

ODBORNÁ ZPRÁVA
O POSTUPU PRACÍ A DOSAŽENÝCH VÝSLEDČÍCH
ZA ROK 2018

Číslo projektu: TJ01000292

Název projektu: Pokročilé hybridní pásy pro výrobu kompozit
přesným vinutím

Předkládá:

Název organizace: Technická univerzita v Liberci

Jméno řešitele: Mohanapriya Venkataraman, M. Tech., Ph.D.

Vypracovali: Ing. Vijaykumar Baheti, Ph.D., Ing. Alžbeta Samková, Ing. Jana Novotná

Nano-vrstvy pro systémy vláknenná fáze/pryskyřice

Úvod

Pro experimenty s plnivou bylo testováno několik typů epoxidových pryskyřic. Na základě těchto testů, byla zvolena jako nejvhodnější pro manipulaci se vzorky s plnivou, pro zjištění mechanických vlastností zastoupených rázovou houževnatostí [2] a dynamicko-mechanické testování viskoelastických vlastností materiálů (DMA) zvolena epoxidová pryskyřice 520 CHS a tužidlo TELALIT 492[1], hmotnostní poměr 100:27. Epoxid 520 je nízkomolekulární a nemodifikovaný, obsahuje nejméně 28% bio-uhlíku, který pochází z obnovitelných zdrojů. Viskozita při 25°C je 12-14,5 Pa.s.

Pro přípravu kompozit byly jako plnidla vybrány tyto anorganické částice: popílek (FA), čedič, karbonizovaný polyakrylonitril, grafit, nanojíl [3] a halloysitové jíly[4]. Částice popílku, čediče a karbonizovaného PAN byly mlety na planetovém mlecím mlýnku [5], zatímco grafit, nanojíl a halloysitové částice byly zakoupeny od společnosti Sigma Aldrich. Mletí FA, čediče a karbonizovaného PAN bylo prováděno k mechanické aktivaci jejich povrchu před přidáním do epoxidové pryskyřice, zatímco grafitové, nanojílové a halloysitové částice byly přidány do epoxidové pryskyřice přímo. Předem stanovené množství částic (1, 2, 3, 4 a 5% hm.) bylo nejprve smícháno s tužidlem a poté se směs tvrdidla/plnidel přidala do požadovaného množství epoxidové pryskyřice. Míchání bylo prováděno po dobu 5 minut za použití magnetického míchadla Hanna [6]. Pro určení vlivu míchání byla připravena série vzorků plněná FA a míchaná pomocí ultrazvuku (ultrasonic fly ash) [7].

Vzorky byly připraveny technologií lití do předem separovaných skleněných forem. Všechny kompozitní vzorky byly vytvrzeny 24 hod. při pokojové teplotě a následně při teplotě 60 ° C po dobu 15 hodin. Seznam vzorků, jejich značení a podmínky jejich přípravy jsou uvedeny v příloze.

1. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE PLNIV

1.1. Použitá plniva

Distribuce velikosti částic byla naměřena pomocí EDS analýzy a pomocí zařízení Horiba 920 pracujícího na principu rozptylu světla. Jako disperzní médium byla použita deionizovaná voda. Disperze byla vystavena ultrazvuku po dobu 5 minut.

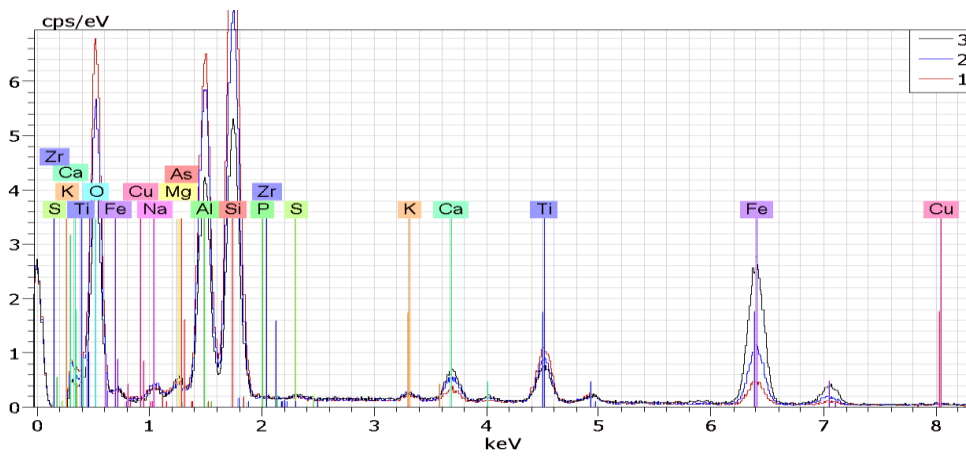
Mikrostruktura částic byla pozorována na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Hitachi–model TM-3000 a (SEM) TS5130-Tescan při zrychleném napětí 20-30 kV.

1.1.1. Popílek (FA = fly ash)

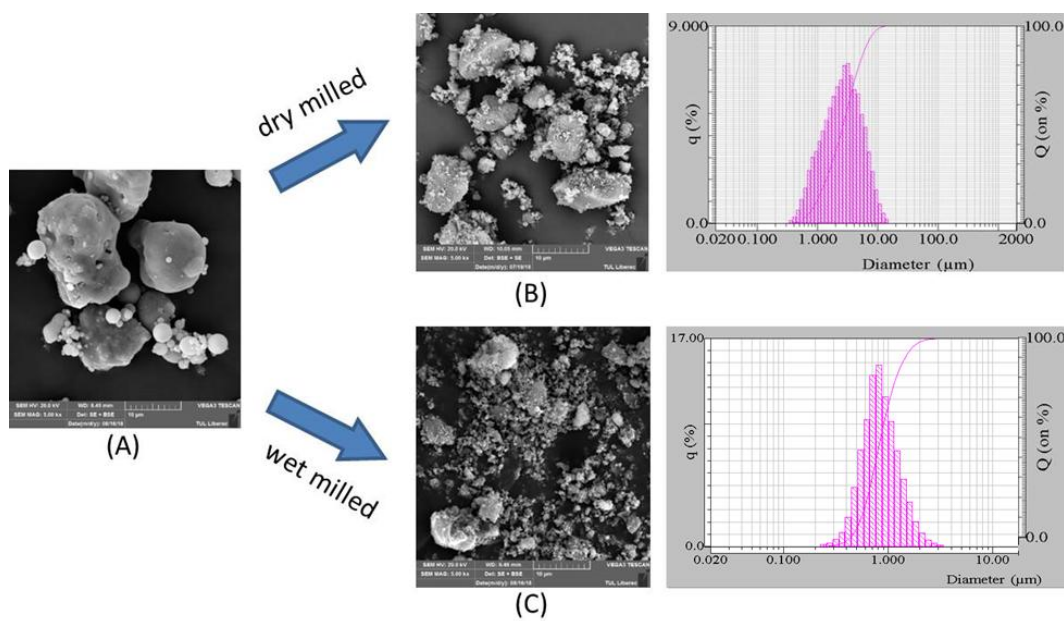
Pro experiment byl použit popílek z Plzně od firmy SILO Transport. Popílek měl světle šedou barvu a hustotu 2 g/m^3 . Hlavní složky, stanovené elementární analýzou jsou uvedeny v tabulce 1. Na obr. 1 jsou vidět EDS spektra popílku. Největší množství zastupuje oxid křemičitý a oxid hlinitý se stopami jiných oxidů kovů. Na základě analýzy spektra, byl popílek zařazen do kategorie F (ASTM C618), ta je založena na celkovém množství oxidu křemičitého a oxidu hlinitého větším jak 70 %. Na obr. 2 je vidět distribuce velikosti částic mletého popílku (obr. 2a), popílku mletého suchým způsobem po dobu 30 minut (obr. 2b) a popílku mletého mokřím způsobem po dobu 30 minut (obr. 2d). Je zřejmé, že po mletí byla velikost částic značně snížena. Nenamletý popílek s průměrem částic $10 \mu\text{m}$ byl po mletí za sucha převeden na částice menší než 1000 nm a po mletí za mokra pod průměr 500 nm . Z povrchu mikrostruktury částiček popílku znázorněných na obrázcích SEM je zřejmé, že mletí zničilo velkou část sférické morfologie nemletého popílku a následně vznikl nano/mikro popílek s aktivnějšími povrchy.

Tab. 1. Kvantitativní údaje elementární analýzy získaného popílku

Složka	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu	As	Zr
Množství [%]	53.80	1.84	1.06	14.27	20.25	0.09	0.19	0.25	0.94	1.95	4.72	0.16	0.15	0.34
Směrodatná odchylka	1.13	0.22	0.26	0.65	1.87	0.02	0.01	0.04	0.31	0.22	2.32	0.02	0.01	0.04



Obr. 1 Kvantitativní analýza prvků FA



Obr. 2 (a) SEM snímky (A) nemletý popílek, (B) mletý za mokra, (C) mletý za sucha + distribuce velikosti částic

1.1.2 Popílek (FAN=fly ash new)

Druhý typ popílku byl dodán firmou České Lupkové závody. Jeho měrná hmotnost byla 20,8 m²/g a průměrná velikost částic se pohybovala v rozmezí od 4,2 μm do 9,3 μm. Chemické složení popílku je uvedeno v tabulce 2.

Tab. 2. Chemické složení popílku získané analýzou XRD

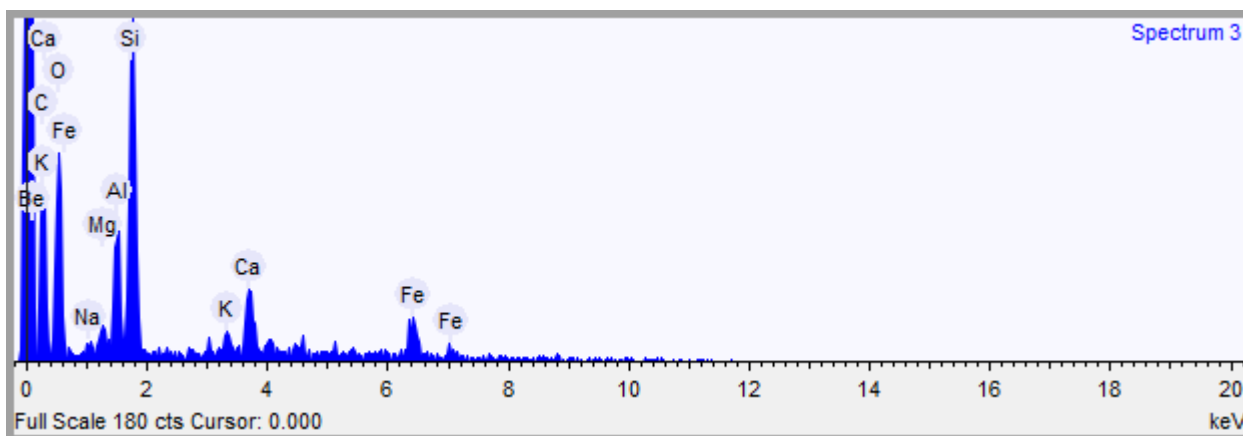
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	LOI
Procentuální složení [%]	41,6	52,6	2,6	1,1	0,8	1,3

1.1.3 Čedičové mikrovláknenné částice

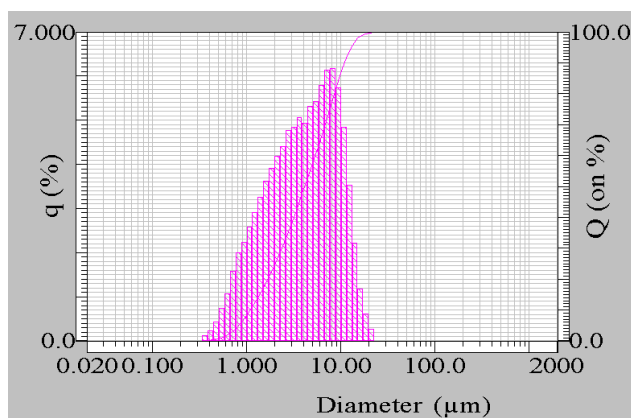
Krátkovláknenný čedičový odpad byl získán od společnosti VEBA, Česká Republika. Čedičová vlákna měla hustotu 2,65 g/cm³. Chemické složení čedičových vláken, měřené elementární analýzou, je uvedeno v tabulce 3 a na obr. 3. Před rozemletím na částice, byl krátkovláknenný čedičový odpad ponořen na 24 hodin do acetonu, aby se odstranil sizing a nečistoty. Následně byla vlákna mleta za sucha planetovým mlýnkem Fritsch pulverisette 7, viz. kap. 1.2. Obr. 4(a) ukazuje výsledky distribuce velikosti čedičových částic po mletí. Je zřejmé, že krátkovláknenný odpad byl přeměněn na čedičové částice o velikosti kolem 10 μm. Obr. 4(b) ukazuje SEM snímek mikrostruktury čedičových částic po 30 minutách suchého mletí. Ze snímku je patrné, že čedičový odpad si ponechal mikrovláknenný charakter a obsahuje pouze malé množství částic pod velikostí 10 μ.

Tab. 3. Základní analýza čedičových vláken

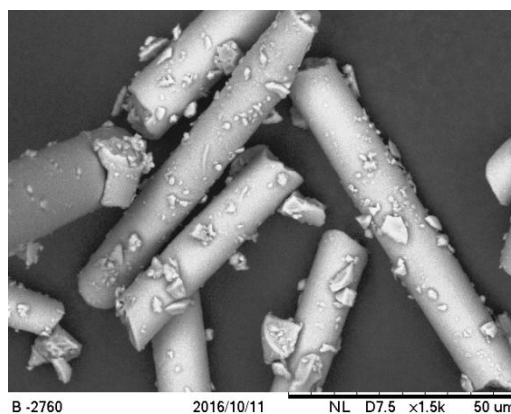
Složka	Carbon	Oxygen	Sodium	Magnesium	Aluminum	Silicon	Potassium	Calcium	Iron
Množství [%]	18.81	42.41	0.56	1.04	5.39	14.79	0.97	5.72	10.27



Obr. 3. EDS spektra částic čedičových mikrovláken



(a) Distribuce velikosti částic

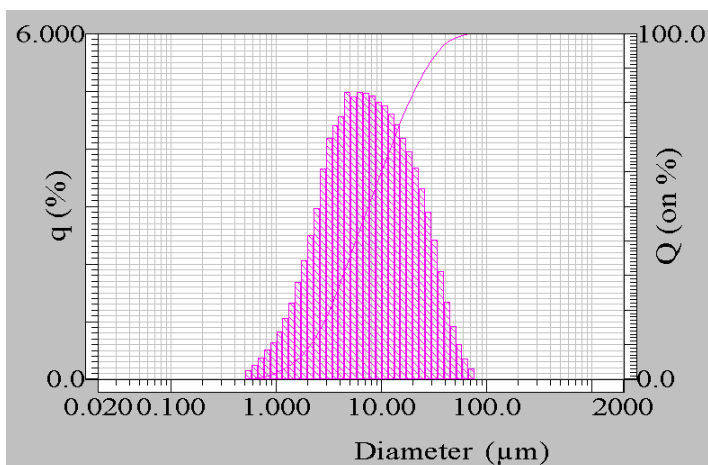


(b) SEM

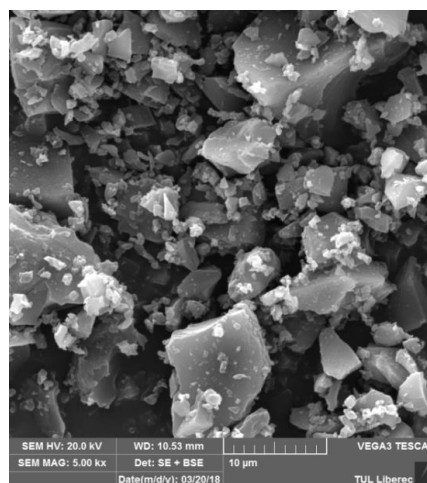
Obr. 4. Čedič

1.1.4 Karbonizovaný PAN (ACP)

Polyakrylonitrilový vlákenný odpad dodala společnost Grund Industries (ČR), ve formě krátkých vláken získaných během mechanického zpracování rohoží. Tato krátká vlákna byla dána do vysokoteplotní pece, kde došlo k dvoufázové karbonizaci. Vlákna byla nejprve stabilizována při teplotě 250 °C při rychlosti ohřevu 35 °C za hodinu a za předem stanoveného napětí. Následně byla stabilizovaná vlákna karbonizována při 1200 °C při rychlosti ohřevu 300 °C za hodinu. Poté byla vlákna mletá, viz. kap. 1.2. Jak je vidět na obr. 5(a) velikosti částic se po mletí zmenšily na velikost kolem 10 µm.



(a) Distribuce velikosti částic

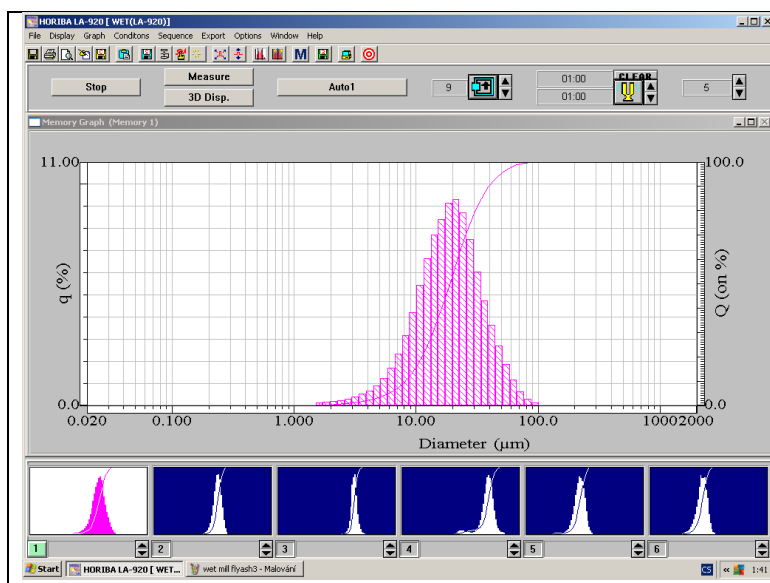


(b) SEM

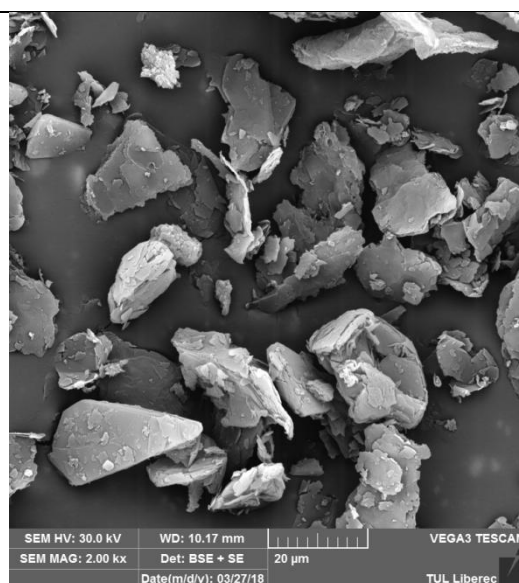
Obr. 5. karbonizovaný PAN (ACP)

1.1.5 Grafitové částice

Grafit je nejstabilnější alotrop uhlíku, který má vysokou elektrickou vodivost. Pro tuto práci byly grafitové částice <20 μm zakoupené od Sigma-Aldrich, (struktura-viz. obr. 6).



(a) Distribuce velikosti

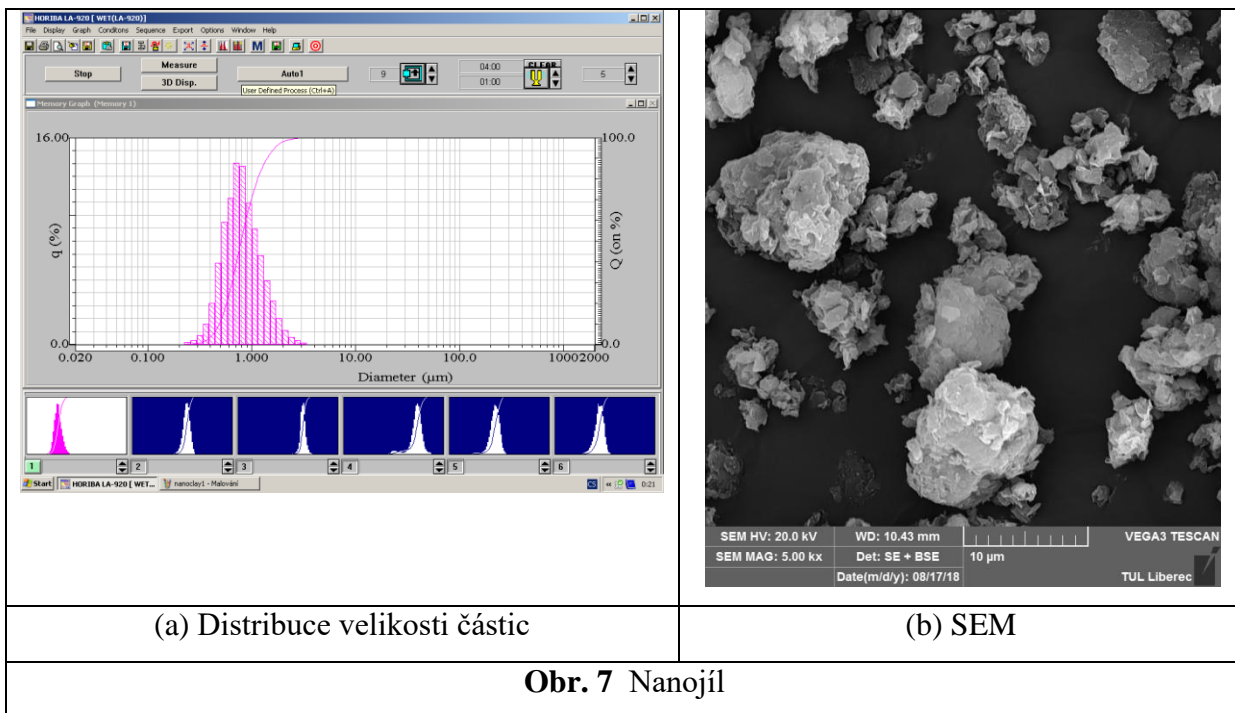


(b) SEM snímek

Obr. 6. Grafit

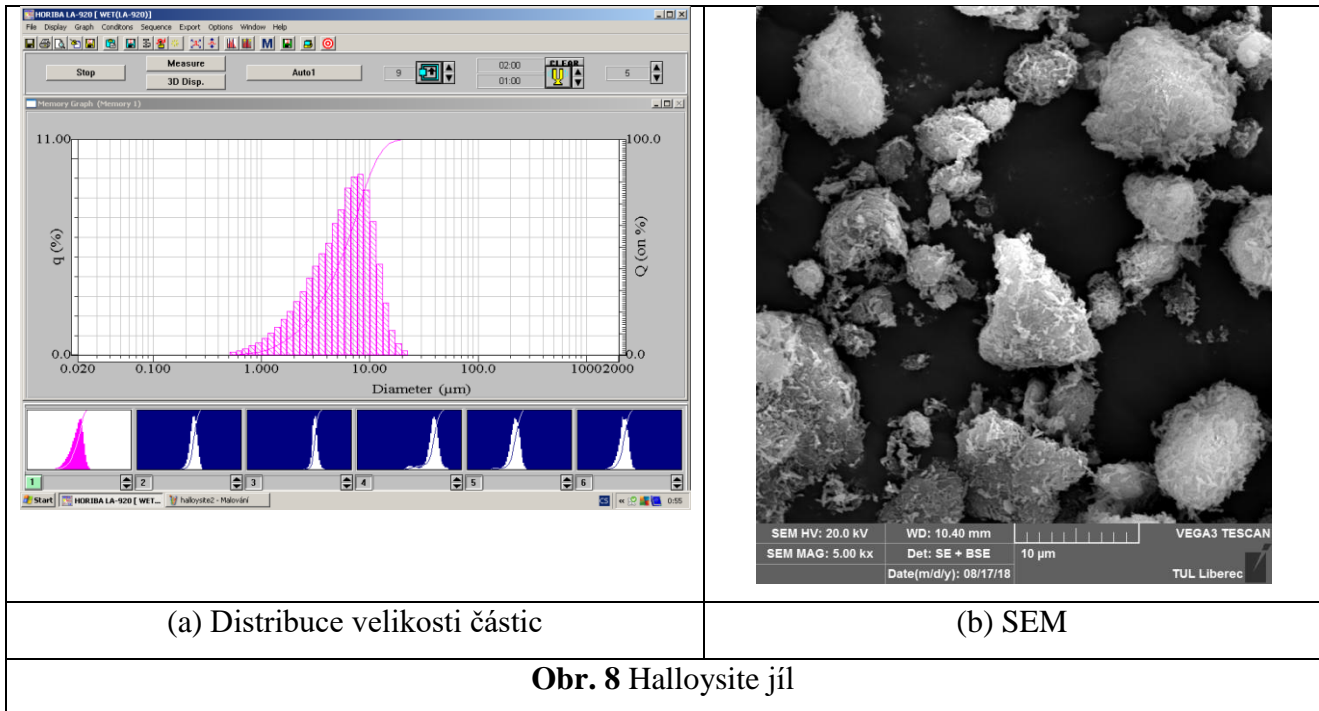
1.1.6 Nanojíl (Nanoclay)

Nanojíl (nanoclay) jsou nanočástice vrstvených minerálních silikátů. Byly použity částice od firmy Sigma Aldrich. Jde o povrchově modifikované nanočástice obsahující 25–30% hm. trimethylstearyl amonium (struktura-viz obr. 7). Na obr. 7 je mnoho jílových částic pod velikostí 10 μm .



1.1.7 Halloysite jíl (Halloysite clay)

Halloysit je dvouvrstvý aluminosilát s převážně dutou trubicovitou strukturou v submikronovém rozmezí a je chemicky podobný kaolinu. Má nízkou elektrickou a tepelnou vodivost. Pro účely výzkumu byly získány částice halloysite clay od firmy Sigma-Aldrich a přímo použity jako plnidla bez dalšího mletí. Tento materiál má průměr trubičky 50 nm a vnitřní průměr lumenů 15 nm. Typická specifická povrchová plocha tohoto halloysite je 65 m^2/g , měrná hmotnost 2,53 g/cm^3 , viz obr. 8.

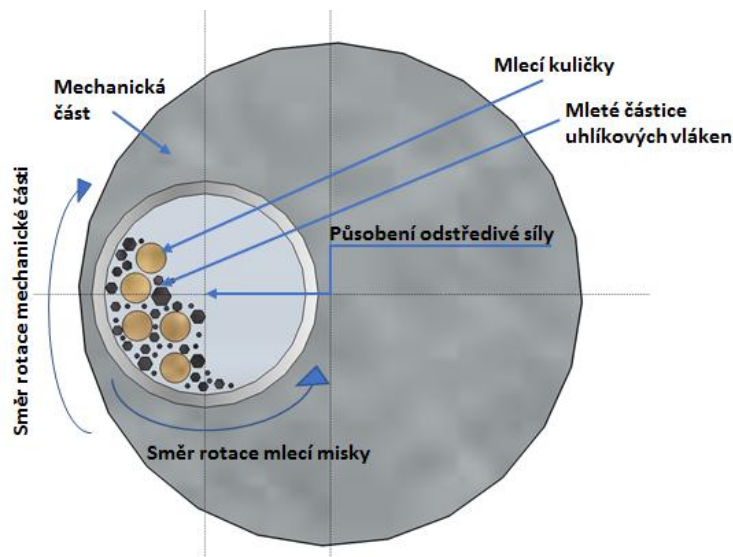


Obr. 8 Halloysite jíl

1.2. Mletí částic

Mechanická aktivace částic byla prováděna za použití planetového kuličkového mlýnku Fritsch Pulverisette 7 v nádobách ze sinter korundu (obr. 9). Byly použity kuličky zirkonia o průměru 10 mm, mletí probíhalo v suchém i mokřém stavu po dobu 30 min., hmotnostní poměr kuliček a plniva 5:1. Rychlost byla 850 otáček/min. Při tomto mechanickém působení byly částice vystaveny silné plastické deformaci, způsobené opakujícím se tlakovým zatížením, vznikajícím při nárazu mezi kuličkami a plnivem.

Při procesu mletí dochází k rotaci mechanické části ve směru hodinových ručiček. Směr rotace mlecí misky je protichůdný oproti rotaci mechanické části. Uvnitř mlecí misky působí odstředivá síla na mlecí kuličky a mleté částice. Díky působení odstředivé síly a protichůdným rotacím mechanické části a mlecí misky dochází k mletí částic plniva mlecími kuličkami. Mlecí kuličky rotují a poskakují v mlecí misce a narážejí do kuliček okolních a do stěn mlecí misky. Kuličky mezi sebou mají částice, které jsou soustavnými nárazy kuliček drceny a mlety na mnohem menší částice, než byla velikost původních částic na začátku procesu mletí.



Obr. 9 Schéma planetového mlýnku [5]

2. EXPERIMENTY

Všechna měření byla prováděna při klimatických podmínkách (20 ± 2) °C a relativní vlhkosti $(40 \pm 2)\%$, není-li uvedeno jinak. Popis analyzovaných vzorků je uveden v příloze.

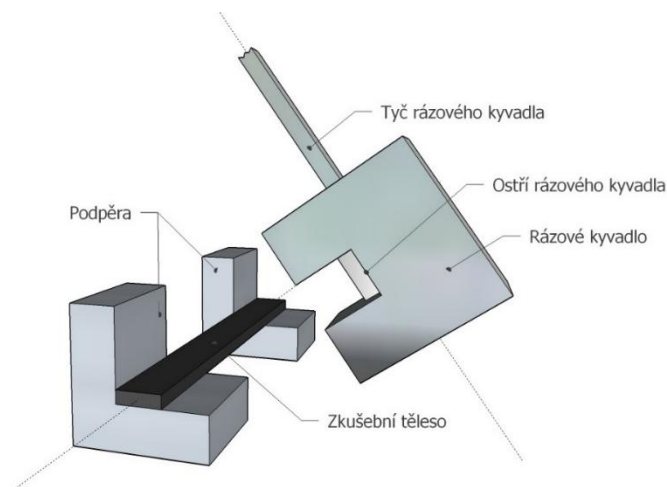
2. 1. Rázové testy

Testování bylo prováděno na zařízení Charpy Labtest CHK 50J podle normy ČSN EN ISO 179-1. Pro hodnotu energie potřebnou k přeražení vzorku, získanou z měření, platí vztah

$$A_{\omega} = \frac{W}{b \cdot h} \text{ [J/mm}^2\text{]} \quad (1)$$

Kde W [J] je deformační energie potřebná k přeražení vzorku, b [mm] je šířka vzorku a h [mm] je výška vzorku.

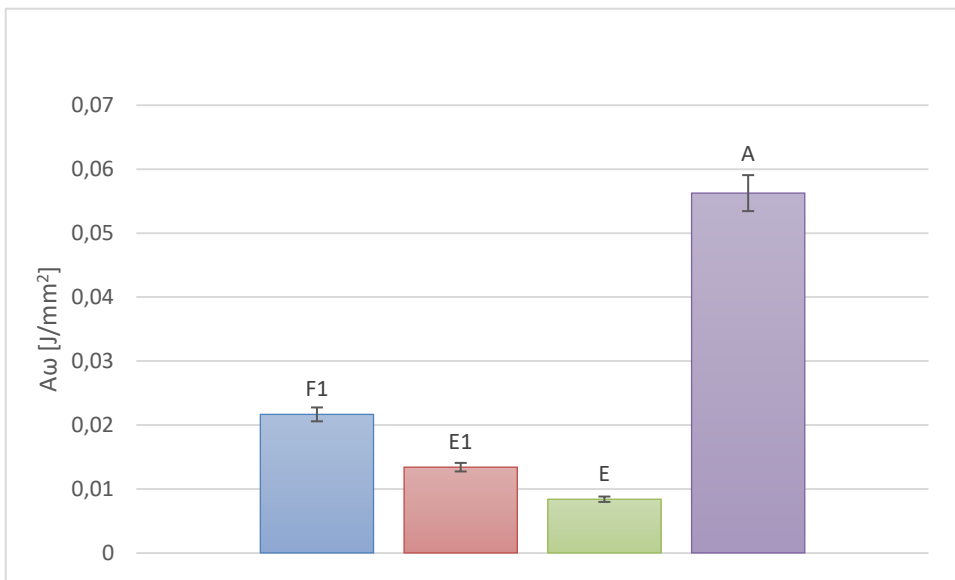
Zkouška rázové houževnatosti spočívá v mechanickém namáhání tělesa silou, vyvinutou po velmi krátkou dobu. Souvisí s deformačními vlastnostmi testovaného tělesa, schopností rychlé absorpce energie, tedy deformovat se určitou rychlostí. S navyšující se rychlostí rázového kyvadla, a tedy i s navyšujícím se namáháním, se testované materiály stávají křehčími. Testované těleso je pak přeraženo snáze než při nižších rychlostech rázového kyvadla. O velikosti energie spotřebované na přeražení tělesa vypovídá i rozdíl výšky kladiva před začátkem zkoušky a po zkoušce.



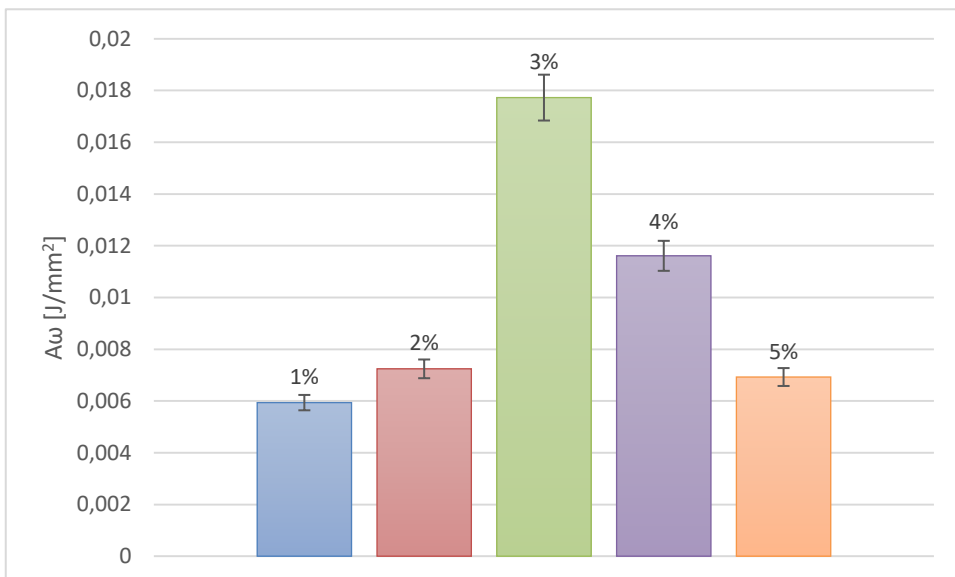
Obr. 10 Schéma rázové zkoušky Charpyho metodou [8]

Testováno bylo 9 skupin vzorků. Nejprve byly testovány 4 druhy pryskyřice (obr. 11), přičemž nejlepších výsledků dosáhla pryskyřice typu A. Vzhledem k vlastnostem jednotlivých pryskyřic a chování v průběhu výroby vzorků byla pro další experimenty vybrána pryskyřice typu E1. Pro další experimenty byl použit pouze jeden typ pryskyřice, do které byly přidávány různé druhy částic a popílků. Důvodem bylo jednodušší a méně časově náročnější zkoumání vlivu plniv na vlastnosti kompozitu. Pryskyřice typu E1 je nízkomolekulární, nemodifikovaná pryskyřice na bázi bisfenolu A, certifikovaná EPD. Výhodou jsou významné úspory CO₂ při její výrobě, nízký obsah oleje a vysoký obsah obnovitelných zdrojů. Na obrázku 12 jsou uvedeny výsledky rázového testu pro pryskyřici E1 s různými množstvími nanoclay. Přidáním 4 hmotnostních procent se ukázalo jako nejefektivnější vyztužení. Grafitové plnivo se však jeví jako mnohem účinnější (obr. 13) než plnivo nanoclay. Nejlepších výsledků dosáhl vzorek s 5 hmotnostními procenty plniva. U plniv z basaltových částic vedou k nejlepším výsledkům 2 hmotnostní procenta. Z obr. 14 je patrné, že přidání vyššího procenta plniva (4 a 6 %) vede k mírnému poklesu rázové houževnatosti. Dále byly testovány 3 druhy popílků míchané magneticky (fly ash, fly ash new a fly ash wet) nebo pomocí ultrazvuku (ultrasonic fly ash). Přidání ultrasonic fly ash vyztuže by mělo zajistit velmi dobrou rázovou houževnatost vzorků. Vzorky připravené ultrazvukovým mícháním dosahují lepších výsledků. Tyto výsledky jsou řádově srovnatelné s ostatními typy popílku (fly ash, fly ash wet, fly ash new). Pokud se navíc přihlédne k běžným podmínkám vybavení výrobních laboratoří, nedosahují plniva ultrasonic fly ash tak dobrých výsledků, aby se tento postup zaváděl do výroby. Z těchto důvodů se tento postup míchání dále nepoužil. Z experimentů je dále patrné, že lepších výsledků dosahují vzorky, u kterých byl použit popílek mletý za mokra. Jako poslední dvě plniva byly použity ACP (karbonizovaný PAN) a Halloysite clay. U ACP plniva se vyšla nejlépe 3% koncentrace (obr. 19) a u halloysite clay 5% koncentrace (obr. 20). Nejlepší rázovou houževnatost ze všech má grafitové plnivo o koncentraci 5%. Porovnání výsledků jednotlivých plniv mezi sebou je na obrázku 21. Nejlepší rázovou houževnatost ze všech plniv má halloysite clay o koncentraci 5%. Tento typ a množství plniva nejlépe absorbuje energii vyvinutou zkušebním kladivem. Na

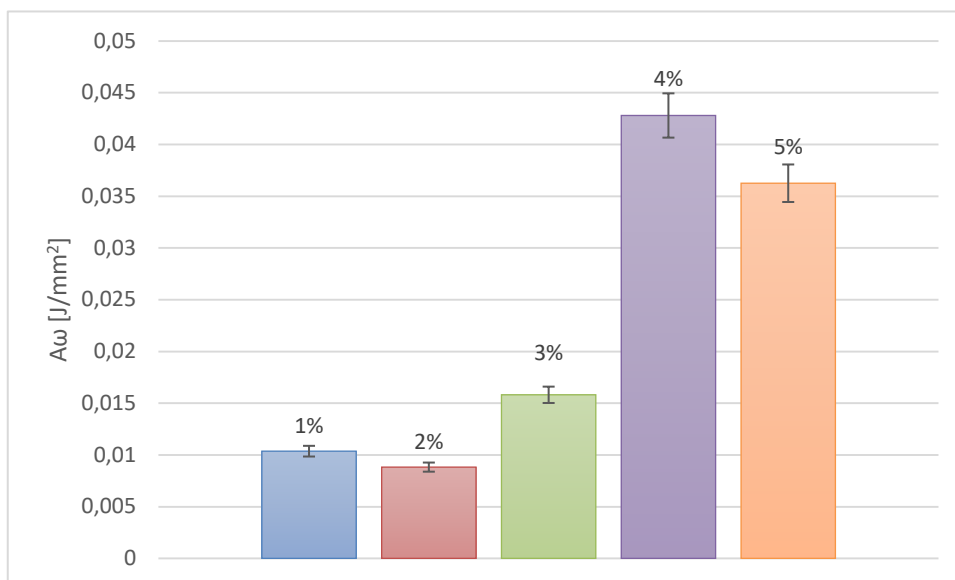
některých grafech lze vidět, že dochází ke skokovým změnám rázové pevnosti. Tyto změny mohou být zapříčiněny přítomností dutin ve vzorcích, které zde působí jako centra koncentrace napětí.



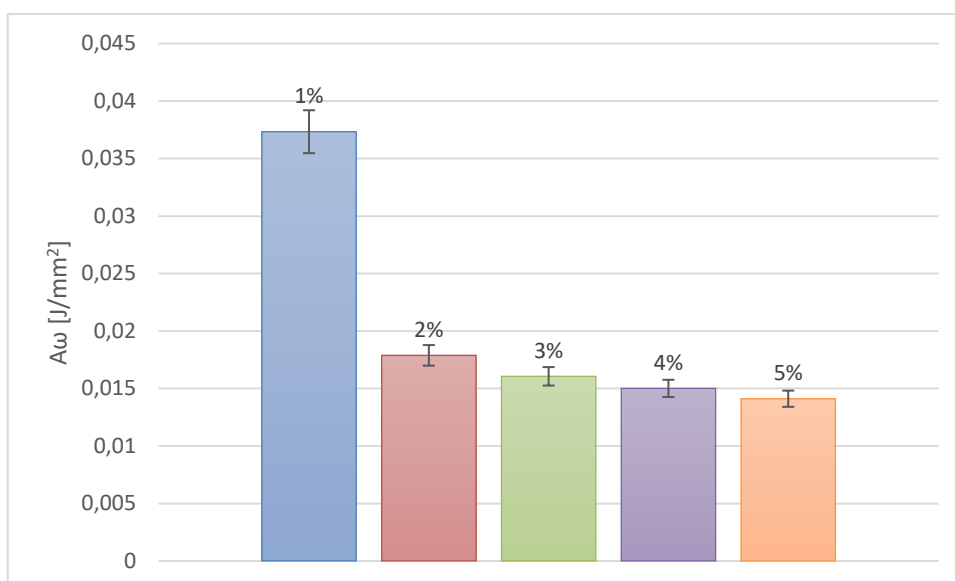
Obr. 11 Rázová houževnatost jednotlivých druhů pryskyřic



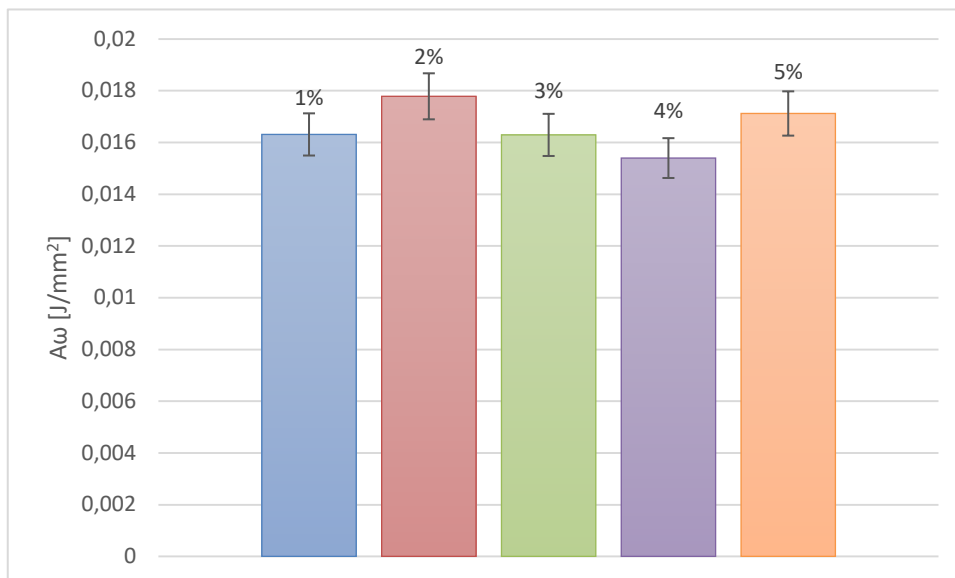
Obr. 12 Nanoclay



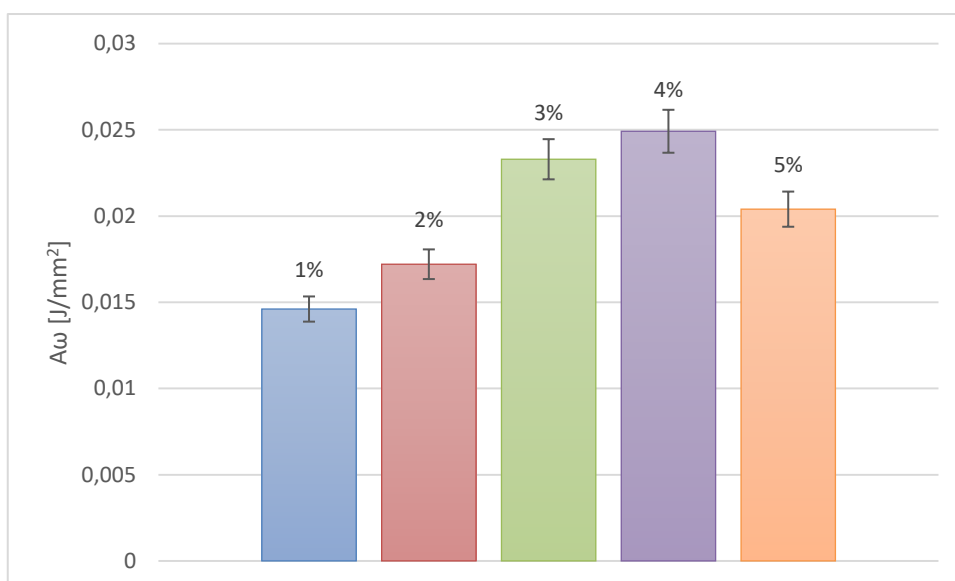
Obr. 13 Grafit



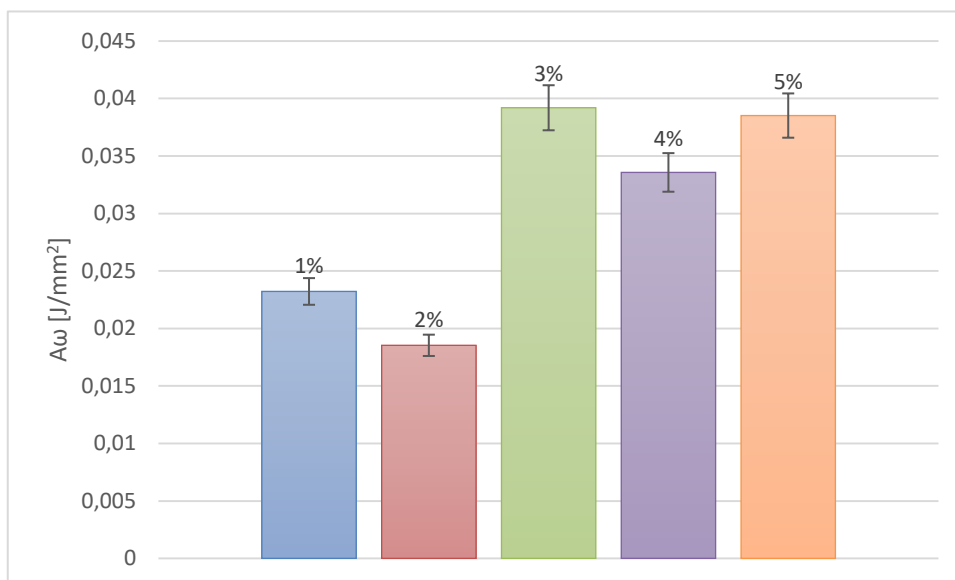
Obr. 14 Čedič



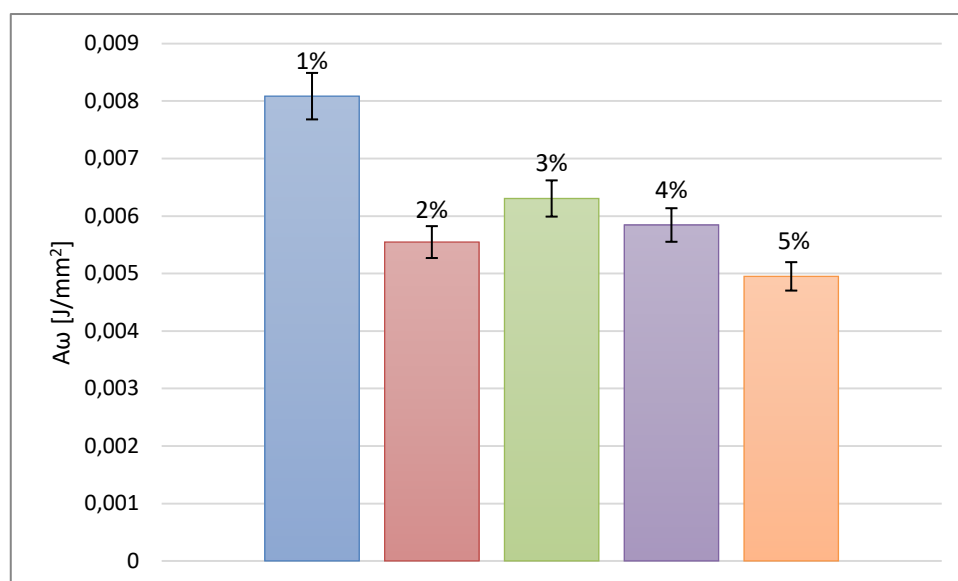
Obr. 15 Fly ash



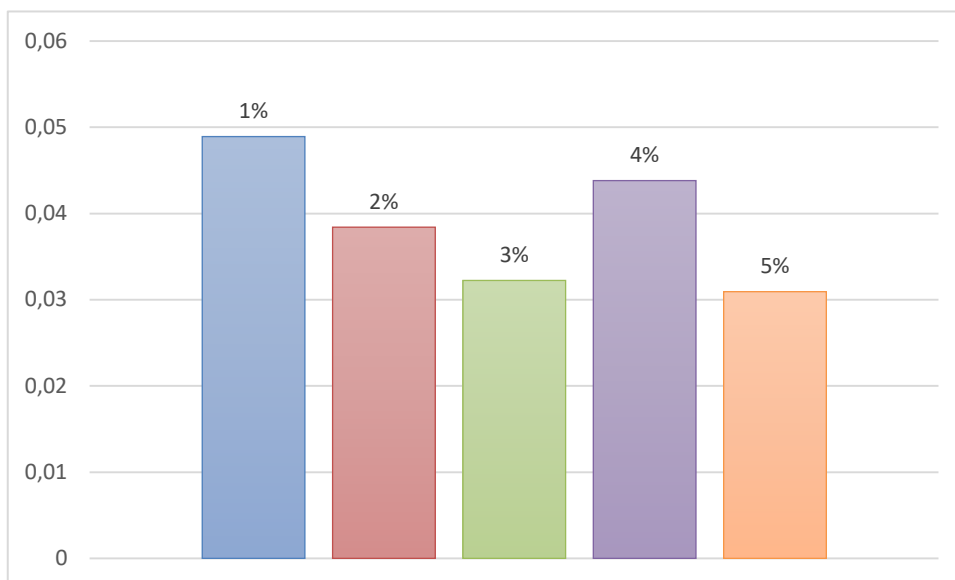
Obr. 16 Fly ash new



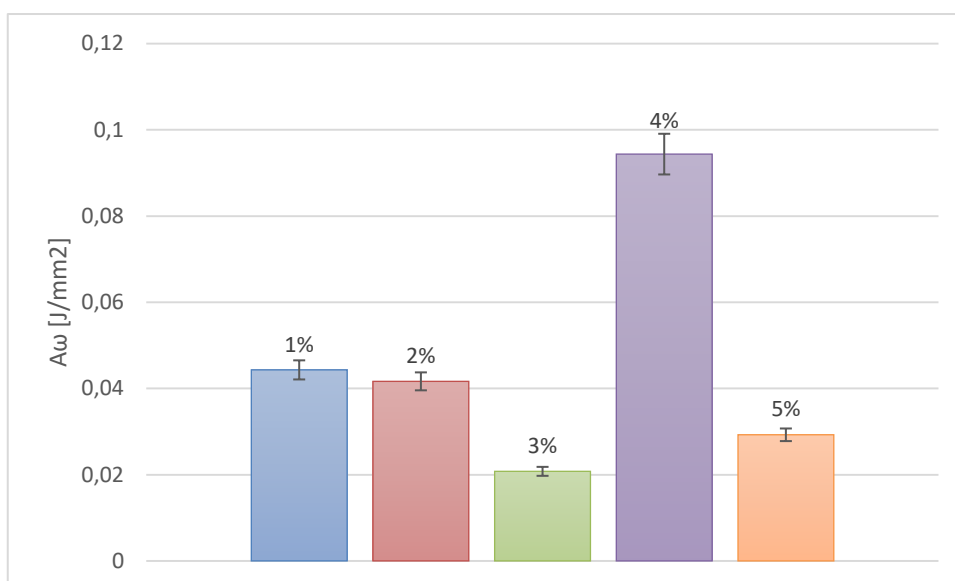
Obr. 17 Ultrasonic fly ash



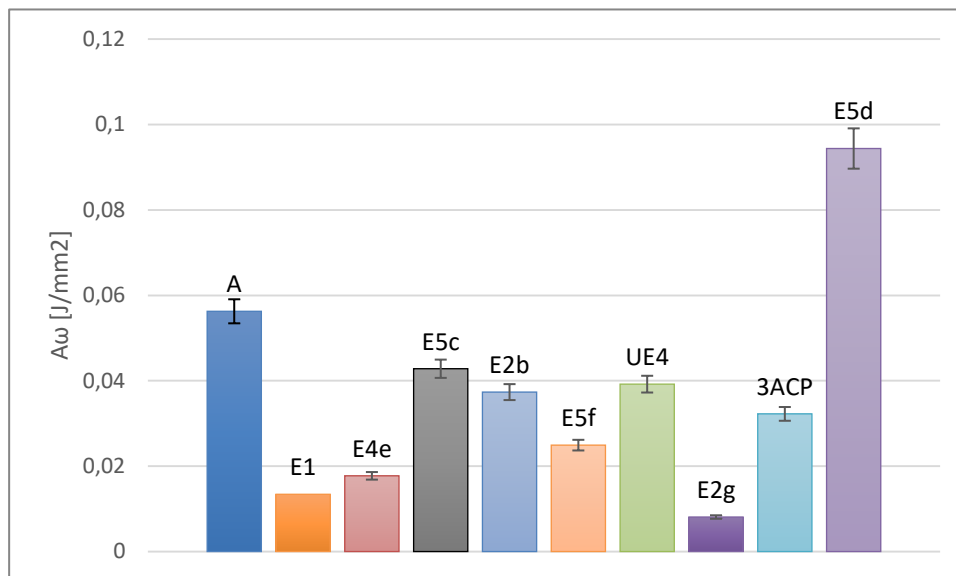
Obr. 18 Fly ash wet



Obr. 19 ACP



Obr. 20 Halloysite clay



Obr. 21 Porovnání jednotlivých druhů použitých plniv

2.2. Dynamická mechanická analýza

Dynamicko-mechanické vlastnosti kompozit byly měřeny metodou třibodového ohybu pomocí přístroje Q800 dynamické mechanické tepelné analýzy (DMTA) a přístroje TA (New Castle DL, USA). Podmínky testování byly řízeny v teplotním rozmezí 35-200 ° C s rychlostí ohřevu 3°C / min při frekvenci 1,5 a 10 Hz, předpětí 0,1 N, amplituda 20 μm. Testovány byly vzorky o rozměrech: 50 mm x10 mm. Na testovaný materiál bylo aplikováno cyklické tahové napětí, výsledky ztrátového činitele $\tan \delta$ pak přímo souvisí s tlumicími vlastnostmi kompozit (viz obr. 10 - 26 a tab. 4 -6). Z křivek je zřejmé ukazují, že všechny vlastnosti kompozit byly výrazně ovlivněny provozní teplotou a %hm plniv. Bylo zjištěno, že komplexní dynamický modul všech kompozit plněných částicemi se zvýšil přes celý teplotní rozsah v porovnání s čistou epoxidovou pryskyřicí. K maximálnímu zvýšení dochází u vzorků s koncentrací 2-3% hm. Bylo však zjištěno, že reálná část komplexního modulu (storage modulus) klesá s dalším přidáváním částic díky aglomeraci částic a jejich špatné dispergaci, které zvýšily počet míst s vysokou koncentrací napětí. Reálná část komplexního modulu E' se zvýšila z 2813,04 MPa na 4487,07 MPa, 4596,73 MPa a 4639,25 MPa při frekvenci 1, 5 a 10 Hz pro 3% hm koncentraci popílku při 40 ° C. Toto zvýšení hodnoty reálného modulu lze přičíst vyšší tuhosti částic popílku během přenosu napětí z matrice na částice. Ve srovnání s nemletým popílkem, částice mleté za sucha vykazují vyšší hodnoty v důsledku jejich rovnoměrné disperze a lepší přilnavosti k epoxidové pryskyřici. Mírné zlepšení reálného modulu kompozit plněných nemletým popílkem se připisuje větší velikosti částic a omezení vazeb s epoxidem, což způsobuje časté selhání při přenosu napětí. Z ostatních částic vykazovalo nejmenší zlepšení 3% hm. nanojíl, kde byla reálná část komplexního modulu zvýšena z 2813,04 MPa na 2973,63 MPa, 3005,42 MPa a 3033,68 MPa při kmitočtech 1, 5 a 10 Hz při 40 ° C. Reálné části

komplexního modulu kompozit plněných částicemi byly sníženy v tomto pořadí pro různá plniva (částice popílku mletého za sucha > částice čedičových mikrovláken > karbonizovaný PAN > částice grafitu > částice halloysitu > částic nanojílu). Toto chování může být přičítáno mechanické povrchové aktivaci plniv v procesu mletí, protože částice popílku, čediče a karbonizovaného PAN byly v laboratoři mlety před přidáním do epoxidů, zatímco grafit, halloysitové částice a nanojíl částice byly získány od dodavatele a poté přímo přidány do epoxidové pryskyřice bez mletí. To ukazuje důležitost procesu mletí, kde hladký povrch plniv může být převeden na více aktivních drsných povrchů pro lepší přilnavost a kompatibilitu s pryskyřicí zajišťující efektivní vlastnosti přenosu napětí. Dále je patrné, že reálná část komplexního modulu nevyztužených kompozit se zvyšující se teplotou klesá rychleji, než kompozit plněných částicemi. Významný pokles reálné části komplexního modulu čisté epoxidové pryskyřice při 80°C byl způsoben změknutím matrice a snadnějším pohybem makromolekulárních řetězců. Na druhou stranu u kompozit vyztužených částicemi byl zaznamenán relativně malý pokles reálné části komplexního modulu, který byl přičítán přítomnosti tuhých částic, které omezovaly segmentální pohyblivost makromolekul epoxidu při vyšších teplotách. Epoxidové kompozity, vyztužené 1% hm popílku mletého za sucha, vykazovaly v porovnání s jinými částicemi (tj. mezi 80 – 90°C) pokles v teplotním rozmezí 100 až 120°C (obr. 10). Mimo to bylo zjištěno, že míchání částic popílku pomocí ultrazvuku bylo vyhovující zejména tehdy, když byla při vyšších teplotách zkoumána tuhost (modul) epoxidu. Při 200 ° C byly zjištěny vyšší hodnoty reálné části komplexního modulu pro ultrazvukově míchaný popílek než hodnoty, které byly zjištěny u vzorků míchaných bez ultrazvuku.

Tlumicí vlastnosti materiálu poskytují rovnováhu mezi elastickou fází a viskózní fází v polymerní struktuře. Poměr modulu ztrátového a reálného definuje mechanický ztrátový faktor nebo faktor tlumení $\tan\delta$. Tlumicí faktor vyjadřuje schopnost přeměny mechanické energie na tepelnou energii, když je materiál vystaven vnějšímu zatížení. Z tabulky 5, 6 a 7 je patrné, že čistý epoxid má nižší tlumicí faktor, zatímco všechny epoxidové kompozity vyztužené částicemi mají vyšší hodnoty tlumicího faktoru. To naznačuje, že přidání částic zlepšilo tlumicí schopnost epoxidové pryskyřice, což vedlo ke zvýšení ztráty energie v důsledku tření částice-částice nebo kvůli třením částice-polymer. Kromě toho byl vrchol $\tan \delta$ kompozit vyztužených částicemi pozitivně posunut o 10-15°C napříč všemi frekvencemi a pro všechny koncentraci částic. Maximální posun byl však zjištěn, při koncentraci 1 % hm. Ze všech plniv vykazuje přidání 1% popílku mletého za sucha nejvyšší posun v hodnotách $\tan\delta$ o více než 25°C ve všech frekvencích 1, 5 a 10 Hz (viz obr. 11). Jak bylo uvedeno výše, naznačuje to důležitost procesu mletí pro přeměnu neaktivního povrchu popílku na aktivnější drsné povrchy pro lepší přilnavost a kompatibilitu s pryskyřicí. V tabulkách jsou žlutě vyznačeny vzorky, které nebyly měřeny pro dlouhodobou poruchu přístroje (budou doplněny po měření). V označení vzorků kompozit udává vždy číslo hmotnostní koncentraci daného plniva (tedy např. E2F je kompozit Epoxid 520 s 2 % nemletého popílku – viz příloha).

Tabulka 5. DMA výsledky kompozit při 1 Hz

Typy kompozita					
Pryskyřice/tvrdidlo/ teplota při tvrzení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
455/492, 100°C	86.84	54.64	2684.81	19.91	0.62
455/492, 60°C	81.05	79.32	2974.88	23.26	1.10
520/492, 100°C	120.40	30.23	2813.04	13.31	0.59
E=520/492, 60°C	91.37	67.25	2813.55	23.68	1.31
531/492, 60°C	101.29	20.71	2892.47	20.25	0.50
Epoxyd 520 + nemletý popílek					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1F	106.28	13.69	3048.02	8.90	0.56
E2F					
E3F					
E4F	100.72	55.24	3272.97	26.03	1.35
E5F	128.59	23.00	2971.72	25.45	0.56
Epoxyd 520 + nemletý popílek (ultrazvuk)					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
UE1	90.04	245.12	2920.55	16.41	0.94
UE2	131.88	26.75	3469.34	25.97	0.55
UE3	108.15	36.82	2275.83	17.85	1.38
UE4	108.78	47.74	3195.06	27.48	1.44
UE5	101.33	77.45	2592.31	22.38	1.41
Epoxyd 520 + popílek mletý za sucha					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1	126.44	101.65	2630.10	28.00	0.78
E2	104.24	68.42	2304.31	10.49	1.33
E3	104.22	29.45	4487.07	10.20	0.81

E4	111.21	289.25	3130.04	18.21	0.37
E5	107.80	37.96	3097.32	28.04	1.25
Epoxid 520 +čedičové mikrovláknenné částice					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	$\tan \delta$
E1b					
E2b	93.08	138.48	5486.66	37.98	1.42
E3b	104.71	41.67	4178.23	38.12	1.16
E4b					
E5b					
Epoxid 520 + karbonizovaný PAN					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	$\tan \delta$
E1a	87.23	43.75	3030.71	7.42	1.27
E2a	105.68	62.37	3072.57	22.73	1.24
E3a	101.69	83.30	3157.14	23.06	1.24
E4a					
E5a					
Epoxid 520 +grafit					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	$\tan \delta$
E1C	96.47	14.78	1230.46	1.99	0.87
E2C					
E3C					
E4C	97.02	56.03	3189.25	20.84	1.46
E5C	100.49	42.97	3412.24	36.74	1.44
Epoxid 520 + nanojíl					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	$\tan \delta$
E1e					
E2e					
E3e	80.46	879.25	2973.63	18.92	0.47
E4e					
E5e					

Epoxid 520 + halloysite jíl					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1D	102.98	23.77	2650.08	14.72	1.07
E2D	100.04	113.16	8116.05	63.97	1.13
E3D	99.28	41.82	3288.35	21.34	1.30
E4D	111.23	26.93	2844.34	21.15	0.78
E5D	111.48	37.61	3113.19	26.99	1.17

Tabulka 6. DMA výsledky kompozitů při 5 Hz

Typy epoxidů					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
A	91.33	50.94	2765.66	21.57	0.60
A1	84.72	84.01	3052.02	24.92	1.16
E	123.13	40.50	2910.68	14.40	0.61
E1	95.17	116.23	2854.86	24.78	1.24
F1	79.90	865.14	2941.28	22.13	0.40
Epoxid 520 + nemletý popílek					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1F	85.64	828.98	3119.55	9.17	0.45
E2F					
E3F					
E4F	104.11	103.26	3313.38	27.36	1.32
E5F	133.42	33.09	2995.52	26.42	0.76
Epoxid 520 + nemletý popílek (ultrazvuk)					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
UE1	114.35	26.47	2990.18	16.70	0.85
UE2	137.26	41.69	3541.11	28.30	0.70

UE3	117.43	60.65	2307.98	18.82	1.27
UE4	111.26	114.19	3245.26	28.81	1.34
UE5	112.91	97.21	2608.12	23.96	1.25
Epoxid 520 + popílek mletý za sucha					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1	129.80	122.39	2706.69	28.98	0.82
E2	103.39	63.85	2345.48	10.67	1.35
E3	127.45	24.66	4596.73	10.50	0.37
E4	122.80	147.10	3206.70	18.38	0.39
E5	114.95	61.39	3194.02	28.15	1.23
Epoxid 520 + čedičové mikrovláknenné částice					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1b					
E2b	106.26	101.08	5604.04	39.72	1.38
E3b	118.25	48.33	4249.33	39.30	0.95
E4b					
E5b					
Epoxid 520 + karbonizovaný PAN (ACP)					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1a	91.71	44.67	3048.14	8.86	1.23
E2a	111.35	109.65	3090.96	23.44	1.14
E3a	107.31	112.71	3201.78	24.27	1.14
E4a					
E5a					
Epoxid 520 + grafit					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ

E1C	99.71	21.80	1801.19	2.68	0.84
E2C					
E3C					
E4C	103.81	69.19	3261.45	21.47	1.37
E5C	111.29	50.20	3467.48	37.62	1.33
Epoxid 520 + nanojíl					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1e					
E2e					
E3e	87.61	456.01	3005.42	17.00	0.70
E4e					
E5e					
Epoxid 520 + halloysite jíl					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1D	111.77	22.28	2700.02	15.45	0.81
E2D	104.74	147.74	8287.03	65.04	1.19
E3D	104.58	57.47	3327.00	22.51	1.36
E5D	115.67	33.80	2891.76	21.91	0.85
E5D	116.65	77.02	3141.40	28.10	1.15

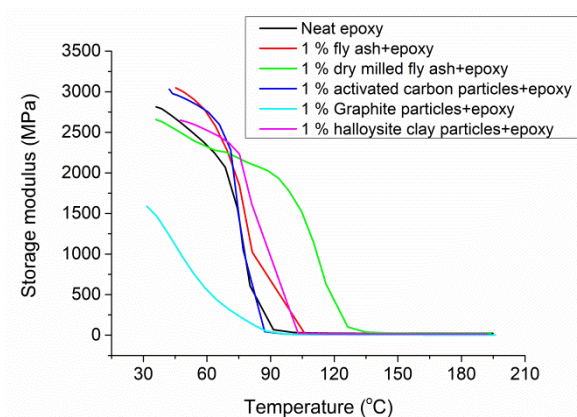
Tabulka 7. DMA výsledky kompozit při 10 Hz

Typy epoxidů (viz příloha)					
Označení	T_{α} (°C)	E' (T_{α}) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
A	80.88	354.23	2818.39	23.35	0.58
A1	88.57	69.46	3040.61	26.45	1.04
E	119.39	79.87	2923.28	15.07	0.57
E1	106.38	89.42	2855.34	26.29	1.11

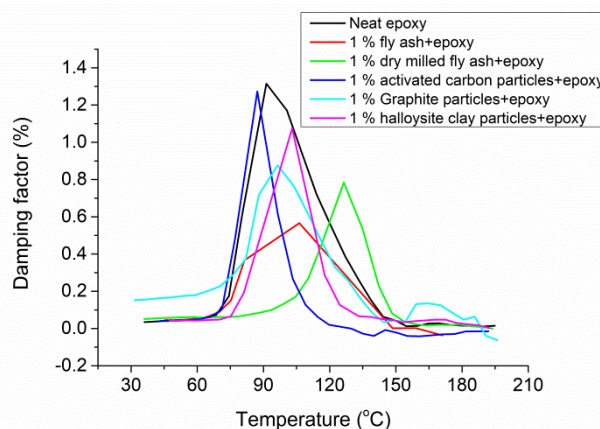
F1	84.47	514.58	2982.48	22.63	0.62
Epoxid 520 + nemletý popílek					
Označení	T_a (°C)	E' (T_a) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1F	89.98	556.35	3109.49	10.13	0.62
E2F					
E3F					
E4F	108.62	103.77	3344.47	28.43	1.27
E5F	137.34	40.68	3009.62	26.88	0.73
Epoxid 520 + nemletý popílek (ultrazvuk)					
Označení	T_a (°C)	E' (T_a) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
UE1	118.82	28.05	2980.03	19.33	0.64
UE2	98.38	675.18	3542.71	30.12	0.68
UE3	120.84	75.42	2323.24	20.14	1.19
UE4	121.31	93.17	3257.74	29.77	1.27
UE5	122.98	77.40	2637.90	24.89	1.14
Epoxid 520 + popílek mletý za sucha					
Označení	T_a (°C)	E' (T_a) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1	133.99	96.75	2716.65	30.47	0.78
E2	107,90	73,93	2346,77	11,38	1,26
E3	86.74	898.16	4639.25	12.72	0.50
E4	118.92	250.73	3239.28	19.74	0.41
E5	119.53	74.58	3209.75	30.07	1.15
Epoxid 520 + čedičové mikrovláknenné částice					
Označení	T_a (°C)	E' (T_a) (MPa)	E' (40 °C) (MPa)	E' (200 °C) (MPa)	Tan δ
E1b					
E2b	109.65	137.22	5610.98	41.78	1.24

E3b	122.87	51.70	4274.57	40.83	0.94
E4b					
E5b					
Epoxid 520 + karbonizovaný PAN (ACP)					
Označení	T_{α} (°C)	$E'(T_{\alpha})$ (MPa)	$E'(40\text{ °C})$ (MPa)	$E'(200\text{ °C})$ (MPa)	$\tan \delta$
E1a	85.83	272.41	3055.40	10.09	1.03
E2a	115.69	123.56	3120.70	24.53	1.08
E3a	111.84	103.57	3217.83	25.56	1.11
E4a					
E5a					
Epoxid 520 + grafit					
Označení	T_{α} (°C)	$E'(T_{\alpha})$ (MPa)	$E'(40\text{ °C})$ (MPa)	$E'(200\text{ °C})$ (MPa)	$\tan \delta$
E1C	102.70	23.92	1889.62	3.08	0.78
E2C					
E3C					
E4C	108.16	73.31	3287.51	22.92	1.26
E5C	116.52	58.99	3470.25	39.10	1.24
Epoxid 520 + nanojíl					
Označení	T_{α} (°C)	$E'(T_{\alpha})$ (MPa)	$E'(40\text{ °C})$ (MPa)	$E'(200\text{ °C})$ (MPa)	$\tan \delta$
E1e					
E2e					
E3e	92.22	295.24	3033.68	18.60	0.88
E4e					
E5e					
Epoxid 520 + Halloysite jíl					
Označení	T_{α} (°C)	$E'(T_{\alpha})$ (MPa)	$E'(40\text{ °C})$ (MPa)	$E'(200\text{ °C})$ (MPa)	$\tan \delta$

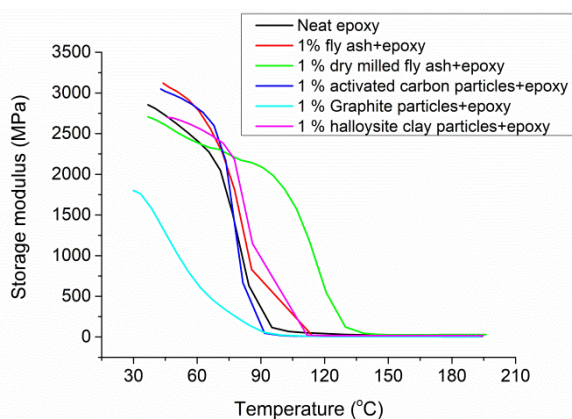
E1D	116.85	22.46	2720.74	16.16	0.65
E2D	108.69	142.12	8297.78	68.23	1.10
E3D	108.53	62.28	3341.17	23.86	1.27
E4D	119.80	37.72	2905.51	23.16	0.82
E5D	120.91	93.64	3159.60	29.67	1.06



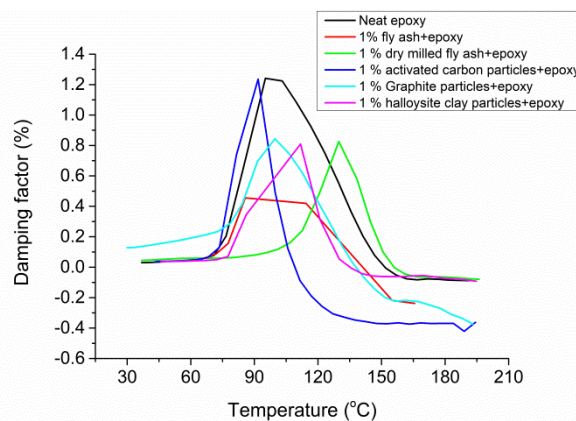
(a) Storage modulus při 1 Hz



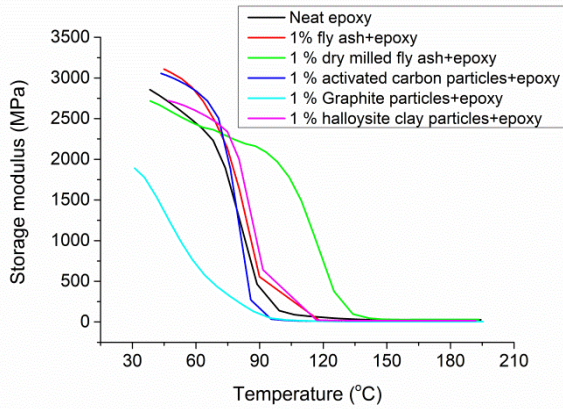
(b) Tan delta při 1 Hz



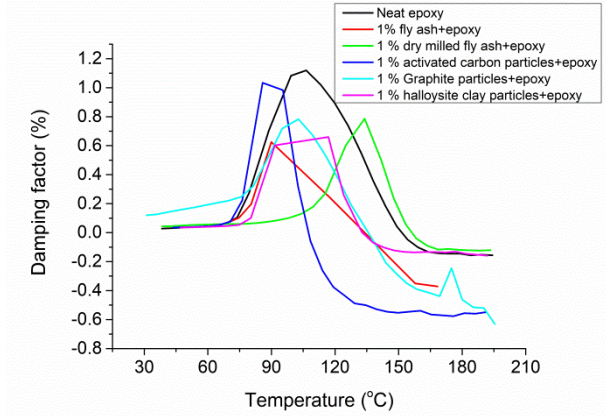
(c) Storage modulus při 5 Hz



(d) Tan delta při 5 Hz

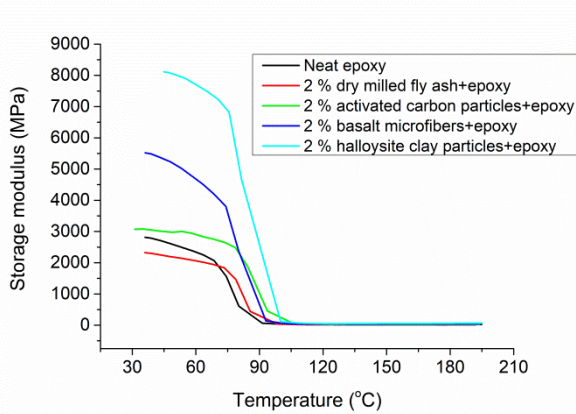


(e) Storage modulus při 10 Hz

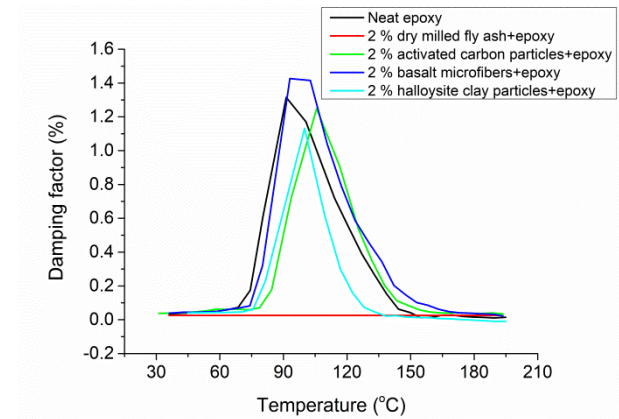


(f) Tan delta při 10 Hz

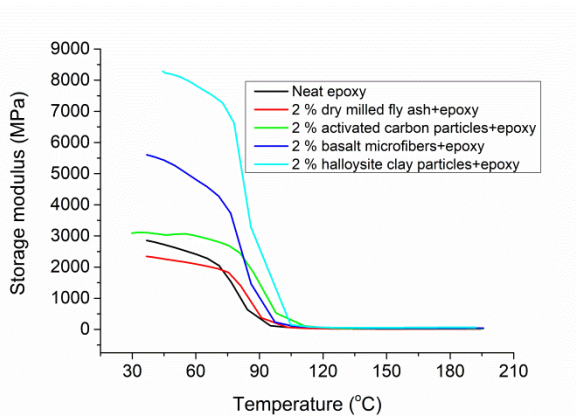
Obř. 22 DMA vlastnosti při 1 % hm. plniva



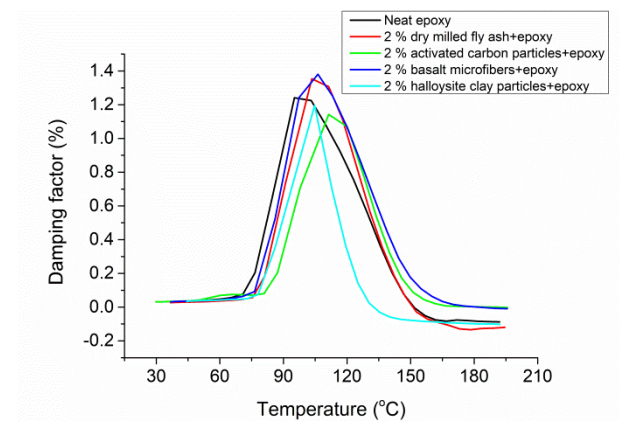
(a) Storage modulus při 1 Hz



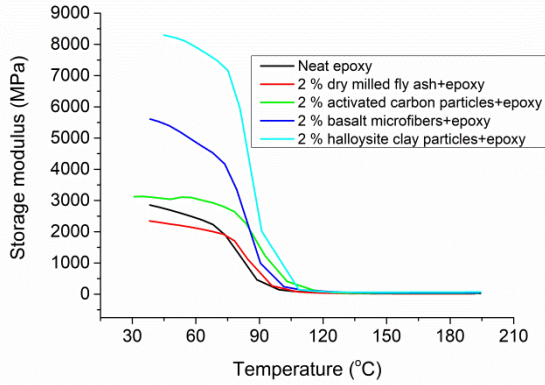
(b) Tan delta při 1 Hz



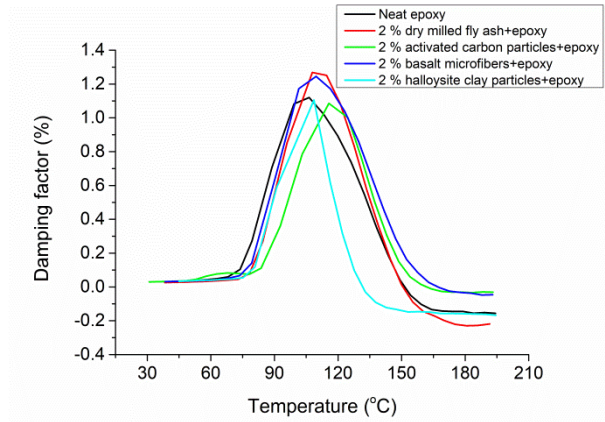
(c) Storage modulus při 5 Hz



(d) Tan delta při 5 Hz

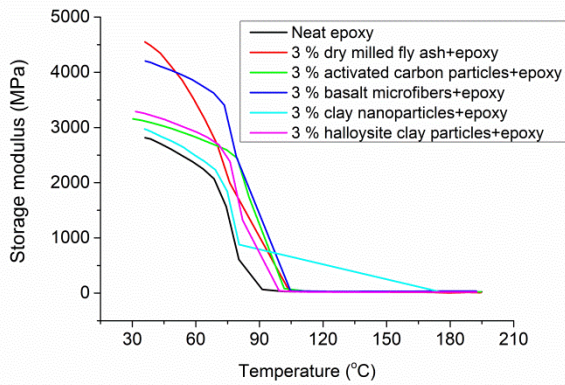


(e) Storage modulus při 10 Hz

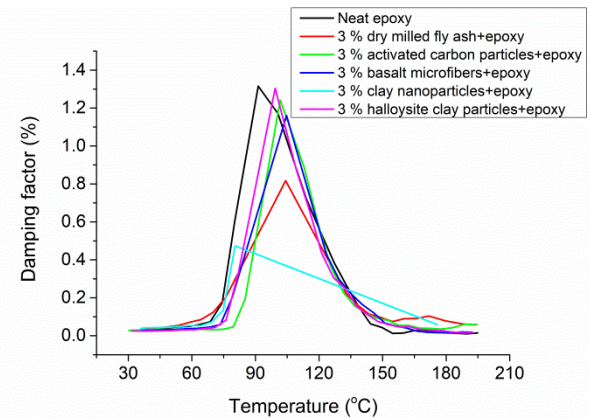


(f) Tan delta při 10 Hz

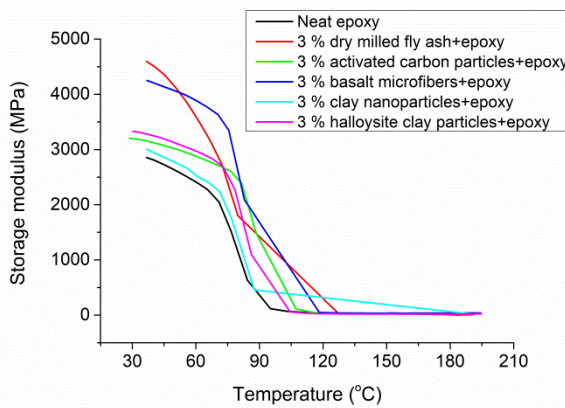
Obř.23 DMA vlastnosti při 2% hm. plniva



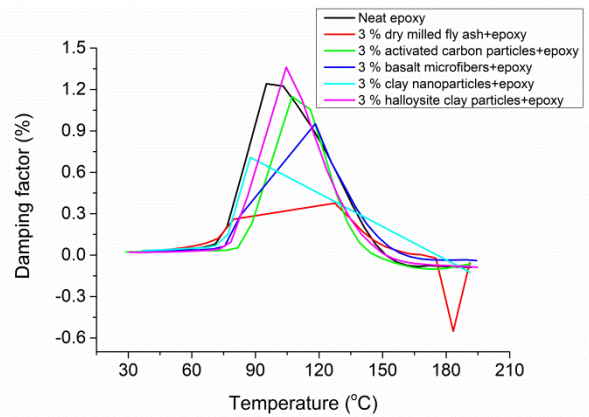
(a) Storage modulus při 1 Hz



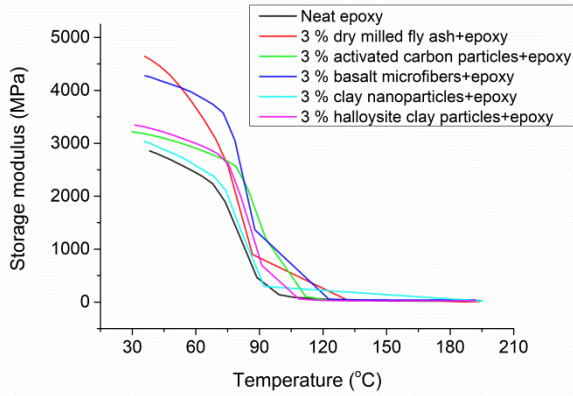
(b) Tan delta při 1 Hz



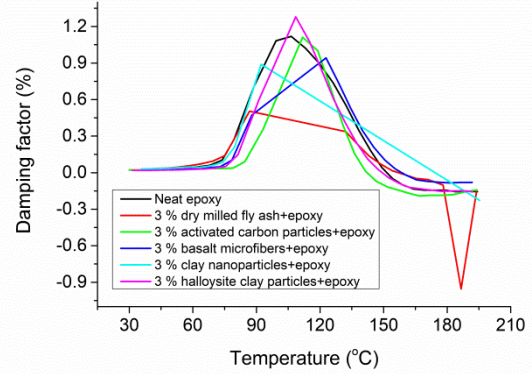
(c) Storage modulus při 5 Hz



(d) Tan delta při 5 Hz

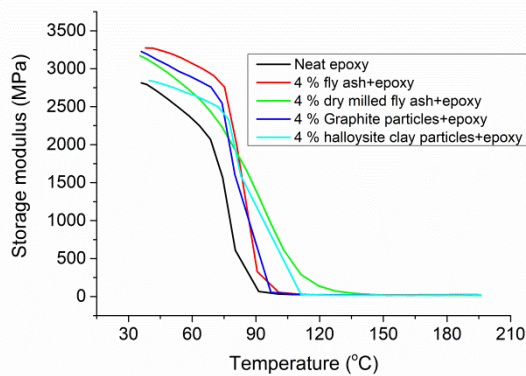


(e) Storage modulus při 10 Hz

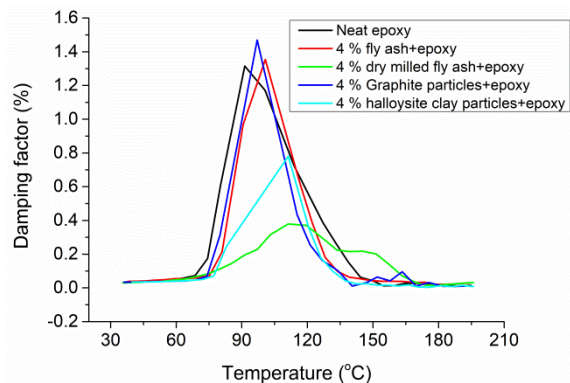


(f) Tan delta při 10 Hz

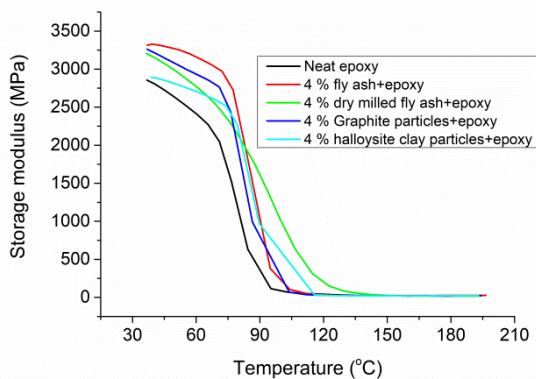
Obř. 24 DMA vlastnosti při 3% hm. plniva



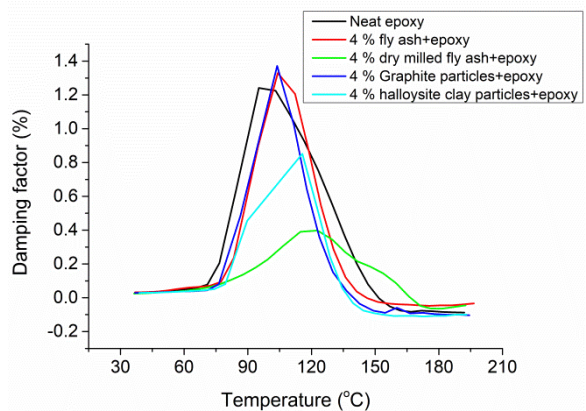
(a) Storage modulus při 1 Hz



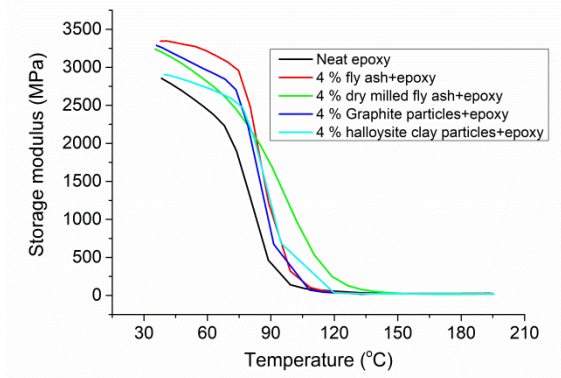
(b) Tan delta při 1 Hz



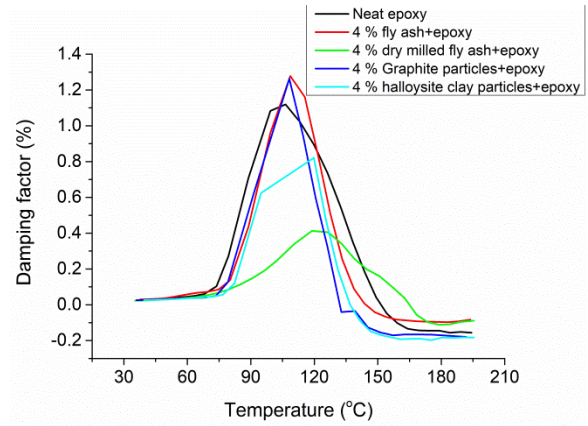
(c) Storage modulus při 5 Hz



(d) Tan delta při 5 Hz

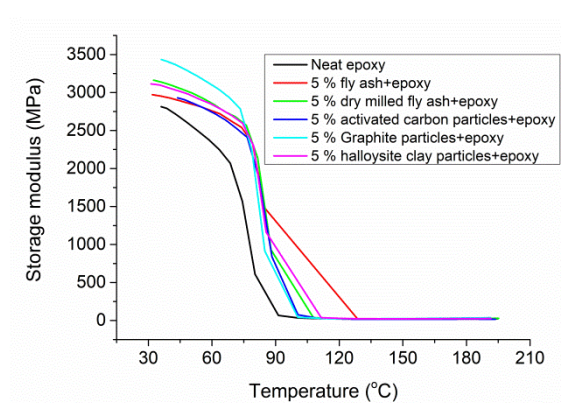


(e) Storage modulus při 10 Hz

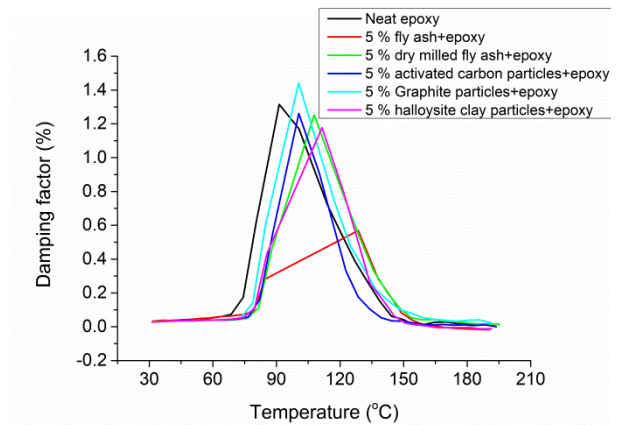


(f) Tan delta při 10 Hz

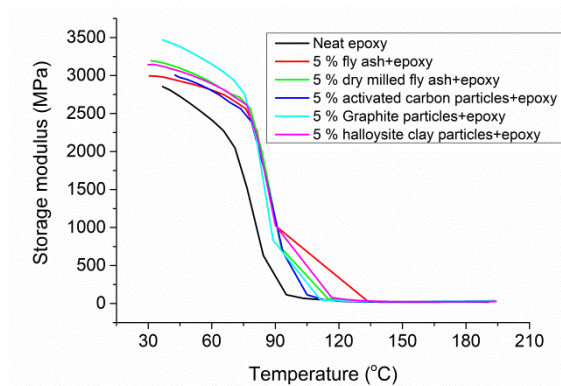
Obr. 25 DMA vlastnosti při 4 % hm. plniva



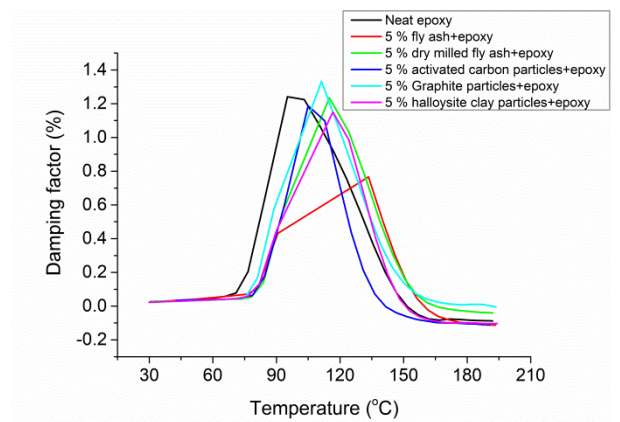
(a) Storage modulus při 1 Hz



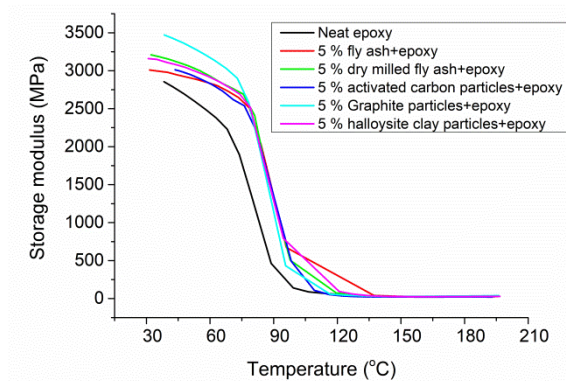
(b) Tan delta při 1 Hz



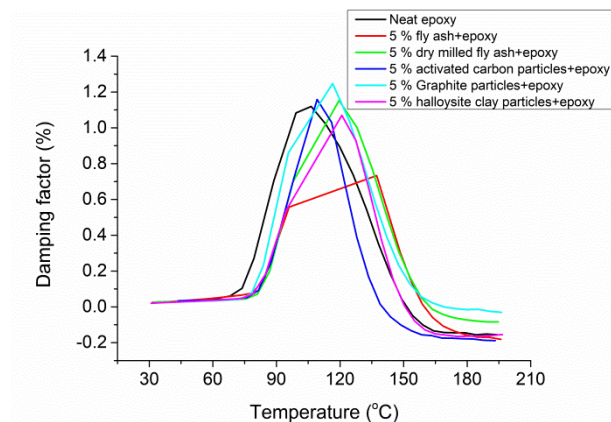
(c) Storage modulus při 5 Hz



(d) Tan delta při 5 Hz



(e) Storage modulus při 10 Hz



(f) Tan delta při 10 Hz

Obr. 26 DMA vlastnosti při 5% plnění

3. ZÁVĚR

Z testovaných pryskyřic měla nejlépe rázovou houževnatost pryskyřice typu A. Vzhledem k vlastnostem jednotlivých pryskyřic v průběhu výroby vzorků byla pro další experimenty vybrána pryskyřice typu E1. Z výsledků plněných vzorků je patrné že, nejlepších hodnot dosáhly vzorky obsahující halloysite clay (5 %). Při porovnání grafitových a čedičových plniv vyšlo jako účinnější grafitové. Plnivo ultrasonic fly ash způsobilo nejvyšší rázovou houževnatost. Výsledky jsou však řádově srovnatelné s ostatními typy popílku (fly ash, fly ash wet, fly ash new). Nejlepší hodnoty rázové houževnatosti byly nalézány pro kompozity s plnivou o koncentraci 5%.

Plněné kompozity byly také testovány v režimu dynamické mechanické analýzy. Z výsledků je patrné, že všechny charakteristiky kompozit byly výrazně ovlivněny provozní teplotou a hmotnostní procentem plniv

Bylo zjištěno, že komplexní modul všech kompozit vyztužených částicemi se zvýšil přes celý teplotní rozsah v porovnání s čistou epoxidovou pryskyřicí. K maximálnímu efektu došlo u vzorků s 2-3% hm plniva.

Bylo však zjištěno, že reálná část komplexního modulu (storage modulus) klesá s vyšším přídatkem částic z důvodu špatné dispergace a díky aglomeraci částic plniv. Ve srovnání s nemletým popílkiem, částice mleté za sucha vykazují vyšší hodnoty reálné části komplexního modulu v důsledku jejich rovnoměrné disperze a lepší přilnavosti k epoxidové pryskyřici. Reálná část komplexního modulu neplněných kompozit klesá se zvyšující se teplotou rychleji, než kompozit plněných částicemi.

Hodnoty ztrátového činitele $\tan \delta$ charakterizují tlumicí vlastnosti kompozit. Výsledky ukázaly, že

čistý epoxid má nižší tlumicí faktor. Všechny epoxidové matrice vyztužené částicemi mají vyšší hodnoty tlumicího faktoru. To naznačuje, že přidání částic zlepšilo tlumicí schopnost epoxidové pryskyřice, což vedlo ke zvýšení ztráty energie v důsledku tření částice-částice nebo kvůli třením částice-polymer. Ze všech plniv vykazuje přidání 1% popílku mletého za sucha nejvyšší posun v hodnotách $\tan \delta$ o více než 25°C při všech frekvencích, což potvrzuje důležitost procesu mletí pro přeměnu neaktivního povrchu popílku na aktivnější drsné povrchy zlepšující přilnavost a kompatibilitu s pryskyřicí.

Seznam použité literatury

- [1] “Chemex,” 2018. [Online]. Available: <http://www.chemex.cz/>.
- [2] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická, “Dynamické zkoušky. In: Kontrolní a zkušební metody,” 2017. [Online]. Available: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf.
- [3] “Nanocly,” 2018. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=CZ&brand=ALDRICH&productNumber=685445&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D685445%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialma>.
- [4] “Hallosite Nanocly,” 2018. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=CZ&brand=ALDRICH&productNumber=682632&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D682632%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialma>.
- [5] “Operating instructions Pulverisette 7,” 2005. [Online]. Available: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-7-premium-line/downloads/>.
- [6] “Hanna HI 190M,” 2018. [Online]. Available: <https://www.hanna-instruments.cz/magneticke-michadlo-s-abs-krytem-12-vdc-napajeni>.
- [7] Bandelin, “SONOPULS HD 2070.2,” 2018. [Online]. Available: <https://bandelin.com/produkt/sonopuls-hd-2070-2/>.
- [8] Kočib Jan, “Analýza vlivu mletí recyklovaných uhlíkových vláken na mechanické vlastnosti epoxidových kompozitů,” 2017.

Příloha 1. Seznam vzorků a podmínky jejich přípravy

název	typ epoxy	hardener	poměr	Epoxy /g/	Hardener /g/	%	plnivo /typ/	Plnivo /g/	podmínky tvrzení
A	455	492	100:23	50	11,5	0			120°C 5h
B	455	846	100:39	50	19,5	0			120°C, 5h
C	324	492	100:16	50	8	0			120°C, 5h
D	324	846	100:27	50	13,5	0			120°C, 5h
A1	455	492	100:23	50	11,5	0			60°C, 15h a 100°C, 5h
B1	455	846	100:39	50	19,5	0			60°C, 15h a 100°C, 5h
C1	324	492	100:16	50	8	0			60°C, 15h
D1	324	846	100:27	50	13,5	0			60°C, 15h a 100°C, 5h
A2	455	492	100:23	50	11,5	1	fly ash	0,615	60°C, 15h
E	520	492	100:27	50	13,5	0			100°C, 5h
E1	520	492	100:27	50	13,5	0			60°C, 15h
A3	455	492	100:23	50	11,5	2	fly ash	1,230	60°C, 15h
A4	455	492	100:23	50	11,5	3	fly ash	1,845	60°C, 15h
E2	520	492	100:27	50	13,5	1	fly ash	0,635	60°C, 15h
E3	520	492	100:27	50	13,5	2	fly ash	1,270	60°C, 15h
E4	520	492	100:27	50	13,5	3	fly ash	1,905	60°C, 15h
E5	520	492	100:27	50	13,5	4	fly ash	2,540	60°C, 15h
E2b	520	492	100:27	50	13,5	1	fly ash b	0,635	60°C, 15h
E3b	520	492	100:27	50	13,5	2	fly ash b	1,270	60°C, 15h
E4b	520	492	100:27	50	13,5	3	fly ash b	1,905	60°C, 15h
E2a	520	492	100:27	50	13,5	1	acp	0,635	60°C, 15h
E3a	520	492	100:27	50	13,5	2	acp	1,270	60°C, 15h
E4a	520	492	100:27	50	13,5	3	acp	1,905	60°C, 15h
E2c	520	492	100:27	50	13,5	1	grafit	0,635	60°C, 15h
E3c	520	492	100:27	50	13,5	2	grafit	1,270	60°C, 15h
E4c	520	492	100:27	50	13,5	3	grafit	1,905	60°C, 15h
F1	531	492	100:27	50	13,5	0			60°C, 15h
E5a	520	492	100:27	50	13,5	4	acp	2,540	60°C, 15h
E5b	520	492	100:27	50	13,5	4	fly ash b	2,540	60°C, 15h
E5c	520	492	100:27	50	13,5	4	grafit	2,540	60°C, 15h
E6c	520	492	100:27	50	13,5	5	grafit	3,175	60°C, 15h
E4d	520	492	100:27	50	13,5	3	halloysite nanocly	1,905	60°C, 15h
E4e	520	492	100:27	50	13,5	3	nanoclay	1,905	60°C, 15h
E4f	520	492	100:27	50	13,5	3	fly ash c	1,905	60°C, 15h
UE2	520	492	100:27	50	13,5	1	fly ash	0,635	60°C, 15h

T A Č R

UE3	520	492	100:27	50	13,5	2	fly ash	1,270	60°C, 15h
E6	520	492	100:27	50	13,5	5	fly ash	3,175	60°C, 15h
E6b	520	492	100:27	50	13,5	5	fly ash b	3,175	60°C, 15h
E2f	520	492	100:27	50	13,5	1	fly ash c	0,635	60°C, 15h
E3f	520	492	100:27	50	13,5	2	fly ash c	1,270	60°C, 15h
E2e	520	492	100:27	50	13,5	1	nanoclay	0,635	60°C, 15h
E3e	520	492	100:27	50	13,5	2	nanoclay	1,270	60°C, 15h
E5e	520	492	100:27	50	13,5	4	nanoclay	2,540	60°C, 15h
E6e	520	492	100:27	50	13,5	5	nanoclay	3,175	60°C, 15h
E2d	520	492	100:27	50	13,5	1	halloysite nanoclay	0,635	60°C, 15h
E3d	520	492	100:27	50	13,5	2	halloysite nanoclay	1,270	60°C, 15h
E5d	520	492	100:27	50	13,5	4	halloysite nanoclay	2,540	60°C, 15h
E6d	520	492	100:27	50	13,5	5	halloysite nanoclay	3,175	60°C, 15h
E5f	520	492	100:27	50	13,5	4	fly ash c	2,540	60°C, 15h
E6f	520	492	100:27	50	13,5	5	fly ash c	3,175	60°C, 15h
UE4	520	492	100:27	50	13,5	3	fly ash	0,635	60°C, 15h
UE5	520	492	100:27	50	13,5	4	fly ash	2,540	60°C, 15h
UE6	520	492	100:27	50	13,5	5	fly ash	3,175	60°C, 15h