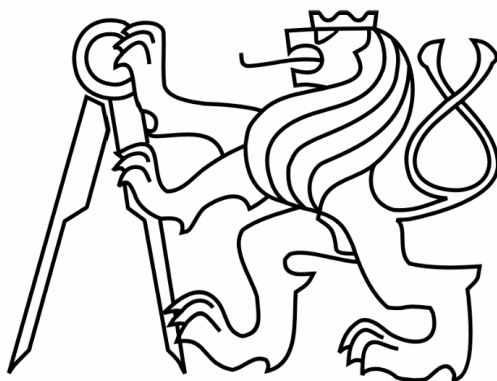


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav materiálového inženýrství



Bakalářská práce

Kompozity s uhlíkovými vlákny

2018

Adam Zítek

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně, v příloženém seznamu jsou uvedeny veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem č. 1/2009 o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

V Praze dne:

podpis:

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu Prof. RNDr. Petrovi Špatenkovi CSc. za vedení mé bakalářské práce, rady a připomínky při jejím vypracování.

Anotace

Autor:	Adam Zítek
Název BP:	Kompozity s uhlíkovými vlákny
Rozsah práce:	38
Školní rok vyhotovení:	2018
Škola:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní
Ústav:	Ústav materiálového inženýrství
Vedoucí BP:	Prof. RNDr. Petr Špatenka CSc.
Klíčová slova:	Kompozity, uhlíková vlákna, termoplasty, povrchová úprava, adheze
Anotace:	Pro pevnost kompozitních materiálů je rozhodující mezifázová vrstva mezi vláknem a matricí. Úkolem práce je na základě rešerše odborné literatury zjistit hodnoty pevnosti kompozitů připravených různými metodami a jak tato pevnost závisí na typu přípravy použité matrice a povrchové úpravě vlákna, se zaměřením na kompozity s termoplastickou matricí.

Annotation

Author:	Adam Zítek
Title :	Carbon fiber composites
Extent:	38
Academic year:	2018
University:	CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering
Department:	Department of Material Engineering
Supervisor:	Prof. RNDr. Petr Špatenka CSc.
Key words:	composite, carbon fiber, thermoplastics, surface treatment, adhesion
Annotation:	For strenght of composite materials, interface layer between fiber and matrix is of utmost importance. Task of this dissertation is to research influence of different surface treatments on strenght of manufactured composite,specializing in composites with thermoplastic matrixes

1. Kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny a termoplastickou matricí	9
2. Kompozity.....	10
Definice a klasifikace	10
Uhlíková vlákna.....	10
3. Termoplasty.....	12
Polypropylen (PP)	12
Polyamidy (PA).....	12
Polyethylen (PE).....	12
Polyethery.....	13
Polyetheretherketony (PEEK)	13
4. Metody povrchových úprav uhlíkových vláken	14
Dále budou blíže popsány některé publikované metody povrchových úprav, zlepšujících adhezi na mezifázovém rozhraní vlákno/matrice	16
4.1. CF/PEEK + GO sheets/PEI sizing	16
Příprava CF/PEEK kompozitu	16
Základní vlastnosti GO sheets.....	16
4.2. Kontrola IFSS CF+Termoplastické matrice absorpcí polymerních částic PMMA (polymetyl metakrylát) na povrch CF za použití elektroforézy	18
Příprava polymerního koloidu	18
Absorpce polymerního koloidu elektroforézou	19
Zhodnocení povrchové adheze mezi uhlíkovým vláken a termoplastickou matricí ..	19
4.3. Efekt povrchové úpravy uhlíkového vlákna plasmou na adhezi na mezifázovém rozhraní.	20
4.4. 3D tisk kompozitů vyztužených vlákny s termoplastickou matricí.....	21
Proces extruze materiálu.....	21
Struktura tištěného kompozitu, mezostruktury, formace krčku.....	22
Vyztužovací vlákna používaná pro extruzi při 3D tisku	23
4.5. Polymerní technika pro zlepšení ohybových vlastností CF/termoplast kompozitů za použití nylonového modifikátoru	25
Příprava koloidní polymerní disperze.....	25
Povrchová modifikace CF s koloidním polymerem elektrodepozicí.....	25
Absorbce koloidního polymeru na CF a jeho vliv na ISS.....	26
4.6. Navýšení ILSS CF/PEEK kompozitu přidáním PEKK na aktivované CF.....	27

Modifikace CF	27
Aktivace povrchu uhlíkového vlákna	27
Příprava CF/PEEK kompozitu	28
4.7 Příprava a vlastnosti CNT/CF/PEEK multiscale kompozitu	29
Příprava CNT/CF/PEEK multiscale kompozitu	29
Testování ohybových vlastností a pevnosti ve smyku multiscale kompozitu	30
Výsledky	31
5. Způsoby přípravy zkušebních vzorků termoplastické matrice a uhlíkových vláken za účelem dosažení zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní matrice-vlákno:	32
Kompozity s matricí na bázi acrylonitril butadien styrenu (ABS)	32
Kompozity s matricí na bázi polyamidů (PA)	32
Kompozity s matricí na bázi polykarbonátu (PC)	33
Kompozity na bázi polyethereetherketonu (PEEK)	33
Kompozity s matricí na bázi polyetherimidu (PEI)	34
Kompozity s matricí na bázi polyethersulfonu (PES)	34
Kompozity s matricí na bázi polyethylenu (PE)	35
Kompozity s matricí na bázi polypropylenu (PP)	35
6. Závěr	36



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Zítek** Jméno: **Adam** Osobní číslo: **437105**
 Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
 Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
 Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
 Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Kompozity s uhlíkovými vlákny

Název bakalářské práce anglicky:

Carbon fibre composites

Pokyny pro vypracování:

Pro pevnost kompozitních materiálů je rozhodující mezifázová vrstva mezi vláknem a matricí. Úkolem práce je na základě rešerše odborné literatury zjistit hodnoty pevnosti kompozitů připravených různými metodami a jak tato pevnost závisí na typu přípravy použité matrice a povrchové úpravě vlákna. Soustředit se na kompozity s termoplastickou matricí.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Krishan K. Chawla: Composite Materials. Science and Engineering. Third Edition, Springer 2013
- [2] Gottfried W. Ehrenstein: Polymerní kompozitní materiály Scientia, Praha 2009
- [3] Časopisecká literatura - vyhledání je součástí práce

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

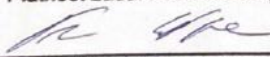
prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

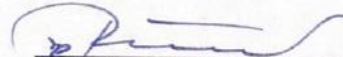
Datum zadání bakalářské práce: **24.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


 prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
 podpis vedoucí(ho) práce

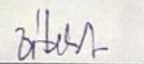

 prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
 podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


 prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
 podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

30.4.2018
 Datum převzetí zadání


 Podpis studenta

1. Kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny a termoplastickou matricí

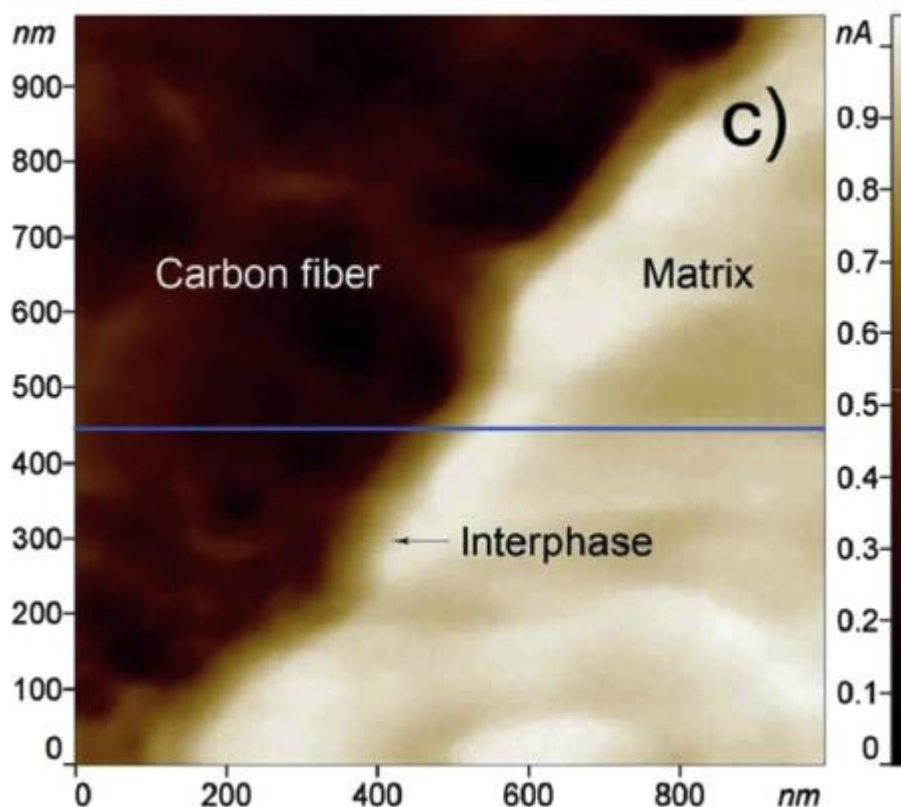
Úvod:

Uhlíková vlákna s polymerní matricí vykazují vynikající mechanické vlastnosti při nízké hustotě, díky čemuž nachází široké uplatnění v letectví, transportní technice a sportovních aplikacích.

V kompozitech vyztužených uhlíkovými vlákny polymery většinou slouží jako kontinuální fáze (matrice) a vlákno jako diskontinuální fáze. Polymerní matrice lze obecně rozdělit na reaktoplastické a termoplastické. Mezi termoplastické matrice řadíme matrice z plastů: polyethylenu (PE), polypropylenu (PP), acrylonitril butadien styrenu (ABS). Dále pak inženýrské (konstruktérské) plasty jsou polyamidy (PA), polykarbonáty (PC), polyethereetherketony (PEEK), polyetherimidy (PEI), polyethersulfony (PES) a polyfenol sulfidy (PPS). V současnosti se pozornost obrací na termoplastické matrice především díky tomu, že při jejich výrobě není třeba vytvrzovacích procesů při manufaktuře tzv. „curing stage“, dále také díky jejich bezpečnější chemické kompozici, lepší recyklovatelnosti.

Termoplastické pryskyřice jsou často zpracovávány konvenčními moldingovými metodami jako je injection molding (vstřikování tekuté pryskyřice do formy), rotation molding (pryskyřice vyplňuje formu působením odstředivé síly). Dále, lze pryskyřici formovat tlakově, a to buď podtlakem (vacuum forming) nebo kompresí.

Nicméně povrch uhlíkových vláken bez povrchové úpravy je silně nepolární, mezitím co polymerní matrice vykazuje chování polárního charakteru. Adhezní síla na rozhraní vláken a matrice bez povrchových úprav je ve výsledku velice slabá, což zabraňuje dosažení ideálních mechanických vlastností kompozitu. Povrchové úpravy mají tedy za úkol navýšit počet tzv. funkčních skupin, které se podílejí na vazbě mezi uhlíkovým vláknem a polymerní matricí. [1], [2]



Obr. 1 – Mezi fázové rozhraní

2. Kompozity

Definice a klasifikace

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou a více chemicky i fyzikálně odlišných složek (fází). Tvrdší, tužší a pevnější (v tahu) nespojitá složka se nazývá **výztuž**, spojitá a poddajnější složka, která plní funkci pojiva výztuže, se nazývá **matrice**. K zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitní musí být podíl výztuže větší než 5 %. Kompozitní materiály lze obecně dělit dle rozměrů vyztužující fáze na nanokompozity, mikrokompozity, makrokompozity. Dále pak dle druhu použité matrice a druhu použité výztuže. [1]

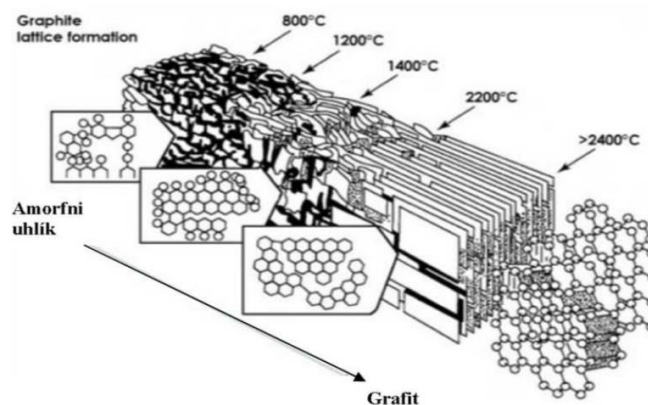
Uhlíková vlákna

Krystal grafitu je značně anizotropní. Ve směru kolmém k bazálním rovinám šesterečné mřížky působí jen slabé Van der Waalsovy vazby, kdežto v rovinách bazálních vrstev tzv. „aromatických“ rovinách jsou atomy vázány velmi pevnými kovalentními vazbami. Vysoké pevnosti a tuhosti aromatických rovin je využito v uhlíkových vláknech, ve

kterých jsou bazální roviny orientovány převážně rovnoběžně s podélnou osou vlákna. Na rozdíl od krystalu grafitu nejsou aromatické roviny ve vláknu pravidelně uspořádány, ale jsou vedle sebe umístěny nahodile, v tzv. „turbostratickém uspořádání“. To znamená, že bazální roviny jsou nahodile vzájemně posunuty. [1], [2]

Uhlíková vlákna se dnes vyrábějí převážně z vláken polyakrylnitrilových (PAN). Postup výroby je možno rozdělit do tří etap:

- 1) Stabilizace – při teplotách 200 až 300°C, za působení tahového napětí a v oxidačním prostředí je PAN vlákno stabilizováno. Dojde k cyklizaci vazeb v řetězci makromolekuly PAN a k vzájemnému zesílení makromolekul kyslíkovými můstky. Vlákno ztmavne a stane se netavitelným. Stabilizace trvá přibližně 2 hodiny.
- 2) Karbonizace – při teplotách od 1000 do 1800°C v inertním prostředí (velice čistý dusík) ve vláknu proběhne karbonizace (odstraní se vodík a sníží obsah dusíku a kyslíku, 80-95% hmoty tvoří uhlík). Vlákno dosahuje modulu pružnosti 200-300 GPa, průměru 5-7 μm , elektrické vodivosti 50 000 S/m, tepelné vodivosti <10 W/mK.
- 3) Grafitizace – při teplotách do 3000°C v prostředí argonu. Ještě více se zvětší obsah uhlíku a umožní se vznik dokonalejších mikrokrytalů. Vyvinutější mikrokrytaly vedou ke zvětšení tuhosti vlákna. Vlákno dosahuje modulu pružnosti 500-600 GPa, průměru 5-7 μm , elektrické vodivosti 100 000 S/m, tepelné vodivosti <15W/mK [3]



Obr. 2 – Proces výroby uhlíkového vlákna [3]

3. Termoplasty

Polypropylen (PP)

V technické praxi je nejběžnější izotaktický typ mající krystalickou strukturu. Svými vlastnostmi je podobný polyetylen. Křehne při nízkých teplotách kolem 140-150°C a kolem 160-170°C se taví. Je odolný vůči olejům, organickým rozpouštědlům a alkoholům. Polypropylen vyniká velmi dobrou chemickou a mechanickou odolností, a proto nachází uplatnění ve větším měřítku jako konstrukční plast. [1]

Polyamidy (PA)

Polyamidy obsahují v hlavním řetězci amidové skupiny. Největší význam mají alifatické polyamidy, u nichž se s amidovými skupinami střídají alifatické části řetězce skupiny -CH₂-. Pro označování alifatických polyamidů se používají čísla udávající počet uhlíkových atomů v opakující se konstituční jednotce. Silně polární amidové skupiny jsou příčinou vytváření vodíkových můstků mezi makromolekulami, a tedy velmi pevných mezimolekulárních vazeb. Polyamidy jsou typickými konstrukčními plasty, mají velmi dobré mechanické vlastnosti, jako je houževnatost, pevnost, tvrdost, odolnost proti opotřebení. Nevýhodou polaritě polyamidového řetězce je absorpce vody, která je u polyamidu tím větší, čím větší je poměr amidových skupin ke skupinám -CH₂-. Odolávají však účinkům pohonných hmot, olejů, řady technických rozpouštědel a roztoků alkálií. [1]

Polyethylen (PE)

Podle podmínek polymerace se vyrábí polyethylen různým způsobem a různou hustotou větvení makromolekul, což se odráží ve schopnosti krystalizace a tedy i hustotě. Vlastnosti polyethylenu jsou dány zejména nepolárním charakterem jeho molekuly a schopností krystalizace (se stupněm rozvětvení se zmenšuje). Má obecně dobrou chemickou odolnost, velmi nízkou nasákavost, permeabilitu pro plyny a páry a permitivitu. Hlavní oblastí použití jsou trubky, fólie, izolace kabelů a barely.

Rozlišují se základní tři typy:

- a) Polyethylen nízkohustotní s rozvětvenými makromolekulami označovaný jako LDPE (Low Density Polyethylene) s hustotou obvykle mezi 915-925 kg/m³.
- b) Polyethylen vysokohustotní s lineárními makromolekulami obsahujícími pouze malé množství krátkých větví. Jeho hustota se pohybuje v rozmezí 950-970 kg/ m³. Mezinárodní zkratka je HDPE (High Density Polyethylene).
- c) Polyethylen lineární nízkohustotní, který nemá sekundární větvení makromolekul označovaný zkratkou LLDPE (Linear Low Density Polyethylene). [1]

Polyethery

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| a) PEK – polyetherketon | c) PEEK – polyetheretherketon |
| b) PEKK – polyetherketonketon | d) PEI – polyetherimide |

Polyethery jsou polymery, které v hlavním řetězci obsahují étherovou vazbu „-O-“, nejčastěji mezi aromatickými skupinami. Největší technický význam má polyfenylenoxid (PPO). Má velmi dobré mechanické vlastnosti spolu s vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi v širokém rozsahu teplot a frekvencí. Je vhodný pro vysoce náročné elektroizolační aplikace. Vyznačuje se vysokou teplotou skelného přechodu, samotný je však obtížně zpracovatelný. Mísí se proto s polystyrenem, s nímž tvoří slitiny s neomezenou rozpustností. Tím se usnadní zpracovatelnost, avšak na úkor snížení teploty skelného přechodu, která je úměrná obsahu polystyrenu. [1], [2]

Polyetheretherketony (PEEK)

Polyetheretherketonová vlákna jsou tavitelné termoplastické textilní materiály se značnou odolností proti vysokým teplotám a s omezenou pevností. Polyetherether ketonový polymer vzniká alkylací bisfenolových solí. Zvláknování polymeru se provádí tavnou technologií. PEEK snáší trvale teploty do 250°C, je odolný proti většině chemikálií s výjimkou kyseliny sírové a silně oxidovaných médií a je citlivý na UV záření. K tavení materiálu dochází při 343°C. [4]

4. Metody povrchových úprav uhlíkových vláken

Porozumění fyzikálně-chemické interakci na rozhraní vlákno/matrice je základním předpokladem pro výrobu funkčního kompozitního materiálu. Pro silnou adhezi na mezifázovém rozhraní je třeba adekvátní velikost Van Der Walsových sil a dostatečné množství vodíkových vazeb mezi vláknem a matricí. Dále by velikost energie adheze měla být větší než kohezní energie matrice. Uhlíkové vlákno, jak již bylo řečeno v úvodu, má nepolární povrch, navíc je díky karbonizaci a grafitizaci při výrobě vystaveno teplotám až 3000°C tudíž je chemicky inertní. Navíc je povrch vlákna velice hladký. Inertnost vlákna je řešena právě jeho povrchovou úpravou, která má za úkol navýšit adhezi na mezifázovém rozhraní a přispět tím k lepšímu přenosu napětí mezi vláknem a matricí. [5]

Povrchové úpravy vlákna obecně lze dělit na metody tzv. „mokrých chemických modifikací“ (wet chemical modification), suché modifikace (dry modifications) a v neposlední řadě „multi-scale modifications“ jako je např. pokrytí vlákna nanočásticemi, které slouží k ukotvení matrice na vlákně. Mezi mokré metody řadíme aplikace polymerního sizingu, chemické modifikace kyselinami a elektrochemické modifikace. Do suchých metod patří úpravy plasmou, vysokoenergetické ozařování a tepelné úpravy. Většina těchto metod funkcionalizuje krystalické struktury bazálních rovin, z nichž je vlákno tvořeno a zvyšuje tak jeho povrchovou energii [5]

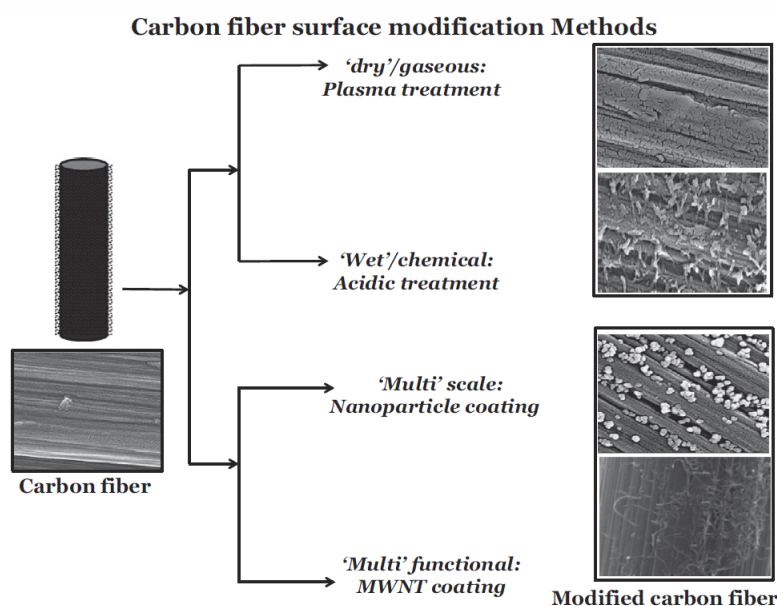


Schéma metod povrchových úprav uhlíkových vláken [5]

Interface strength (ILSS/IFSS) enhancement of CF/polymer composites using different techniques.

Treatment method	Fiber and matrix	Improvement in ILSS/IFSS properties
Plasma	CF/PEI, CF/PEEK, CF/PES	55%
Plasma	CF/epoxy	6–42 MPa
Plasma	CF/epoxy	T50-PAN 20–45 MPa P100-Pitch 17–39 MPa P120-Pitch 6–38 MPa
Plasma, HNO ₃	CF/ polybenzoxazine	CF _{plasma} 170% CF _{HNO₃} 300%
Plasma	CF/epoxy	37–50 MPa
Ammonia/ethylene plasma	CF/epoxy	111–146 MPa
Aq. ammonia	CF/epoxy	24–39 MPa
Plasma	CF/epoxy	30–45 MPa 50%
Plasma	CF/epoxy	23–61 MPa
Plasma	CF/PC	22–44 MPa CF/PC
	CF/PA6	17–23 MPa CF/PA6
Plasma air	CF/PPESK	70–80 MPa
Plasma	PAN HMCF/PC	24–28 MPa HSCF/PC
	Pitch HSCF/PC	12–46 MPa HMCF/PC
Plasma	CF/PAA	34–45 MPa
Plasma	CF/PC	12–54 MPa, CFPJ120/PC 20–21 MPa, Cfribb /PC 24–28 MPa, CFC320/PC
Aqueous ammonia	CF/epoxy	23–31 MPa
Polyhedral oligomeric silsesquioxane	CF/vinyl ester	18–22 MPa
Oxy fluorination	CF/epoxy	55–65 MPa
Anodization	CF/epoxy	24–76 MPa
Air oxidation		24–60 MPa
Anodization	CF/epoxy	32–87 MPa
Anodization 10% phosphoric acid	CF/epoxy	55–65 MPa
Ozone with phenolic coating	CF/PAA	35–60 MPa
Plasma polymerization	CF/Epoxy	10–30 MPa
Acrylic acid	CF/epoxy	16%
Acrylic acid γ -ray irradiation	CF/epoxy	15%
HNO ₃	CF/PEI	36–60 MPa
Praseodymium nitrate- γ -ray irradiation, praseodymium nitrate-aqueous immersion	CF/epoxy	13% 8.5%
γ -ray irradiation	CF/epoxy	75–95 MPa
γ -ray irradiation	CF/epoxy	37%
Ar + ion Irradiation	CF/epoxy	5–12 MPa
γ -ray irradiation	CF/epoxy	62–82 MPa
γ -ray irradiation	CF/PEI	35–55 MPa
Nano YbF ₃	CF/PEI	32–58 MPa
Electrochemical Ozonize	CF/PA	CFE _{lec.chem./PA} –16–42 MPa CFE _{lec.chem/epoxy} – 37–87 MPa CF _{ozonize/PA} – 16–38 MPa CF _{ozonize/epoxy} – 37–42 MPa Surface 109–142 MPa, bulk 75–134 MPa
Intermittent Electrochemical Electropolymerization	CF/Phenol CF/epoxy	135%
O ₃ Treatment	CF/PA6	60%
H ₂ O ₂ Treatment in supercritical water	CF/epoxy	63–100 MPa
Cryotreatment, Plasma, acid	CF/PA6	CF _{air} – 8.8 MPa CF _{cryo} – 9.5 MPa CF _{plasma} – 9.3 MPa CF _{acid} – 10.2 MPa
MWNT, CVD	CF/PMMA	26%
MWNT, CVD, ICVD	CF/epoxy	175% 71%
MWNT electrophoretic	CF/epoxy	30%
MWNT, chemical grafting	CF/epoxy	150%
MWNT, ultrasonic assisted electrophoretic deposition	CF/epoxy	68.8%
MWNT/Cu nano particles, EPD	CF/epoxy	13%
Graphene oxide, dip coating	CF/Epoxy	36%

Obr. 3 – Navýšení ILSS/IFSS kompozitů za použití různých technologií [5]

Dále budou blíže popsány některé publikované metody povrchových úprav, zlepšujících adhezi na mezifázovém rozhraní vlákno/matrice

4.1. CF/PEEK + GO sheets/PEI sizing

Následující metoda byla popsána v: [6] Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface. Za účelem zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní byla na povrch vlákna nanášena vrstva termálně stabilního PEI a GO sheets.

Příprava CF/PEEK kompozitu

Uhlíková vlákna byla potažena vrstvou složenou z PEI a GO při pomalých rychlostech. Poté byla vysušena infračerveným světlem při teplotě cca 300°C. Následně byla vlákna protažena přes PEEK suspenzi. Vlákna obklopená PEEKem byla vložena do trouby za účelem odstranění zbytkových rozpouštědel a zpevnění v CF/PEEK prepregy tlakem. Ty byly poté nasekány na požadovanou velikost, vyskládány na sebe tak, aby vytvořily laminát s neorientovanými vlákny a v ocelové formě vyhotoveny. Takto obdržený laminát obsahoval okolo 50-53% objemového podílu vláken. Proces přípravy znázorňuje následující obr.4.

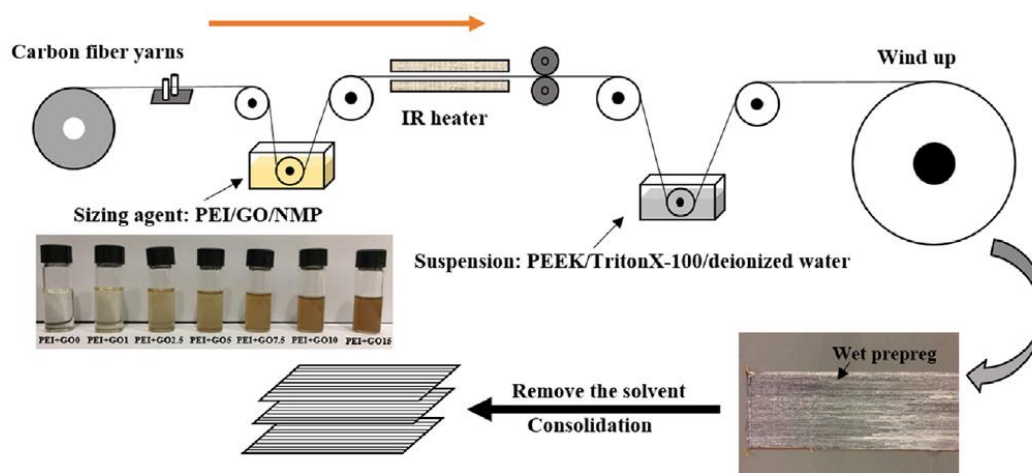
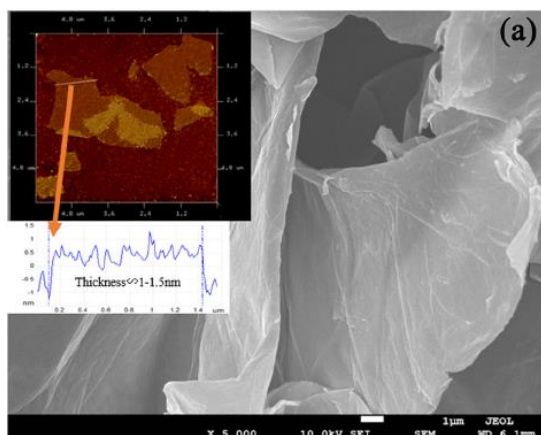


Fig. 1. Schematic illustration of the preparation of modified carbon fiber reinforced PEEK composites.

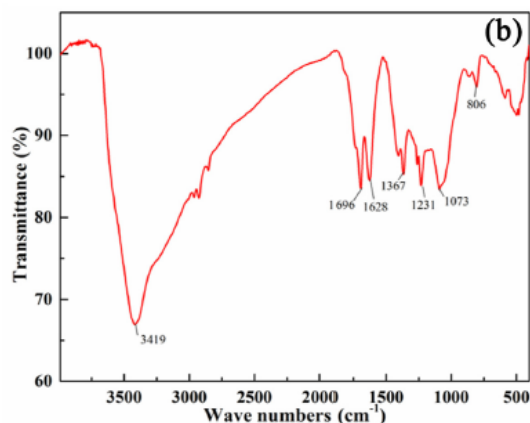
Obr. 4 – Proces přípravy CF/PEEK kompozitu [6]

Základní vlastnosti GO sheets

Jsou snadno dispergovatelné v polárních rozpouštědlech jako je voda, NMP a DMF. Na obrázku a) je možno vidět GO, ve svém nepravidelném uspořádání s tloušťkou 1-1,5nm.



Obr. 5 – GO sheets [6]



Obr. - 6 Spektrální analýza GO sheets [6]

Na obrázku b) je vidět, že spektrum GO potvrzuje přítomnost skupiny: C-O (1073 cm⁻¹), O-C-O (1231 a 806 cm⁻¹), keton C=O (1628 cm⁻¹), karboxyl C=O (1720 cm⁻¹), O-H (3419 cm⁻¹). Pro sizing je důležité rovnoměrné rozmístění pokládané vrstvy. Zvyšováním obsahu GO dochází k nárůstu nerovností, záhybů/vrásek a vypuklin na povrchu vlákna. Tato skutečnost pak ovlivňuje strukturu mezifázového rozhraní. Tloušťka vytvořené vrstvy na uhlíkovém vlákne je zhruba 0,1-0,2 μm.

Výsledky indikují, že existuje přímá úměra mezi objemovým podílem GO sheets a drsností povrchu vlákna po sizingu. Při navýšení GO z 1% na 10% wt pokrývají sheets celý povrch vlákna homogenně, jak lze vidět na obr.7.

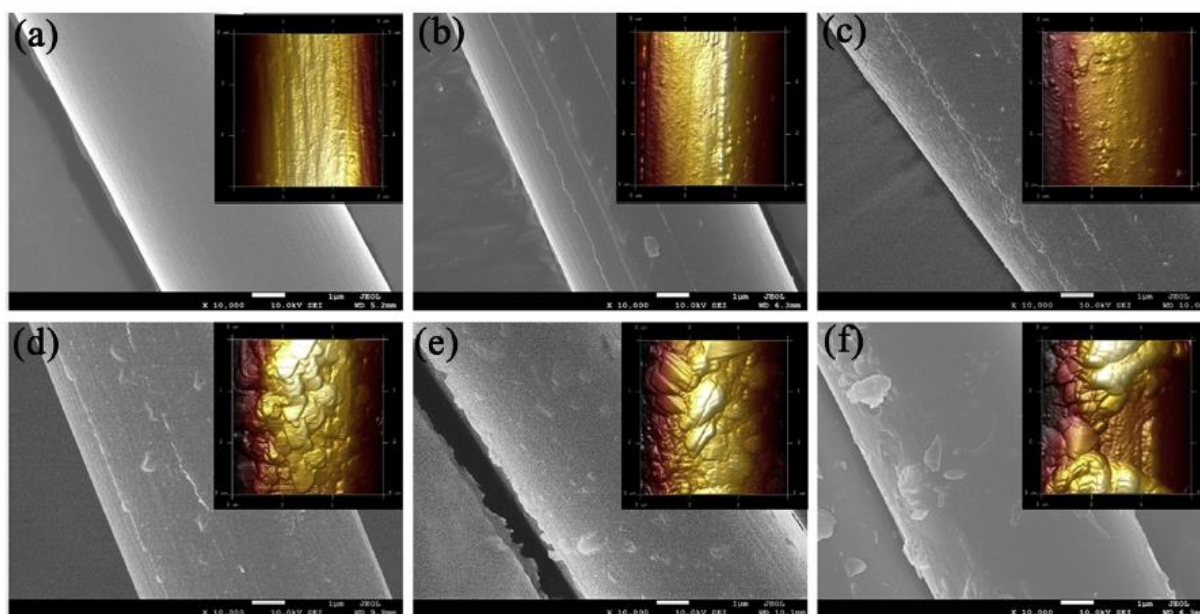
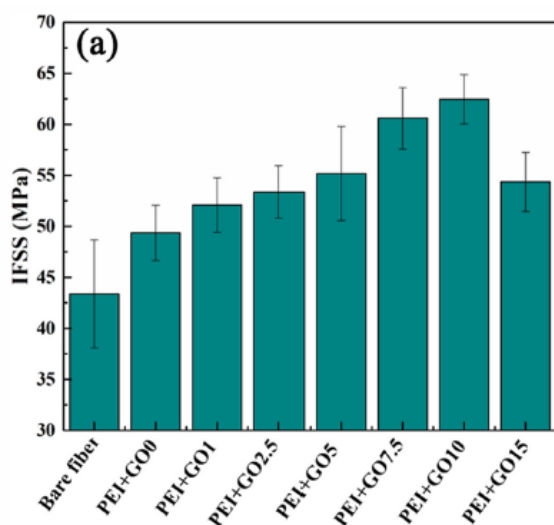


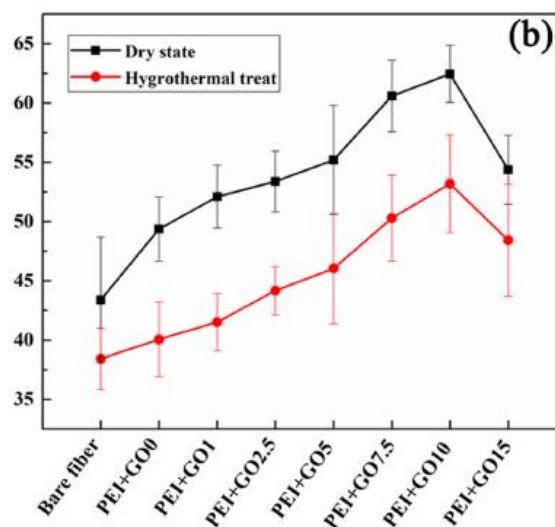
Fig. 6. SEM and AFM images of carbon fiber surfaces after sizing: (a) bare fiber without sizing, (b) PEI + GO0, (c) PEI + GO1, (d) PEI + GO5, (e) PEI + GO10, (f) PEI + GO15.

Obr.7 – Povrch uhlíkového vlákna [6]

Odolnost proti smykovému napětí na mezifázovém rozhraní dále (IFSS – Interfacial shear strength) se po povrchové úpravě vlákna sizingem prostřednictvím GO(7,5)+PEI a GO(10)+PEI navýšila až o 40-44%. Dále bylo zjištěno, že další navyšování obsahu GO na hodnoty podílu 15% a více nevede k navýšení IFSS, neboť dochází k vytváření aglomerací GO na mezifázovém rozhraní. Aglomerace (shluky GO) jsou pak koncentrátorem lokálního napětí a podporují vznik trhlin, tuto skutečnost dále zachycuje následující graf.



Obr. 8 – IFSS kompozitu po úpravě [6]



Obr. 9 – IFSS před a po hydrotermální úpravě [6]

4.2. Kontrola IFSS CF+Termoplastické matrice absorpcí polymerních částic PMMA (polymetyl metakrylát) na povrch CF za použití elektroforézy

Následující metoda byla popsána v: [7] Controlling of the interfacial shear strength between thermoplastic resin and carbon fiber by adsorbing polymer particles on carbon fiber using electrophoresis

Příprava polymerního koloidu

Polymerní koloid, jímž bude vlákno potaženo, byl vyroben za použití očištěné vody, probublávané dusíkovým plynem, který odstraní všechny rozpuštěný kyslík. MMA (methyl methakrylát) byl použit jako monomer pro polymerizační proces. Jako iniciátor byla použita látka s průmyslovým názvem V-50. Reakce se uskutečňuje při teplotě 70°C po dobu 6 hodin.

Absorpce polymerního koloidu elektroforézou

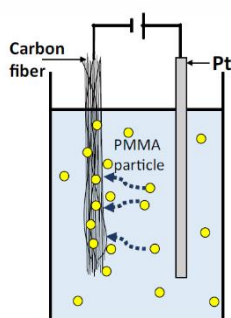
Uhlíková vlákna byla nejprve očištěna acetonem, který odstraní sizingová činidla. Vlákna jsou poté ponořena do polymerního koloidu, kde povrch uhlíkového vlákna absorbuje polymerní částice po dobu 30 sekund, tak, jak je znázorněno na obr. 7.

Zhodnocení povrchové adheze mezi uhlíkovým vláknem a termoplastickou maticí

Ke zhodnocení povrchové adheze byly provedeny tzv. fragmentační testy pod mikroskopem za použití stroje na tahové zkoušky. Zkušební vzorek byl připraven následovně: Jedno uhlíkové vlákno mezi dvěma filmy/tenkými vrstvami obsahujícími PMMA bylo kompresí stlačeno za teploty 180 °C po dobu 1 minuty. Následovalo kalení mezi dvěma ocelovými deskami chlazenými vodou na teplotu 25 °C. Poté byl film nasekán na proužky délky 25 mm a šířky 4 mm.

Pro vyšetření vlivu velikosti použitého napětí při procesu elektroforézy byla zkoumána změna morfologie povrchu vlákna (obr.3) a to pro hodnoty napětí 6,5V a 20V. Z pokusu je zřejmé, že mezi počtem absorbovaných PMMA částic a použitým napětím existuje přímá úměra. Limit použitého napětí je 25V, při tomto napětí dochází k ukládání PMMA částic již ve více vrstvách, což dále nevede ke zlepšení adheze mezi vláknem a maticí.

PMMA částice, které pokrývají uhlíková vlákna, tají při teplotě 200°C. Zvyšováním teploty a tlaku dochází tedy také k rovnoměrnějšímu rozložení PMMA částic, které na vlákně roztají a pokryjí je rovnoměrně. Výsledkem je zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní .



Obr. 10 – Elektroforéza [7]

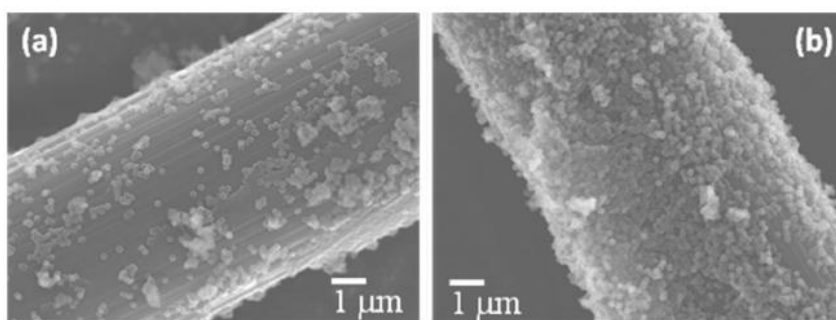


Fig. 3. SEM images of carbon fibers modified by polymer colloids at an applied voltage of (a) 6.5 V, (b) 20 V.

Obr. 11 – Povrch vlákna modifikovaný polymerním koloidem [7]

4.3. Efekt povrchové úpravy uhlíkového vlákna plasmou na adhezi na mezifázovém rozhraní.

Následující metoda byla popsána v: [8] Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties.

Principem povrchové úpravy plasmou je vložení nevodivé izolace mezi kovové elektrody. Při vysoké frekvenci a napětí se z elektrod emitují elektrony, které jsou následně urychleny elektrickým polem. Tyto elektrony spouštějí reakci plynné fáze obklopující vlákno, které následně absorbuje na svůj povrch požadovanou látku.

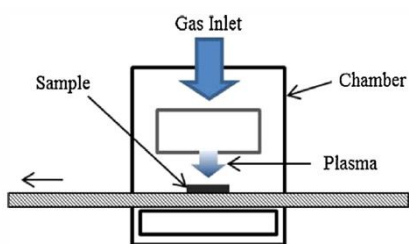
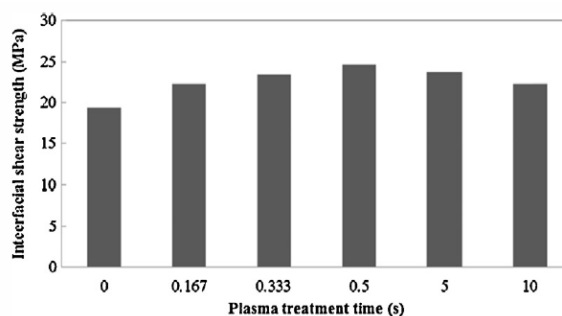


Fig. 2. Schematic illustration of the plasma process for surface treatment of samples.

Obr. 12 – Tech. povrchové úpravy plasmou [8]



Obr. 13 – IFSS kompozitu po povrchové úpravě plasmou [8]

Uhlíková vlákna po úpravě plasmou mají zvýšenou drsnost povrchu, což může být způsobeno leptavým účinkem plasmy. Nicméně vlákna nebyla naleptána příliš, do míry, kdy by byla ohrožena integrita vlákna, a to především díky krátkému času vystavení vlákna plasmě. Lze tedy říci, že za těchto podmínek povrchová úprava plasmou spíše než změnou morfologie povrchu přispívá k navýšení adheze na mezifázovém rozhraní změnou chemického složení povrchu vlákna viz tabulka.

U vláken dále dochází k navýšení modulu pevnosti v ohybu zhruba o 17%. Toto bylo prokázáno testováním vzorků třibodovým ohybem. Dále bylo za použití rentgenové fotoelektronové spektroskopie prokázáno, že úprava plasmou přinesla na vlákno okysličené funkční skupiny, které by dále mohly zlepšovat adhezi mezi polymerní matricí a vláknem.

Table 1
Effects of plasma treatment on surface elemental composition (plasma treatment time: 0.500 s).

Samples	Atomic percent				
	C	O	N	Si	O/C ratio
Fresh CF	75.18	23.03	0.97	0.82	0.31
Before treatment	87.72	10.22	1.57	0.49	0.12
After treatment	78.19	19.76	1.64	0.41	0.25

Obr. 14 – Změna chemického složení povrchu vlákna [8]

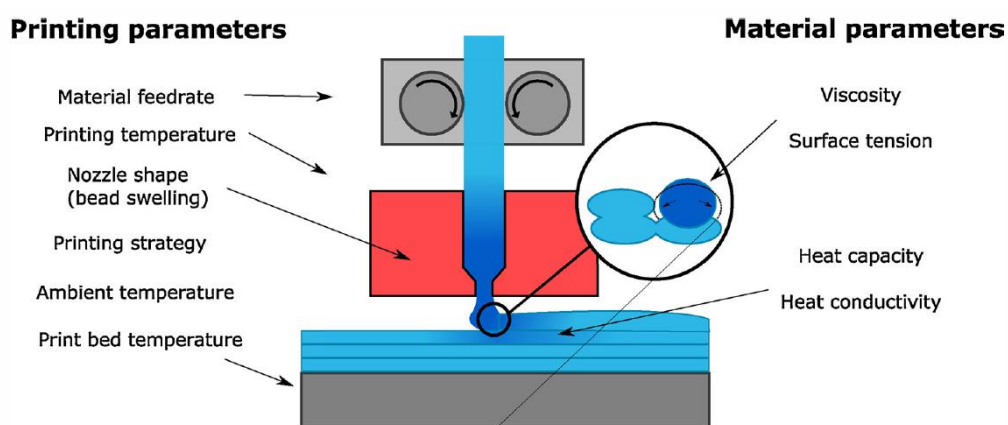
4.4. 3D tisk kompozitů vyztužených vlákny s termoplastickou maticí

Následující metoda byla popsána v: [9] An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites

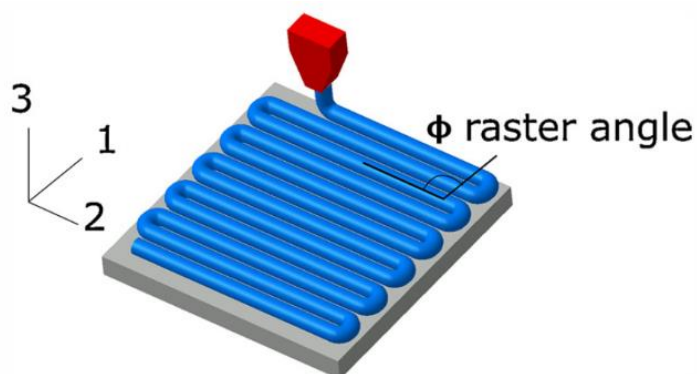
Většina kompozitů je formována ve dvou fázích, navrstvení materiálu a jeho následné vytvrzení. Proces vytvrzování se iniciuje tlakem a teplotou. Výzvou a předmětem současného výzkumu 3D tisku kompozitních materiálů je docílení tisku kompozitního materiálu, který dosáhne žádoucích mechanických vlastností i přes to, že u vytvrzování je použita pouze teplota nikoliv tlak. Výhodou 3D tisku je jeho vysoká míra automatizace a schopnost tvořit součásti s komplexní geometrií, jak v rádech kusů (prototypy), tak i pro sériovou výrobu.

Proces extruze materiálu

Extruze materiálu u 3D tisku je výrobní proces, při kterém se termoplastická matrice v pevném skupenství extruduje přes horkou trysku. Materiál matrice se stává viskózním a vrství se na platformě tiskárny na sebe s přesností v řádu 100 μ m. Nejčastěji používanými termoplasty jsou akrylonitril butadien styren (ABS) a kyselina polymléčná (PLA) s modulem pružnosti 1,3-3,6 GPa. Klíčovými atributy, jenž mají vliv na výsledné vlastnosti tisknutého materiálu, jsou: teplota, viskozita a povrchová energie taveniny. Tyto parametry určují tok materiálu skrze trysku a především formování rozhraní mezi jednotlivými tisknutými vrstvami.



Obr. 16 – Raster angle, příklad mezostruktury tištěné části [9]



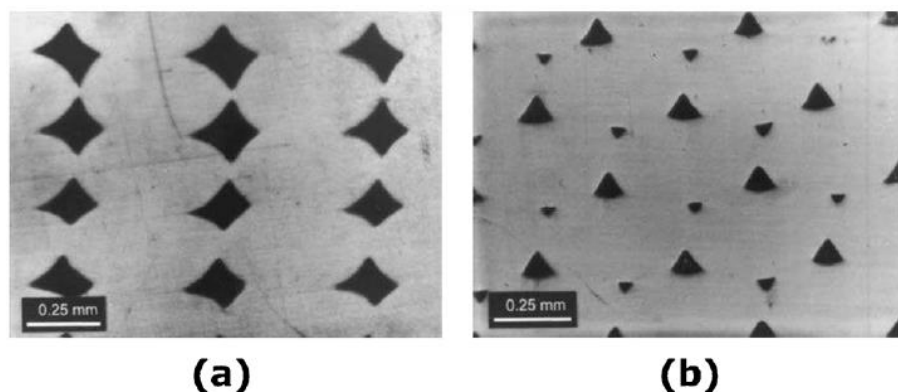
Obr. 15 – Technologie a klíčové parametry 3D tisku [9]

Dalším významným faktorem je úhel, pod kterým se formuje tisknutá vrstva, tzv. „raster angle“, který má vliv na odolnost výsledného kompozitu v požadovaném směru. Kombinací nastavení teploty a úhlu ovlivňujeme velikost kontaktní plochy tisknutých segmentů a tím i podíl mezer uvnitř tisknutého kompozitu. Tyto dva parametry mají zásadní vliv na výslednou pevnost tisknutého kompozitu. Nastavení s nejpříznivějšími výsledky je tisk segmentů s přesahem 5% v rovině 1-3 a 27% v rovině 2-3.

Struktura tištěného kompozitu, mezostruktury, formace krčku

K dobrému přenosu zatížení a k dosažení vysoké pevnosti je třeba dobré chemické vazby mezi jednotlivými polymerními řetězci sousedních segmentů. Velikost kontaktní plochy a distribuce tepla mezi sousedními segmenty vede k formaci tzv. „krčku“. K formaci krčku napomáhá vyšší teplota, brzděna je naopak viskozitou kompozitu, která stoupá vlivem ochlazování okolní teplotou. Během formace krčku dochází k difuzi polymerních řetězců, jak lze vidět na obr.18.

Celý proces je tedy citlivý na viskozitu, tepelnou vodivost a tepelnou kapacitu materiálu. Vyšší teplota zajišťuje lepší tok polymerní taveniny, podobně vyšší tepelná vodivost napomáhá rovnoměrnější distribuci tepla, příznivě ovlivňující tvorbu chemické vazby mezi sousedními segmenty. Nicméně při příliš vysoké teplotě dochází k degradaci polymeru a poklesu přesnosti vlivem snížené viskozity. Materiál jednoduše řečeno příliš teče.

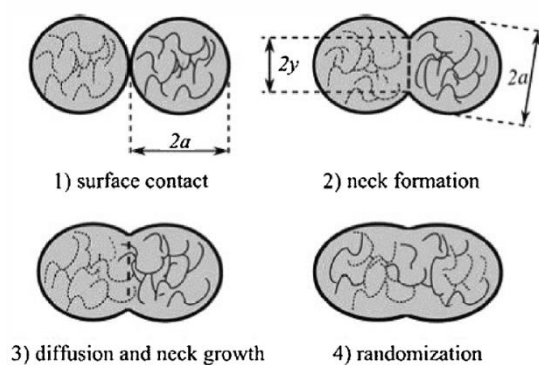


Obr. 17 – Formace mezer v příčném řezu tištěné části [9]

Na obrázku (a) lze vidět mezostrukturu s obdelníkovou formací mezer, na obrázku (b) pak vidíme trojúhelníkovou formaci.

Vyztužovací vlákna používaná pro extruzi při 3D tisku

Uhlíkové vlákno navíjené z cívky se spolu s termoplastickým polymerem spojí v horké trysce v extrudovanou směs. Přidáním vláken lze kontrolovat nejen mechanické vlastnosti, ale také elektrickou a tepelnou vodivost tištěného kompozitu. Celková porozita při adici vláken do 10% objemového podílu klesá, nad tuto hranici však stoupá. Díky navýšení tepelné vodivosti dochází k menšímu otoky extrudované směsi při jejím vrstvení, to podporuje lepší tvorbu krčku a provázání polymerních řetězců. Výsledkem je zmenšení mezer mezi jednotlivými segmenty. Strukturu dosaženou optimalizací předchozích faktorů lze pozorovat na následujícím snímku.



Obr. 18 – Formace krčku [9]

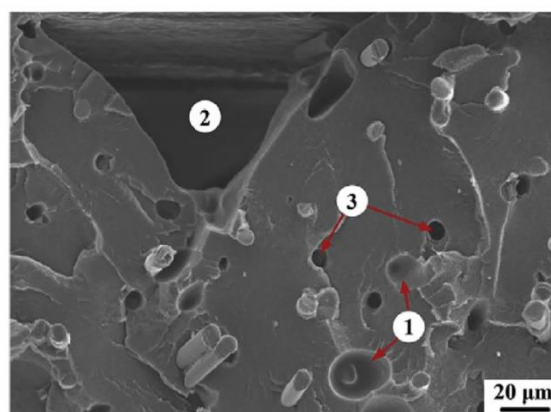


Fig. 6. Different categories of porosity in 3D printed carbon fibre composites, (1) gas bubbles (2) interbead voids and (3) fibre pull-out [35].

Obr. 19 – Struktura kompozitu [9]

Table 1
Overview of studies on printing of reinforced filaments.

Study	Matrix	Reinforcement	Amount of reinforcement	Manufacturing technique	Result	Other
Ning et al. [35]	ABS	Carbon fibre powder (L = 100 µm, 150 µm and $\Phi = 7.2$ µm)	3-15 wt%	Mixing in blender, followed by double extrusion	Strength from 34 MPa to 42 MPa, stiffness from 2 GPa to 2.5 GPa, decrease in toughness, yield strength and ductility	An increase in void content increase from 3% to 9% was recorded for 10 wt% specimens
Tekinalp et al. [25]	ABS	Short carbon fibres (L = 3.2 mm, after 0.26 mm mixing)	10,20,30,40 wt%	Mixing with torque rheometer, followed by plunger extrusion	Strength from 35 MPa to 65 MPa. Stiffness from 2 GPa to 1.4 GPa	For 40 wt% some nozzle clogging. Good fibre orientation for printed parts. Void content 16-27%.
Matsuzaki et al. [26]	PLA	Continuous carbon fibres and jute fibres	V_f of 6.5%	Pre-heating fibres and adding it to thermoplastic filament	Strength from 40 MPa to 185 MPa, modulus from 4 GPa to 20 GPa, with a decrease in maximum strain.	Fibres poorly distributed at the outside of the filament due to manufacturing technique, voids reported but not quantified
Shofner et al. [27]	ABS	Vapor grown carbon nanofibers L = 100 µm and $\Phi = 0.1$ µm)	10 wt%	Sizing added to nanofibers, banbury mixing, compression moulding.	Strength from 26.9 MPa to 37.4 MPa and stiffness from 0.49 GPa to 0.79 GPa.	Poor adhesion between fibres and resin found by SEM pictures. Good alignment.
Mahajan and Cormier [28]	Epoxy resin	Short carbon fibres (L = 100 µm, $\Phi = 7.2$ µm)	15 wt%	Mixing of epoxy resin and fibres, and printing via syringes	Strength from 46 MPa to 65 MPa and modulus from 2.8 GPa to 4.05 GPa.	FFT analysis was used to obtain the fibre orientation. It was found through design of experiments that fibre content, translation speed and nozzle diameter had a significant effect, while fibre length and printing pressure were less important.
Peng et al. [29]	Epoxy resin	Short glass fibres (L = 0.8 mm, $\Phi = 10$ µm)	8 wt%	Mixing of epoxy resin and fibres and printing via syringes	Flexural modulus increase from 4.2 to 6.3 GPa and flexural modulus from 91 MPa to 109 MPa from unaligned to aligned fibres.	Similar to Mahajan and Cormier [28], writing speed was found to have a significant impact on fibre orientation.
Yang et al. [36]	ABS	Continuous carbon fibre	10 wt%	In-situ impregnation of continuous fibre through melt pool of matrix before printing	Flexural strength of 7127 MPa and flexural modulus of 7.72 GPa	Very low interlaminar shear strength of 2.81 MPa.
Lewicki et al. [31]	Epoxy resin, modified for fast curing	Carbon fibres (L = 300 and 600 µm and $\Phi = 6$ µm)	V_f of 8%	Direct Ink Writing, mixing of resin with reinforcements using centrifugal mixer and printing using 3ml syringe	Strength of 172 MPa and stiffness from 2 GPa to 5.5 GPa.	15 wt% silica nanoparticles were added to the resin such that it behaves as a thixotropic, non-Newtonian fluid which improved flow of the fibres.

Obr.20 - Přehled 3D tisknutých kompozitů a dosažených zlepšení [9]

4.5. Polymerní technika pro zlepšení ohybových vlastností CF/termoplast kompozitů za použití nylonového modifikátoru

Následující metoda byla popsána v: [10] A polymer colloidal technique for enhancing bending properties of carbon fiber-reinforced thermoplastics using nylon modifier.

Příprava koloidní polymerní disperze

Nylonový prášek s průměrem částic cca. 5 μm byl dispergován ve vodě za použití povrchového činidla, jako např. cetyl-trimethylammonium bromidu k obdržení vodné disperze koloidního polymeru s nylonovou složkou. Velikost polymerních částic je dále zmenšena polymerizací emulze bez mýdla (soap free emulsion polymerization). Voda použitá při polymerizaci je očištěna a probublána dusíkovým plynem, což vede k odstranění rozpuštěných kyslíkových skupin. Styren monomer byl omyt 10%wt roztokem sodia hydroxidu čtyřikrát, díky čemuž dojde k odstranění inhibitorů polymerizace. Dále byl očištěn destilací při sníženém tlaku. N-vinyl acetamid je v polymerizaci použit bez úprav, neboť obsahuje NH a CO funkční skupiny, které jsou přítomné v nylon monomeru, který se polymerizuje. Následující tabulka sumarizuje parametry polymerizační reakce

Polymerizace byla provedena uvnitř válcovitého reaktoru o průměru 30 mm. Jak

Table 1

Experimental parameters of the polymerization reaction.

Water [g]	150
Styrene [g]	5.0
NVA [g]	20.0
VA-044 [mg]	98.4
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	70
Rotation speed of impeller [rpm]	130

Obr. 21 – Parametry polymerizační reakce [10]

teplota (70°C) tak rychlost rotace oběžného kola, je kontrolována magnetickým míchačem vybaveným topným tělesem s rychlostí 130 ot/min. Průměrná velikost syntetizovaných částic byla 71,1nm. Polymerní částice je složena z polystyrenového jádra a polyNVA skořápky.

Povrchová modifikace CF s koloidním polymerem elektrodepozicí

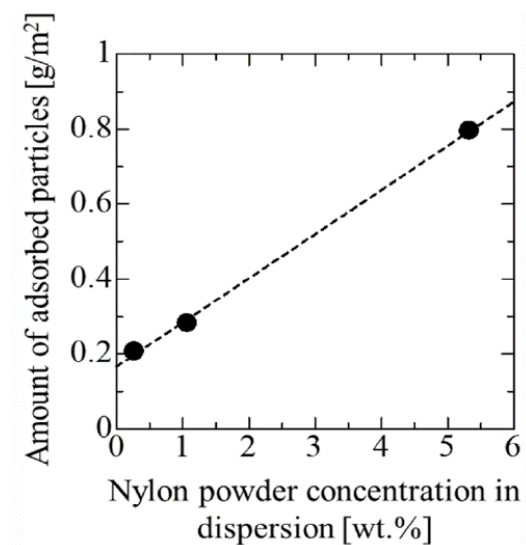
Před použitím jsou vlákna ošetřena acetonem, ten odstraní sizingová činidla. Poté jsou ponořeny do koloidního polymeru, který je na povrch navázán elektrodepozicí.

Vyhodnocení vlastností na mezifázovém rozhraní CF RTP

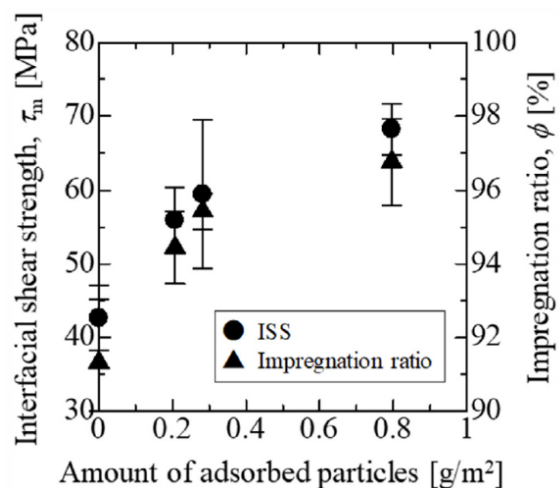
K určení pevnosti ve smyku na mezifázovém rozhraní jednoho vlákna byly provedeny lomové zkoušky pod mikroskopem za použití stroje na tahové zkoušky. Zkušební prvky byly připraveny následovně. Nejprve je jedno uhlíkové vlákno sandwichováno tlakem 5 Mpa (30s) a 40Mpa (1 min.) při teplotě 260°C mezi dva nylonové filmy. Poté nastává kalení mezi ocelovými pláty chlazenými vodou na 25 °C. Vzniklý film je nasekán na proužky o délce 30mm a šířce 2mm. Testovací proces probíhá až do chvíle, kdy je lom vzorku dokončen a je změřena průměrná délka uhlíkového vlákna.

Absorbce koloidního polymeru na CF a jeho vliv na ISS

Množství absorbovaných částic stoupá s koncentrací nylonu viz obr.22 Množství absorbovaných částic tedy lze snadno kontrolovat množstvím koncentrace nylonu v polymeru. Vliv nylonových částic na povrchové vlastnosti CF jako ISS a impregnační poměr znázorňuje obr.23 Z grafu lze usoudit, že se zvyšujícím se množstvím absorbovaných nylonových částic dochází k navýšení ISS a zejména impregnačního poměru.



Obr. 22 – Závislost koncentrace nylonu a množství absorbovaných částic [10]



Obr. 23 – Závislost množství absorbovaných částic a IFSS [10]

4.6. Navýšení ILSS CF/PEEK kompozitu přidáním PEKK na aktivované CF

Následující metoda byla popsána v: [11] Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF Composites

Ačkoliv je PEEK jedním z nejčastěji užívaných termoplastů v roli matrice u kompozitních materiálů pro svoje dobré mechanické vlastnosti a chemickou stabilitu, vykazuje bohužel nízkou smáčivost a reaktivitu s povrchem komerčně prodáváného CF. Při aplikaci PEEKu na takové CF zprostředkovávají propojení sizingového činidla a PEEKu na mezifázovém rozhraní majoritně Van der Waalsovy síly, které jsou z definice velmi slabé. Příčinou je nedostatek aktivních funkčních skupin podílejících se na vazbě PEEK/CF. Řešením je aplikace vrstvy PEKKu na povrch aktivovaného uhlíkového vlákna. PEKK tvoří s aktivovaným povrchem vlákna jednak vodíkovou vazbu, jednak je díky podobnosti svojí struktury kompatibilní s PEEKem. PEKK tedy funguje jako zprostředkovatel adheze na rozhraní vlákno/matrice, čímž následně stoupá ILSS, modul pevnosti a pevnost v ohybu výsledného kompozitu.

Modifikace CF

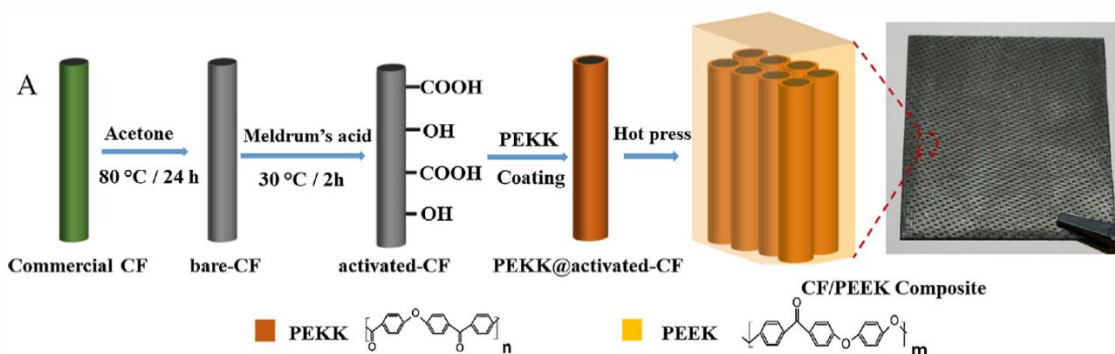
Komerční CF byly oplachovány acetonem při teplotě 80°C po dobu 24 h, za účelem odstranění sizingových činidel a nečistot. Následně jsou CF ponořeny do Meldrumovy kyseliny/ethanolového roztoku o koncentraci 1,5g/100ml na dobu 2 hodin. Poté jsou vzorky opláchnuty nejméně 5x deionizovanou vodou a sušeny ve vakuové troubě při 90 °C po dobu 12h. Takto ošetřené CF jsou následně ponořeny do roztoku PEKK/dichlormethanu (1%wt) na 2h a poté sušeny při teplotě 100 °C po dobu 12h. Před kontrolou takto modifikovaných vláken jsou vzorky opláchnuty v rozpouštědle CH_2Cl_2 za účelem odstranění přebytečných vrstev PEKKu.

Aktivace povrchu uhlíkového vlákna

PEKK je dobrou volbou, protože vykazuje vysokou míru kompatibility s matricí na bázi PEEKu. Podobají se nejen strukturně, ale také mají oba velkou hustotu karbonylových funkčních skupin (C=O), které zvyšují reaktivitu. Ponořením CF do Meldrumovy kyseliny generujeme na povrchu hydroxylové (-OH) a karboxylové(-COOH) funkční skupiny. Všechny tyto skupiny zprostředkovávají chemické vazby na rozhraní matrice/vlákno a navyšují tak velikost adhezních sil.

Příprava CF/PEEK kompozitu

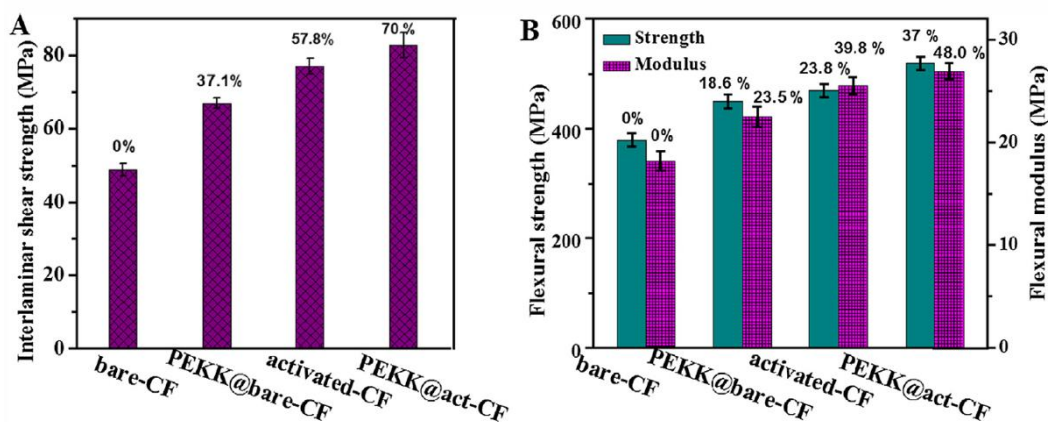
Kompozitní lamináty CF/PEEK byly složeny ze střídavě skládaných vrstev 8 CF tkanin a 9 PEEK filmů (200 mm x 150 mm – příčné rozměry). Lamináty byly poté stlačeny lisem při teplotě 395°C a tlaku 2,5MPa po dobu 25 min. Následně byly postupně ochlazovány na teplotu 100°C rychlostí 20°C/min. při nadále působícím konstantním tlaku. Objemový podíl CF takto zhotoveného laminátového kompozitu je 40%. Proces přípravy CF, jeho aktivace a následné zhotovení kompozitu znázorňuje následující schéma.



Obr. 24 – Proces výroby CF/PEKK/PEEK kompozitu [11]

Výsledky

Hodnoty z měření mechanických vlastností CF/PEEK kompozitů znázorňují následující grafy. Interlaminární smyková pevnost dosahovala hodnoty až 82,8 MPa (70%), pevnost v ohybu 519,2 MPa (37%) a modul pevnosti 26,9 GPa (48%). Zlepšení je přisuzováno intenzivní interakci mezi maticí a vláknem obdržené díky vodíkovým vazbám mezi povrchem aktivovaného vlákna a PEKKu a dobré kompatibility mezi PEEKem a PEKKem.



Obr. 25 – IFSS, pevnost v ohybu a modul kompozitu s vláknem modifikovaným PEKKem [11]

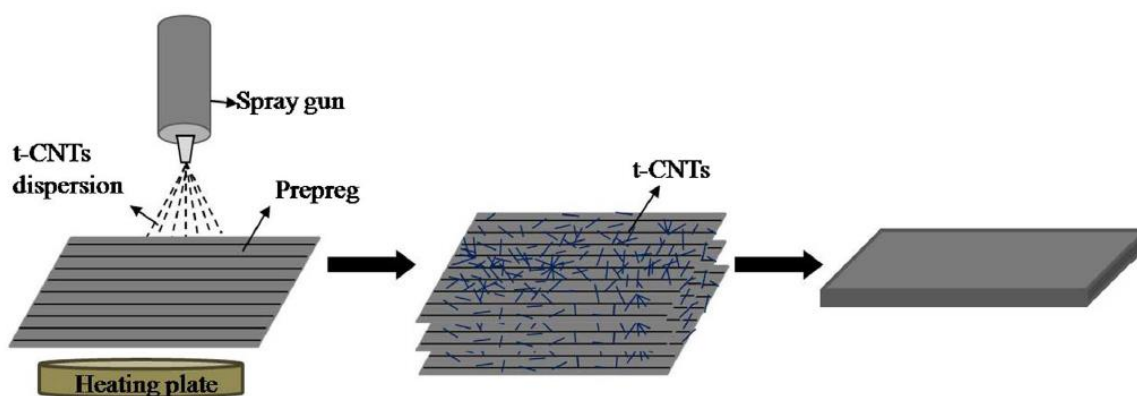
4.7 Příprava a vlastnosti CNT/CF/PEEK multiscale kompozitu

Následující metoda je popsána v: [12] Preparation and properties of carbon nanotubes/carbon fiber/poly (ether ether ketone) multiscale composites.

Karbonové nanotrubičky (CNT-Carbon Nanotubes) vykazují s vynikající mechanické, elektrické a teplotní vlastnosti. Metoda disperze CNT v pryskyřici, která je použita pro výrobu matrice, vede k nárůstu její viskozity, což je pro manufakturu termoplastických kompozitů nežádoucí. Další metodou je ukládání CNT přímo na uhlíková vlákna metodou CVD (Chemical Vapor Deposition), tato metoda je však komplexní a pro sériovou výrobu nevhodná. Následující text popisuje metodu, kdy jsou CNT/CF/PEEK kompozity vyráběny sprejováním CNT přímo na CF/PEEK prepregy.

Příprava CNT/CF/PEEK multiscale kompozitu

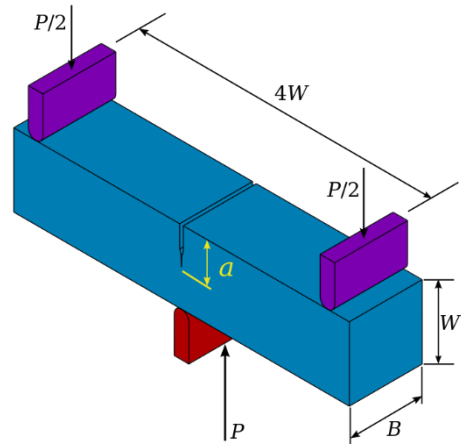
Prepregy CF/PEEK jsou nasekány na vrstvy 70 mm x 70 mm. Rozdílný obsah CNT (0,1 % wt, 0,3 % wt, 0,5 % wt, 1% wt) je dispergován v deionizované vodě působením ultrasonického vlnění. Takto vzniklá disperze je poté nasprejována na prepregy sprejovací pistolí s průměrem výstupní trysky 0,2 mm. Pro urychlení odpaření vody z povrchu prepregů je pod ně umístěna vyhřívací deska o teplotě 120°C. Šestnáct vrstev CF/PEEK prepregů s CNT je vyskládáno na sebe a stlačováno tlakem 30 MPa při teplotě 400°C po dobu 1 hodiny. Takto vzniklý multiscale kompozit je nasekán na velikost zkušebních vzorků. Výše popsaný proces přípravy znázorňuje následující schéma.



Proces přípravy CNT/CF/PEEK kompozitu [12]

Testování ohybových vlastností a pevnosti ve smyku multiscale kompozitu

Pevnost ve smyku byla testována třibodovým ohybem s rychlostí 1 mm/min. a poměrem 4 rozteč/tloušťka. Hodnoty ILSS byly poté vypočítány dle rovnice (1). Testy pevnosti a modulu v ohybu byly taktéž provedeny třibodovým ohybem se stejnou rychlostí, avšak s poměrem 25 rozteč/tloušťka testovaného vzorku. Šířka vzorku byla 13 mm a délka alespoň o 20 % větší než rozteč podpěr. Pevnost v ohybu a modul pevnosti v ohybu byly spočítány dle rovnic (2) a (3).



Třibodový ohybový test [13]

$$\tau_{ILSS} = 0,75 \frac{P_m}{bh} \quad (1)$$

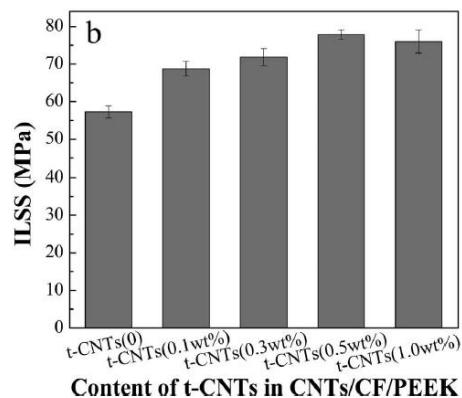
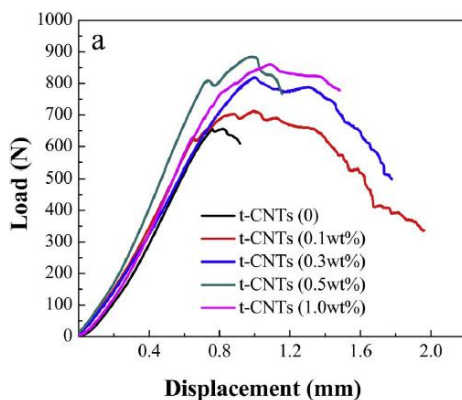
$$\sigma_f = \frac{3P_m L}{2bh^2} \quad (2)$$

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bh^3} \quad (3)$$

Kde „b“ je šířka, „h“ tloušťka testovaného vzorku, P_m je maximální zatížení během měření, „L“ je rozteč podpěr a „m“ je sklon sečny křivky deformace.

U původního kompozitu CF/PEEK kompozitu byla naměřena ILSS o velikosti 57,3 MPa. Po adici CNT došlo k následujícímu zlepšení:

wt [%]	0,1	0,3	0,5	1
ILSS [MPa]	68,8 MPa	71,8 MPa	77,8 MPa	76 MPa

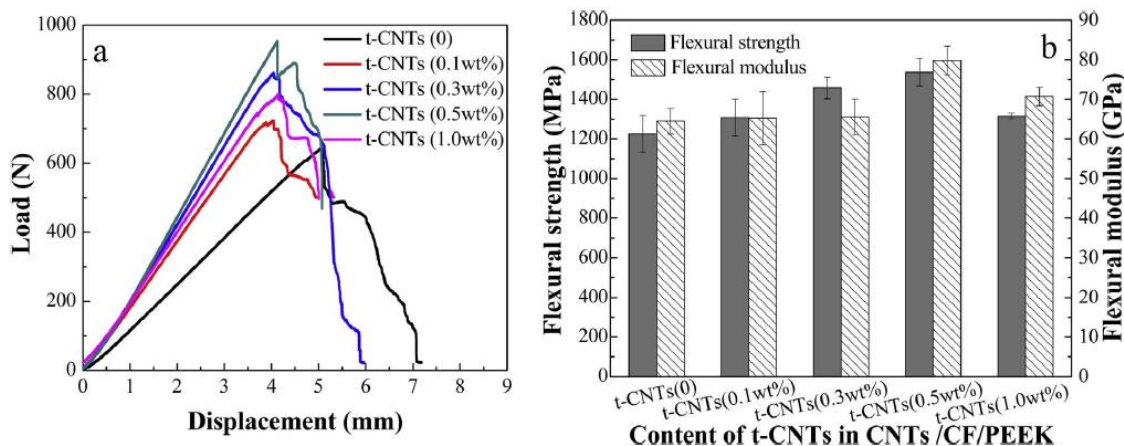


Velikost ILSS CNT/CF/PEEK kompozitu pro různý objemový podíl CNT [12]

K poklesu ILSS při 1% wt došlo kvůli tvorbě agregátů CNT, které se tak staly koncentrátoři napětí, což nepříznivě ovlivňuje výslednou pevnost kompozitu. Nejpříznivější výsledky vykazuje kompozit s 0,5% wt CNT, dochází k navýšení ILSS až o 35,8%. Nanesení CNT sprejováním na prepregy je efektivní a snadný způsob úpravy, navíc se tak lze vyhnout nárůstu viskozity matrice z termoplastického kompozitu.

Dále bylo u původního kompozitu CF/PEEK naměřena pevnost v ohybu 1226 MPa a modul pevnosti v ohybu 64,5 GPa. Po nanesení CNT došlo k následujícímu zlepšení:

wt [%]	0,1	0,3	0,5	1
σ_f [MPa]	1308,3	1457,7	1537,3	1316,2
E_f [GPa]	65,3	65,6	79,8	70,7



Ohybové vlastnosti CNT/CF/PEEK kompozitu s různým objemovým podílem CNT [12]

Pevnost v ohybu byla při 0,5% wt CNT navýšena o 25,4% a modul pevnosti v ohybu o 23,7%. Stejně jako u měření ILSS, větší objemový podíl CNT již nevykazuje zlepšení.

Výsledky

Navýšení ILSS a pevnosti a modulu v ohybu je přisuzováno zlepšení mechanického „interlockingu“ na mezifázovém rozhraní vlákno/matrice díky přítomnosti CNT. Dále přítomnost CNT zabraňuje šíření trhlin, zlepšuje elektrickou a tepelnou vodivost kompozitu. Jedná se tedy o snadnou a efektivní metodu zlepšující mechanické, elektrické a tepelně vodivostní vlastnosti výsledného kompozitu.

5. Způsoby přípravy zkušebních vzorků termoplastické matrice a uhlíkových vláken za účelem dosažení zlepšení adheze na mezifázovém rozhraní matrice-vlákno:

Následující kapitola byla popsána v: [14] Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites. Slouží jako přehled vybraných experimentálních metod, které měly za úkol optimalizovat parametry výrobního procesu pro kompozity s danou matricí.

Kompozity s matricí na bázi acrylonitril butadien styrenu (ABS)

Metoda přípravy I

ABS pryskyřice je mixována s chloroformem, vytváří pastu, zvolené množství uhlíkových vláken je dispergováno v pastě mechanickým mícháním. Takto vytvořená pasta vyplněná uhlíkovými vlákny je vysušena v pokojové teplotě a pak tvarována horkou kompresí při teplotě 200-210°C po dobu 5 min.

Metoda přípravy II

Dvouvláknový vytlačovací extrudér je předehříván po dobu 2 hodin, poté je ABS použita k vyčištění extrudéru po dobu 10-15 minut. Směs uhlíkových vláken a ABS je vložena do zařízení při teplotě 260°C při rychlosti otáčení 110 ot/min. Směs je dále tvářena horkou kompresí při teplotě 240°C a výstupu plátu/listu o povrchu 150 kg/cm² po dobu 4 minut.

Kompozity s matricí na bázi polyamidů (PA)

Metoda přípravy I

Polyamid je mechanicky mixován s uhlíkovými vlákny a pak extrudován dvouvláknovým extrudérem při teplotě 190-230°C a rychlostí otáčení 20 ot/min. Extrudát je peletizován, vysušen a injekčním tvářením vytvarován do standardních tvarů zkušebních vzorků.

Metoda přípravy II

Polyamidová matrice vyztužená krátkými uhlíkovými vlákny (SCF – Short Carbon Fiber) byla připravena tavným mixováním při teplotě 240°C po dobu 3 minut při použití souběžně rotujícího dvouvláknového extrudéru. Sloučenina byla následně tvářena injekčně o při teplotě barelu 240°C, teplotě formy 30°C a injekčním tlaku 8 barů (0,8 MPa).

Kompozity s matricí na bázi polykarbonátu (PC)

Metoda přípravy I

Polykarbonátové pelety byly zcela rozpuštěny v tetrahydrofuranu (THF), krátká uhlíková vlákna byla dispergována v THF za použití míchání a sonifikačního procesu. Sloučenina polykarbonátu byla přidána do směsi uhlíkových vláken. Směs byla sonifikována a míchána po dobu 15 minut před slitím do formy a umístěním do pece při teplotě 50°C po dobu 7 minut. Nakonec byly pláty spojeny horkou kompresí při teplotě 180 °C a síle 25kN po dobu 10 minut.

Metoda přípravy II

SCF/PC kompozity byly připraveny při teplotě 300 °C slučováním dvouvláknovým extrudérem po dobu 1 hodiny. Tato vzniklá pevná látka byla spojena horkou kompresí při teplotě 180 °C a síle 25kN po dobu 20 minut. Poté byl vzniklý materiál umístěn do pece o teplotě vyšší než přechodová teplota skla PC.

Kompozity na bázi polyethereetherketonu (PEEK)

Metoda přípravy I

Vzorky se souhlasně orientovanými vlákny byly připraveny horkou kompresí CF/PEEK prepregů v lamináty, ty byly poté nasekány na vzorky.

Metoda přípravy II

Sloučení PEEK s CF bylo dosaženo za použití dvouvláknového extrudéru při teplotě 360-390 °C s otáčkami extrudéru 360 ot/min. Extrudát byl kontinuálně schlazen ve vodě a poté zpeletizován a injekčním odlit do standardizovaných vzorků při teplotě 180 °C.

Kompozity s matricí na bázi polyetherimidu (PEI)

Metoda přípravy I

Pásky se souhlasně orientovanými CF byly upnuty ve svěráku na rám, následovala aplikace vrstev viskózní sloučeniny polyetherimidu a dichlormethanu ve vrstách ručním kladením. Dva souhlasně orientované tahy povlaku byly aplikovány a poté vysušeny okolní teplotou. Takto vysušené prepregy byly poté kompresí formovány při teplotě 390 °C silou 32 kN/m² po dobu 20 min.

Metoda přípravy II

PEI byl rozpuštěn v rozpouštědle a kontinuální CF svazky byly impregnovány do roztoku PEI. Sloučenina zpracovaná do prepregu byla vysušena na bubnu a poté ošetřena ve vakuu při teplotě 100-200 °C po dobu 10 hodin. Prepeg byl poté vyložen a formován do souhlasně orientovaných kompozitních panelů za použití metody horké komprese.

Kompozity s matricí na bázi polyethersulfonu (PES).

Metoda přípravy I

Film/tenká vrstva polyethersulfonu byla nasekána a vložena do formy. Jedno uhlíkové vlákno bylo vloženo na soubor PES filmů. Oba konce CF byly zafixovány do formy polyimidovou adhesivní páskou. Následně byly navrch CF umístěny další filmy PES. Forma byla poté zahřáta na 300 °C po dobu 30 minut a poté pomalu zchlazena na pokojovou teplotu.

Metoda přípravy II

SCF/PES kompozit byl připraven při užití dvouvláknového extrudéru. Teplota barelu se pohybovala v intervalu 360-375 °C. Extrudát byl kontinuálně ochlazován a poté peletizován. Extrudát je dále injekčně formován/lit při teplotě 180 °C do velikosti standardních zkušebních prutů/tyčí.

Kompozity s matricí na bázi polyethylenu (PE)

Metoda přípravy I

Polyethylen, uhlíková vlákna a kompatibilizéry byly smíchány souhlasně rotujícím dvouvláknovým extrudérem při teplotě 50-210 °C a 100 ot/min. Extrudát byl poté peletizován a formován za použití stroje laboratorních rozměrů na injekční lití s teplotou barelu 200 °C a teplotou formy 30 °C.

Metoda přípravy II

Vrstvy křížově tkané rohože z uhlíkových vláken byly jednotlivě umístěny na hliníkovou folii, následně byla nanesena vrstva polyethylenového prachu s vysokou hustotou (HDPE – high density polyethylene). Vrstvy byly umístěny na sebe a zabaleny do hliníkové folie. Takto vytvořený laminát stlačen tlakem 17MPa deskami hydraulického lisu jejichž teplota byla 140 °C.

Kompozity s matricí na bázi polypropylenu (PP)

Metoda přípravy I

Uhlíková vlákna a částice polypropylenu byly smíchány dohromady v maltu. Směs byla vystavena intenzivnímu mechanickému míchání v ethanolu hodinu a ultrasonifikována další hodinu. Po vypaření ethanolu byla směs zformována kompresí do jednotlivých desek/plátů při teplotě 190 °C a tlaku 15 MPa.

Metoda přípravy II

CF/PP kompozity byly připraveny tavným mícháním polypropylenu s uhlíkovými vlákny. Smíchané vzorky byly stlačeny tlakem 7,5 MPa při teplotě 200 °C po dobu 20 minut. Forma byla schlazena na pokojovou teplotu chladícím systémem.

6. Závěr

Po provedení rešerše na téma Kompozitní materiály se zaměřením na kompozity s termoplastickou maticí, jsem dospěl k názoru, že ačkoliv se jedná o jednu z nejperspektivnějších oblastí materiálového inženýrství, tak k plnému porozumění fyzikálně-chemické interakce na mezifázovém rozhraní jsme stále nedospěli. Nejnovější metody povrchových úprav se čím dál tím více zaměřují na zprostředkování vazby vlákno/matrice skrze chemické vazby, neboť tyto metody neoslabují a nenarušují integritu uhlíkového vlákna, která vede ke snížení pevnosti výsledného kompozitu.

Zdroje:

- [1] MACEK, K. a kol. Strojírenské materiály. Praha: Vydavatelství ČVUT v Praze, 2003
- [2] PTÁČEK, L. Nauka o materiálu I. a II. Brno: CERM, 1999
- [3] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Vlákna: Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2018-07-18].
Dostupné z: <https://kompozity.webnode.cz/>
- [4] *Polyetheretherketon (PEEK)* [online]. [cit. 2018-07-18]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/wiki/Polyether_ether_ketone
- [5] Mohit Sharma, Shanglin Gao, Edith Mäder, Himani Sharma, Leong Yew Wei, Jayashree Bijwe, Carbon fiber surfaces and composite interphases, Composites Science and Technology, Volume 102, 2014, Pages 35-50, ISSN 0266-3538,
- [6] Junlin Chen, Kai Wang, Yan Zhao, Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface, Composites Science and Technology, Volume 154, 2018, Pages 175-186, ISSN 0266-3538
- [7] Tetsuya Yamamoto, Katsumasa Uematsu, Toshihira Irisawa, Yasuhiro Tanabe, Controlling of the interfacial shear strength between thermoplastic resin and carbon fiber by adsorbing polymer particles on carbon fiber using electrophoresis, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 88, 2016, Pages 75-78, ISSN 1359-835X,
- [8] Hooseok Lee, Isamu Ohsawa, Jun Takahashi, Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties, Applied Surface Science, Volume 328, 2015, Pages 241-246, ISSN 0169-4332,
- [9] L.G. Blok, M.L. Longana, H. Yu, B.K.S. Woods, An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites, Additive Manufacturing, Volume 22, 2018, Pages 176-186, ISSN 2214-8604,

[10] Tetsuya Yamamoto, Katsumasa Uematsu, Toshihira Irisawa, Yasuhiro Tanabe, A polymer colloidal technique for enhancing bending properties of carbon fiber-reinforced thermoplastics using nylon modifier, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 112,2018,Pages 250-254,ISSN 1359-835X,

[11] Elwathig A.M. Hassan, Dengteng Ge, Lili Yang, Jianfeng Zhou, Mingxia Liu, Muhuo Yu, Shu Zhu,Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF,Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,Volume 112,2018,Pages 155-160, ISSN 1359-835X,

[12] Yanan Su, Shouchun Zhang, Xinghua Zhang, Zhenbo Zhao, Deqi Jing, Preparation and properties of carbon nanotubes/carbon fiber/poly (ether ether ketone) multiscale composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 108, 2018, Pages 89-98, ISSN 1359-835X

[13] *Tříbodový ohybový test* [online]. In: . [cit. 2018-07-25]. Dostupné z:

https://en.wikipedia.org/wiki/Three-point_flexural_test#/media/File:SingleEdgeNotchBending.svg

[14] Shan-Shan Yao, Fan-Long Jin, Kyong Yop Rhee, David Hui, Soo-Jin Park, Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review, Composites Part B: Engineering, Volume 142, 2018, Pages 241-250, ISSN 1359-8368,