stupeň krystalinity byl stanoven pro výbrus z kompozitní desky 1 mm do hloubky z vnější strany. Výpočet podle Rovnice 27. byl proveden z hodnot (viz Graf 9.). Stupeň krystalinity se u DMA stanovuje z poklesu elastického modulu pružnosti (E') v závislosti na teplotě u vzorku, který je vztažen na pokles modulu pružnosti u ideálně amorfního materiálu. Amorfní vzorek byl připraven z kompozitu C/PPS-V, který do velikosti pro měření DMA. Tento vzoreček pak byl v peci zahřát na teplotu 300 °C po dobu 6 minut a následně rychle zchlazen v kapalném dusíku. U vzorků s nízkou krystalinitou (Graf 9.a) byla použita hodnota s nejnižším elastickým modulem pružnosti, ještě před jeho zvýšením z důvodu krystalizace vzorku v průběhu měření. Hodnoty elastického modulu pružnosti pro vzorky s vyšší krystalinitou byly použity ty, které při teplotách na začátku a na konci píku ztrátového úhlu ($\tan \delta$) patřícímu pro skelný přechod. Způsob určení hodnot (E') je znázorněn na Grafu 9.b. [67]

$$X_{c(DMA)} = \left\{ 1 - \frac{[\log E'(T_1) - \log E'(T_2)]_{vzorek}}{[\log E'(T_1) - \log E'(T_2)]_{amorfni}} \right\} \cdot 100 \quad \text{Rovnice 27.} \quad [63]$$



Graf 9. Ilustrace k výpočtu stupně krystalinity pomocí DMA. Rychlost ohřevu 10 °C/min.
a) vzorek s nízkým stupněm krystalinity; b) vzorek s vysokým stupněm krystalinity

2.3. Studium vlivu chlazení na obsah krystalické fáze a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS) při konsolidaci v průběhu termoformingu

2.3.1. Použitý kompozit a způsob konsolidace při termoformingu

Pro studium vlivu chlazení na krystalinitu a mechanické vlastnosti kompozitní desky byly použity kompozitní desky Toray Cetex® TC1100 (s označením ABS5045A16AB01 - uhlíková tkanina s polyfenylsulfidem jako matricí) tloušťky 5 mm. Jednotlivé desky byly zahřaty na teplotu 300 °C po dobu 6 minut a následně konsolidovány při tlaku 5,3 MPa po dobu

1 minuty. Tento termoforming byl proveden ve firmě Latecoere Praha. Celkem bylo připraveno 6 vzorových desek, kdy každá byla konsolidována v předem vytemperované formě na 20; 46; 88; 120; 159; 200 °C po dobu 1 minuty. Z každé kompozitní desky byly pomocí pily s vodním chlazením (Synpo Pardubice) vyříznuty vzorky pro následující měření.

Značení vzorků v této práci je následující:

C/PPS-AA

- Pod AA je teplota formy, ve které se prováděla konsolidace. Teploty formy byly 20; 46; 88; 120; 159 a 200 °C.

2.3.2. Ohybová zkouška

Ohybová zkouška byla provedena na přístroji MTS-4/M (20 kN). Byla použita norma ČSN EN ISO 178. Velikost vzorečků byla 80 x 10 x 5 mm, vzdálenost mezi podpěrami 64 mm, rychlost průhybu 2 mm/min. Měřeno 5x za standardních podmínek.

2.3.3. Rázová houževnatost

Zkouška rázové houževnatosti – CHARPY byla prováděna na přístroji PIT 501J (4 J). Z technologických důvodů byla použita variace na normu ČSN EN ISO 179. Velikost vzorečku 80 x 5 x 5 mm, vzdálenost mezi podpěrami 62 mm, normálový ráz – kolmo na vrstvy na širší stranu vzorku. Měřeno 5x za normálních podmínek.

2.3.4. Zkouška tvrdosti

Tvrdoost byla měřena na 5-ti vzorcích pro každou teplotu konsolidace na univerzálním přístroji INNOVATEST Nemesis 9000.

Tvrdoost podle Brinella – velikost kuličky 5 mm, přitlačná síla 62,5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdoost podle Vickerse – přitlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdoost podle Knoppa – přitlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

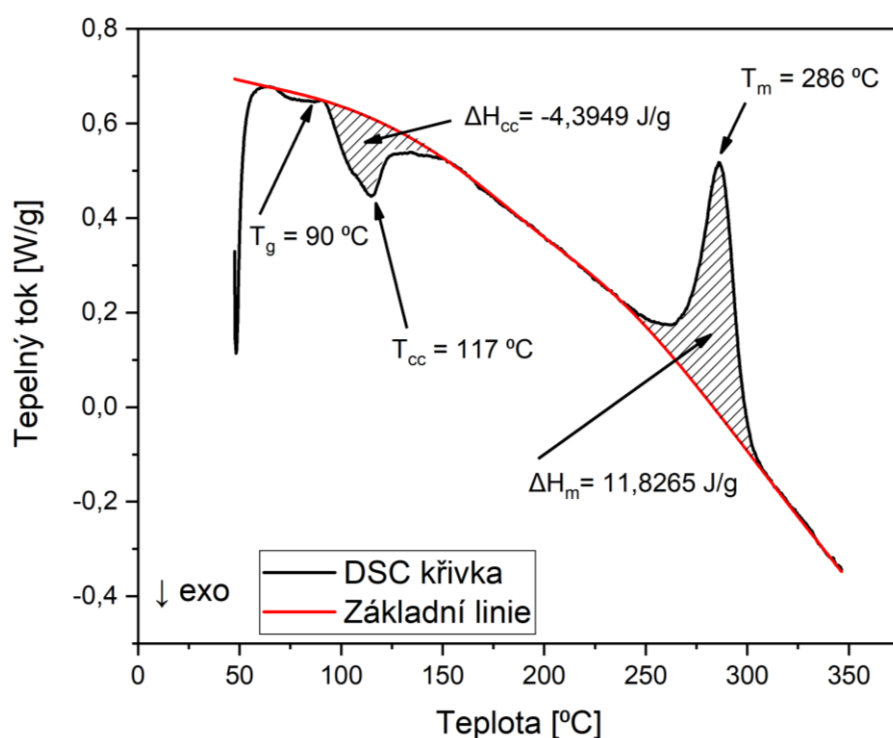
Z přístroje byli pořízeny fotografie povrchů vzorků.

2.3.5. Dynamická mechanická analýza (DMA)

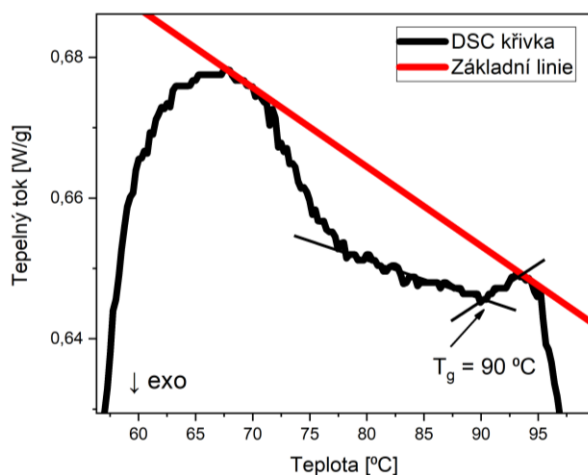
U jednotlivých kompozitních vzorků byla stanovena teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání (T_m) a vliv teploty na elastický modul pružnosti (E') (viz kapitola 2.2.6.).

2.3.6. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Z každé kompozitní desky byly připraveny, broušením, dva vzorečky v podobě jemného prášku z hloubky 0 a 2,5 mm (celková tloušťka desky 5 mm). U vzorečků byla za pomoci DSC (na přístroji DSC 12E Mettler Toledo) stanovena teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání (T_m) a teploty studené krystalizace (T_{cc}) (teplota krystalizace změřená při zahřívání vzorku). Měření probíhalo na práškových vzorcích o hmotnosti 4 mg rychlostí 10 °C/min. Teplota studené krystalizace (T_{cc}) a teplota tání (T_m) byly stanoveny z pozice píku na DSC křivce (Graf 10.). Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovena z náběhu DSC křivky (Graf 11.).



Graf 10. Způsob určení teploty skelného přechodu (T_g), teploty studené krystalizace (T_{cc}), teploty tání (T_m), krystalizační teplo ze studené krystalizace (ΔH_{cc}) a teplo tání (ΔH_m) z DSC křivky při ohřevu vzorku pro vzorek C/PPS-200 z hloubky 2,5 mm.



Graf 11. Způsob určení teploty skelného přechodu (T_g) z DSC křivky.

2.3.7. Měření krystalického podílu

2.3.7.1. Stupeň krystalinity - Rentgenová difrakce (XRD)

Stupeň krystalinity byl počítán z difraktogramů (viz kapitola 2.2.7.1.) pro jednotlivé vzorky, které byly konsolidovány při různých teplotách.

2.3.7.2. Stupeň krystalinity - Hustota

Stupeň krystalinity u vzorků s různou konsolidací byl vypočítán z hustoty podle kapitoly 2.2.7.2.

2.3.7.3. Stupeň krystalinity – Dynamická mechanická analýza (DMA)

Stupeň krystalinity u vzorků s různou konsolidací byl vypočítán z DMA křivky podle kapitoly 2.2.7.3.

2.3.7.4. Stupeň krystalinity – Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Ze vzorových desek s různou konsolidací byly připraveny dva vzorky v podobě jemného prášku z různých hloubek (0 a 2,5 mm) (celková tloušťka desky 5 mm). Stupeň krystalinity byl vypočítán z hodnot tepla studené krystalizace (ΔH_{cc}) a tepla tání (ΔH_m). Obě dvě hodnoty byly stanoveny pomocí DSC (viz kapitola 2.3.6.) Pro výpočet stupně krystalinity pro kompozit byla použita Rovnice 28.

$$X_{c(DSC)} = \frac{\Delta H_m + \Delta H_{cc}}{(1 - x_r) \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100$$

Rovnice 28.
[63]

kde (ΔH_m) je teplo tání, (ΔH_{cc}) je teplo studené krystalizace, (ΔH_m^0) je teplo tání 100 % krystalického polymeru a (x_r) je hmotnostní zlomek výztuže. (ΔH_m^0) je tabelovaná hodnota. Nedá se změřit a musí být odvozena pomocí jiných technik, které dávají absolutní hodnotu krystalinity a hodnota (ΔH_m^0) je pak dopočítána extrapolací. Pro vypočítání stupně krystalinity byla použita hodnota (ΔH_m^0) = 150 J/g, která byla publikovaná společností TenCate Advanced Composites a Univerzitou v Twentu. Hodnota (ΔH_m^0) byla vypočtena z měření XRD a hustoty. [63]

Hmotnostní zlomek výztuže byl použit $x_r = 0,67$ (viz kapitola 2.2.7.2.).

2.4. Studium vlivu UV záření na strukturu a vlastnosti hybridního kompozitu - skleněná a uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (GC/PPS)

2.4.1. Použitý kompozit a způsob UV expozice

Pro studium vlivu UV záření na strukturní změny, mechanické a optické vlastnosti byl použit kompozit Toray Cetex® TC1100 (s označením ABS5045A05A2G01 - vně 2x skleněná tkanina, vnitřek uhlíková tkanina s polyfenylsulfidem jako matricí). Označení použitých vzorků a jejich úpravy jsou v Tabulce 6.

Tabulka 6. Označení vzorků a jejich úpravy.

Označení vzorku	Poznámka
GC/PPS-N	Úplně nový kompozit.
GC/PPS-14	Kompozit, který byl 14 let ve skladu, bez slunečního osvětlení.
GC/PPS-DE	Kompozit, který byl zhruba 10 let vystaven slunečnímu záření přes okenní tabulku.
GC/PPS-DEZ	Část kompozitu, který byl zhruba 10 let vystaven slunečnímu záření přes okenní tabulku, ale byla zakrytá.
GC/PPS-E	Úplně nový kompozit, který byl podroben urychlenému stárnutí ve spolupráci se společností Synpo Pardubice. Byl použit QUV panel s lampou UVA-340 nm a intenzitě 0,76 W/m ² , režim 8+4 (záření+kondenzace), podle normy ČSN EN ISO 4892 metoda A, cykl. č. 1. Kompozit byl vystaven záření po dobu 3000 hodin. Podle propočtu by to mělo odpovídat 10 roků na přímém slunci.

2.4.2. Měření optických vlastností a indexu žlutosti

Měření se provádělo na přístroji DATACORE 500, velikost štěrbin USAV 6,6 mm, měření bez lesku SCE. Každý vzorek byl měřen 4x a vždy pootočen o 90°. Index žlutosti byl stanoven podle normy ASTM E313.

2.4.3. Zkouška tvrdosti

Tvrdost byla měřena na 5-ti vzorcích s různou expozicí na univerzálním přístroji INNOVATEST Nemesis 9000.

Tvrdost podle Brinella – velikost kuličky 5 mm, přitlačná síla 62,5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdost podle Vickerse – přitlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

Tvrdost podle Knoppa – přitlačná síla 5 kgf po dobu 10 s.

Z přístroje byli pořízeny fotografie povrchů vzorků.

2.4.4. Rázová houževnatost

Zkouška rázové houževnosti – CHARPY byla prováděna na přístroji PIT 501J (4 J). Z technologických důvodů byla použita norma ČSN 64 0612. Typ vzorečku č. 3 tj. 50 x 6 x 2 mm, vzdálenost mezi podpěrami 40 mm, normálový ráz – kolmo na vrstvy na širší stranu vzorku. Měřeno 5 x za normálních podmínek.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

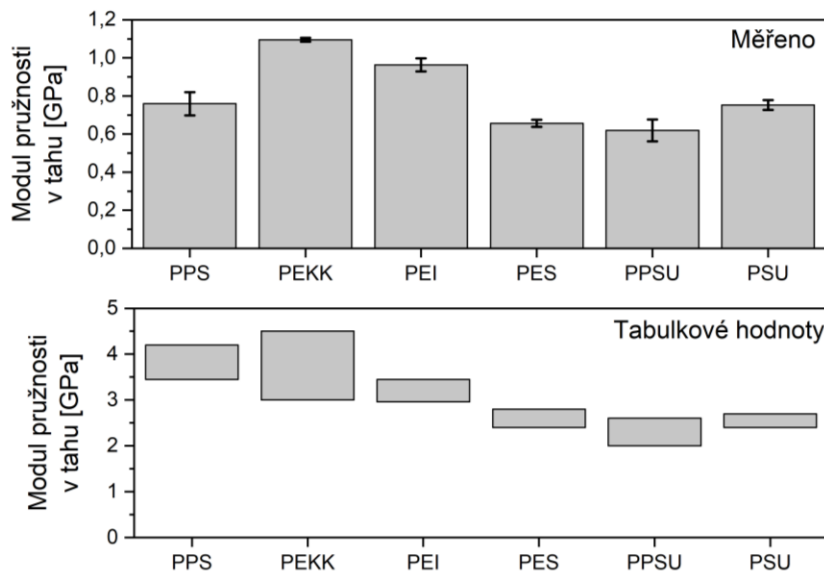
3.1. Charakterizace high-tech polymerů použitelných jako kompozitní matrice.

3.1.1. Tahová zkouška matric

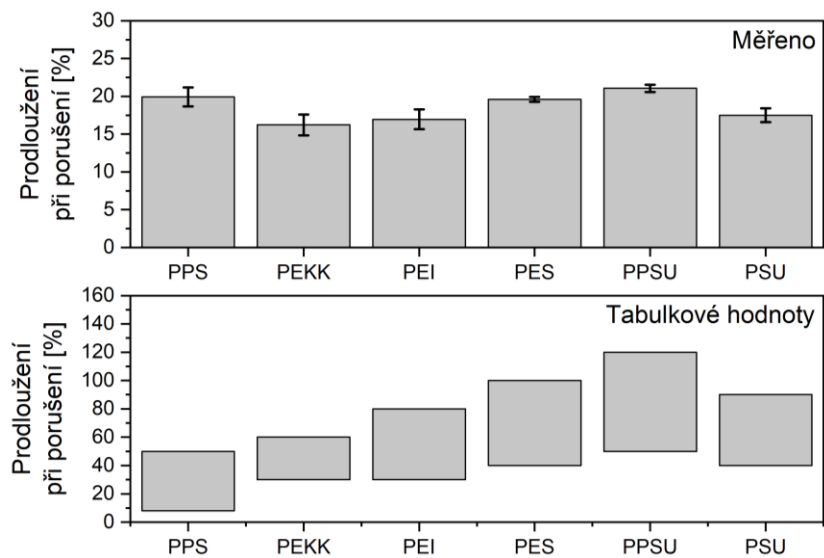
Tahovou zkouškou byly stanoveny základní parametry, jako je modul pružnosti, mez pevnosti a prodloužení při porušení, pro high-tech polymery, které se mohou používat jako matrice do vysoce odolných kompozitů. Tyto mnou změřené parametry byly pro jednotlivé polymery mezi sebou porovnány (Grafy 12 – 14. Měřeno). Zároveň bylo přidáno srovnání s hodnotami od výrobců, které je vyjádřeno rozmezím hodnot, které různí výrobci uvádějí. (Grafy 12 - 14. Tabulkové hodnoty). K tomu byla použita Tabulka 1. (viz kapitola 1.4), která byla vytvořena z technických listů od různých výrobců daného polymeru. Protože jsem vzorky měřil, z technologických důvodů jinou normou, než jsou měřeny výrobci, nedají se výsledky srovnávat v absolutních číslech. Lze je, ale srovnávat ve vzájemných poměrech.

Jak z mého měření, tak z dat od výrobců vyplývá, že polymery s nejvyšším modulem pružnosti jsou PEKK, PPS a PEI. Také tyto polymery mají vyšší mez pevnosti. Naopak PAES, kam patří PES, PPSU, PSU, mají nižší modul pružnosti a nižší mez pevnosti, ale mají vyšší prodloužení. V mém případě PPS neodpovídá předpokladům tabulkových hodnot od výrobců. To je dáno tím, že použitý polymer je výrobcem definován jako vysoce rázuvzdorný, tedy modifikován pro vyšší houževnatost. Tím se snižuje jeho modul pružnosti a zároveň se zvyšuje prodloužení při napětí. Zároveň toto není charakterizace použité matrice ve kompozitním studovaném kompozitním materiálu.

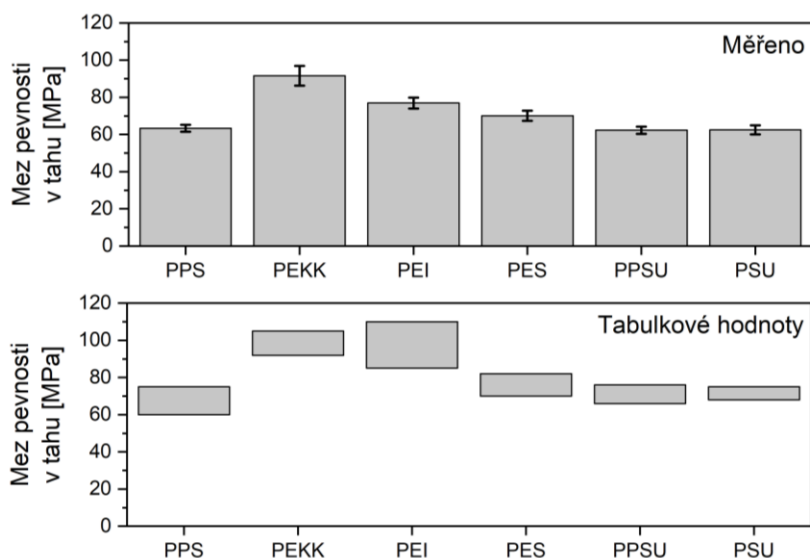
S použitou normou se liší změřené hodnoty v absolutních číslech u modulu pružnosti a prodloužení při porušení. U meze pevnosti (Graf 14.) hodnoty měřené různými normami spolu v absolutních číslech korelují.



Graf 12. Modul pružnosti v tahu pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců. Měřeno normou ASTM D 1708. Tabulkové hodnoty pro normu ASTM D 638.



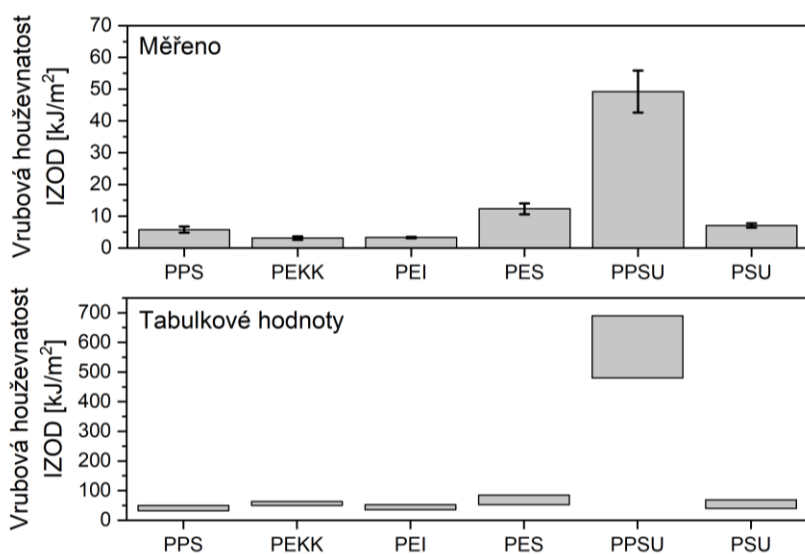
Graf 13. Prodloužení při porušení pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců. Měřeno normou ASTM D 1708. Tabulkové hodnoty pro normu ASTM D 638.



Graf 14. Mez pevnosti v tahu pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců. Měřeno normou ASTM D 1708. Tabulkové hodnoty pro normu ASTM D 638.

3.1.2. Vrubová houževnatost matric

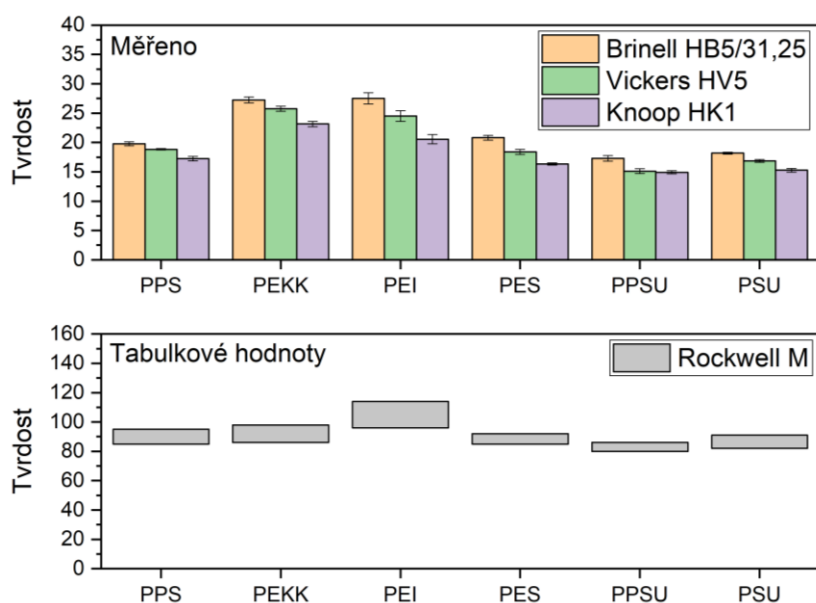
Byly změřeny hodnoty vrubové houževnatosti metodou IZOD (Graf 15. Měřeno) a porovnány s hodnotami od výrobců (Graf 15. Tabulkové hodnoty). Porovnání je mezi jinými normami, protože jsme z technologických důvodů použili jinou než výrobci. Hodnoty se v absolutních číslech nedají srovnávat, ale dá se mezi normami vidět určitá podobnost. Z minulé kapitoly 3.1.1, kde se porovnávaly tahové vlastnosti polymerů, je jasně vidět, že polymery mající vysoký modul pružnosti a mez pevnosti mají nízkou rázovou houževnatost a naopak. Také je vidět vyšší rázová houževnatost u PPS, o které byla řeč v minulé kapitole 3.1.1. Velmi zajímavý je PPSU, který svojí houževnatostí vyčnívá nad ostatními.



Graf 15. Vrubová houževnatost – IZOD pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců. Měřeno normou ČSN 64 0612. Tabulkové hodnoty pro normu ASTM D 256.

3.1.3. Zkouška tvrdosti matric

Tvrdość polymeru byla měřena několika metodami (Brinell, Vickers, Knoop) (Graf 16. Měřeno) a porovnávána s hodnotami jiné metody, a to Rockwellem M (Graf 16. Tabulkové hodnoty). Jsou to sice jiné metody měření, ale mají mezi sebou určitou podobnost. Ze všech metod vyplývá, že nejtvrdšími polymery jsou PEKK a PEI. Do polymerů s nižší tvrdostí se pak řadí PPS, PES, PPSU a PSU. U polymeru PPS je nižší tvrdost dána v mém případě modifikací pro vyšší houževnatost.



Graf 16. Tvrdosti pro změřené polymery a pro tabulkové hodnoty výrobců. Měřeno metodou Brinell, Vickers, Knoop. Tabulkové hodnoty pro Rockwell M.

3.1.4. Termomechanická charakteristika matric

Z termomechanického hlediska byla u matric pomocí DMA získána základní charakteristika chování polymeru za tepla, a to teplota skelného přechodu T_g . Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 7. Z měření je jasné, že všechny high-tech polymery mají vysokou teplotu T_g , která překračuje 100 °C. Velmi tepelně odolnými polymery jsou PEI a polymery z řad PAES, které přesahují teploty skelného přechodu přes 200 °C.

Tabulka 7. Teplota skelného přechodu pro polymery změřená pomocí DMA.

Polymer	T_g [°C]
PPS	118
PEKK	183
PEI	244
PESU	244
PPSU	252
PSU	209

3.2. Charakterizace kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS-V)

3.2.1. Mechanické vlastnosti kompozitu C/PPS-V

Na kompozitu C/PPS-V, který je přímo od výrobce a není dále upravován, byly stanoveny základní mechanické parametry, jako je modul pružnosti a mez pevnosti v tahu a ohybu, tvrdost a rázová houževnatost (Tabulka 8 – 11.).

Tabulka 8. Zkouška v tahu pro C/PPS-V. Použitá norma ASTM D 1708.

Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Prodloužení při max. nap. [%]
3,554 ± 0,24	332,98 ± 5,61	11,48 ± 2,12

Tabulka 9. Zkouška v ohybu pro C/PPS-V. Použitá norma ČSN EN ISO 178.

Modul pružnosti v ohybu [GPa]	Mez pevnosti v ohybu [MPa]	Průhyb při max. napětí [mm]
32,50 ± 2,3	419 ± 31	2,08 ± 0,50

Tabulka 10. Tvrdost C/PPS-V.

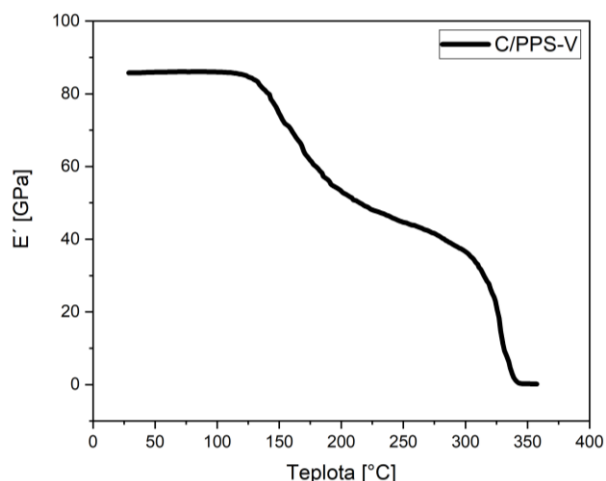
Brinell HB5/31,25	Vickers HV5	Knoop HK5
44,28 ± 3,2	61,19 ± 1,38	66,8 ± 1,75

Tabulka 11. Rázová houževnatost. Měřeno metodou CHARPY dle variace na normu ČSN EN ISO 179.

Rázová houževnatost [kJ/m²]
105,45 ± 4,02

3.2.2. Termomechanická charakteristika kompozitu

Dynamickou mechanickou analýzou (DMA) byla vytvořena DMA křivka úbytku elastického modulu pružnosti na teplotě pro kompozit C/PPS-V (Graf 17.). Z ní byla následně určena teplota skelného přechodu $T_g = 128 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota tání $T_m = 309 \text{ }^\circ\text{C}$. Od teploty skelného přechodu do teploty tání klesne kompozitu elastický modul pružnosti o 56 %.



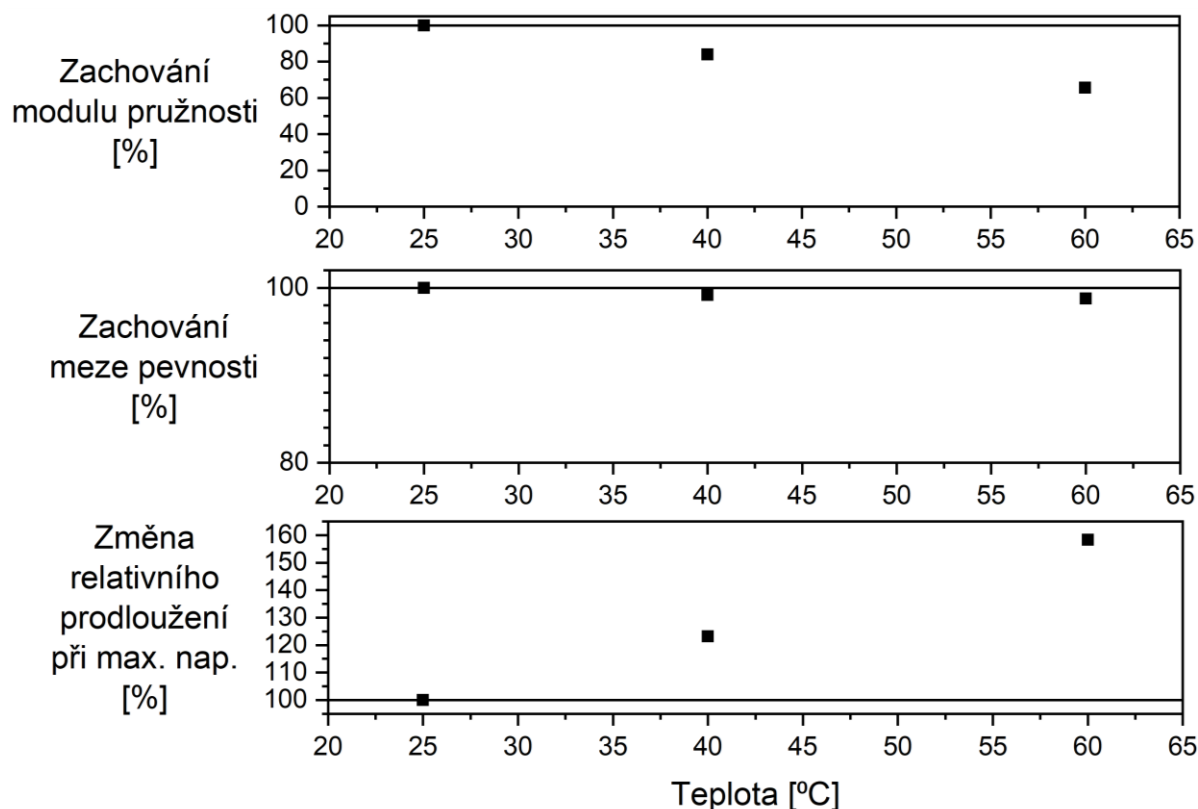
Graf 17. DMA křivka kompozitu C/PPS-V.

Dále byla zkoumána změna mechanických vlastností v tahu C/PPS-V na teplotě, přesněji při laboratorní teplotě, 40 a 60 °C (Tabulka 12.). Z měření byl vytvořen Graf 18., kde je znázorněn úbytek modulu pružnosti, meze pevnosti a změna relativního prodloužení při maximálním napětí při zvyšující se teplotě. Graf 18. je formulován tak, že zachování je poměr mezi hodnotou při zvýšené teplotě proti hodnotě při 25 °C.

Při zahřívání kompozitu C/PPS-V dochází ke znatelnému snížení modulu pružnosti, kdy při 60 °C má 65 % původní hodnoty. S úbytkem modulu pružnosti dochází ke zvyšování relativního prodloužení, kdy se relativní prodloužení při 60 °C zvyšuje dvojnásobně. Při zahřívání se hodnota meze pevnosti prakticky nemění, kdy při 60 °C došlo k úbytku meze pevnosti o necelé 2 % z původní hodnoty.

Tabulka 12. Mechanické vlastnosti kompozitu C/PPS-V při 25, 40 a 60 °C.
Použitá norma ASTM D 1708

Teplota měření	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Prodloužení při max. nap. [%]
25 °C	3,554 ± 0,24	332,98 ± 5,61	11,48 ± 2,12
40 °C	2,981 ± 0,40	330,23 ± 37,51	14,14 ± 2,36
60 °C	2,332 ± 0,42	328,87 ± 60,00	18,18 ± 0,74

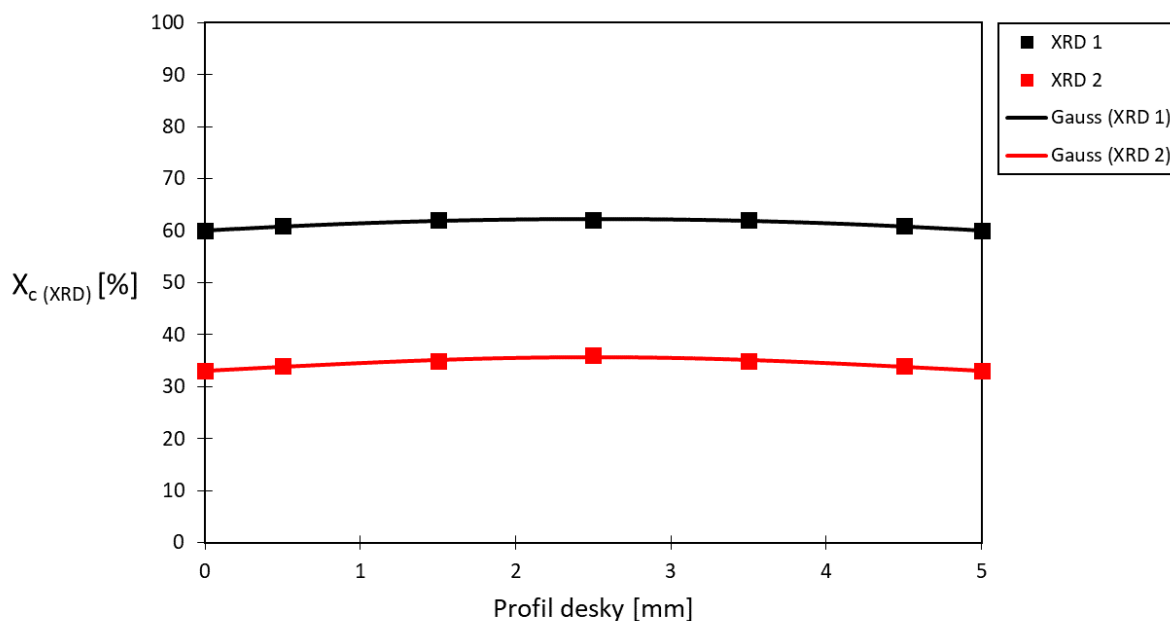


Graf 18. Zachování modulu pružnosti a meze pevnosti na teplotě a změna relativního prodloužení při maximálním napětí na teplotě pro kompozit C/PPS-V.

3.2.3. Charakterizace krystalinity kompozitu C/PPS-V

Stupeň krystalinity byl vypočtený z hustoty kompozitu. Hustota C/PPS-V byla změřena na $1,62 \text{ g/cm}^3$ a stupeň krystalinity na $X_{c(p)} = 55 \%$ (viz kapitola 2.3.7.2).

Rentgenovou difrakcí byly určeny stupně krystalinity v profilu kompozitní desky. Stupeň krystalinity byl spočítán z povrchu desky a v hloubkách 0,5; 1,5 a 2,5 mm. Tyto hodnoty stupně krystalinity pak byly převráceně použity na hloubky 3,5; 4,5 a 5 mm. V Grafu 19. a Tabulce 13. jsou zobrazeny stupně krystalinity vypočítané z difrakčního maxima pro krystalickou část a minima pro amorfni část (XRD 1) a stupně krystalinity vypočítané z velikostí ploch pod amorfni a krystalickým píkem (XRD 2). Všechny stupně krystalinity jak pro (XRD 1), tak pro (XRD 2) byly proloženy Gaussovou funkcí. Z ní pak byl spočítán průměr stupně krystalinity jako $X_{c(XRD 1)} = 61 \%$ a $X_{c(XRD 2)} = 35 \%$.



Graf 19. Profil krystalinity kompozitní desky C/PPS-V. Měření pomocí XRD a stupeň krystalinity určen dvěma metodami.

Tabulka 13. Stupně krystalinity v závislosti na hloubce měření pro kompozit C/PPS-V. Měřeno pomocí XRD a stupeň určen dvěma metodami.

C/PPS-V	Hloubka, kde bylo provedeno měření v mm						
	0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5
X_c (XRD 1) [%]	60	61	62	62	62	61	60
X_c (XRD 2) [%]	33	34	35	36	35	34	33

Pro další způsob stanovení krystalinity byla použita DMA. Zde byl stupeň krystalinity určen z výbrusu kompozitní desky. Jedná se o postranní část kompozitní desky 1 mm do hloubky. Zde byla hodnota stupně krystalinity $X_{c(DMA)} = 71$ %.

Jak je vidět každá metoda dává jiný stupeň krystalinity, ale shodují se v tom, že krystalinita kompozitní desky od výrobce má relativně vysokou hodnotu krystalinity a krystalinita je téměř rovnoměrně rozložená po celém profilu desky.

3.3. Studium vlivu chlazení na obsah krystalické fáze a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitu - uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (C/PPS) při konsolidaci v průběhu termoformingu

3.3.1. Rozložení krystalické fáze

3.3.1.1. Rentgenová difrakce (XRD)

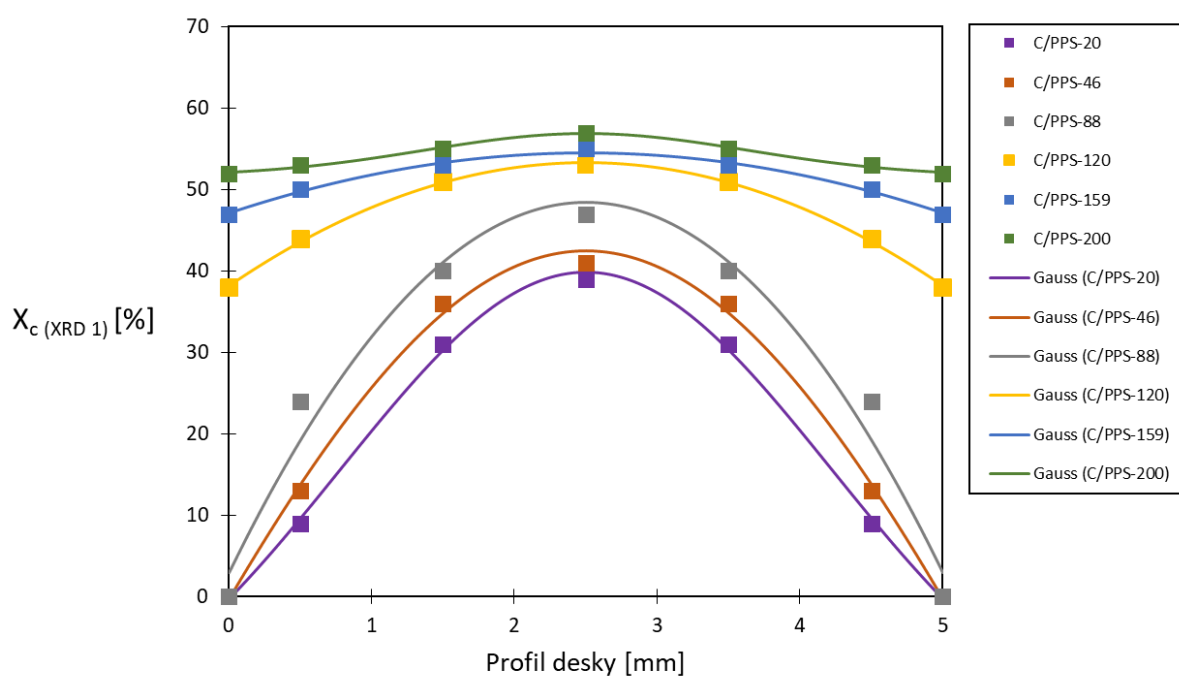
Byla vybrána metoda rentgenové difrakce (XRD) pro profilování rozložení krystalické fáze do hloubky kompozitní desky. Na každé kompozitní desce (konsolidované při teplotách 20; 46; 88; 120; 159 a 200 °C) byl stanoven stupeň krystalinity na povrchu a pak v hloubce 0,5; 1,5 a 2,5 mm. V Tabulkách 14. a 15. jsou uvedeny stupně krystalinity vypočítané z difrakčního maxima pro krystalickou část a minima pro amorfni část (XRD 1) a stupně krystalinity vypočítané z ploch pod amorfniím a krystalickým píkem (XRD 2). Hodnoty krystalinity byly znázorněny v Grafech 20. a 21. a proloženy Gaussovou funkcí. Rovnice 29. je rovnice Gaussovy funkce. Parametry Gaussovy funkce pro modelování profilu krystalinity kompozitních desek jsou v Tabulkách 16. a 17. Z Gaussovy funkce byla také vypočítaná průměrná hodnota stupně krystalinity (viz Tabulka 18.). Maximální a minimální hodnoty stupně krystalinity pro jednotlivé vzorky byly použity k vytvoření rozptylu stupně krystalinity v desce v závislosti na teplotě formy při termoformingu (viz Graf 22.). Difraktogramy vybraných kompozitních desek s teplotou konsolidace, kdy docházelo k výrazným změnám jsou sloučeny do Grafu 23. Diskuze je potom souhrnně v kapitole 3.3.1.6.

Tabulka 14. Stupně krystalinity (X_c) vypočítané z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.

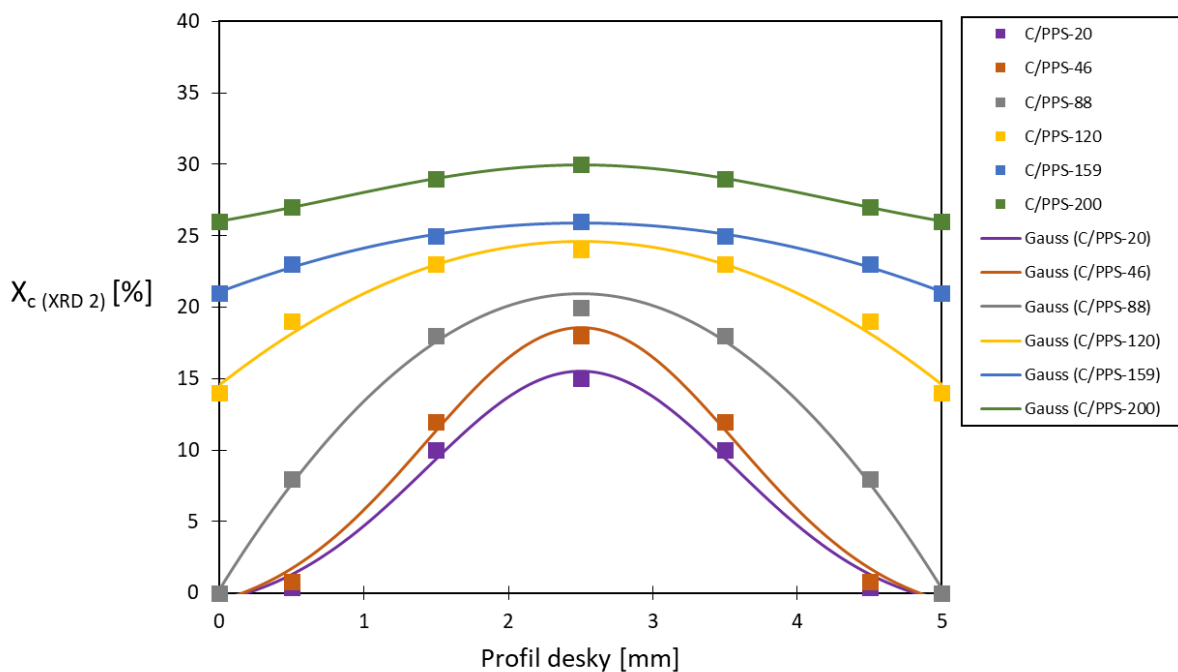
X_c (XRD 1) [%]	Hloubka, kde bylo provedeno měření v mm						
Vzorek	0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5
C/PPS-20	0	9	31	39	31	9	0
C/PPS-46	0	13	36	41	36	13	0
C/PPS-88	0	24	40	47	40	24	0
C/PPS-120	38	44	51	53	51	44	38
C/PPS-159	47	50	53	55	53	50	47
C/PPS-200	52	53	55	57	55	53	52

Tabulka 15. Stupně krystalinity (X_c) vypočítané z plochy píku amorfni a krystalické části pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.

X_c (XRD 2) [%]	Hloubka, kde bylo provedeno měření v mm						
Vzorek	0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5
C/PPS-20	0	0,4	10	15	10	0,4	0
C/PPS-46	0	0,8	12	18	12	0,8	0
C/PPS-88	0	8	18	20	18	8	0
C/PPS-120	14	19	23	24	23	19	14
C/PPS-159	21	23	25	26	25	23	21
C/PPS-200	26	27	29	30	29	27	26



Graf 20. Profil krystalinity kompozitní desky vypočítaný z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.



Graf 21. Profil krystalinity kompozitní desky vypočítaný z plochy píku amorfni a krystalické části pro kompozitní desky s různou teplotou konsolidace. Měřeno XRD.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2 \cdot \frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Rovnice 29.

Tabulka 16. Parametry Gaussovy funkce pro stupeň krystalinity měřené z difrakčního maxima a minima pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách.

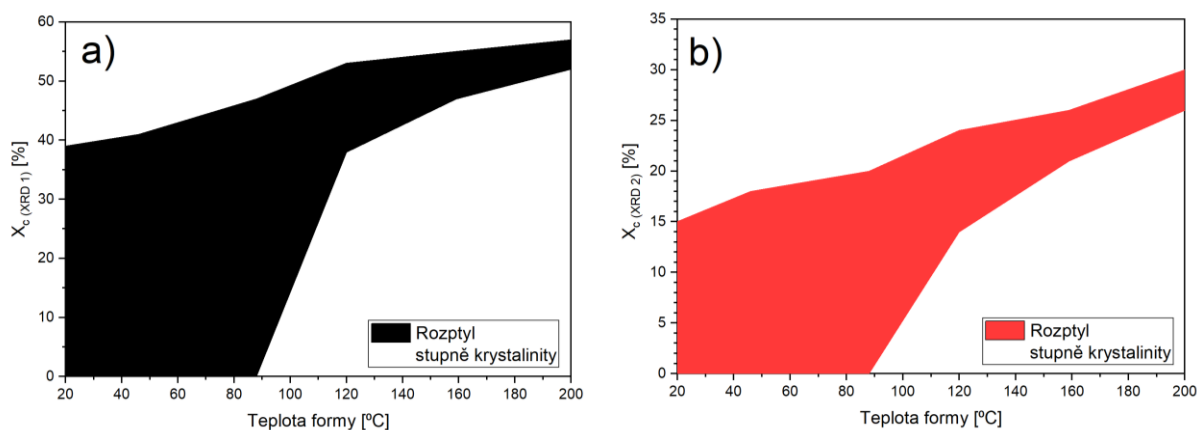
Vzorek	Gaussovy parametry				R ²
	y ₀	x _c	w	A	
C/PPS-20	-21,6	2,5	3,44	264,8	0,9983
C/PPS-46	-135,4	2,5	6,74	1503,3	0,9965
C/PPS-88	-2385,9	2,5	25,71	78445,2	0,9687
C/PPS-120	-498,7	2,5	21,21	14673,2	0,9976
C/PPS-159	-168,0	2,5	19,13	5338,1	0,9899
C/PPS-200	51,7	2,5	2,27	14,6	0,9889

Tabulka 17. Parametry Gaussovy funkce pro stupeň krystalinity měřené z plochy píků pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách.

Vzorek	Gaussovy parametry				R ²
	y_0	x_c	w	A	
	C/PPS-20	-1,6	2,5	2,13	
C/PPS-46	-1,9	2,5	2,15	55,3	0,9901
C/PPS-88	-748,5	2,5	21,44	20673,6	0,9961
C/PPS-120	-502,4	2,5	25,45	16815,6	0,9767
C/PPS-159	-140,9	2,5	20,66	4318,1	0,9998
C/PPS-200	23,9	2,5	3,41	25,8	0,9998

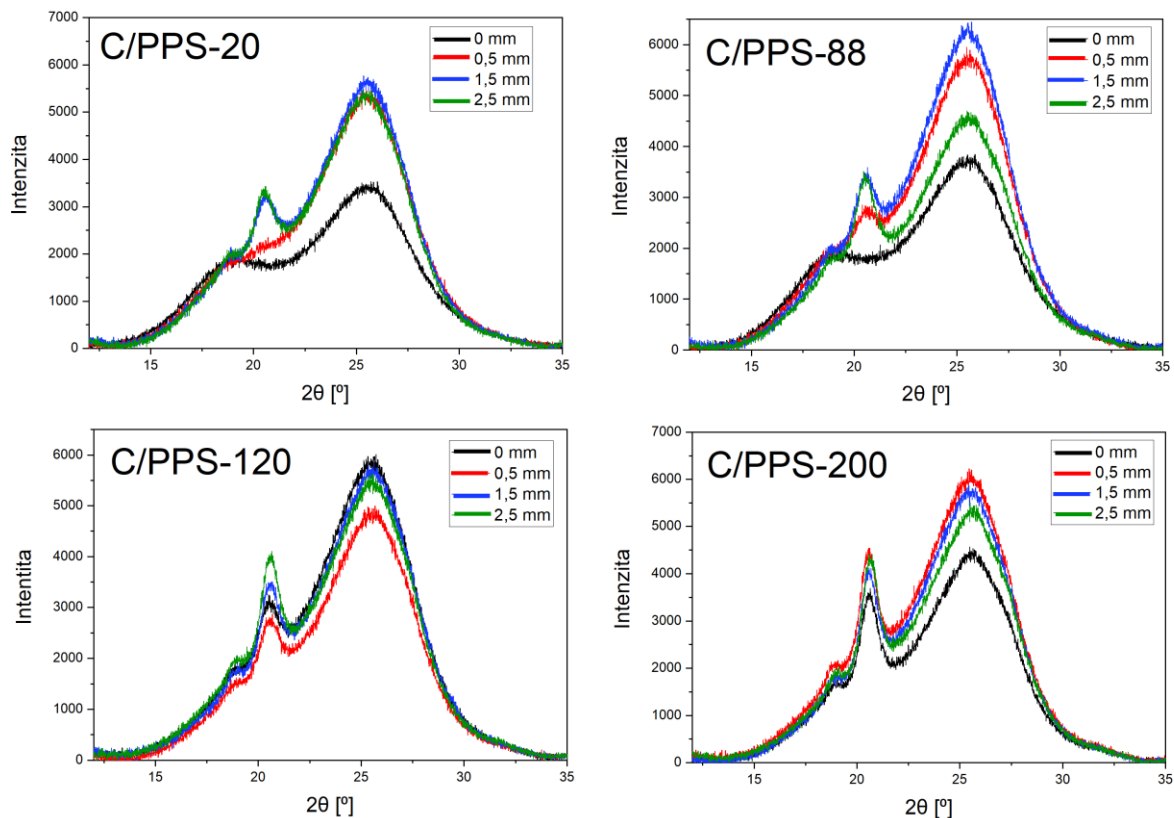
Tabulka 18. Průměrné hodnoty krystalinity pro kompozitní desky konsolidované při různých teplotách a různých metodách stanovení.

	C/PPS-20	C/PPS-46	C/PPS-88	C/PPS-120	C/PPS-159	C/PPS-200
$\bar{\phi} X_c$ (XRD 1) [%]	24	28	33	48	52	55
$\bar{\phi} X_c$ (XRD 2) [%]	7	9	14	21	24	28



Graf 22. Rozptyl stupně krystalinity u kompozitní desky v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno XRD.

a) výpočet přes výšky amorfního a krystalického píku b) výpočet přes plochu amorfního a krystalického píku



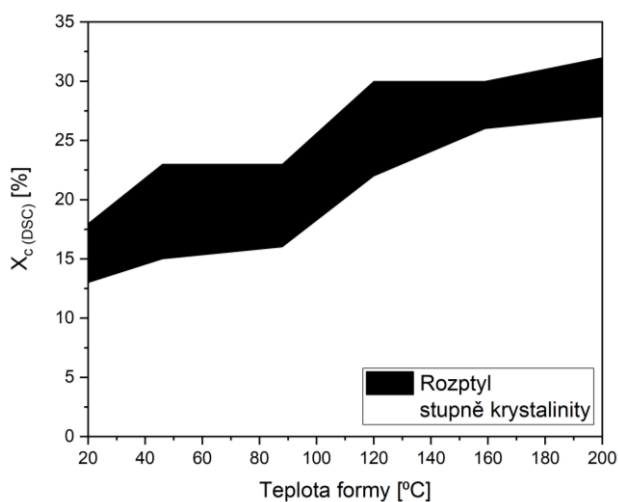
Graf 23. Difraktogramy pro kompozitních desky při teplotách konsolidace 20; 88; 120 a 200 °C. Měření bylo provedeno pro hloubky 0 mm (na povrchu) 0,5 mm, 1,5 mm a 2,5 mm.

3.3.1.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita pro základní stanovení stupně krystalinity na povrchu (0 mm) a z prostředku (2,5 mm) kompozitní desky. Stupeň krystalinity byl stanoven z tepla studené krystalizace a tepla tání z Tabulky 19. Z hodnot pak byl vytvořen Graf 24. rozptylu stupně krystalinity na teplotě formy při konsolidaci. Rozptyl je maximální a minimální hodnota stupně krystalinity pro konsolidovanou desku při dané teplotě. Diskuze je potom souhrnně v kapitole 3.3.1.6.

Tabulka 19. Teplo studené krystalizace, teplo tání a stupeň krystalinity pro kompozitní desky. Měřeno DSC.

Vzorek	Hloubka měření [mm]	Teplo studené krystalizace (ΔH_{cc}) [J/g]	Teplo tání (ΔH_m) [J/g]	X_c (DSC) [%]
C/PPS-20	0	-4,17	10,61	13
	2,5	-2,67	11,41	18
C/PPS-46	0	-2,8	10,02	15
	2,5	-5,59	16,75	23
C/PPS-88	0	-4,21	12,02	16
	2,5	-4,53	16,12	23
C/PPS-120	0	-3,14	13,81	22
	2,5	-4,23	18,96	30
C/PPS-159	0	-5,48	18,52	26
	2,5	-6	20,9	30
C/PPS-200	0	-4,12	17,26	27
	2,5	-4,53	20,5	32



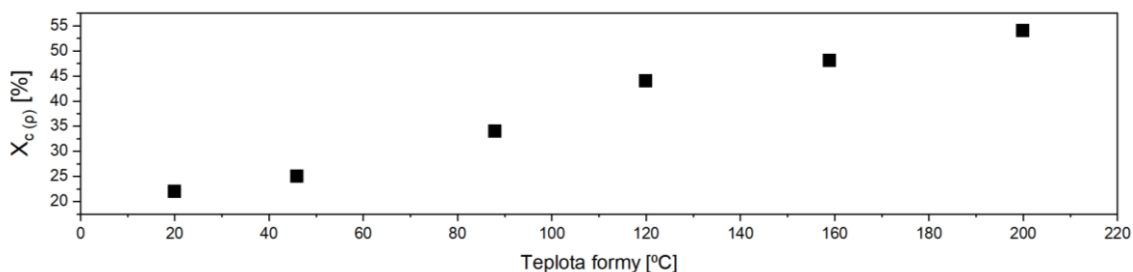
Graf 24. Rozptyl stupně krystalinity u kompozitní desky v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno DSC.

3.3.1.3. Hustota

Hustoty kompozitních desek konsolidovaných při daných teplotách a z nich spočítané stupně krystalinity jsou uvedeny v Tabulce 20. a Grafu 25. Diskuze je potom souhrnně v kapitole 3.3.1.6.

Tabulka 20. Hustota a stupeň krystalinity pro kompozitní desky konsolidovaných při daných teplotách. Měřeno přes hustotu.

Vzorek	C/PPS-20	C/PPS-46	C/PPS-88	C/PPS-120	C/PPS-159	C/PPS-200
Hustota [g/cm ³]	1,6031	1,6049	1,61	1,6153	1,6174	1,6206
X _{c(ρ)} [%]	22	25	34	44	48	54



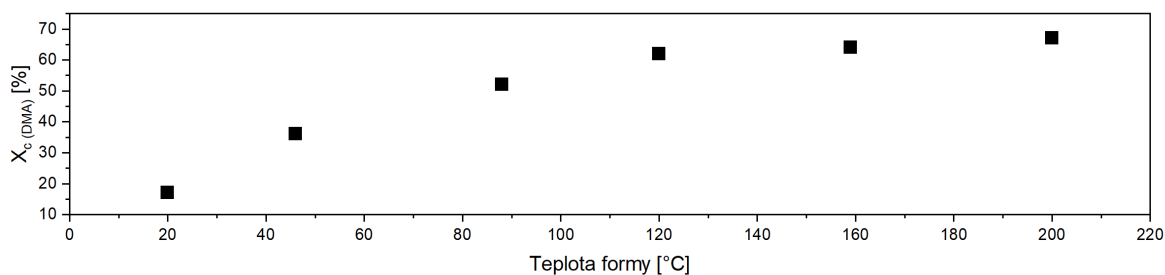
Graf 25. Stupeň krystalinity v závislosti na teplotě konsolidace. Měřeno přes hustotu.

3.3.1.4. Dynamická mechanická analýza (DMA)

Stupně krystalinity byly stanoveny z výbrusu o tloušťce 1 mm z vnější strany kompozitní desky. Nejedná se tedy o krystalinitu celé desky. Hodnoty stupně krystalinity stanovené pomocí DMA jsou v Tabulce 21. a Grafu 26. Diskuze je potom souhrnně v kapitole 3.3.1.6.

Tabulka 21. Stupeň krystalinity pro výbrusy z kompozitní desky konsolidované za daných teplot. Měřeno DMA.

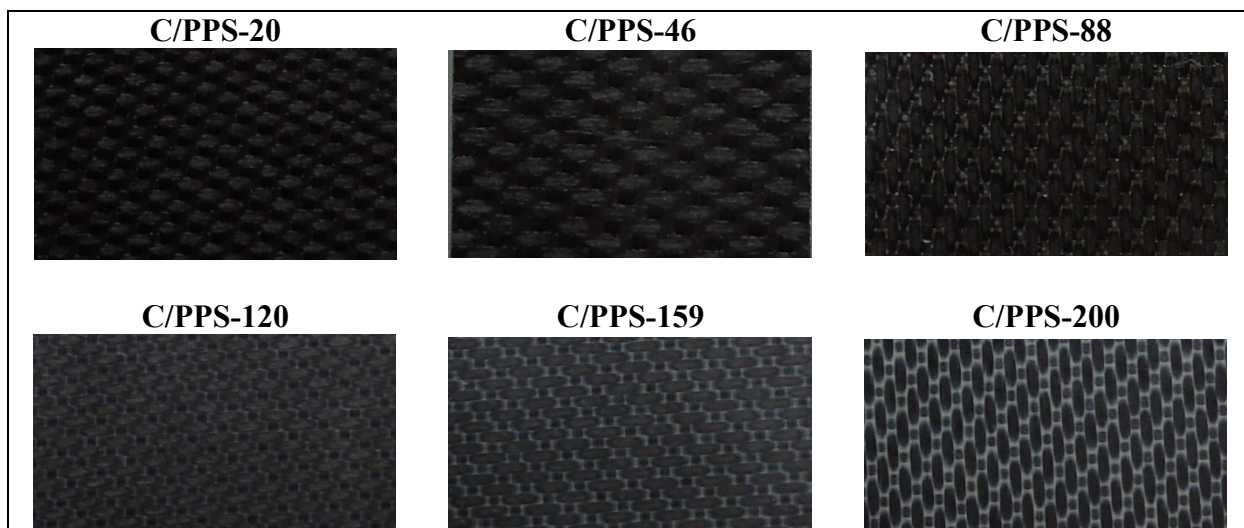
Vzorek	C/PPS-20	C/PPS-46	C/PPS-88	C/PPS-120	C/PPS-159	C/PPS-200
X _{c(DMA)} [%]	17	36	52	62	64	67



Graf 26. Stupeň krystalinity v závislosti na teplotě pro výbrusy z kompozitní desky. Měřeno DMA.

3.3.1.5. Fotky povrchu desek

Povrch desek po termoformingu při různých teplotách konsolidace byl vyfocen a je zobrazen na Obrázku 34. . Diskuze je potom souhrnně v kapitole 3.3.1.6.



Obrázek 34. Povrchy kompozitních desek po termoformingu při daných teplotách konsolidace.

3.3.1.6. Shrnutí rozložení krystalické fáze v termoformovaném kompozitu při různé teplotě formy

K zhodnocení rozložení a množství krystalické fáze v kompozitní desce podrobené termoformingu byla použita rentgenová difrakce (XRD), která je výzkumníky často zmiňovaná jako nejcitlivější metoda pro stanovení krystalické fáze. Z Tabulek 14. a 15. je zřejmé, že XRD je citlivá metoda, ale záleží na použité metodě vyhodnocení z difrakčních spekter. Metoda dekonvoluce difrakčních spekter na píky pro krystalickou a amorfní část je přesnější možnost, ale hodně záleží na přesnosti nalezení jednotlivých poloh píků. Pro nalezení polohy jsou používány standardy s krystalickým a amorfním vzorkem. Metoda výpočtu z difrakčního maxima a minima pro amorfní a krystalickou složku je jednodušší na určení krystalinity, ale pokud je proměřovaný vzorek složitější, třeba kompozit, je potřeba znát spektrum i pro použitou výztuž.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda, která se hojně používá pro svoji jednoduchost výpočtu a reprodukovatelnost krystalinity. Z mých měření (Tabulka 19.) i z literatury [63] je jasně vidět, že pro měření vzorků s velmi nízkou krystalinitou je měření DSC nepoužitelné. To je dáno snadnou krystalizací vzorku v průběhu měření mimo lokalizovaný pík. Příkladem amorfních povrchů jsou fotky kompozitních desek konsolidovaných při 20; 46 a 88 °C (Obrázek 34.). Na nich je jasně vidět amorfní stav povrchu, kdy je amorfní PPS průhledný a s vyšší krystalinitou přechází do bílé. U těchto povrchů pak DSC dává stupeň krystalinity 13 % a výše. Při vyhodnocování krystalinity z DSC je velmi

důležité udat hodnotu tepla tání 100 % krystalického polymeru. V mém případě byla zvolena hodnota pro PPS 150 J/g, který byl získán z XRD a hustot. Tabulky 15. a 19. ukazují schodu mezi údaji z DSC a XRD vyhodnocenou dekonvolucí difrakčních spekter.

Stanovení stupně krystalinity pomocí hustot bývá problematické pro materiály s nízkou homogenitou jako třeba kompozity. Nehomogenitu v tomto případě způsobují dutiny, nerovnoměrné rozložení matrice atd. V mém případě díky kvalitnímu kompozitu a vysokému tlaku lisování má takto vypočtený stupeň krystalinity podobný nárůst jako stupeň krystalinity vypočtený XRD a podobá se i v absolutních číslech s XRD vyhodnocenou z difrakčních maxim a minim (Tabulky 14. a 20). Byly použity hodnoty hustot pro amorfni část 1,319 g/cm³ a 1,439 g/cm³ pro krystalickou část (viz kapitola 2.2.7.2.).

Stanovení stupně krystalinity pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA) podléhá problému s krystalizací vzorku v průběhu měření. To postihuje především vzorky s nízkou krystalinitou. Protože ke stanovení stupně krystalinity je zapotřebí referenční amorfni vzorek, bude docházet ke zkreslení vyšších stupňů krystalinity. V mém případě probíhalo měření rychlostí ohřevu 10 °C/min, ale pro zmenšení zkreslení by bylo vhodnější ještě rychlejšího ohřevu. [67]

Ze všech předchozích měření je zjevné, že i při nejnižší teplotě formy, tedy pokojové teplotě, bude vnitřek kompozitní desky do určité míry zakrystalizován. Jiné je to s vnějšími částmi a povrchem kompozitu, které se dotýkají formy a přes které je odváděno teplo při chlazení. Pokud je gradient teplot mezi předehřátým kompozitem a formou velký vnější části rychle podchladnou a nestačí se krystalická forma rozvinout. Pokud je teplota formy vyšší, má vnější část kompozitní desky delší čas na rozvinutí krystalické fáze. Bylo zjištěno, že do teploty formy 88 °C mají vnější části a povrch kompozitní desky velmi málo krystalické fáze. Od 88 °C začíná významně narůstat a vyrovnávat se krystalinita ze středu k vnějším částem desky. Povrch bývá s velmi malou krystalinitou, ale postupně narůstá. Od teploty 120 °C má i povrch významný podíl krystalické fáze. Při dalším zvyšování teploty formy se celkově zvyšuje krystalinita méně, ale především se zvyšuje krystalinita na vnějších částech a povrchu desky a celkově se krystalinita v celém profilu desky vyrovnává.

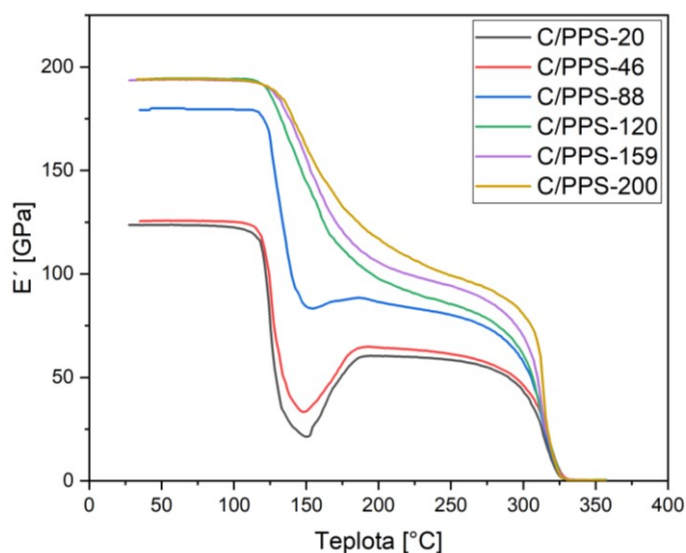
Pro shrnutí byla připravena Tabulka 22., kde jsou uvedeny všechny vypočítané stupně krystalinity měřené různými metodami.

Tabulka 22. Shrnutí stupňů krystalinity vypočítané různými metodami.

		Stupeň krystalinity z hloubky [mm] v kompozitní desce tloušťky 5 mm									
		0	0,5	1,5	2,5	0	0,5	1,5	2,5		
C/PPS-20	Xc (XRD 1)	0	9	31	39	C/PPS-120	Xc (XRD 1)	38	44	51	53
	∅ Xc (XRD 1)	24					∅ Xc (XRD 1)	48			
	Xc (XRD 2)	0	0,4	12	18		Xc (XRD 2)	14	19	23	24
	∅ Xc (XRD 2)	7					∅ Xc (XRD 2)	21			
	Xc (DSC)	13	-		18		Xc (DSC)	22	-		30
	Xc (ρ)	22					Xc (ρ)	44			
	Xc (DMA)	17			-		Xc (DMA)	62			-
C/PPS-46	Xc (XRD 1)	0	13	36	41	C/PPS-159	Xc (XRD 1)	47	50	53	55
	∅ Xc (XRD 1)	28					∅ Xc (XRD 1)	52			
	Xc (XRD 2)	0	0,8	12	18		Xc (XRD 2)	21	23	25	26
	∅ Xc (XRD 2)	9					∅ Xc (XRD 2)	24			
	Xc (DSC)	15	-		23		Xc (DSC)	26	-		30
	Xc (ρ)	25					Xc (ρ)	48			
	Xc (DMA)	36			-		Xc (DMA)	64			-
C/PPS-88	Xc (XRD 1)	0	24	40	47	C/PPS-200	Xc (XRD 1)	52	53	55	57
	∅ Xc (XRD 1)	33					∅ Xc (XRD 1)	55			
	Xc (XRD 2)	0	8	18	20		Xc (XRD 2)	26	27	29	30
	∅ Xc (XRD 2)	14					∅ Xc (XRD 2)	28			
	Xc (DSC)	16	-		23		Xc (DSC)	27	-		32
	Xc (ρ)	34					Xc (ρ)	54			
	Xc (DMA)	52			-		Xc (DMA)	67			-

3.3.2. Termomechanická analýza a termická analýza

Byly proměřeny DMA křivky pro vzorky konsolidované za různých teplot (Graf 27.). Na nich je vidět, že vzorky s nízkou krystalinitou (20; 46; 88) mají velký úbytek elastického modulu pružnosti po skelném přechodu. Bohužel hned nastává krystalizace v průběhu měření, a tak modul opět roste. Se zvyšující se krystalinitou (120; 159; 200) se propad snižuje. Krystalinita také zvyšuje výchozí elastický modul pružnosti. Z DMA křivek byly určeny teploty skelného přechodu a teploty tání (Tabulka 23.). Ty se se zvyšující krystalickou fází zvyšují.



Graf 27. DMA křivka pro vzorky s kompozitu konsolidované při různých teplotách.

Tabulka 23. Teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) pro kompozit konsolidovaný při různých teplotách. Měřeno DMA.

Vzorek	C/PPS-20	C/PPS-46	C/PPS-88	C/PPS-120	C/PPS-159	C/PPS-200
T_g [°C]	119	120	121	123	128	129
T_m [°C]	296	298	298	300	302	310

Diferenciální skenovací kalorimetrií byly zjištěny teploty skelného přechodu, studené krystalizace (krystalizace při zahřívání) a teploty tání z povrchu (P) a z prostředku (PR) kompozitní desky (Tabulka 24.). S postupující teplotou se hodnoty mírně zvyšují.

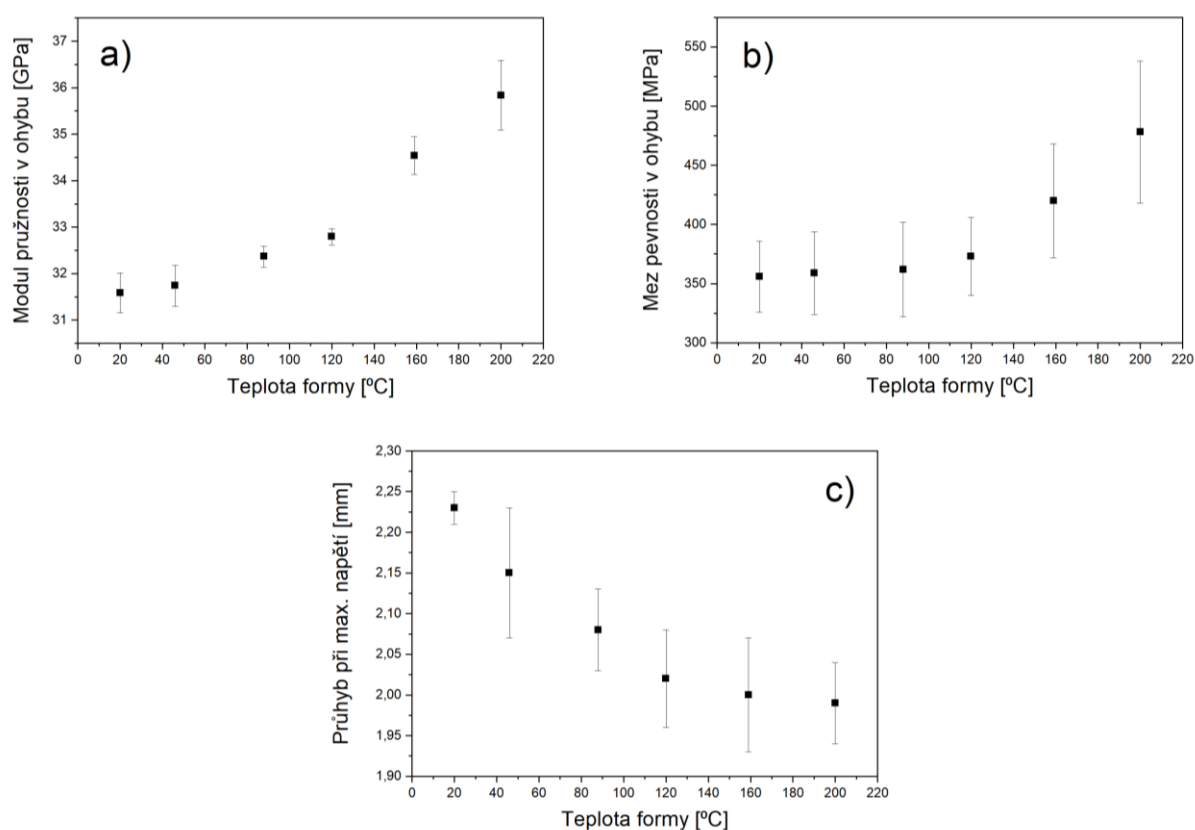
Tabulka 24. Teploty skelného přechodu (T_g), teploty studené krystalizace (T_{cc}) a teploty tání pro povrch (P) a prostředek kompozitu (PR) kompozitní desky. Měřeno DSC.

Vzorek	Místo měření	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
C/PPS-20	P	86	111	284
	PR	87	112	285
C/PPS-46	P	87	113	284
	PR	87	113	285
C/PPS-88	P	87	113	285
	PR	87	114	285
C/PPS-120	P	87	114	285
	PR	88	114	286
C/PPS-159	P	88	115	286
	PR	89	117	286
C/PPS-200	P	89	116	286
	PR	90	117	286

3.3.3. Vliv krystalinity na mechanické vlastnosti

3.3.3.1. Ohybová zkouška

Ohybovou zkouškou byl charakterizován vliv teploty forem při konsolidaci na modul pružnosti v ohybu, mez pevnosti v ohybu a maximální průhyb (Graf 28.). V zásadě je patrné, že při teplotě formy od 120 °C a výše, se výrazně zvyšuje modul pružnosti a mez pevnosti. To je dáno vyšší krystalinitou okrajových částí kompozitní desky. Stanovená teplota studené krystalizace (Tabulka 24.) odpovídá skutečnosti, že nárůst výše zmíněných parametrů souvisí s touto teplotou. Protože při termoformingu chladíme taveninu z vyšších teplot, bude teplota 120 °C jako dolní mez.

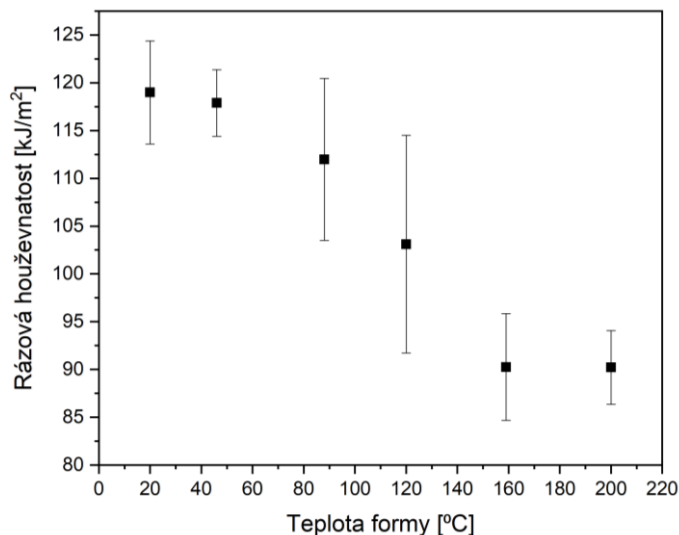


Graf 28. a) modul pružnosti; b) mez pevnosti; c) průhyb v závislosti na teplotě konsolidace.

3.3.3.2. Rázová houževnatost

Rázová houževnatost byla měřena metodou CHARPY. Tato metoda nedokáže oddělit energii spotřebovanou na iniciaci prvních trhlin a energií potřebnou na dotržení celého kompozitu. Z následujícího měření (Graf 29.) bylo zjištěno, že celková energie potřebná na přetržení kompozitu klesá s narůstajícím podílem krystalické fáze na okrajích kompozitní desky. Od teploty 120 °C se propad potřebné energie na přetržení snižuje. To je dáno jak

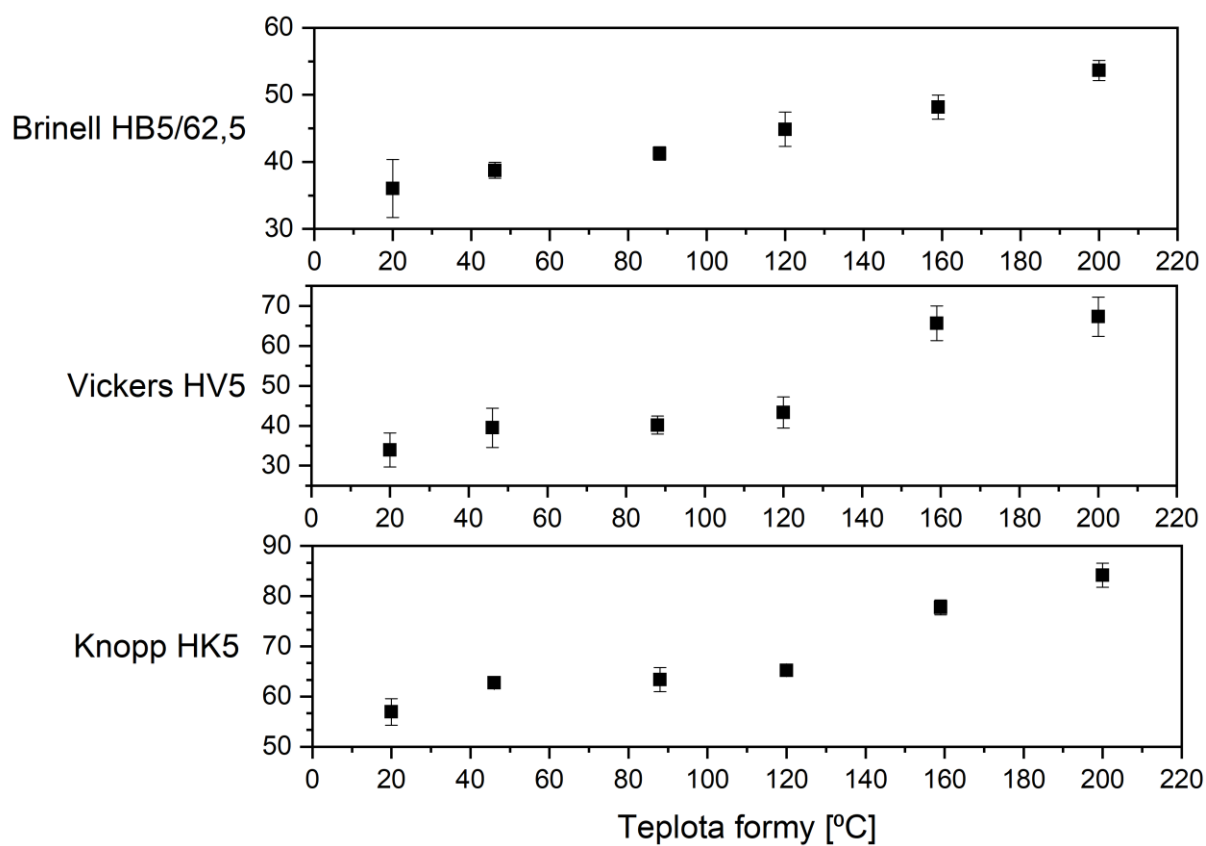
dostatečně vysokou krystalinitou na okrajích desky, tak zvýšením meze pevnosti a modulu pružnosti, kdy se potřebná energie na iniciaci trhlin zvyšuje. To jde proti snižující se energii na propagaci trhlin, která se s křehčí krystalickou strukturou snižuje.



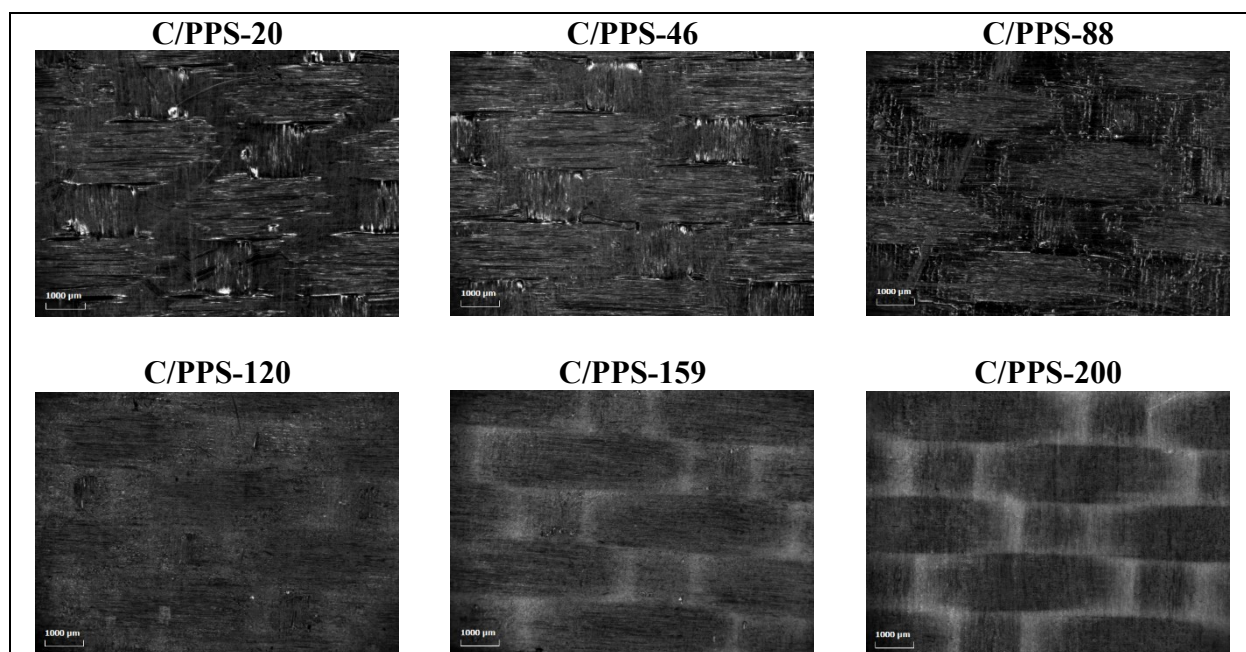
Graf 29. Rázová houževnatost – CHARPY v závislosti na teplotě konsolidace.

3.3.3.3. Tvrdost kompozitu

Tvrdost kompozitu byla měřena metodami Brinell (ocelová kulička), Vickers (diamantový čtyřboký jehlan s poměrem úhlopříček 1:1), Knoop (diamantový čtyřboký jehlan s poměrem úhlopříček 1:7). Výsledky jsou uvedeny v Grafu 30. Všechny metody se shodují v tom, že tvrdost kompozitu se stoupající teplotou formy při konsolidaci roste. Metody s jehlany jako vtlačovacím tělískem ukazují znatelný nárůst tvrdosti nad teplotou 120 °C, což odpovídá skokovým nárůstům modulu pružnosti, meze pevnosti a snížení poklesu rázové houževnatosti. Na Obrázku 35. jsou povrchy jednotlivých vzorků. Na nich je velmi patrné, že konsolidace za teploty 120 °C a výše prodlužuje dobu, kdy je polymer při lisování ještě při dostatečné teplotě, aby došlo k lepšímu prosycení kompozitu, a to především na povrchu.



Graf 30. Tvrdost kompozitu v závislosti na teplotě formy při konsolidaci. Měřeno pomocí metod Brinell, Vickers, Knopp.

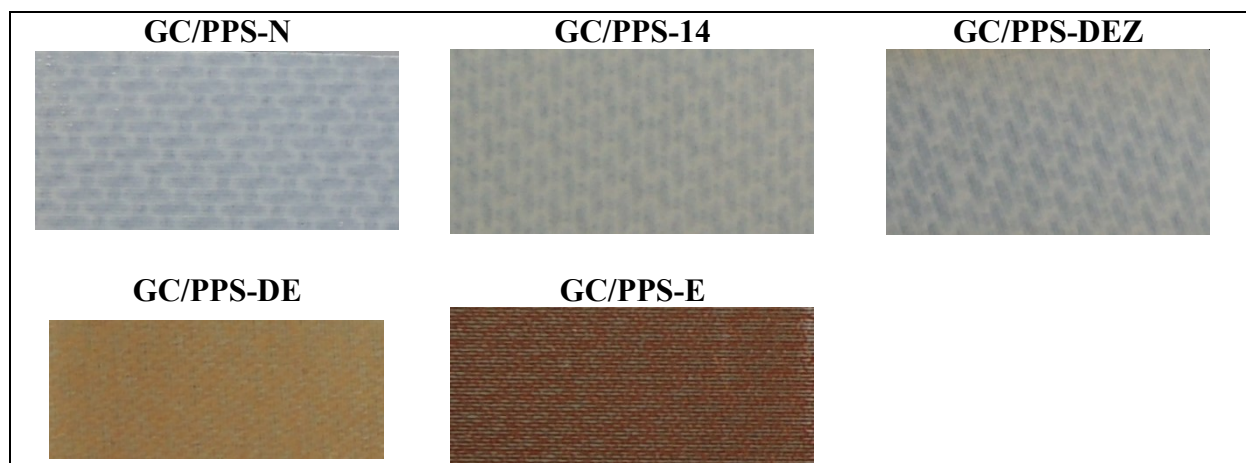


Obrázek 35. Povrchy kompozitních desek po termoformingu při daných teplotách konsolidace s přiblížením.

3.4. Studium vlivu UV záření na strukturu a vlastnosti hybridního kompozitu - skleněná a uhlíková tkanina/polyfenylsulfid (GC/PPS)

3.4.1. Změna optických vlastností po expozici UV záření

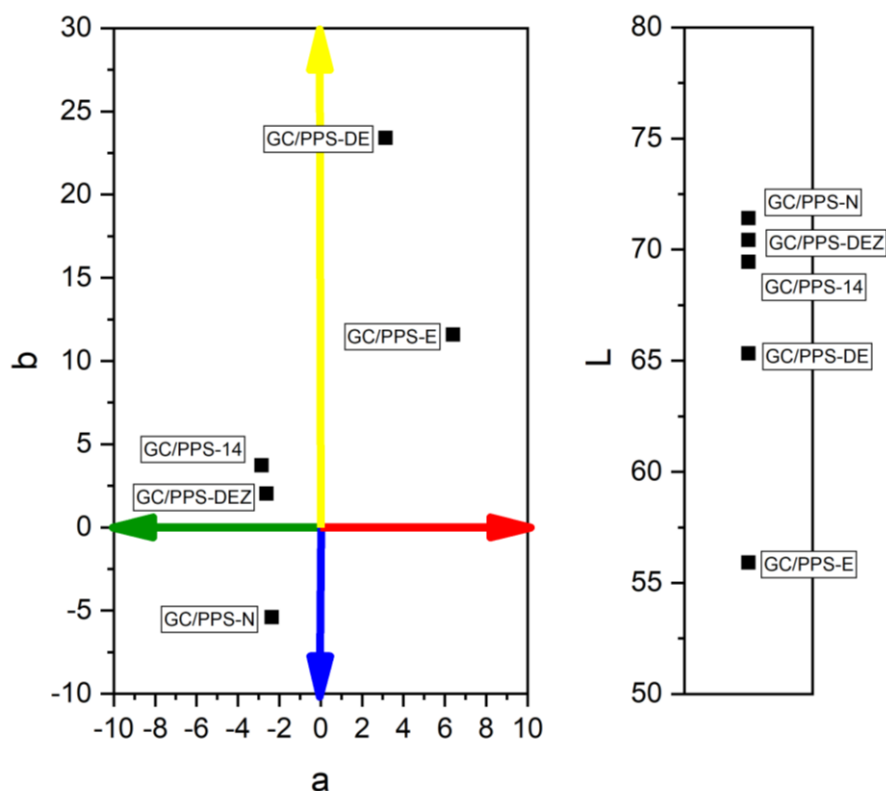
Na Obrázku 36. je jasně vidět, k jak velkým změnám struktury v PPS jako matrici došlo. Tyto optické změny byly zhodnoceny pomocí parametru jasů (L), barevného tónu (a, b), indexu žlutosti (YI) a barevné odchylky (ΔE) uvedených v Tabulce 25. a Grafu 31.



Obrázek 36. Povrchy testovaných vzorků pro studium vlivu UV záření na GC/PPS.

Tabulka 25. Optické parametry vzorků v závislosti na nevystavení, částečnému vystavení a úplnému vystavení UV záření.

Vzorek	CIE L	CIE a	CIE b	ΔE_{CIE}	ΔE_{CMC}	YI
GC/PPS-N	71,42	-2,36	-5,39	stand.	stand.	-16,02
GC/PPS-14	69,44	-2,85	3,73	9,35	11,58	6,31
GC/PPS-DEZ	70,43	-2,62	2,03	7,49	9,22	2,38
GC/PPS-DE	65,32	3,13	23,41	29,95	34,73	55,39
GC/PPS-E	55,91	6,4	11,59	24,61	24,34	39,27

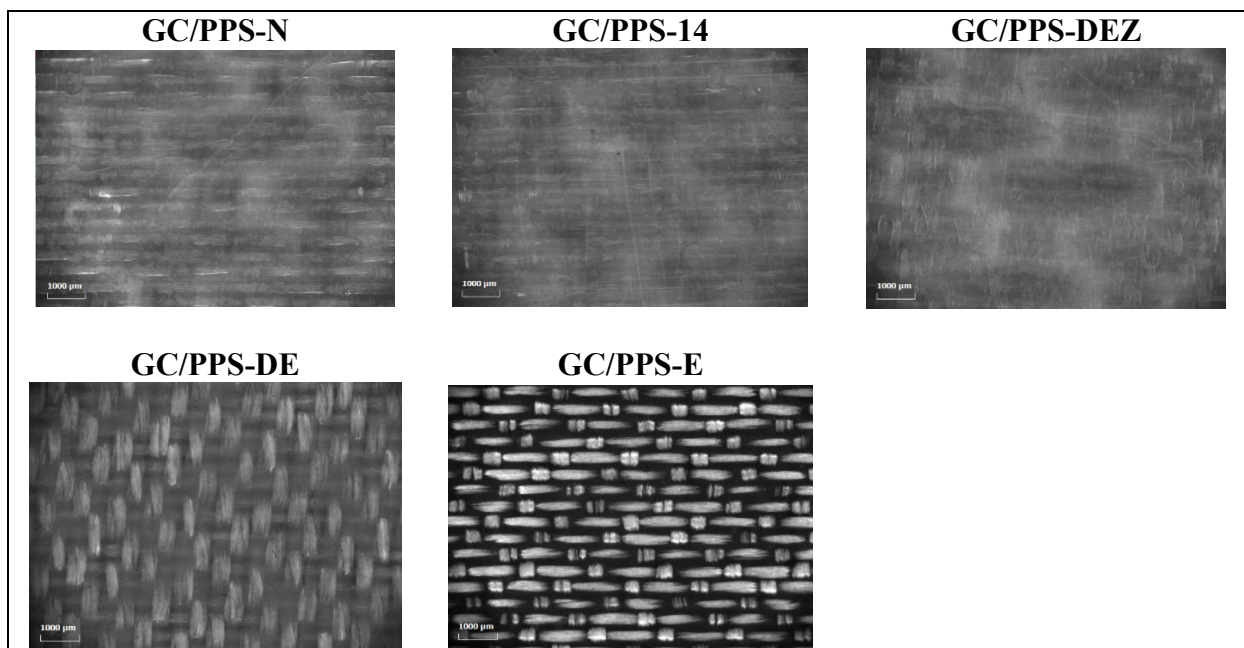


Graf 31. Vyjádření barevného prostoru (Lab) pro studované vzorky.

Vzorek úplně nový, tady označen GC/PPS-N, má čistou bílou barvu s modrým nádechem způsobeným černou uhlíkovou výztuží, skleněnými vlákny a bělavým semikrystalickým PPS. CG/PPS-14 a CG/PPS-DEZ jsou vzorky dlouhou dobu (více jak 10 let) skladovány a nevystaveny světlu. Na nich je vidět velmi malé, ale patrné zahnědnutí. Vzorek CG/PPS-DE je vystavený déle jak 10 let slunečnímu svitu za okenní tabulkou. Vzorek byl tedy vystaven záření s omezenou složkou UV. Na tomto vzorku je vidět významný posun ke žlutému odstínu (Graf 31.) Vzorek CG/PPS-E byl vystaven celkem 3000 hod. UV záření, což přibližně odpovídá v přepočtu 10-ti letům na přímém slunečním osvětlení. U tohoto vzorku byl také znatelný posun ke žlutým odstínům, ale ne tak velký jako u vzorku CG/PPS-DE. Vzorek CG/PPS-E se však výrazně posunul k červeným odstínům na rozdíl od všech ostatních vzorků.

3.4.2. Změna povrchu po expozici UV záření

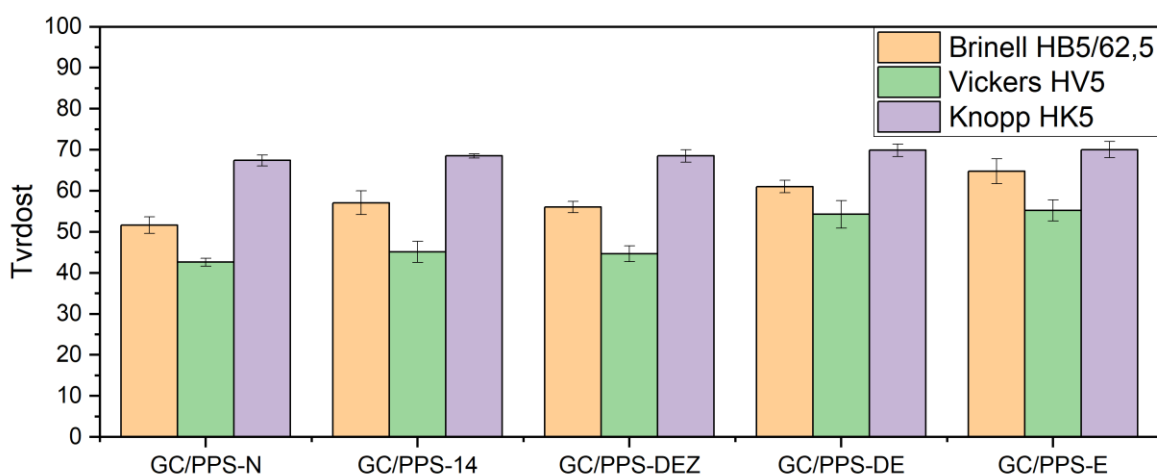
Bylo zjištěno, že u vzorků s dlouhodobým vystavením záření dochází k úbytku matrice a obnažení výztuže na povrchu kompozitu. To ukazuje Obrázek 37.



Obrázek 37. Povrch testovaných vzorků pro studium vlivu UV záření s přiblížením.

3.4.3. Tvrdost po expozici UV zářením

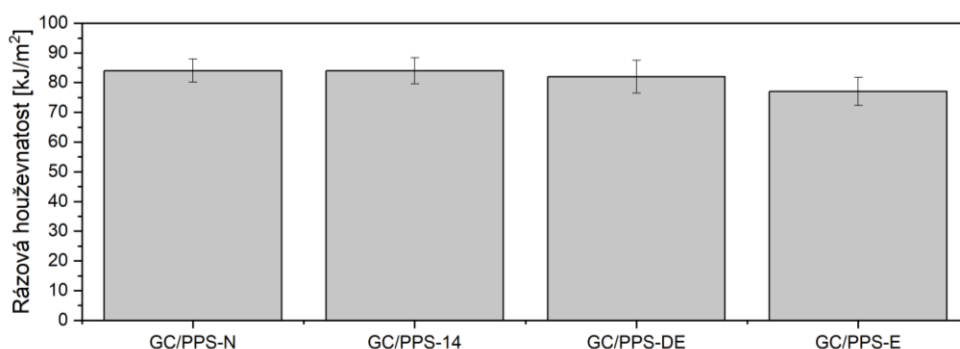
Z měření tvrdosti různými technikami je patrné, že při vystavení záření dochází ke zvýšení povrchové tvrdosti daného kompozitu. Velmi nepatrné je i zvýšení tvrdosti u kompozitů, které nebyly vystaveny záření (Graf 32.) ve srovnání s GC/PPS-N. Tento jev by mohl naznačovat síťování polymerní matrice.



Graf 32. Vliv UV záření na tvrdost kompozitu CG/PPS. Měřeno Brinell, Vickers, Knopp.

3.4.4. Rázová houževnatost po expozici UV záření

Z měření rázové houževnatosti vyplývá, že až při silném a dlouhodobém vystavení UV záření dochází k mírnému poklesu rázové houževnatosti. Tím je jasné, že kompozity na bázi PPS s uhlíkovými a skleněnými vlákny jsou vysoce odolné proti UV záření (Graf 33.). Vzorek GC/PPS-DEZ nebyl měřen, protože ho nebylo dostatečné množství pro měření.



Graf 33. Rázová houževnatost stanovená metodou CHARPY pro vzorky ovlivněné UV degradací.

3.4.5. Strukturální změny po expozici UV zářením

Byla snaha o získání IČ spekter z kompozitů a zjistit tak strukturální změny. Byla použita metoda ATR-FTIR. Z důvodů vystouplých vláken na povrchu (Obrázek 37.) a protože ATR-FTIR potřebuje dokonalý kontakt se vzorkem byla IČ spektra nepoužitelná.

Z jiných publikací [68 - 70] vyplývá, že u PPS vystavenému záření dochází sice ke snižování molekulové hmotnosti, ale to je nedůležité. Mnohem důležitější je zesílení struktury během fotodegradace. To také potvrzuje zvýšení tvrdosti u exponovaných kompozitních vzorků a také jejich mírné snížení rázové houževnatosti. Dále dochází v přítomnosti vzdušného kyslíku ke světlem katalyzované oxidaci sulfidových vazeb na sulfoxidové, sulfonové nebo k přetržení řetězce a vzniku sulfonátových skupin. Dále může dojít k oxidaci na benzenovém jádře za vzniku karbonylových a hydroxylových skupin.

Při síťování PPS dochází k propojování benzenových jader, jednak vazbami mezi sebou, tak pomocí kyslíkových nebo sulfidových můstků.

Barevné změny jsou dány především vznikem polykonjugovaného systému vzniklého propojením benzenových jader při zesílení. K tomu lze započítat vliv substituentů (např. -OH) s volným elektronovým párem, který vyvolává posun absorpčního pásu k vyšším vlnovým délkám – červený posun. Do červených odstínů PPS zabarvují také barevné meziproducty

štěpení, jako třeba různé deriváty bifenyľů. Je tedy jasné že za barevné změny u PPS může degradace UV zářením.

V práci [70] autoři ukazují, že k výrazným chemickým změnám dochází absorpcí záření vyšších vlnových délek v oblasti viditelného záření. Jedná se především o oxidaci polykonjugovaného systému na povrchu, kdy vznikají hydroxylové skupiny, které pak mění povrchové vlastnosti PPS.

PPS je z mechanického hlediska velmi odolný polymer, je ale velmi citlivý na změnu barvy při expozici světla, a to jak UV, tak záření ve viditelné oblasti.

ZÁVĚR

V této práci byly porovnány high-tech termoplastické polymery. Z proměřovaných polymerů má polyetherketonketon nejlepší mechanické vlastnosti, co se týče meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu. V rázové houževnatosti se lépe uplatňují polyarylethersulfony, mezi kterými nejvíce vyčnívá polyfenylethersulfon. Proměřované polymery mají teplotu skelného přechodu vyšší jak 100 °C, a mají tak lepší tepelnou odolnost než standardně používané polymery. Kupříkladu polyetherketonketon má Tg okolo 180 °C a polyarylethersulfony s polyimidem více jak 250 °C.

Další částí bylo studium krystalizace termoplastického kompozitu s matricí z polyfenylsulfidu v průběhu konsolidace při termoformingu. Použití různě nahřátých forem při samotném formování předehřátých kompozitních desek významně ovlivňuje jejich krystalinitu, zvláště na vnějších částech desky. Nižší teplota forem způsobuje významný amorfní podíl na vnějších částech kompozitní desky. To zlepšuje rázovou houževnatost takto připravených desek. Nad teplotou formy 120 °C se pokles rázové houževnatosti snižuje. Zároveň od této teploty dochází ke zvýšení meze pevnosti a modulu pružnosti. To je dáno zvýšením krystalinity především na vnějších částech desky, ale také k celkovému zvýšení krystalinity v kompozitní desce. Taktéž dochází ke zvýšení tvrdosti kompozitu a lepšímu prosycení kompozitu. Diferenciální skenovací kalorimetrií bylo potvrzeno, že k největšímu krystalizačnímu nárustu dochází okolo teploty 120 °C. Proto je tato teplota brána jako dolní mez, kdy se na vnějších stranách a povrchu kompozitní desky rozvíjí významný krystalický podíl.

V charakterizaci termoplastického kompozitu s matricí z polyfenylsulfidu bylo dále pokračováno studiem vlivu UV záření na mechanické vlastnosti a změnu barevnosti. Z měření uvedených v této práci vyplývá, že polyfenylsulfid je velmi citlivý na záření z UV, a i viditelného spektra, kdy dochází k výrazné barevné změně. Rázová houževnatost je i po vystavení v QUV (v přepočtu 10 let na přímém slunečním osvětlení) srovnatelná s nepatrným poklesem. Bylo prokázáno zvýšení tvrdosti u kompozitů, které byly vystaveny slunečnímu osvětlení a záření s omezenou složkou UV. To má na svědomí zesílení struktury polyfenylsulfidu, které bylo prokázáno i z dalších zdrojů.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Luboš BĚHÁLEK. *Polymery* [online]. Publi.cz, 2015 [cit. 2020-02-17]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [2] František VÖRÖS. Inženýrské plasty. *TZB Info* [online]. [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/12664-inzenyrske-plasty>
- [3] *Průměrné měsíční ceny plastů - Leden 2020* [online]. PlasticPortal.cz, 2020 [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.cz/cs/ceny-polymeru/lm/7/>
- [4] John GRASMEDER. High-Performance Polymers explained (part 1). *Victrax Blog* [online]. [cit. 2020-02-17]. Dostupné z: <https://www.victrax.com/en/blog/2017/high-performance-polymers>
- [5] Alison PITTA. Termplastic. In: *Plastic Injection Moulders* [online]. [cit. 2020-02-20].
- [6] Josef STEIDL. Inženýrské termoplasty pro strojírenské aplikace. *MMSpektrum.cz: Odborně-vzdělávací a zpravodajský portál z oblasti strojírenství a navazujících oborů* [online]. [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/inzenyrske-termoplasty-pro-strojirenske-aplikace.html>
- [7] Muhamad REHAN ASHRAF. *COMMODITY POLYMERS,ENGINEERING POLYMERSAND SPECIALITYPOLYMERS* [online]. Academia.edu [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: https://www.academia.edu/7067856/Speciality_Polymers_Engineering_Polymers_and_Commodity_Polymers
- [8] High-performance plastics. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/High-performance_plastics
- [9] Alexander H. TULLO. Why chemical companies are investing in high-end polymers. *Chemical & Engineering News (C&EN)* [online]. 2016, **94**(9), 23-24 [cit. 2020-02-21].

ISSN 0009-2347. Dostupné z: <https://cen.acs.org/articles/94/i9/chemical-companies-investing-high-end.html>

- [10] *POLY(ETHER)SULFONES* [online]. 2015 [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polysulfone%20type.html>
- [11] Polysulfone. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polysulfone>
- [12] Michel BIRON. *Thermoplastistics and thermoplastic composites: technical information for plastics users*. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2007. ISBN 978-1-85617-478-7.
- [13] Olagoke OLABISI a Kolapo ADEWALE, ed., Olagoke OLABISI, Kolapo ADEWALE. 4. Polyarylethersulfones. EL-HIBRI, M. a Shari ALEXELRAD. *Handbook of Thermoplastics*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2016, s. 419 - 460. ISBN 1466577231.
- [14] Polyphenylene Sulfide (PPS). *Omnexus: The material selection platform* [online]. [cit. 2020-02-29]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyphenylene-sulfide-pps-plastic-guide#content>
- [15] James W. CLEARY, ed. Poly Phenylene Sulfide. Bill M. CULBERTSON a James E. MCGRATH. *Advances in Polymer Synthesis: Polymer Science and Technology Series – Svazek 31* [online]. 1.st. NY, London: Plenum Press, 2012, s. 173 - 186 [cit. 2020-02-29]. ISBN 1461321212.
- [16] Sungho LEE, Do-Hwan KIM, Jae-Ha PARK, Min PARK, Han-Ik JOH a Bon-Cheol KU. Effect of Curing Poly(p-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies. *Advances in Chemical Engineering and Science* [online]. 2013, **03**(02), 145-149 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.4236/aces.2013.32017. ISSN 2160-0392. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/aces.2013.32017>
- [17] Boakye GODFRED. *PART I: SYNTHESIS OF AROMATIC POLYKETONES VIA SOLUBLE PRECURSORS DERIVED FROM BIS(α -AMINONITRILE)S PART II: MODIFICATIONS OF EPOXY RESINS WITH FUNCTIONAL HYPERBRANCHED*

- POLY(ARYLENE ESTER)S* [online]. Blacksburg, Virgini, 1998 [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/30440>. Dissertation. Virginia Polytechnic Institute and State University. Vedoucí práce Eric Fossum, Ph. D.
- [18] *Applications that will Benefit from PEEK* [online]. AZO Materials, 2019 [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17671>
- [19] James E. MARK. *Polymer data handbook*. 1st ed. New York: Oxford University Press, 1999. ISBN 0195107896.
- [20] Polyetherimide (PEI): A Comprehensive Review. *Omnexus: The material selection platform* [online]. [cit. 2020-03-07]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyetherimide-pei-high-heat-plastic>
- [21] T. TAKEKOSHI, J. KOCHANOWSKI, J. MANELLO a M. WEBBER. Polyetherimides. II. High-temperature solution polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. John Wiley & Sons, Ltd, 1986, **74**(1), 93-108. DOI: 10.1002/polc.5070740111. ISSN 0360-8905. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/polc.5070740111>
- [22] Bor-Kuan CHEN, Chia-Teh SU, Min-Chia TSENG a Sun-Yuan TSAY. Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties. *Polymer Bulletin*. 2006, **57**, 671-681. DOI: 10.1007/s00289-006-0630-3.
- [23] *POLY(ETHER)IMIDES (PEI)* [online]. Polymer Properties Database [cit. 2020-03-10]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyetherimide%20type.html>
- [24] Sheng-Huei HSIAO a Yu-Jen CHEN. Structure–property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines. *European Polymer Journal* [online]. 2002, **38**(4), 815-828 [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00229-4. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305701002294>

- [25] Comprehensive Guide on Polyimide (PI). *Omnexus: The material selection platform* [online]. [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyimide-pi-plastic>
- [26] Zdravka RASHEVA. *Polyamidimid-basierte Beschichtungen für schnell laufende Maschinenelemente mit integrierten Tribofunktionen: IVW-Schriftenreihe - 107*. 2014. Dostupné z: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:386-kluedo-47459>
- [27] *Návrh a analýza kompozitních konstrukcí: Vláknové kompozitní materiály, jejich vlastnosti a výroba* [online]. Praha: ČVUT Praha, 2007 [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: http://www.kompozity.info/seminar/1_materialy_technologie.pdf
- [28] Jiří NĚMEČEK. *Odolnost kompozitů proti průstřelu*. Zlín, 2015.. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.
- [29] Jan VRBKA. *MECHANIKA KOMPOZITŮ* [online]. Brno: VUT Brno, 2008 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/19075854-Mechanika-kompozitu-prof-rndr-ing-jan-vrbka-drsc-ustav-mechaniky-teles-mechatroniky-a-biomechaniky-fakulta-strojního-inženýrství-vut-v-brně.html>
- [30] N.K. NAIK a R. KUMAR. Compressive strength of unidirectional composites: evaluation and comparison of prediction models: evaluation and comparison of prediction models. *Composite Structures*. 1999, **46**(3), 299-308. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(99\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(99)00098-7). ISSN 0263-8223. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822399000987>
- [31] Autar K. KAW. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006. Mechanical engineering series (Boca Raton, Fla.), v. 29. ISBN 0-8493-1343-0.
- [32] O. THOMSEN a K.K. KRATMANN. Experimental Characterisation of Parameters Controlling the Compressive Failure of Pultruded Unidirectional Carbon Fibre Composites. *Applied Mechanics and Materials*. 2010, **24-25**, 15-22. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMM.24-25.15](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.24-25.15).

- [33] A. MORTENSEN. *Concise encyclopedia of composite materials*. 2nd ed. Boston: Elsevier, 2007. ISBN 00-804-5126-8.
- [34] P. K. MALLICK. *Composites engineering handbook*. New York: M. Dekker, 1997. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 11. ISBN 0824793048.
- [35] Daniel ADAMS. Choosing composite material testing methods. *CW Composites World* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://www.compositesworld.com/articles/choosing-the-most-suitable-methods-for-composites-testing>
- [36] Daniel ADAMS. Can flexure testing provide estimates of composite strength properties?. *CW Composites World* [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://www.compositesworld.com/articles/can-flexure-testing-provide-estimates-of-composite-strength-properties>
- [37] Jan ŘEZNÍČEK a Jitka ŘEZNÍČKOVÁ. *Pružnost a pevnost v technické praxi: příklady II*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2006. ISBN 8001035840.
- [38] *Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. NY: American Society for Testing and Materials, 2007.
- [39] Jean MARGEM, Vinicius GOMES, Frederico MARGEM, Carolina RIBEIRO, Fabio BRAGA a Sergio MONTEIRO. Flexural Behavior of Epoxy Matrix Composites Reinforced with Malva Fiber. *Materials Research*. 2015, **18**(2), 114-120. DOI: 10.1590/1516-1439.359514. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000800114&lng=en&tlng=en
- [40] S. KANAGARAJ, Fátima VARANDA, Tatiana ZHIL'TSOVA, Mónica OLIVEIRA a José SIMÕES. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*. 2007, **67**(15-16), 3071-3077. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.04.024. ISSN 02663538. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353807002023>

- [41] DYNAMICKÉ ZKOUŠKY. *Seznam studijních textů - Kontrolní a zkušební metody* [online]. Ústav fyziky a materiálového inženýrství - Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Kapitola 11. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf
- [42] P. K. MALLICK. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 0-8493-4205-8.
- [43] Bhagwan AGARWAL, Lawrence BROUTMAN a K. CHANDRASHEKHARA. *Analysis and performance of fiber composites*. Third edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2015. ISBN 978-81-265-3636-8.
- [44] A. ALHELLI. *ANALYTICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF HIGH VELOCITY IMPACT ON COMPOSITE PLATES*. 2006. DOI: 10.13140/RG.2.1.2062.8243.
- [45] Dai LEE a Nam SUH. *Axiomatic design and fabrication of composite structures: applications in robots, machine tools and automobiles: applications in robots, machine tools and automobiles*. New York: Oxford University Press, 2006, 709 s. ISBN 9780195178777.
- [46] Jaroslav REICHL a Martin VŠETIČKA. Krystalické a amorfní látky. :: *MEF. Fyzika* :: [online]. 2006 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/622-krystalicke-a-amorfni-latky>
- [47] *Crystallinity in Polymers: Presentation* [online]. SlideServe [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/mills/crystallinity-in-polymers>
- [48] Julius POUCHLÝ. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [49] Margit WELTSCHEV. *Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen*. 2009.. Dissertation Thesis. Bergischen Universität Wuppertal. Vedoucí práce Friederike Deuerler and Eberhard Schmidt.
- [50] Dong-Joo LEE, Ick-Jak SHIN a Seung-Wooks LEE. Effects of Mold Temperature and Cooling Rate on Mechanical Properties of Press Consolidated Thermoplastic Composite.

In: *Extended Abstracts of the 13th International Conference on Composite Materials*. Beijing, China, 2006.

- [51] H.KATOZI a K. TAKEMURA. *The effect of crystallinity on the mechanical properties of plain woven carbon reinforced composites using polypropylene*. 2014, **137**, 301 s. DOI: 10.2495/HPSM140281. ISBN 9781845647742.
- [52] D. SANTOS, W. J. DE SOUSA a R. GREGORIO. Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures. *Polymer Testing*. 2013, **32**(5), 987-994. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.05.007. ISSN 0142-9418. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813001049>
- [53] Lubomír ZEMAN. Kompozity s termoplastickou maticí a automobilový průmysl: 2. část. *PlasticPortal.eu* [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.cz/cs/kompozity-s-termoplastickou-matici-a-automobilovy-prumysl-2-cast/c/2653/>
- [54] Josef KŘENA. Technologie výroby leteckých dílů z kompozitu na bázi uhlíkové vlákno a termoplastická matrice. In: *Odborná skupina - Mechanika kompozitních materiálů a konstrukcí* [online]. [cit. 2020-02-19].
- [55] *Quadrennial Technology Review 2015: Chapter 6: Innovating Clean Energy Technologies in Advanced Manufacturing* [online]. U.S. Department of Energy, 2015 [cit. 2020-05-01]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/12/f27/QTR2015-6E-Composite-Materials.pdf>
- [56] J. MACK a R. SCHLEDJEWSKI. 7 - Filament winding process in thermoplastics: Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. Woodhead Publishing, 2012, s. 182-208. ISBN 9780857090676. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090676500079>
- [57] Anisoprint: Anisotropy as Advantage in Carbon Fiber 3D Printing. *ENGINEERING.com* [online]. [cit. 2020-05-02]. Dostupné z:

<https://www.fabbaloo.com/blog/2019/10/11/anisoprint-anisotropy-as-advantage-in-carbon-fiber-3d-printing>

- [58] Erico SPINI. Good prospects for long fibres. *Plastix World* [online]. [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: <https://www.plastix-world.com/good-prospects-for-long-fibres/>
- [59] Jagunic PREDRAG. *Effects of processing techniques on the microstructure of renewable pulp-fiber reinforced composites and their mechanical performance*. 2018. Master's Thesis. Luleå University of Technology, Department of Engineering Sciences and Mathematics.
- [60] Tatyana AGEYEVA, Ilya SIBIKIN a József Gábor KOVÁCS. A Review of Thermoplastic Resin Transfer Molding: Process Modeling and Simulation: Process Modeling and Simulation. *Polymers*. 2019, **11**(10). DOI: 10.3390/polym11101555. ISSN 2073-4360. Dostupné také z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6835702/>
- [61] Osama KHAYAL. *ADVANCES IN POLYMER COMPOSITES*. 2019.
- [62] Eric OLSON. Thermoplastic composites for aerospace applications. *Engineering 360* [online]. [cit. 2020-05-04]. Dostupné z: <https://insights.globalspec.com/article/12596/thermoplastic-composites-for-aerospace-applications>
- [63] J.E. SPRUIELL. *A REVIEW OF THE MEASUREMENT AND DEVELOPMENT OF CRYSTALLINITY AND ITS RELATION TO PROPERTIES IN NEAT POLY(PHENYLENE SULFIDE) AND ITS FIBER REINFORCED COMPOSITES*. 2005, ORNL/TM. ISBN ORNL/TM-2004/304,885940. Dostupné také z: <http://www.osti.gov/servlets/purl/885940-0p7nRC/>
- [64] Magale K. D. RAMBO a Márcia M. C. FERREIRA, Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015, **26**(7), 1491-1499. DOI: 10.5935/0103-5053.20150118. ISSN 0103-5053. Dostupné také z:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0103-50532015000701491&lng=en&nrm=iso&tlng=en

- [65] Laboratorní technika/Pyknometrické stanovení hustoty. *Wikiknihy* [online]. [cit. 2020-06-10]. Dostupné z: https://cs.wikibooks.org/wiki/Laboratorn%C3%AD_tehnika/Pyknometrick%C3%A9_stanoven%C3%AD_hustoty
- [66] Gunilla M. K. OSTBERG a James C. SEFERIS. Annealing effects on the crystallinity of polyetheretherketone (PEEK) and its carbon fiber composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987, **33**(1), 29-39. DOI: 10.1002/app.1987.070330103. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1987.070330103>
- [67] Y. P. KHANNA. Estimation of polymer crystallinity by dynamic mechanical techniques. *Journal of Applied Polymer Science*. 1989, **37**(9), 2719-2726. DOI: 10.1002/app.1989.070370922. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1989.070370922>
- [68] P.K. DAS, P.J. DESLAURIERS, Darryl R. FAHEY, F.K. WOOD a F.J. CORNFORTH. Photodegradation and photostabilization of poly(p-phenylene sulfide). Part 2. UV induced physicochemical changes. *Polymer Degradation and Stability*. 1995, **48**(1), 11-23. DOI: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00033-I](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00033-I). ISSN 0141-3910. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109500033I>
- [69] George WYPYCH. *Handbook of Material Weathering*. Elsevier, 2018, 983 s. ISBN 9781927885321.
- [70] Victor B. IVANOV, Vladimir V. BITT, Elena V. SOLINA a Alexander V. SAMORYADOV. Reversible and Irreversible Color Change during Photo and Thermal Degradation of PolyphenyleneSulfide Composite. *Polymers*. 2019, **11**(10). DOI: 10.3390/polym11101579. ISSN 2073-4360. Dostupné také z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6836013/>