

ODBORNÁ ZPRÁVA O POSTUPU PRACÍ A DOSAŽENÝCH VÝSLEDKÍCH ZA ROK 2019

Příloha k závěrečné zprávě za rok 2019

Číslo projektu: TJ01000292

Název projektu: Pokročilé hybridní pásy pro výrobu kompozit
přesným vinutím

Předkládá:

Název organizace: Technická univerzita v Liberci

Jméno řešitele: Jana Novotná, Martina Novotná, Pavel Srb, Karolina Voleská

Nanočásticové systémy se zlepšenými mechanickými projevy umožňující polykondenzaci po delší době skladování

1. Úvod

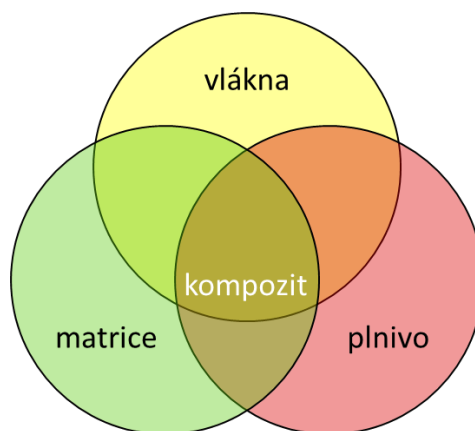
Vlákny vyztužené polymerní kompozity patří k nejprogresivněji se rozvíjejícím konstrukčním materiálům. Jejich jedinečnost spočívá v tom, že jejich struktura vzniká zároveň s výrobkem a lze je optimalizovat. Optimalizace vlastností předpokládá znalost vlastností jednotlivých komponent a jejich vzájemného působení. Výsledné vlastnosti kompozitního materiálu lze predikovat na základě známých modelů [1], ale pro praktické použití je nutné potvrdit teoretické poznatky zkouškami.

Důležitou podmínkou pro dosažení optimálních vlastností celého kompozitu je slučitelnost materiálových vlastností vláken s matricí. Matrice dále přenáší zatížení působící na jednotlivá vlákna. Její funkce je velmi důležitá, zejména mezi vlákny nerovnoměrně zatíženými a také musí být schopna přemostit případné trhliny ve vláknech. S ohledem na tyto skutečnosti byla výběru matrice věnována patřičná pozornost, viz. zpráva Systémy pryskyřice/katalyzátor zajišťující dlouhodobou trvanlivost v podmínkách skladování a následné vytvrzení teplem.

Cílem této studie je nalezení vhodného nano/mikro částicového systému poskytujícího zlepšené mechanické projevy a neomezující možnost polykondenzace po delší době skladování. Byl zkoumán vliv velikosti částic a jejich kompatibilita s matricemi a synergie jejich vzájemného působení. V příloze I jsou uvedeny poznatky o polykondenzaci po delší době skladování. Z výsledků a vlastních experimentů vychází, že při vhodné volbě matrice a katalyzátoru nedochází k problémům s polykondenzací po delším skladování (cca 6 - 7 měsíců). V příloze II je uveden návrh zařízení na úpravu lineárních útvarů plazmatem.

2. Použité materiály a metody

Při tvorbě nového kompozitního materiálu, v našem případě hybridní pásy, hrají roli vlastnosti vstupních surovin (vlákna, matrice, plnivo), schematické zobrazení je na obr. 1.



Obr. 1 Vstupní suroviny hybridní pásky

Dále hraje roli způsob zpracování materiálů a teplota tohoto procesu. Během zpracování se také přidává řada vlastností, např. forma částic a orientace vláken. Konečná hybridní kompozitní páska je pak kombinací určitých vnitřních vlastností a přidaných vlastností, které tvoří vlastnosti výsledného produktu.

Jak bylo potvrzeno v experimentech provedených v předcházejícím roce, jako nejvýhodnější se ukazuje kombinace nano/mikro plniva tvořeného popílkem s mechanicky modifikovaným povrchem (kategorie F ASTM C618). Aktivace povrchu lze dosáhnout pomocí mletí na planetovém mlýnku. Během procesu mletí nedochází jen k tvorbě menších částic, ale i k změně jejich povrchu. Povrch se stává „aktivním“, členitějším a jeho struktura je hrubší. Takto upravené částice tedy snadněji ulpí na povrchu použitých vláken a stávají se tak spolu s vhodně zvolenou maticí přenašeči napětí při mechanickém namáhání kompozitních dílů vzniklých z těchto hybridních pásek [2].

2.1. Materiál

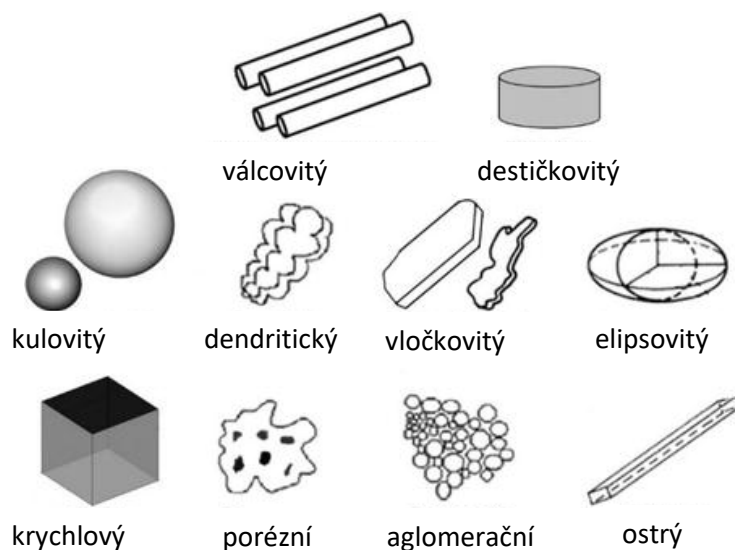
Příprava vzorků a použitý experimentální materiál je uveden ve zprávách Strukturní omezení pásek daná strojním zařízením a Nano-vrstvy pro systémy vlákenná fáze/pryskyřice.

2.2. Metody měření

Velikost používaných plniv

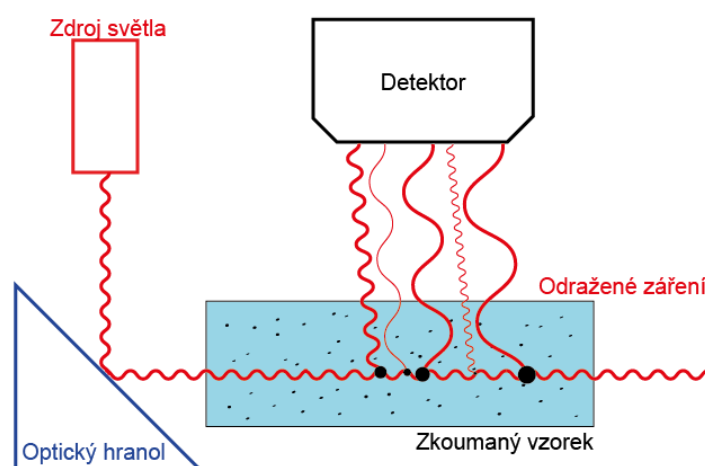
Pro experiment byly vybrány různé typy částic používaných jako kompozitní plniva zejména s ohledem na kompatibilitu s používanými vlákny a zvolenou maticí a také s ohledem na jejich tvarovou různorodost, viz. obr. 2.

Plniva dodávaná firmami Sigma-Aldrich a Veba měla velikost definovanou výrobcem, avšak velikost plniv po mletí a velikost samotného popílku bylo třeba změřit vhodnou metodou. Pro tento typ měření byla vybrána jako nejvhodnější metoda dynamického rozptylu světla.



Obr. 2 Různé tvary a geometrie částic[3]

Měření na základě dynamického rozptylu světla bylo provedeno pomocí přístroje HORIBA LA-920[4] jak lze vidět na obr. 3. U měření metodou DLS je základem měření fluktuace intenzity rozptýleného laserového světla. Fluktuace jsou přímo úměrné se zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na neustále se pohybující částice, jež podléhají Brownovu pohybu. Čím je rychlejší pohyb částic, tím je měněna intenzita světla. Měření spočívá v prosvícení suspenze s částicemi laserem a následném analyzování fluktuací intenzity v rozptýleném světle.

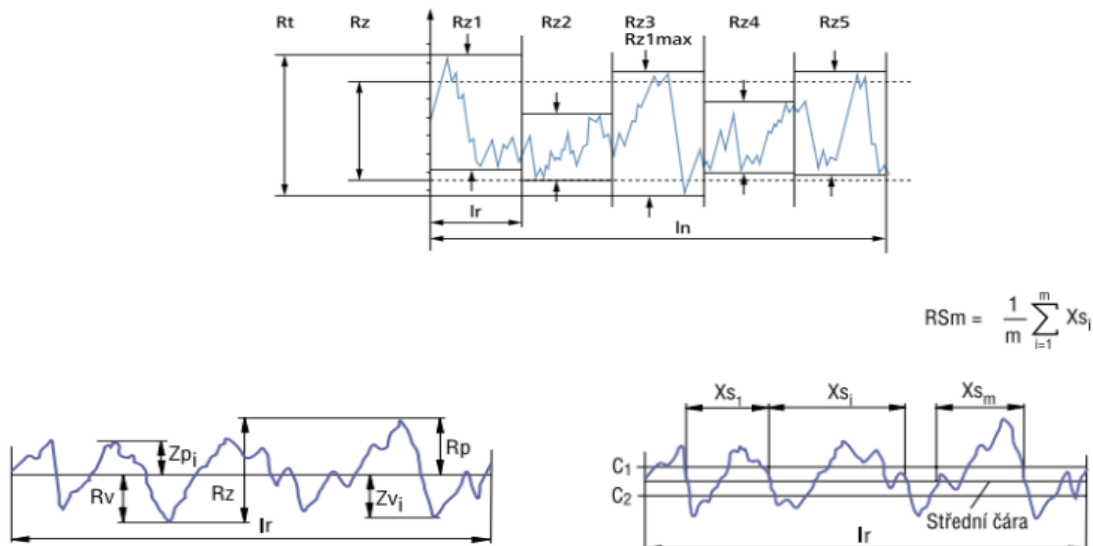


Obr. 3 Princip přístroje HORIBA

Drsnost povrchu vláken

Byl analyzován povrch použitých skleněných vláken bez odstranění výrobního sizingu, neboť po jeho odstranění by nebylo možné vlákna dále textilně zpracovávat. U analýzy drsnosti mikroskopické oblasti s použitím obrazu laserového mikroskopu je obtížné přísně dodržovat požadavky stanovené ISO. Proto se provádí výpočet parametru níže popsáním způsobem.

Měření drsnosti povrchu vláken bylo provedeno konfokálním laserovým rastrovacím mikroskopem OLYMPUS LEXT OLS 3000. Nejprve se nasnímalý obrázky vláken (viz např. obr. 4) pomocí mikroskopu. Poté se změřila drsnost na 65 - ti vláknech. Mezní vlnová délka je nastavena jako 1/10 šířky zorného pole obrazu. Vyhodnocovaná délka je šířka zorného pole obrazu. Referenční délka 1/3 oblasti daného středu řezu (ale v případě křivky profilu shodná s vyhodnocovanou délkou).



Obr. 4 Měření drsnosti povrchu vláken [5], kde:

$Rz[\mu m]$... střední hloubka drsnosti: střední hodnota 5-ti Rz hodnot z 5-ti základních délek l_r

$Rz1max[\mu m]$... maximální hodnota drsnosti: největší hodnota Rz z 5-ti základních délek l_r

$Rt[\mu m]$... celková výška profilu drsnosti: vertikální vzdálenost mezi nejvyšším a nejnižším bodem profilu na měřené délce n

$Ra[\mu m]$... střední aritmetická hodnota drsnosti: aritmetický střed absolutních odchylek filtrovaného profilu drsnosti od střední čáry uvnitř základní délky l_r

$RSm[\mu m]$... střední vzdálenost rýh: střední hodnota roztečí nerovnosti profilu v rozsahu vyhodnocované délky l_r

3. Predikce výsledků

Jestliže chceme využít nano/mikro plnivo pro zlepšení pevnostních charakteristik kompozitu, je třeba vhodně zvolit používané množství i s ohledem na tvar používaného plniva a drsnost povrchu skleněných vláken. U plniva částicového charakteru nelze pevnostní charakteristiky proměřit, a tedy nelze pro výpočty využít známá směšovací pravidla (lineární a reciproké směšování). Pro výpočet hustot vzniklých hybridních pásek platí, viz rov. (1),

$$\rho_w = 1/(\sum w_i/\rho_i) = \frac{\prod_{j=1}^m \rho_j}{\sum_{i=1}^m (w_i \prod_{j \neq i}^m \rho_j)} \quad (1)$$

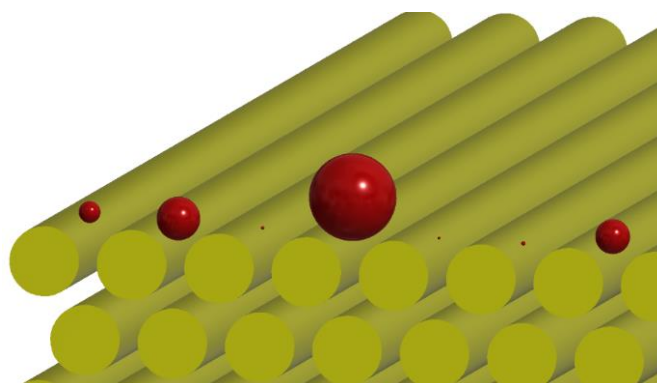
kde ρ_w [kg/m³] hustota kompozitu, ρ_i [kg/m³] hustota i-té složky, w_i [-] hmotnostní podíl i-té složky.

Tab. 1 Vypočtená hustota aktivní hybridní pásky

	ρ [kg/m ³]	m[kg]	w [-]
epoxid	1200	0,040	0,286
tvrdidlo	1030	0,016	0,114
vlákna	2550	0,084	0,600
ρ_w [kg/m³]	1711		

Tab. 2 Přehled vypočtených hustot hybridních pásek s různými typy plniv

	popílek	PAN karbonizovaný	čedič	grafit	halloysite jíl	jíl
ρ [kg/m ³]	2000	1200	2650	1900	2530	350
ρ_w [kg/m ³]	1717	1694	1726	1715	1725	1563

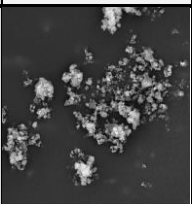

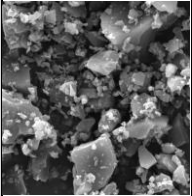

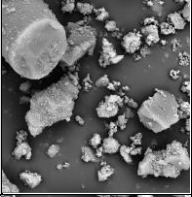
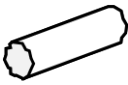
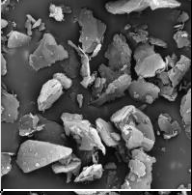

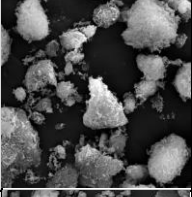

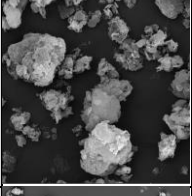

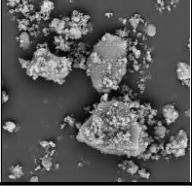



Obr. 5 Schematické porovnání svazku vláken=pásky (o průměru 16 μ m) s částicemi, kde zprava je:
1 čedič, 2 PAN karbonizovaný, 3 popílek mletý za mokra, 4 grafit, 5 halloysite jíl, 6 nanojíl,
7 popílek mletý za sucha

4. Výsledky měření

Velikost částic plniva

Tab. 3 Porovnání velikostí použitých plniv

Typ	Plnivo	Dodavatel	Hustota [kg/m ³]	Rozměry výrobce [μm]	Ekvivalentní průměr [μm]	SEM snímky	Schema
-	popílek mletý za mokra	SILO Transport	2000	-	0,8		 vločkovitý
a	PAN karbonizovaný	Grund industries	1200	-	10,0		 ostrý
b	čedič	VEBA	2650	-	5,0		 částečně válcovitý
c	grafit	Sigma-Aldrich	1900	20	20,0		 destičkovitý
d	halloysite jíl	Sigma-Aldrich	2530	0,3-0,7	0,7		 porézní
e	nanojíl	Sigma-Aldrich	200-500	20	1,0		 aglomerační
f	popílek mletý za sucha	SILO Transport	2000	-	8,0		 dendritický

Drsnost povrchu vláken

Drsnost vlákna je dána přirozenou různorodostí vstupního materiálu a drsností vzniklou výrobním zpracovatelským procesem suroviny, v našem případě skla. Velmi ovlivňuje aplikaci daných vláken.

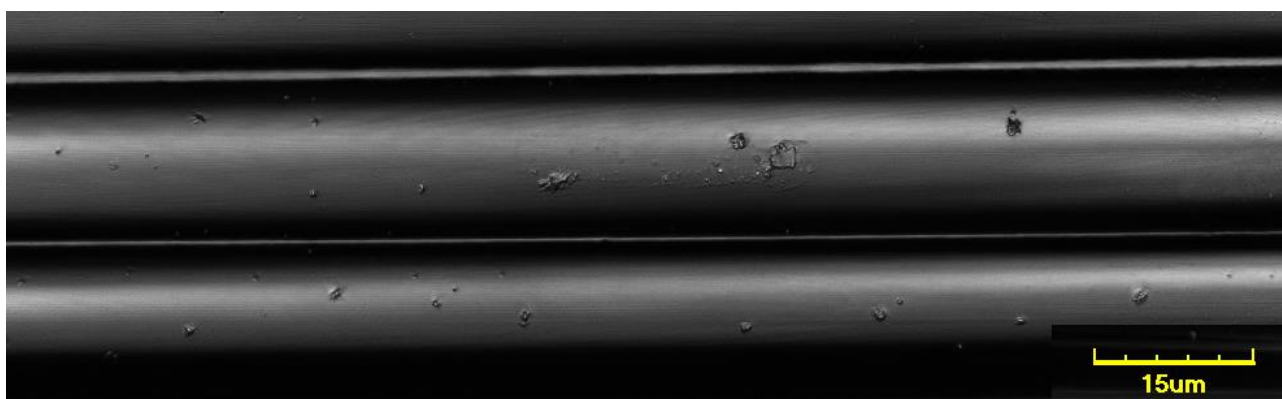
Pro vlákna s velkou drsností platí, že čím lépe matrice vlákna smáčí, tím lepší je vzájemné spojení vláken s matricí.

Pro vlákna hladká platí: jestliže jsou vlákna nevhodně smáčená, dochází ke vzniku pórů mezi vlákny a matricí a proto je třeba používat vlákna s co nejhladším povrchem.

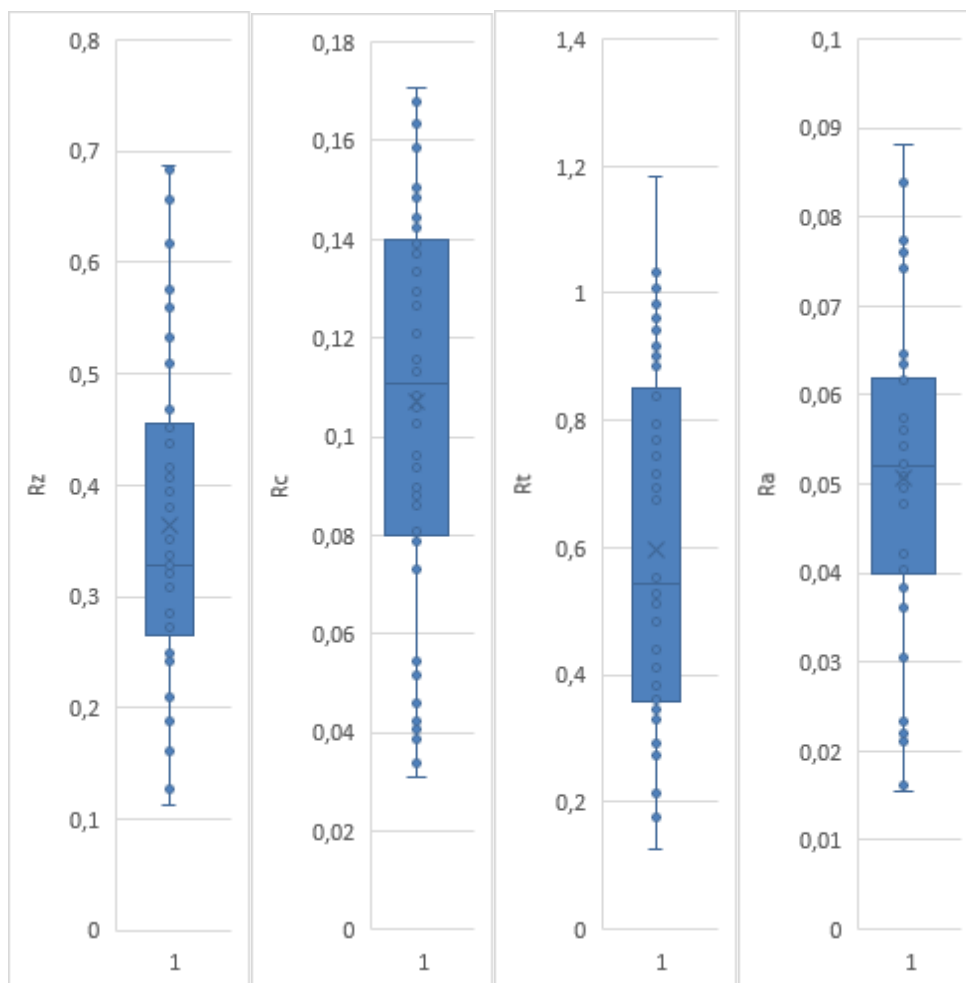
Pokud vstupuje do kompozitu třetí komponenta, v našem případě nano/mikro plnivo, systém se stává komplikovanější a důležitost povrchu vláken vzrůstá.

Tab. 4 Hodnoty drsnosti skleněných vláken

Ra[μm]	Sm. Od. Ra	Rz[μm]	Sm. Od. Rz	Rt[μm]	Sm. Od. Rt	RSm[μm]	Sm. Od. RSm
0,051	0,017	0,364	0,145	0,597	0,281	0,107	0,039



Obr. 6 Povrch skleněných vláken snímáný konfokálním laserovým rastrovacím mikroskopem OLYMPUS LEXT OLS 3000



Obr. 7 Box plot charakteristik drsnosti skleněných vláken

4.Závěr

Nové a nové požadavky kladené na kompozitní materiály, zejména na jejich mechanické vlastnosti (při zachování nebo snižování jejich hmotnosti) nutí producenty hledat nové složení kompozitních materiálů, jímž je dosaženo požadovaných vlastností.

Současný materiálový výzkum se zabývá nahrazením tradičních konstrukčních materiálů v nejrůznějších inženýrských aplikacích pomocí různých typů polymerů a kompozitních vlákněných struktur. V posledních letech se také celá řada výrobců zaměřuje na recyklaci dosloužilých kompozitních konstrukcí, neboť pořizovací náklady na tyto kompozity jsou vysoké a jejich recyklace je ekonomicky výhodná. Použití popílku do kompozitních konstrukcí, dochází ke snížení čerpání neobnovitelných surovin a tím i k menší zátěži životního prostředí. Vzhledem k nulové pořizovací ceně tohoto plniva je jeho použití komerčně velmi zajímavé.

Literatura

- [1] D. D. L. Chung, "Composite Materials: Science and Applications," *Compos. Mater. Struct. Process.*, 2010.
- [2] W. B. Rowe, *Principles of Modern Grinding Technology: Second Edition*. 2013.
- [3] J. J. Taha-Tijerina, "Thermal Transport and Challenges on Nanofluids Performance," in *Microfluidics and Nanofluidics*, 2018.
- [4] "METHOD FOR TESTING PSL STANDARDS ON LA-920," 2019. [Online]. Available: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/ATM082.pdf>.
- [5] "OLYMPUS LEXT OLS 3000," 2019. [Online]. Available: <http://www.techsansystem.co.kr/m02/img/OLS3000.pdf>.
- [6] "Graphit 282863." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CZ&language=cs&productNumber=282863&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D282863%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax>.
- [7] "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>.
- [8] "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>.

Příloha I: Polykondenzace po delší době skladování

Epoxidové pryskyřice jsou široce používány v přípravě kompozitních materiálů a pro různé další aplikace, jako je elektrotechnika a kosmický průmysl. Při zvažování pro použití při tvorbě kompozit pro dlouhodobé použití, je nutné vědět, jak se materiály budou chovat během zamýšlené životnosti. Mnoho nedávných studií je zaměřeno na charakterizaci epoxidových pryskyřic po stárnutí. Některé techniky byly použity pro odhad a vysvětlení změn těchto polymerů.

Po stárnutí tloušťka oxidované vrstvy roste asymptoticky a rozvoj oxidace je blokován. Vývoj teploty nemá žádný vliv na počáteční modul oxidované vrstvy, protože polymerní řetězce nejsou dále rozvíjeny. V jádru vzorku, počáteční modul klesá se zvyšující se teplotou, jak bylo pozorováno u vzorku pryskyřice bez stárnutí, v důsledku degradace polymerních sítí.

K fyzikálnímu stárnutí epoxidových pryskyřic dochází ve skelném stavu (tj. vitifikace), při stárnutí teploty (T_a), která je nižší než T_g , a je řízena termodynamická nerovnováha tomto stavu. Během stárnutí, tj. blízko termodynamické rovnováhy, je pozorováno zvýšení hmotnostní hustoty (zhuňování), a tím i snížení specifického objemu (objemový relaxace) (v), a snížení molekulové konfigurační energie. Rozdíl mezi T_a a T_g a tepelnou historií má silný vliv na rychlost fyzického stárnutí. Pokud je teplota expozice nízká, fyzikální účinky stárnutí mohou být aktivní po dobu několika let. Pro kvantifikaci fyzikálního stárnutí, je specifická entalpie (h) vhodným fyzikálním ukazatelem, protože způsobuje jak změny objemu, tak molekulární konfigurační změny (při konstantním objemu). Podobně jako v případě poklesu specifického objemu, specifická entalpie klesá s časem v důsledku fyzikálního stárnutí. Pokud jde o mechanické vlastnosti, vzhledem k tomu, že fyzikální stárnutí snižuje měrný objem, se E-modul zvyšuje v souladu s tím. Přidání skleněných vláken neovlivňuje chování materiálů vůči oxidativní degradaci.

Literární zdroje:

- 1) M. Frigione, C. Naddeo, D. Acierno, : Cold-Curing Epoxy Resins: Aging and Environmental Effects. I - Thermal Properties Journal of Polymer Engineering, **21**, Issue 1, Pages 23–52, ISSN (Online) 2191-0340, ISSN (Print) 0334-6447
- 2) Xu Jiang, Henk Kolstein, Frans Bijlaard, Xuhong Qiang, : Effects of hygrothermal aging on glass-fibre reinforced polymer laminates and adhesive of FRP composite bridge: Moisture diffusion characteristics: Composites A Applied Science and Manufacturing, **57**, February 2014, 49-58
- 3) M. Savvilotidoua, P. Vassilopouloua, M. Frigioneb, T. Keller, : Effects of aging in dry environment on physical and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive for bridge construction, Construction and Building Materials, **140**, 1 June 2017, 552-561
- 4) F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, J. Lacoste, : Thermal and photochemical ageing of epoxy resins Influence of curing agents: Polymer Degradation and Stability **91** (2006), 1247-1255

Příloha II: Návrh zařízení na úpravu lineárních útvarů plazmatem

Vývoj tenkostěnné trysky ve tvaru V. Zdrojem elektromagnetické energie je generátor. Trysky jsou ke generátoru připojeny přes kompenzační jednotku, která pomáhá udržovat stabilní výboj a zároveň zajišťuje přizpůsobení impedance výboje ke generátoru. Jako materiál na výrobu elektrod byla zvolena měď ve formě měděných pásků.



Obr. 1: Příprava elektrod před slepením desek



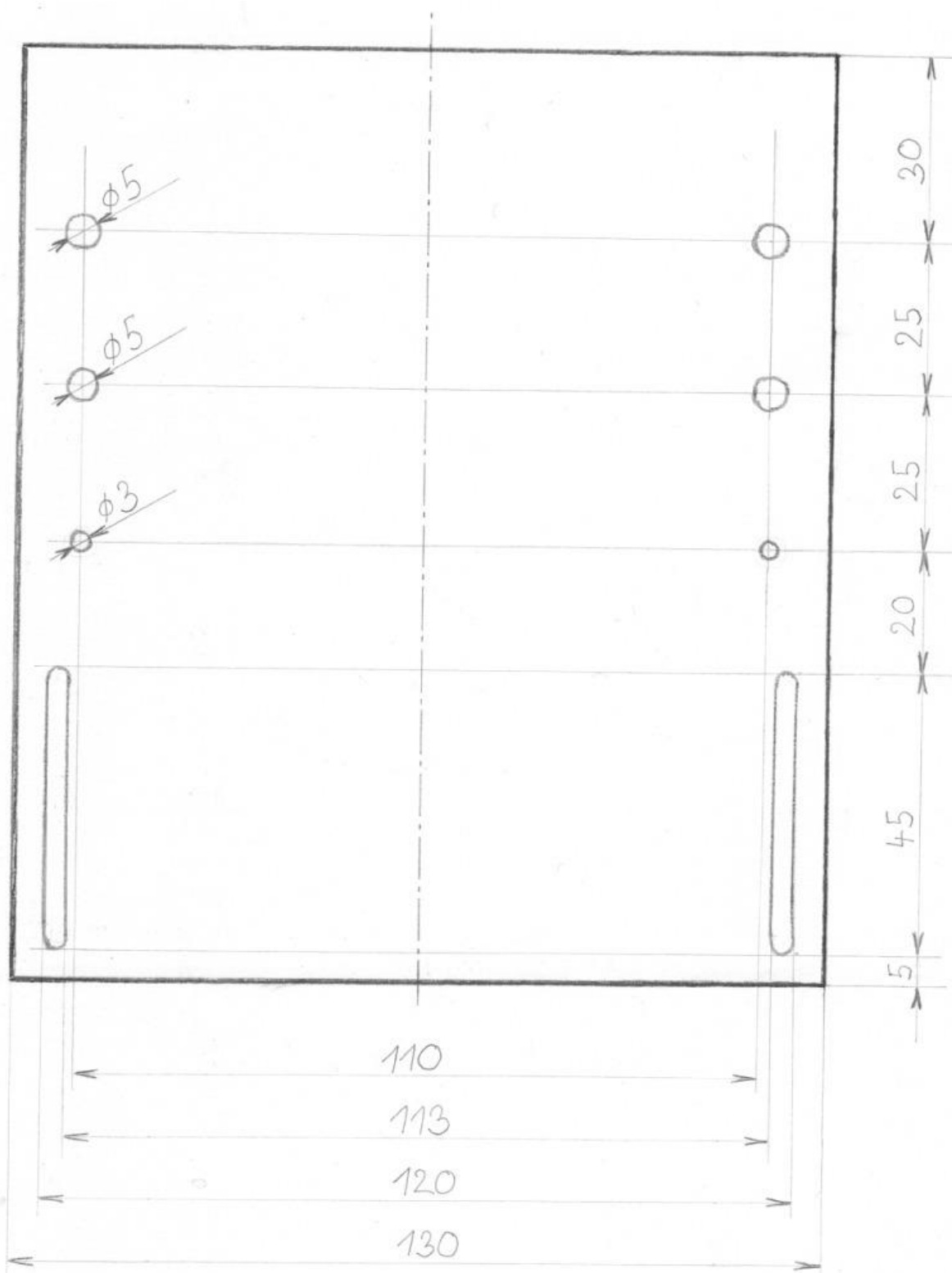
Obr. 2: Sestavení trysky před vlastním lepením



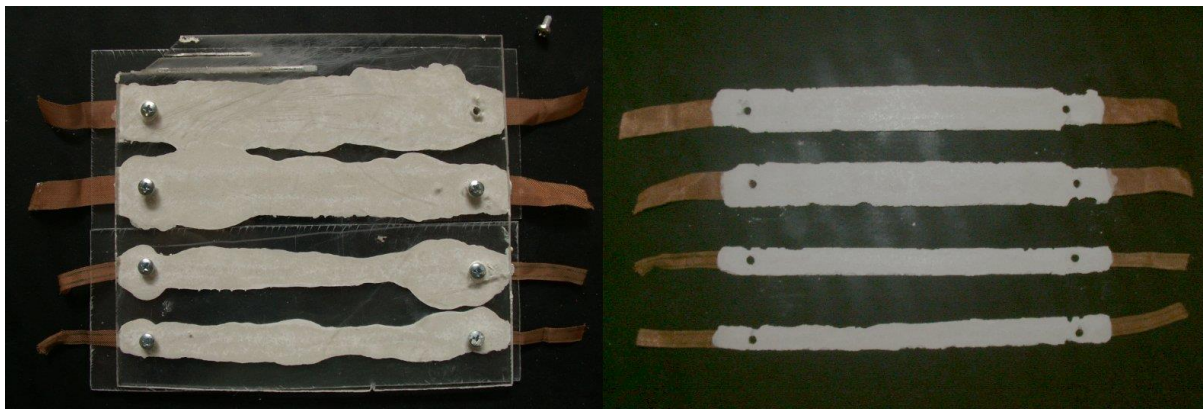
Obr. 3: Lepená tryska - varianta s posuvnými, odnímatelnými elektrodami



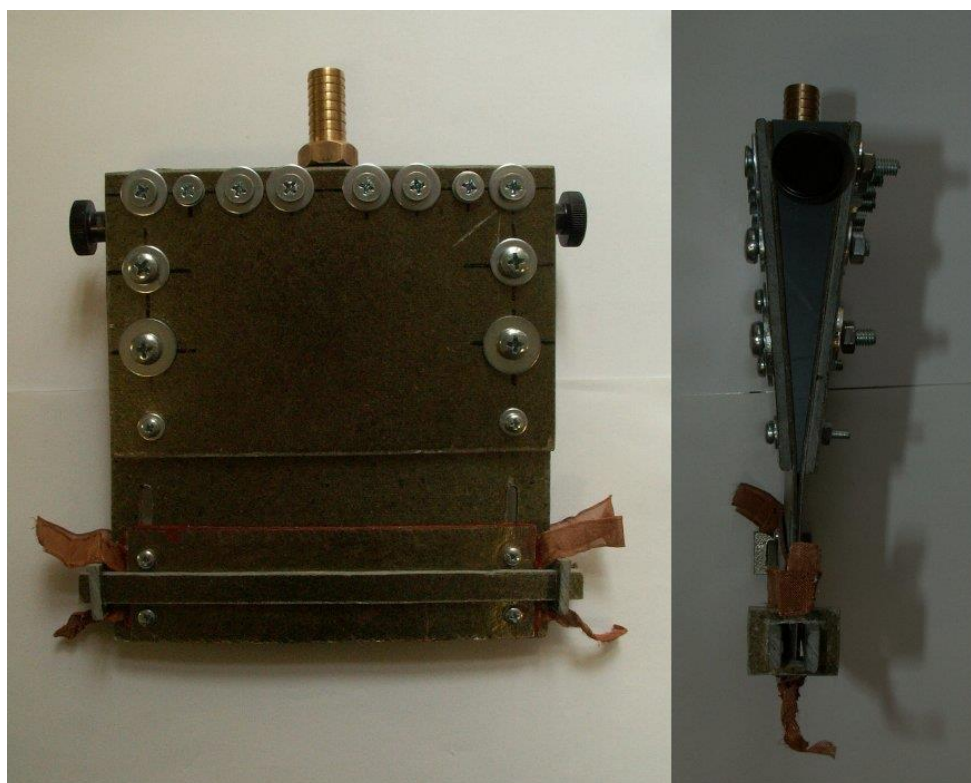
Obr. 4: Lepená tryska - detail uchycení elektrod



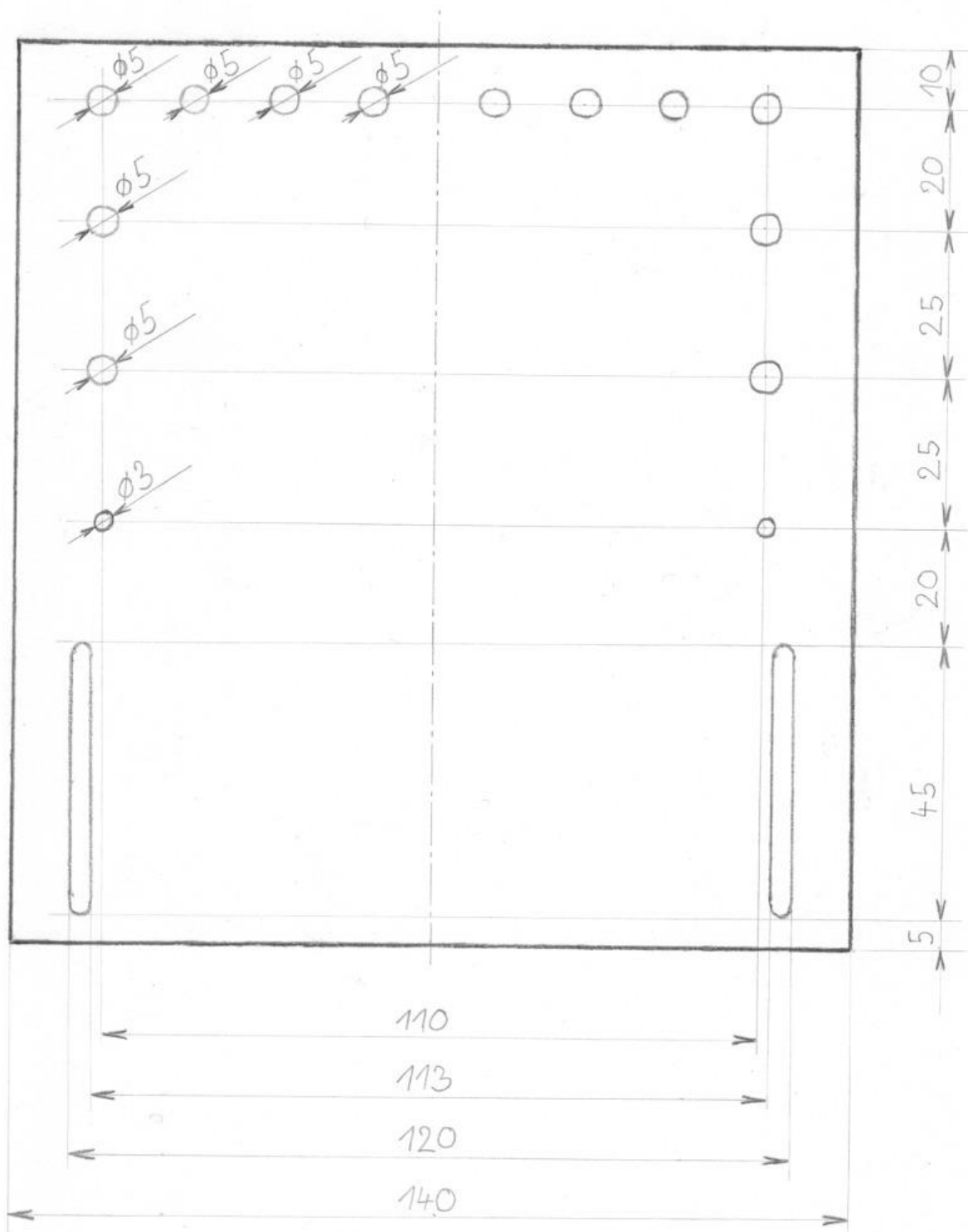
Obr. 5: Schéma výchozího rozmístění otvorů pro spojovací materiál (rozměry v mm) – varianta trysky s posuvnými, odnímatelnými elektrodami



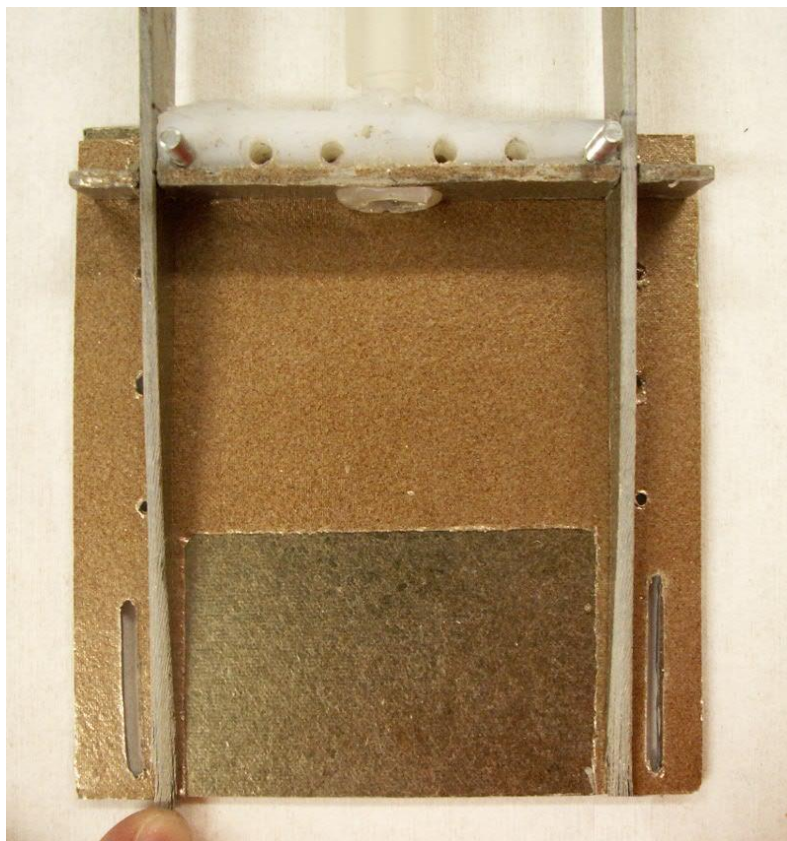
Obr. 6: Odlévání Cu-elektrod do formy ze slídového rovinného profilu



Obr. 7: Rozbíratelná konstrukce s klínovým profilem v horní části trysky



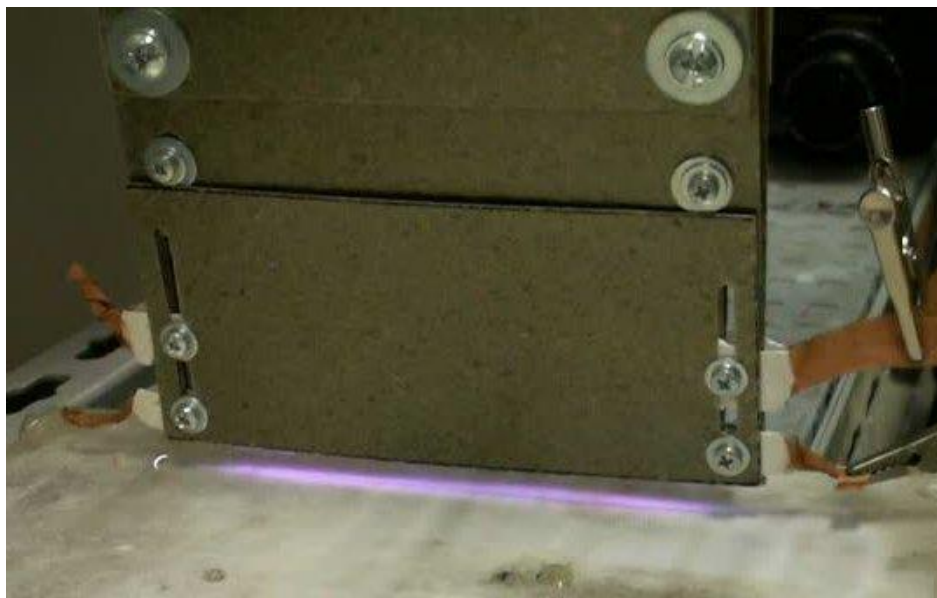
Obr. 8: Schéma výchozího rozmístění otvorů pro spojovací materiál (rozměry v mm) – pro různé varianty klínové trysky s posuvnými, odnímatelnými elektrodami



Obr. 9: Vnitřní konstrukce trysky ve tvaru písmene V



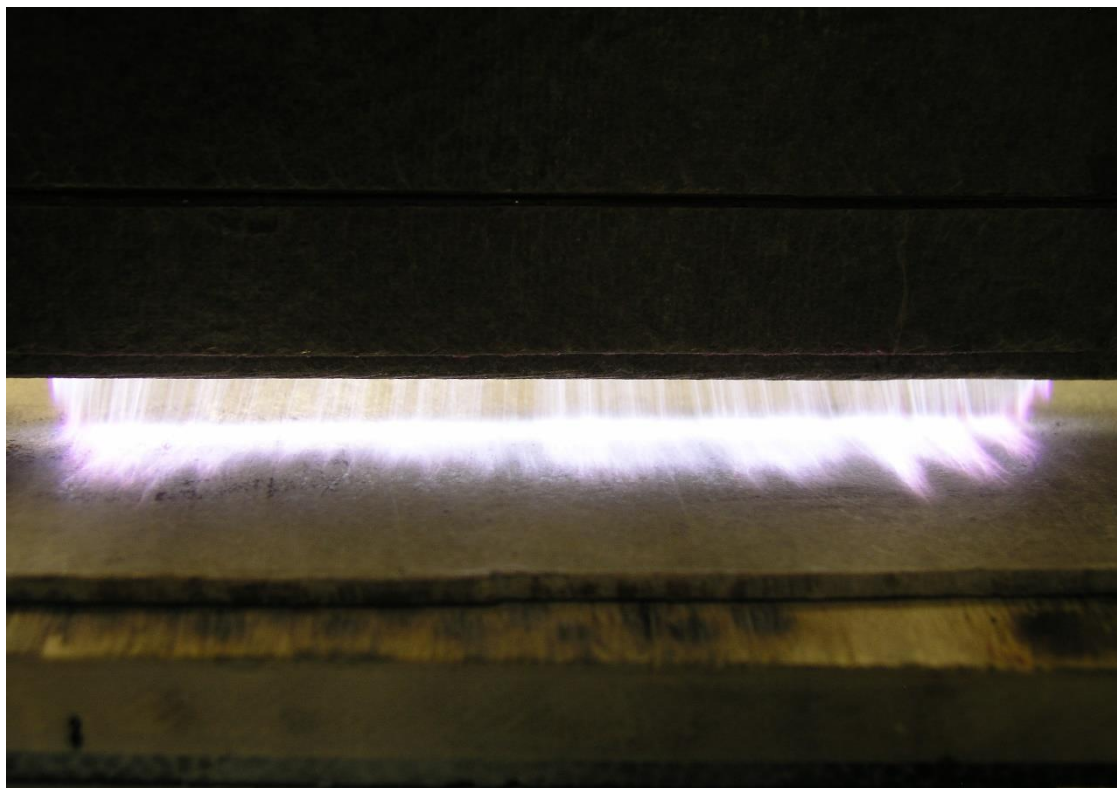
Obr. 10: Celkový pohled na sestavenou trysku ve tvaru písmene V



Obr. 11: Konstrukce trysky ze slídových desek tloušťky 0.5 mm, desky v oblasti výboje rovnoběžné, štěrbinu šířky 1 mm, délky 100 mm – výboj při nízkém průtoku pracovního plynu



Obr. 12: Konstrukce trysky ze slídových desek tloušťky 0.5 mm, desky v oblasti výboje rovnoběžné, štěrbinu šířky 2 mm, délky 100 mm, průtok pracovního plynu 50 l/min, výkon 250W – vloženy vlnité výztuhy ze slídové desky, typ F500P – detail výboje při ústí trysky



Obr. 13: Konstrukce trysky ze slídových desek tloušťky 3.0 mm, tryska ve tvaru písmene V, štěrba šířky 1.0-1.5 mm, délky 100 mm, průtok pracovního plynu 50-60 l/min, výkon 450W – detail výboje při ústí trysky



Obr. 14: Výsledná konstrukce trysky vyrobená pomocí 3D tisku

T A Č R



Obr. 15: Použitá kompenzační jednotka a generátor

Vyvinutá tenkostěnná tryska je v současné době testována a porovnávána s alternativními řešeními. Jejími hlavními výhodami jsou malé rozměry, nízká cena a možnost snadného připojení k dalším zařízením pro nános pryskyřice resp. tvorbu hybridního pásku.