

Elektrická a tepelná vodivost uhlíkových polymerních kompozitů

Bc. Jana Zelová

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou fyzikálně mechanických vlastností krátkovláknových uhlíkových polymerních kompozitů. Popisuje přípravu a charakterizaci kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové pryskyřici. Krátká uhlíková vlákna jsou povrchově upravena epoxidovou pryskyřicí. Na připravených vzorcích byly naměřeny mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti. Povrchová úprava na vláknech, nám způsobila lepší adhezi mezi vlákny a matricí, tím došlo ke zlepšení mechanických vlastností (rázové houževnatosti). Dále se s rostoucí koncentrací plniva zvýšila tepelná vodivost polymerního kompozitu. Z hlediska elektrické vodivosti se materiál choval jako nevodič.

Klíčová slova: kompozity, uhlíkové vlákna, epoxidová pryskyřice, povrchová modifikace, elektrická vodivost, dielektrické vlastnosti, tepelná vodivost, mechanické vlastnosti.

ABSTRACT

This master thesis is focused on problematic of physico-mechanical properties of short carbon fibre polymer composites. It describes the preparation and characterization of composites from epoxy resin with different concentration of short carbon fibers. Carbon fibers have an epoxy sizing. Mechanical, thermal and electrical properties was measured on the prepared samples. The sizing of the fibers, caused to better adhesion between fibers and the matrix and improved the mechanical properties (fracture toughness). Futher, thermal conductivity was increased with increasing concentration of short carbon fiber in polymer composites. From the view of electrical conductivity the materials behaved as non-conductor.

Keywords: composites, carbon fibre, epoxy resins, surface modification, electical conductivity, dielectric properties, thermal conductivity, mechanical properties.

Poděkování

V úvodu bych ráda poděkovala všem lidem, kteří se podíleli na vzniku této diplomové práce. Především děkuji vedoucí práce Ing. Lence Kutějové za poskytnutí podkladů a za čas, který mi věnovala, a také za její přátelský a optimistický přístup.

Srdečné poděkování také patří paní doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za její vstřícnost, podporu a technickou pomoc, která napomohla k dokončení této práce.

Radost z uvažování a z chápání je nejkrásnějším darem přírody.

ALBERT EINSTEIN

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KOMPOZITY	12
1.1 MATRICE.....	12
1.1.1 Epoxidové pryskyřice.....	13
1.1.1.1 Vytvrzování a tvrdidla	15
1.2 PLNIVA.....	16
1.2.2 Výroba uhlíkových vláken	18
1.2.3 Povrchová úprava uhlíkových vláken	20
2 KOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI VLÁKNY	22
2.1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH KOMPOZITŮ	22
2.1.1 Elektrická vodivost uhlíkových kompozitů	22
2.1.2 Perkolační teorie.....	23
2.1.2.1 Chování kompozitu nad perkolačním prahem	24
2.1.2.2 Chování kompozitu na prahu perkolace	25
2.1.2.3 Chování kompozitu pod perkolačním prahem.....	25
2.2 DIELEKTRIKA – DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	26
2.2.1 Polarizace dielektrika	27
2.3 TEPelnÉ VLASTNOSTI	28
2.3.1 Tepelná vodivost	28
2.4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	29
3 APLIKACE UHLÍKOVÝCH KOMPOZITŮ	31
4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
5 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ	35
5.1 MATERIÁL A ZAŘÍZENÍ	35
5.2 TECHNOLOGICKÝ POSTUP PŘÍPRAVY UHLÍKOVÝCH KOMPOZITŮ.....	37
5.2.1 Výpočet stechiometrických poměrů.....	37
5.2.2 Technologický postup přípravy kompozitu	38
5.3 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ	40
6 MĚŘENÍ, VÝSLEDKY A DISKUZE	42
6.1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....	42
6.1.1 Měření ve stejnosměrném elektrickém poli (DC).....	42
6.1.2 Měření ve střídavém elektrickém poli (AC)	45
6.2 TEPelnÉ VLASTNOSTI - NESTACIONÁRNÍ MĚŘENÍ TEPelnÉ VODIVOSTI	48
6.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI – RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST.....	56
ZÁVĚR	59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	65
SEZNAM OBRÁZKŮ	67
SEZNAM TABULEK	68

ÚVOD

V průběhu posledních desetiletí dochází stále častěji k upřednostňování kompozitních materiálů. Tento nárůst lze vysvětlit novými a stále se rozšiřujícími poznatky mechanických vlastností kompozitů, jejich odolností a životností.

Použitím kompozitu místo tradičního materiálu, jako je například ocel, dochází k značnému snížení hmotnosti. To je dáno nízkou hmotností vlastního kompozitu, specifickými vlastnostmi jednotlivých složek a možností vytvořit kompozit přímo pro daný účel. Protože jde o kombinaci materiálů, můžou se kompozity navrhovat s ohledem na specifické vlastnosti, které přinášejí řadu výhod v porovnání s tradičními materiály.

Polymerní kompozity plněné elektricky vodivými částicemi se řadí mezi významné materiály, jejichž použití je zcela jedinečné a nezastupitelné v řadě speciálních aplikací. Na rozdíl od využití samotných polymerů v minulosti jako izolačních hmot, se staly polymerní kompozity rovnocenné kovovým vodičům a polovodičům. Kromě specifických elektrických a dielektrických vlastností, je také jejich výhodou nízká hustota, vysoká odolnost činným a vlivům okolí. Jako matrice slouží polymery s vysokou hodnotou elektrického odporu. Mezi nejběžnější lze uvést silikony, polyolefiny, polyuretany, epoxidové pryskyřice a jiné.

Pro tuto práci byla použita krátká uhlíková vlákna jako plnivo a epoxidová pryskyřice jako matrice, která je velmi lehká a tvarovatelná. Kombinací epoxidové pryskyřice a krátkých uhlíkových vláken získáme materiál s požadovanými vlastnostmi.

Široké uplatnění krátko vláknových uhlíkových kompozitů jako komponentů elektronických zařízení se ukázalo v mnoha vědeckých a technologických oblastech až po medicínské aplikace. Tyto systémy mohou být vhodné jako teplotně závislé senzory, jako antistatické hmoty, jako samo regulující topné fólie. V současné době nachází tyto materiály široké uplatnění v oblasti letectví a kosmonautiky.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITY

Kompozity jsou heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, které se od sebe liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá plnivo (výztuž), spojitá a obvykle poddajnější složka se nazývá matrice (pojivo) [1].

Nejvýznamnější předností kompozitů je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností [2].

Mezi výhody kompozitních materiálů patří úspora hmotnosti, z níž vyplývá snadná manipulace. K dalším pozitivním vlastnostem kompozitů patří vysoká pevnost v porovnání s vlastní hmotností a nepodléhání korozi. Kompozitní materiály se vyznačují odlišnými mechanickými vlastnostmi pro různé směry zatížení. Tato vlastnost se nazývá anizotropie. Pro zatížení v jednom směru se používají jednosměrně orientované plnivo, pro složitější zatížení se používá více vrstev různě orientované výztuže [3]. Nevýhodou kompozitů je nedostatečné protažení a vysoká cena.

1.1 Matrice

Úlohou matrice v kompozitním profilu je jak spojovat výztuže dohromady, tak chránit výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a umožnit přenos vnějších napětí do výztuže.

Druh matrice určuje také další vlastnosti, jako je odolnost proti korozi, elektricko-izolační vlastnosti, odolnost proti teplotě a ohni atd. [3].

Podle povahy matrice dělíme kompozity do pěti následujících skupin:

- s kovovou maticí (metal matrix composites – MMCs),
- s polymerní maticí (polymer matrix composites – PMCs),
- s keramickou maticí (ceramic matrix composites – CMCs),
- se skleněnou maticí,
- s uhlíkovou maticí.

Z hlediska klasifikace polymerních matric existují dva základní typy pojiv, a to reaktoplasty a termoplasty. **Termoplasty**, kterými jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen tereftalát (PET) a další, jsou to tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty. Po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství.

Reaktoplasty, jakými jsou například epoxidy, nenasycené polyestery či fenol formaldehyd, jsou obvykle dodávány ve formě viskózních tekutin s konzistencí řídkého medu tvořené relativně malými molekulami, které jsou vytvrzeny chemickou reakcí po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za pokojové teploty, nebo za zvýšené teploty. Vytvrzený reaktoplast zůstává v tuhé fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti vysokým teplotám, i když to na druhé straně zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost [4].

Tato práce je zaměřena na epoxidové pryskyřice, protože tyto materiály mají vynikající vlastnosti, které se dají využít v mnoha aplikacích a v různých oblastech průmyslu.

1.1.1 Epoxidové pryskyřice

Názvem epoxidové pryskyřice se označují pryskyřičné látky, jejichž řetězce obsahují zpravidla více než jednu epoxidovou skupinu. Na jejich značné reaktivitě s velkým počtem sloučenin, vedoucí k sesít'ovaným makromolekulárním produktům, a na jejich vynikajících vlastnostech, zejména k velké adhezi k většině ostatních materiálů, chemické odolnosti i minimálnímu smrštění při vytvrzování, bylo založeno jejich velmi rychlé rozšíření po zahájení jejich výroby před více než půlstoletím [5].

Epoxidové pryskyřice jsou bezbarvé, nažloutlé hmoty, které mají konzistenci kapalin. Za běžných podmínek jsou prakticky neomezeně skladovatelné. Nízkomolekulární typy jsou rozpustné v aromatických uhlovodících a vysokomolekulární hlavně v ketonech a v esterech. EP odolávají velmi dobře zásadám i zředěným roztokům anorganických a organických kyselin. Jejich chemická odolnost stoupá s molekulovou hmotností a stupněm sesít'ování. Značný vliv má i druh tvrdidla [6].

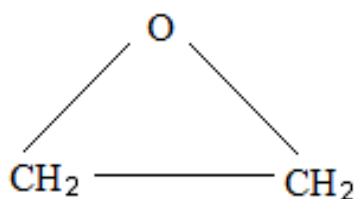
EP jsou nejvšestrannější reaktoplasty pro konstrukční použití. Mají dobrou houževnatost (v porovnání s ostatními reaktoplasty), odolnost proti únavě a tečení,

výbornou adhezí k vláknům, dostatečnou tepelnou a chemickou odolnost, dobré elektrické vlastnosti a malé smrštění při vytvrzování. V důsledku polárnosti (přítomnosti hydroxylových skupin) jsou navlhavé, takže za přítomnosti vody je nutné počítat se značným zhoršením tepelné odolnosti i u pryskyřic s vysokou teplotou skelného přechodu (tetrafunkční epoxidy) v důsledku plastifikačního účinku vody [7].

Základními druhy epoxidových pryskyřic pro kompozity jsou:

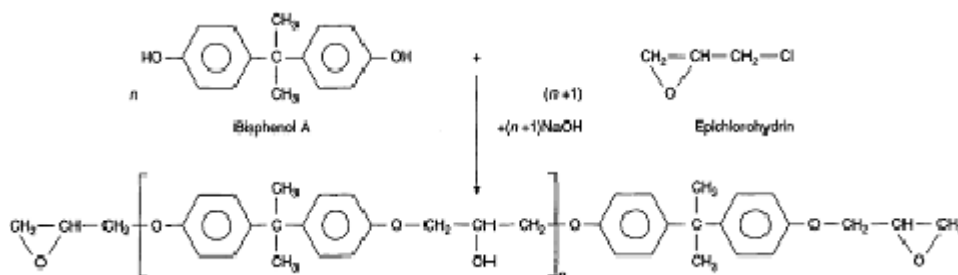
- glycidyl bisfenolu A, např. diglycidylether bisfenolu A DGEBA
- novolakové pryskyřice, např. glycidylether fenolického novolaku
- trifunkční epoxidy, např. triglycidylethertrifenylmethan (TGETPM)
- tetrafunkční epoxidy, např. tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA)

Z chemického hlediska je EP polymer, který obsahuje cykly s jedním atomem kyslíku a dvěma atomy uhlíku (Obr.1).



Obr. 1 Chemická struktura epoxidové skupiny

Pro tuto diplomovou práci byla vybrána epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, a to diglycidylether bisfenolu A (DGEBA), který vznikne kondenzační reakcí mezi bisfenolem A a epichlorhydrinem v přítomnosti hydroxidu sodného Obr. 2. V závislosti na chemické struktuře a použitém tvrdidle, popřípadě modifikujících složkách mají nejširší rozsah vlastností [8]. Podle molárního poměru dienu k epichlorhydrinu se získávají pryskyřice s různou molekulovou hmotností.



Obr. 2 Polykondenzační reakce bisphenolu A a epichlorhydrinu za vzniku DGEBA

1.1.1.1 Vytvrzování a tvrdidla

Vytvrzování je proces, při kterém je lineární pryskyřice za přítomnosti tvrdidla převedena do sesíťovaného stavu. Vytvrzování závisí na teplotě a reaktivitě pryskyřic. Tvrdidlo se stane nedílnou součástí vytvrzené pryskyřice a má velmi výrazný vliv na jeho tepelné vlastnosti [11]. Vytvrzování epoxidových pryskyřic, lze uskutečnit polyadici sloučenin s aktivním vodíkovým atomem na epoxidové skupiny, polykondenzací přítomných hydroxylových skupin a polymerací epoxidových skupin. Při vytvrzování epoxidové pryskyřice se neuvolňují vedlejší produkty, takže k získání kompozitu bez bublin není zapotřebí vysokého tlaku [9].

Z hlavní části proběhne vytvrzení během hodiny, úplně však během několika dní. V případech, kdy je žádoucí vytvrzovací proces zkrátit lze použít urychlovačů (obvykle BDMA - benzyldimethylamin) [6].

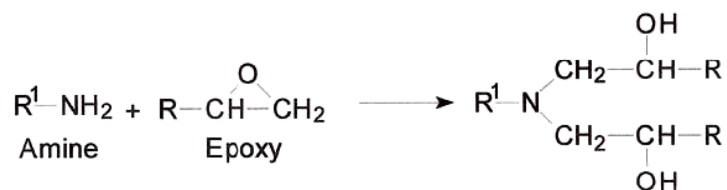
Jako tvrdidla se nejčastěji využívají:

- Alifatické aminy, např. DETA (diethylentriamin), TETA (triethylentetraamin) pro vytvrzování za pokojových teplot.
- Polyamidy
- Cykloalifatické aminy, např. AEP (aminoethylpiperazin)
- Aromatické aminy, např. MPDA (methafenyldiamin) a jejich eutektické směsi
- Anhydridy karboxylových kyselin, např. HHPA (hexahydroftalový anhydrid), TMA (trimelitanhydrid), BTDA (benzofenontetra- karboxylový dianhydrid)
- Lewisovy tvrdidla, především komplex $\text{BF}_3\text{-MEA}$ (trifluorid bóru s monoethylaminem)
- Kyanamidy, především DICY (dikyandiamid)

Při volbě vhodného systému *pryskyřice - tvrdidlo* je nutno přihlédnout k způsobu výroby kompozitu, daném sériovostí výroby. Rozhoduje především viskozita a rychlost vytvrzování (životnost směsi). Také musíme přihlédnout k mechanickým vlastnostem pryskyřice, nejpevnější pryskyřice nemusí dávat nejpevnější kompozit, pokud není zajištěna dobrá adheze vláken a matrice, k tepelné odolnosti například při použití zbytečně vysokých teplot vytvrzování, jaké vyžadují pryskyřice s vysokými teplotami T_g , vzniká při ochlazování kompozitu velké vnitřní pnutí a konečným výsledkem mohou být špatné mechanické vlastnosti [10].

Přihlédnout je potřeba i k dalším požadovaným chemickým a fyzikálním vlastnostem.

Jako tvrdidlo byly zvoleny alifatické aminy a to, protože jsou levné, mají nízkou viskozitu, snadno se s nimi pracuje, reakce probíhá velmi rychle a s epoxidovou pryskyřicí se vytvrzují za pokojové teploty (Obr. 3). Nevýhodou je jejich toxicita [11].



Obr. 3 Mechanismus vytvrzování epoxidu s aminem

1.2 Plniva

Úkolem plniva (výztuže) v kompozitním materiálu je především zajistit mechanické vlastnosti materiálu, jako je pevnost a tuhost. Avšak i elektrické vlastnosti závisejí na výztuži, a proto typ výztuže má klíčový vliv na vlastnosti profilu [12].

Podle geometrického tvaru výztuže dělíme kompozity následujícím způsobem (obr. 4).

Částicové: jsou nevláknenné útvary, které nemají žádné dlouhé rozměry, a udává se jejich průměr. Vyztužující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný. U částicových kompozitů jsou využívány keramické kovové anorganické výztuže [13].

Vláknové: Dle použité délky vláken se často rozdělují na materiály vyztužené krátkými vlákny – krátkovláknové (poměr mezi délkou L a minimálním průměrem D plniva L/D je menší než 1000) a materiály vyztužené dlouhými vlákny - dlouhovláknové (L/D je větší než 1000)



Obr.4 typy plniva dle geometrických tvarů

1.2.1 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna jako technický materiál jsou známa zhruba 50 let. Za otce uhlíkových vláken je považován Edison, neboť v roce 1879 zveřejnil svůj vynález žárovky s karbonizovaným bambusovým vláknem. Postupně byly vyvíjeny nové typy vláken se speciálními vlastnostmi [14].

Uhlíková vlákna mají nejširší spektrum mechanických vlastností polymerních kompozitů a to při malé hustotě ($1,8 - 2 \text{ g/cm}^3$). Vynikající mechanické vlastnosti uhlíkových vláken vyplývají z vysoce anizotropní hexagonální struktury, kterou se vyznačuje grafit. V bazálních hexagonálních rovinách grafitu jsou uhlíkové atomy mezi sebou vázány silnými kovalentními vazbami, zatímco mezi těmito rovinami působí slabé Van der Waalovy síly [15].

V uhlíkových vláknech jsou hexagonální roviny uhlíkových atomů více či méně dokonale orientovány ve směru osy vlákna, jejich vzájemné uspořádání vedle sebe však není tak pravidelné jako v hexagonálních krystalech grafitu. Vlastnosti uhlíkových vláken jsou závislé na míře orientace hexagonálních rovin do směru osy vlákna a míře uspořádání hexagonálních rovin mezi sebou. Struktura a vlastnosti uhlíkových vláken jsou dány technologii jejich výroby [16].

Rozdělení uhlíkových vláken:

- ***Uhlíková vlákna s nižšími parametry mechanických vlastností***

Pro tato vlákna je charakteristická pevnost v tahu nižší než 1000 MPa a modul pružnosti v tahu nižší než 100 GPa. Jsou vyráběny ve formě vláken, textilií a plstí. Využívají se jako tepelná izolace, výztuž do betonu nebo také k elektromagnetickému stínění. Pokud hovoříme o uhlíkových vláknech, jedná se o ty s vysokými mechanickými parametry [17,18].

- ***Uhlíková vlákna s vysokými parametry mechanických vlastností***

Pro tyto vlákna je hodnota pevnosti v tahu 3,5 -7 GPa a modul pružnosti v tahu 230 - 930 GPa. Patří zde vlákna na bázi PAN (polyakrylonitrilu), u kterých dosahujeme vysokých pevností.[19]. Podle mechanických vlastností je dělíme na :

- vysoce pevná vlákna (high tensile – HT fibers)
pevnost v tahu 3-4 GPa, modul pružnosti 230-300 GPa
- vysokomodulová (high modulus - HM)
pevnost v tahu 2,5-4 GPa, modul pružnosti nad 400 GPa
- středně modulová vlákna (intermediate modulus – IM fibers)
- vlákna se supervysokým modulem (ultrahigh modulus – UHM fibers)
pevnost v tahu 2,5-4 GPa, modul pružnosti na 500 Gpa

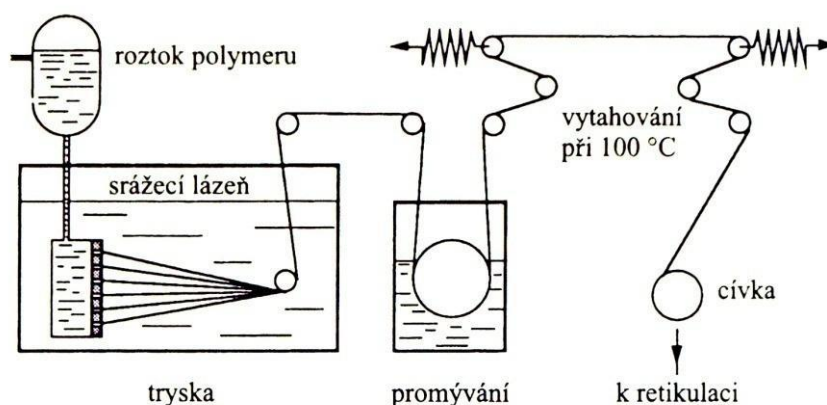
1.2.2 Výroba uhlíkových vláken

Způsob výroby uhlíkových vláken se liší v závislosti na použitém prekurzoru. V praxi se lze tedy setkat s rozdílnými výrobními postupy u vláken na bázi PAN, smoly a mezofáze, celulózy a vláken charakteru whiskerů, připravovaných katalytickým rozkladem plyných uhlovodíků. Vlákna na bázi PAN (polyakrylonitrilu) se vyrábějí v široké škále vlastností a tvoří nejvýznamnější část produkce uhlíkových vláken. Jako prekurzor je použito akrylové vlákno, na které jsou kladeny speciální požadavky [20].

Postup výroby uhlíkových vláken z PAN:

Sprádní - během sprádní je roztok polymeru vytlačován přes trysku složenou z 1000 až 300 000 otvorů o průměru jen několika desetin milimetru. Samotná vlákna se tvoří až po průchodu tryskou ve srážecí lázni nebo proudu teplého vzduchu, kde dochází k odpaření

rozpouštědla. Za normálních okolností se PAN rozkládá ještě před dosažením teploty tání, ovšem ve vodním prostředí lze dosáhnout roztavení a následného vytlačování do vodní páry, kde probíhá tuhnutí. Tato technologie není ovšem zatím komerčně použitelná. Dále následuje promývání, kde jsou odstraněny poslední zbytky rozpouštědla a velmi důležitá operace vytahování v atmosféře vodní páry, při které dojde k zlepšení orientace lamel krystalitů podél osy vlákna. Dále následuje sušení a relaxace. Obr. 5 ukazuje celý proces spřádání [21].

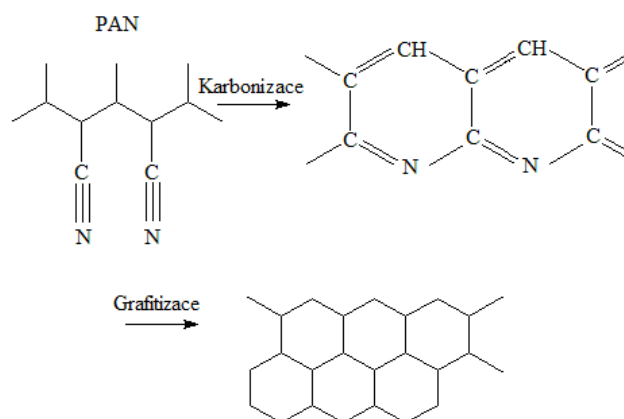


Obr. 5 Schéma spřádání vláken na bázi PAN

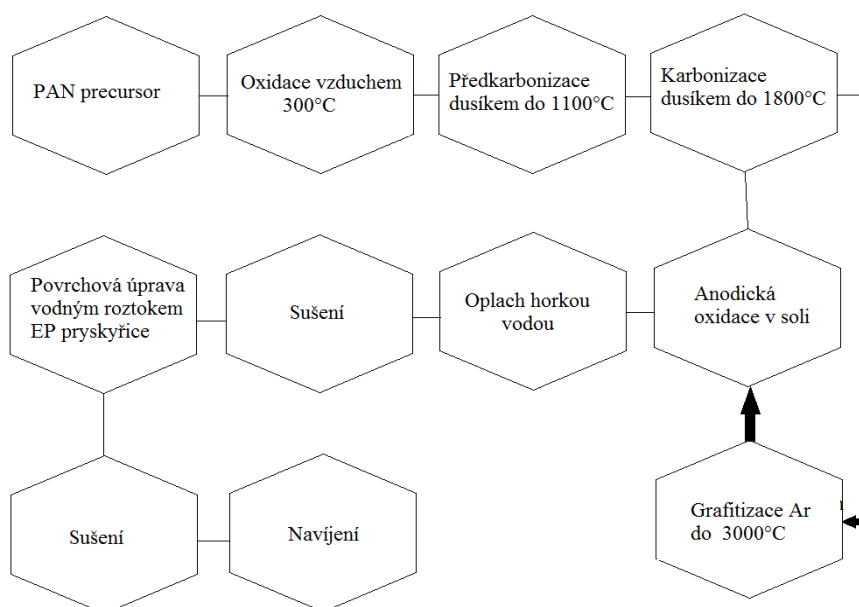
Stabilizace - probíhá při teplotách 200 až 300°C, kdy je vlákno, na které působí tahové napětí v oxidačním prostředí stabilizováno. U PAN dojde ke cyklizaci vazeb v řetězci makromolekuly a následně dojde ke vzájemnému sesítování makromolekul kyslíkovými můstky. V této etapě vlákno zčerná a stane se netavitelným.

Karbonizace – při teplotách od 1000 do 1800°C v inertním prostředí (dusík), ve vláknu dojde ke karbonizaci, která způsobuje odstranění vodíku a snížení obsahu dusíku a kyslíku. V této etapě dosáhne vlákno maximální pevnosti v tahu.

Grafitizace - poslední etapa, která probíhá až do teploty 3000°C v inertním prostředí (argon), dojde k navýšení uhlíku a vzniknou dokonalejší struktury mikrokrystalů. Vyvinutější mikrokrystaly vedou k zvýšení tuhosti vláken, avšak naopak zapříčiní pokles pevnosti, protože zvětšování mikrokrystalů vede ke zvětšování defektů mezi nimi [22].
Obr. 6, 7 popisují postup výroby uhlíkových vláken z prekurzoru PAN.



Obr. 6 – Změny struktury PAN vlákna



Obr. 7 Schéma výroby uhlíkových vláken z prekursoru PAN

1.2.3 Povrchová úprava uhlíkových vláken

Uhlíková vlákna jsou důležitou součástí moderních kompozitních materiálů. Zajišťují především vysokou pevnost a vysoký modul pružnosti vyztužených plastů. Synergie v těchto kompozitních materiálech závisí na interakci mezi vlákny a matricí. Vlhkost a plynné látky mohou způsobit potíže při výrobě kompozitů, protože zůstávají pouze fyzikálně vázány. Během vytvrzování matrice za vyšších teplot se odpařují za vzniku mikroskopických plynových bublinek obalujících vlákna. Zabránit se tomu dá buď odplyněním povrchů vláken vakuovou desorpcí, rozpuštěním adsorbovaných látek v

pryskyřici při vhodném režimu vytvrzování anebo úpravou povrchu vláken. Nejčastěji jsou vyrobená vlákna chráněna polymerními povrchy na bázi epoxidu nebo polyamidů, jejich účelem je zabránit adsorpci látek a poskytují také ochranu vláknům před abrazí [23].

U standardních PAN vláken je účelné reaktivitu povrchu zvýšit a povrch vlákna zdrsnit. Nejběžnější je mokrá metoda, která spočívá v čistě chemickém působení oxidačních látek (HNO_3 , chromová kyselina, chlornatan sodný), dalším způsobem je elektrochemická úprava, která spočívá v anodické oxidaci vláken v elektrolytech, např. v sulfidu amonném. Dalším způsobem je suchý proces, je hlavně využíván u vláken s jemnou mikrotextrou. Tento suchý proces je prováděn termickou oxidací. Úplně nejnovějším způsobem je kontinuální úprava vláken studeným vysokofrekvenčním plazmatem, který je vytvářen reaktorem pracujícím při frekvencích střídavého proudu okolo 15 MHz. Záleží na použití plynného prostředí (kyslík, argon, čpavek a mnoho dalších látek) [23].

Vnitřní struktura uhlíkových vláken obsahuje turbostaticky uspořádané grafitové stavební částice s tím, že při povrchu vláken jsou relativně vysoce orientované grafenové roviny. Jejich přítomnost způsobuje nízkou adhezi neupravených uhlíkových vláken k polymerním matricím. Tento jev je vysvětlován odpuzivými silami povrchových π -elektronů v grafenových rovinách [24]. Z těchto důvodů jsou uhlíková vlákna podrobována povrchovým úpravám, jejichž cílem je kromě mechanické ochrany velmi jemných vláken především vnesení aktivních skupin na povrch vláken. Tyto skupiny mohou zvyšovat polaritu povrchu a účastní se vazebných i nevazebných interakcí s pojivem v kompozitech. Klasické povrchové úpravy zahrnovaly opatrnou oxidaci povrchu a nanášení tzv. sizingu, tenké vrstvy nevytvrzeného polymeru, např. epoxidové pryskyřice. Rozvoj nanotechnologií rozšířil paletu povrchových úprav uhlíkových vláken o kombinace povrchové elektrolýzy, roubování nebo růstu polymerů na povrchu vláken a vytváření funkčních skupin nebo tenkých povlaků plasmovými technologiemi [25].

2 KOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI VLÁKNY

Hlavním využitím uhlíkových vláken je výroba výztuže pro kompozitní materiál, kde jsou konečné vlastnosti dány, nejen vlastnostmi uhlíkových vláken, ale také vlastnostmi použité matrice. Kompozity s uhlíkovými vlákny mají vynikající vlastnosti jako je odolnost proti korozi a také výborné mechanické a tepelné vlastnosti. Díky těmto vlastnostem se řadí uhlíkové kompozity mezi zcela mimořádné materiály pro použití v chemickém průmyslu a v kombinaci s elektrickou vodivostí jsou pozoruhodným materiálem pro elektrochemii [26].

2.1 Elektrické vlastnosti uhlíkových kompozitů

Přenos elektrických nábojů v polymerních kompozitních materiálech závisí na jejich struktuře a elektrických vlastnostech jednotlivých komponent. V praxi jsou elektricky vodivé kompozity tvořeny nevodivou maticí plněnou vodivým plnivem. Tyto materiály mají velmi široké uplatnění v oblasti elektrotechniky a elektroniky. Polymery v oblasti elektroniky a elektrotechniky našly uplatnění jako: ochranné materiály, dielektrika, konstrukční plasty, elektricky vodivé materiály pro antistatické účely a jiné [27].

2.1.1 Elektrická vodivost uhlíkových kompozitů

Polymerní kompozity jsou klasifikovány v závislosti na jejich struktuře na vodiče, polovodiče a nevodíče, kdy přenos nábojů se uskuteční elektrony v jejich konjugované elektrické struktuře. Nicméně, celkové elektrické vlastnosti polymerních kompozitních materiálů obsahujících vodivé plnivo vložené do izolační matrice jsou výsledkem několika faktorů, jako je koncentrace plniva, rozměry plniva a uspořádání plniva v matici. Vodivost polymerního kompozitu se dramaticky mění v kritickém obsahu plniva nazývaný perkolační práh. V této koncentraci je vytvořena vodivá dráha, která umožňuje přenos nábojů v celém vzorku kompozitního materiálu.

Specifická elektrická vodivost je popsána vztahem (1),

$$i = \sigma \cdot E \tag{1}$$

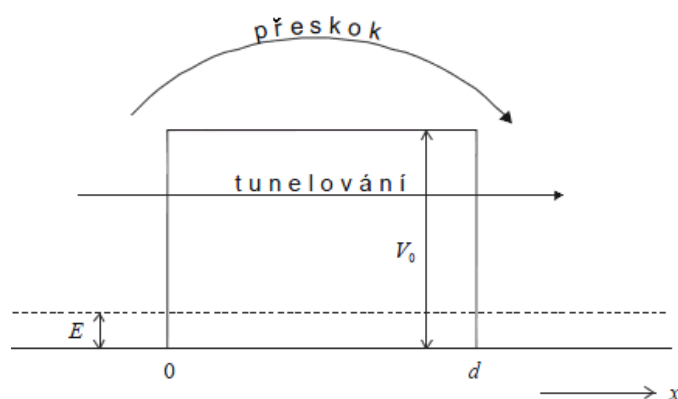
kde i je proudová hustota, σ je specifická elektrická vodivost, E je intenzita elektrického pole.

Polymery vykazují velmi nízké hodnoty specifické vodivosti (10^{-12} - 10^{-15} S cm⁻¹), proto jsou označovány za izolanty. Nicméně tato vodivost může být zvýšena přidáním vodivých plniv v polymerní matici. Elektrickou vodivost kompozitů lze popsat perkolační teorií [28].

2.1.2 Perkolační teorie

Hlavním faktorem určujícím stejnosměrnou vodivost kompozitu je koncentrace částic elektricky vodivého plniva. Vzdálenost mezi dvěma sousedními částicemi je rozhodující pro přenos náboje. Při nízké koncentraci částic vodivého plniva jsou částice od sebe separovány vrstvou nevodivé matrice a přenos náboje se děje na principu tunelování nebo přeskočení. Přenos náboje je neefektivní a celková vodivost kompozitu je nízká [29].

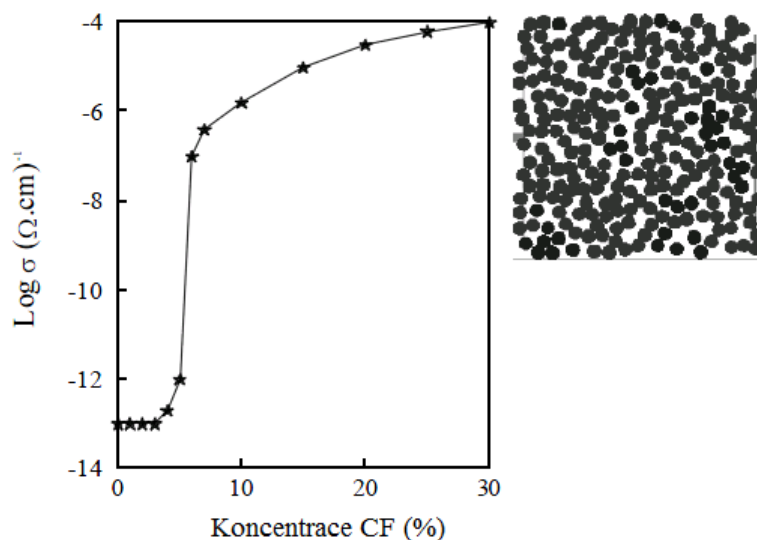
Předpokládá se, že v případě, kdy je vzdálenost mezi částicemi větší než 10 nm, proces tunelování nemůže nastat a vodivost je dána vodivostí matrice. Jestliže je vzdálenost menší než 10 nm, přenos náboje se uskuteční na principu tunelování nebo přeskočení (Obr.8).



Obr. 8 Princip tunelování a přeskočení

Elektron ve formě vlny s kinetickou energií E narazí na potenciálovou bariéru výšky $V > E$ a šířky d . Z kvantové teorie vyplývá, že zde existuje jistá nenulová pravděpodobnost, že se elektron ocitne na druhé straně bariéry. Tomuto jevu se říká tunelovací mechanismus a závisí na šířce a výšce potenciálové bariéry, ale není závislý na teplotě. Při vysokých intenzitách napětí se (kolem 10^6 V cm⁻¹) se šířka bariéry zmenšuje, což podporuje tunelování [30].

Zvyšováním koncentrace částic v kopolymeru až do koncentrace, kdy se částice začnou dotýkat a vytvářet makroskopickou síť vodivých řetězců (oblast perkolace) vzroste vodivost o několik řádů (Obr.9). Klíčovým bodem je perkolační práh, což je minimální koncentrace vodivého plniva, při kterém se v daném systému vytvoří makroskopický řetězec [29,31].



Obr. 9 vytváření vodivých cest

Závislost vodivosti na koncentraci plniva lze popsat pomocí perkolační teorie. Podle perkolační teorie pravděpodobnost převedení elektrického náboje mezi dvěma vodivými částicemi plniva klesá exponenciálně s jejich rostoucí vzdáleností [29, 31]. Mezi první navržené modely vycházející z perkolační teorie patří model Broadbent and Hammersley, který vychází z mřížkového modelu pro tok tekutin přes statisticky neuspořádané médium [32]. Dle autorů, nemůže tekutina protékat v případě, kdy koncentrace aktivního média je menší než určitá nenulová prahová hodnota. Další statistické perkolační modely popsal Kirkpatrick, Scher a Bueche.

2.1.2.1 Chování kompozitu nad perkolačním prahem

Podle perkolační teorie se vodivost kompozitu a koncentrace vodivého plniva řídí vztahem (2),

$$\sigma_c = \sigma_f (\varphi_f - \varphi_{krit})^t, \quad (2)$$

kde σ_c je vodivost kompozitu [$S \cdot cm^{-1}$], σ_f je vodivost plniva [$S \cdot cm^{-1}$], φ_f je objemový podíl plniva (%), φ_{krit} je objemový podíl plniva na perkolačním prahu (%), t je kritický exponent pod oblastí perkolačního prahu.

Obvykle se předpokládá, že kritický exponent t nezávisí na typu perkolace, ale jen na dimenzi prostoru [33]

2.1.2.2 Chování kompozitu na prahu perkolace

Při postupném zvyšování objemového podílu vodivého materiálu dojdeme ke kritickému objemovému podílu, kde hodnota vodivosti skokem vzroste téměř na hodnotu vodivosti čistého plniva a platí vztah (3),

$$\sigma_c = \sigma_f (\sigma_m / \sigma_f)^s \quad (3)$$

kde σ_m je vodivost matrice [$S \cdot cm^{-1}$], s je kritický exponent pro oblast perkolace.

Kompozity plněné krátkými uhlíkovými vlákny (CF) jsou obvykle považovány za neuspořádaný systém, pro který jsou typické rozsáhlé vodivé oblasti (či dlouhé vodivé cesty) oddělené menšími nevodivými bariérami.

2.1.2.3 Chování kompozitu pod perkolačním prahem

Při objemovém podílu menším než kritickém (φ_c) je vodivost kompozitu pomalu se měnící funkce, jejíž hodnoty se blíží hodnotám čisté matrice. Vzdálenosti mezi částicemi jsou velké a přenos náboje není možný [34]. Vodivost se s rostoucí koncentrací zvyšuje jen mírně. Vodivost kompozitu je následující (4),

$$\sigma_c = \sigma_m (\varphi_{krit} - \varphi_f)^{-q} \quad (4)$$

kde φ_{krit} je kritický objemový podíl při perkolačním prahu, φ_f je objemový podíl plniva, q je kritický exponent pod oblastí perkolačního prahu.

2.2 Dielektrika – dielektrické vlastnosti

Mezi pevnými látkami existuje skupina nevodivých látek nazývaných dielektrika. Svou přítomností jsou schopna zesilovat účinky elektrického pole, zvětšovat kapacitu kondenzátoru. Tyto látky objevil roku 1873 Faraday a zavedl pojem dielektrikum (z řeckého $\delta\iota\alpha$ = skrz), aby se dala označit látka, skrze kterou může procházet elektrické pole. Dále objevil polarizaci dielektrika a zavedl, novou veličinu dielektrickou konstantu. Experimentálně zjistil, že pokud se prostor mezi elektrodami kondenzátoru vyplní místo vzduchem dielektrikem, kapacita kondenzátoru se zvýší [35].

Z makroskopického hlediska jsou popsány vlastnosti dielektrik jejich permitivitou a dielektrickou susceptibilitou. Z atomového hlediska jsou obě veličiny určeny schopností atomů a molekul přizpůsobit se elektrickému poli. Základními stavebními jednotkami dielektrik jsou atomy, ionty nebo molekuly, které mají trvalý dipólový moment (polární látky) nebo nemají trvalý dipólový moment (nepolární látky – dipóly vznikají teprve účinkem vnějšího pole), [36].

V dnešní době je v mnoha kondenzátorech mezi deskami vložen izolátor, například papír nebo plast. Tento materiál nazýváme dielektrikum a zajišťuje nám fyzické oddělení desek. Při předpokladu, že kondenzátor bez dielektrika má kapacitu C_0 a vložíme do prostoru mezi elektrody dielektrikum, kapacita vzroste dle vztahu (5),

$$C = k_e C_0 \tag{5}$$

kde k_e je dielektrická konstanta. Experimentálně se ukázalo, že pro všechny dielektrické materiály platí $k_e > 1$.

Pod pojmem dielektrické vlastnosti se skrývají dva důležité materiálové parametry, jsou jimi *relativní permitivita* a *ztrátový činitel*. Tyto dva parametry určují praktické aplikace u nevodičů. Relativní permitivita (dielektrická konstanta) je makroskopická veličina poskytující informaci o pochodech odehrávajících se v látce, která se nachází v elektrickém poli [37]. Tyto pochody se nazývají *polarizace dielektrika*, které jsou vyvolány působením elektrického pole na vázané náboje v látce. Každý atom obsahuje minimálně jeden kladný a druhý záporný náboj, proto se musí polarizace objevit u každé látky v elektrickém poli. Ovšem, vzhledem k tomu, že je každá látka složena z různých

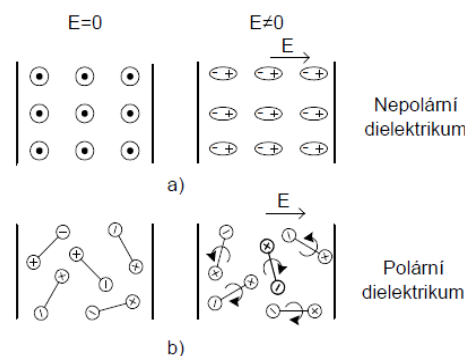
elementárních částic, má různou skladbu a strukturu, polarizace neprobíhá nikdy stejně[38].

2.2.1 Polarizace dielektrika

Dielektrika mají různou skladbu a strukturu, existují dva druhy dielektrik. První druh nazýváme **polární dielektrikum** a druhý **nepolární dielektrikum**. Liší se skladbou, a proto se chovají různě v elektrickém poli [39].

Při pohledu na Obr.10, je evidentní, že již při absenci elektrického pole, tedy $E=0$, že rozdíl mezi polárním a nepolárním dielektrikem je patrný. U látky nepolární se polarizují základní částice hmoty – atomy. Atomy jsou však nábojově vyvážené (kladné náboje v jádře a záporné orbitální elektrony mají shodné těžiště ve středu jádra). Nedochozí ke vzniku elementárních elektrických dipólů. U látky polární je tomu naopak, protože obsahuje trvalé dipóly, které jsou náhodně orientovány, vzájemně se elektricky ovlivňují a v každém okamžiku se jejich vzájemné elektrické působení ruší (příkladem je voda). Orientace polárních molekul je při nulovém poli náhodná [40].

Pokud je elektrické pole nenulové, tedy $E \neq 0$ nastává **polarizace**. U nepolární látky způsobuje posun kladného náboje částic ve směru elektrického pole, jedná se o zanedbatelný posun a vychýlení elektronového obalu proti směru pole. Dochází ke vzniku indukovaného elementárního dipólu, který je orientovaný rovnoběžně se siločivkami pole. V polárních dielektrikách dochází působením elektrického pole na kladné a záporné konce dipólu ke vzniku točivých momentů a dipóly se otáčejí o určitý úhel, který závisí na velikosti E [41].



Obr.10 Dielektrikum v elektrickém poli

a) Elektronová polarizace, b) Orientační (dipólová) polarizace

2.3 Tepelné vlastnosti

Mezi nejvýznamnější tepelné vlastnosti materiálů patří tepelná roztažnost, měrné teplo a tepelná vodivost. Tato práce se zabývá tepelnou vodivostí kompozitních materiálů. Tepelná vodivost je určena molekulární strukturou, především poměrem primárních vazebných sil podél hlavního řetězce a sekundárních vazebných sil vedlejších řetězců [42]. Dalším důležitým faktorem určující tepelnou vodivost je poměr amorfni a krystalické fáze, pohyb řetězců a molekulových segmentů.

2.3.1 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost λ , vyjadřuje schopnost materiálu sdílet energii vedením. Hodnota λ je charakteristická pro každý materiál. Z několika důvodů je důležitá znalost tepelné vodivosti materiálů. Především charakterizuje materiál z hlediska fyzikálních vlastností. Tepelná vodivost také určuje začátek vytvrzovací reakce reaktoplastů, což je důležitý parametr ve výrobě [43].

Tepelná vodivost se na základě molekulárně kinetické teorie vysvětluje jako šíření tepelných vln. U polymerů prochází tepelné vlny střídavě oblastmi s dobrými a se špatnými podmínkami šíření. Veškeré heterogenní příměsi mohou tepelnou vodivost značně změnit. Největší vliv má vzduch. Porézní materiály mají vodivost vždy podstatně menší než materiály hutné. Vyplývá to z nízké hodnoty tepelné vodivosti vzduchu. Proto jsou izolační materiály obvykle porézní [44]. Tepelná vodivost také závisí na struktuře látek, vlhkosti, měrné hmotnosti a elektrickém poli.

Zákon, který definuje tepelnou vodivost plynu, kapalin nebo pevných látek se nazývá Fourierův zákon vedení tepla a jeho základní tvar je dán rovnicí (6),

$$q = - \lambda \text{ grad}T \quad (6)$$

kde λ je tepelná vodivost [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$], ∇T je gradient teploty [K m^{-1}], q je intenzita toku tepla [W.m^{-2}].

Tepelná vodivost hmoty, jakožto její schopnost vést teplo, udává množství tepla ve W, které projde při ustáleném stavu zkoušenou deskou jednotkové plochy a tloušťky za 1 s při teplotním gradientu 1K m^{-1} [45].

Pro měření tepelné vodivosti se využívají metody stacionární (měření při ustáleném stavu) a nestacionární (měření při neustáleném stavu). Základní princip je při všech metodách stejný. Teplo přechází od povrchu vyhřívané desky, válce nebo koule izolační vrstvou k chladnějšímu povrchu, kde se odvádí. Při měření se pak zjišťuje tloušťka vzorku, obě povrchové teploty a množství tepla nejčastěji převodem elektrické energie spotřebované ve vyhřívacím zařízení. Na starších přístrojích se určovalo množství tepla z oteplení nebo ochlazení a množství přiváděné kapaliny [46].

Mezi nejvíce používanou laboratorní metodou měření tepelné vodivosti při nestacionárních podmínkách patří metoda podle Fitcha, která byla použita k měření vzorků pro tuto diplomovou práci. U přístroje podle Fitcha proudí teplo z ohřívací nádoby přes zkušební těleso do měrného válce. Pomocí diferenciálně zapojených termočlánků se sleduje na vhodném přístroji (milivoltmetr, galvanometr) rozdíl teplot dna ohřívací nádoby a měrného válce v regulární fázi za stanovenou dobu [47].

2.4 Mechanické vlastnosti

Obrovskou výhodou vláknových kompozitů je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost „pouhou“ změnou výztuže (typ vláken) a prostorového uspořádání výztuže (jednosměrné, vícesměrné), jejího druhu (roving, rohož, tkanina atd.), poměru mezi obsahem výztuže a pojiva a změnou technologie výroby. Použitím stejných základních komponent (vlákna, pryskyřice) můžeme tedy efektivně vyrobit velkou škálu odlišných materiálů. Tato možnost u tradičních materiálů jako ocel, hliník či dřevo prakticky neexistuje nebo je velmi omezená [48].

Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou funkcí řady parametrů, z nichž nejdůležitější jsou mechanické vlastnosti matrice a výztuže, délka vláken výztuže, soudržnost matrice a výztuže, objemový podíl a uspořádání výztuže.

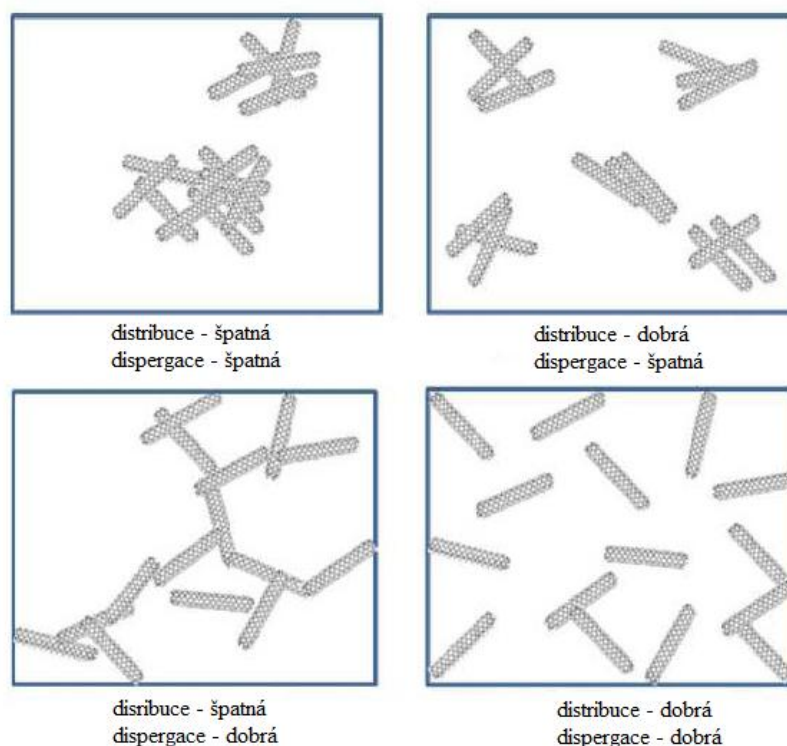
U vláknových kompozitů jsou využívány vysoké mechanické vlastnosti vláken ve směru jejich osy: vysoká pevnost a modul pružnosti. Vlákna mají mnohem vyšší mechanické vlastnosti v porovnání se stejným, ale masivním materiálem. Příčinou je pokles velikosti strukturních defektů ve vláknech, orientace těchto defektů ve směru vláken a rovněž snížení celkové pravděpodobnosti výskytu defektů [49].

Kromě mechanických vlastností matrice a vláken jsou vlastnosti výsledného kompozitu určeny rovněž objemovým podílem vláken a jejich uspořádáním. Pokud jsou vlákna

uspořádána v jednom směru, pak nejvyšších mechanických vlastností dosahuje kompozit právě ve směru vláken. Požadujeme-li vysokou pevnost a tuhost ve dvou směrech, pak používáme struktury vyztužené vrstvami spletených vláken. Jsou-li žádoucí izotropní vlastnosti, pak lze aplikovat výztuž složenou z náhodně uspořádaných krátkých vláken. U kompozitů s krátkými vlákny jsou tato vlákna často uspořádána náhodně[50].

Obecně platí, že mechanické vlastnosti kompozitu stoupají se zvyšujícím se obsahem vyztužující složky až do podílu 80%. Všechna vlákna musí být totiž dokonale smočena pojivem-pryskyřicí. Aby se využilo plně pevnosti vláken musí se zabezpečit dobrá adheze mezi vlákny a matricí a tím i dokonalý přenos síly z matrice na výztuž. Vlákna se proto na povrchu chemicky upravují tak, aby se na rozhraní mezi matricí a vláknem vytvořily pevné chemické vazby [51].

Zlepšení mechanických vlastností lze také dosáhnout tehdy, pokud je plnivo dobře rozptýlené v celé části matrice. Dobře rozptýlené částice nevytváří aglomeráty, ve kterých se soustředí napětí a působí jako vady. Dobrou distribucí a dispergací částic se také docílí stejných vlastností po celé délce kompozitu [52]. Pro uhlíkové kompozity je nezbytná dobrá distribuce a dispergace částic plniva (Obr.11).



Obr.11 Uspořádání částic plniva v kompozitu

3 APLIKACE UHLÍKOVÝCH KOMPOZITŮ

Kompozity s uhlíkovými vlákny a polymerní matricí nachází široké uplatnění prakticky ve všech oblastech lidské činnosti. Letectví a kosmonautika byly první, kdo dal impuls k vývoji těchto materiálů, postupně se však aplikace uhlíkových kompozitů rozšířila téměř do všech průmyslových oblastí jako je automobilový průmysl, strojírenství (kluzné součásti, ozubená kola), stavebnictví (antistatické podlahoviny), zdravotnictví (protetika), sportovní průmysl (golfové hole, lyže..), výroba energie (turbíny a lopatky větrných elektráren) a další [53].

Uhlíkové kompozity v letectví a kosmonautice

Letecký průmysl je velkým odběratelem kompozitů z uhlíkových vláken, vzhledem k tomu, že jejich použití výrazně snižuje hmotnost letounů, ale také výrobní náklady díky možnosti vyrábět složité díly z jednoho kusu materiálu bez nutnosti spojovacích prvků. Uhlíkové kompozity se používají pro výrobu částí leteckých motorů. Možnosti jejich použití ukazuje Obr. 12. Zde se používají téměř výhradně kompozity s uhlíkovými vlákny a epoxidovou matricí (pro lopatky motoru, kryt kompresoru, obraceče tahu...). K masivnímu využití uhlíkových kompozitů samozřejmě dochází i u vojenských letadel a u civilních i vojenských helikoptér [54].



Obr.12 Letecký motor GE90-115B. Lopatky jsou vyrobeny ze 700 vrstev uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Automobilový průmysl

Snahy o snižování spotřeby pohonných hmot a energií vůbec či použití materiálů odolných proti korozi snižující ztráty vzniklé korozi kovů leží v centru zájmu všech vyspělých společností. Snižování hmotnosti kolejových i silničních vozidel je samo o sobě schopno se podílet na snižování spotřeby pohonných hmot až šedesáti procenty, zvyšovat efektivnost nákladní dopravy a snižovat emise spalin vzniklé provozem dopravních prostředků. Snižování hmotnosti automobilů je i jedním ze základních požadavků nutných pro větší rozvoj elektromobilů (zvětšení dojezdu elektromobilu mezi jednotlivým nabitím baterií). Použití materiálů s velkou antikorozi odolností ve speciálním a ekologickém stavebnictví je schopno prodloužit životnost konstrukcí i ve velmi agresivních prostředích a snížit tak náklady na jejich údržbu na minimum [55,56].

4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je napsat literární rešerši na dané téma. Připravit polymerní uhlíkové kompozity za použití epoxidové pryskyřice. Na připravených polymerních uhlíkových kompozitech naměřit elektrické vlastnosti ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli, úkolem je tedy studium vlivu měrné elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci plniva, dále pak stanovit dielektrické parametry v závislosti na frekvenci při změně koncentrace uhlíkových vláken a jejich modifikaci.

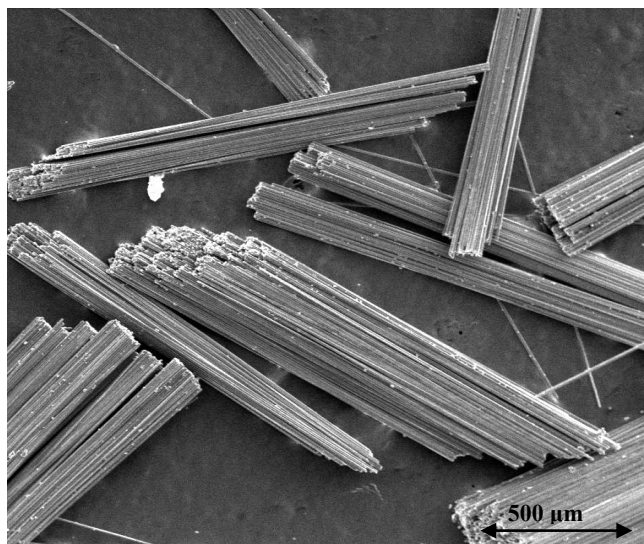
II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ

Uhlíkové kompozity byly připraveny optimalizovaným technologickým postupem. Tento technologický postup je detailně popsán v následující kapitole. Jako matrice pro přípravu tohoto kompozitu byla vybrána epoxidová pryskyřice, pro její největší všestrannost při konstrukčním použití. V závislosti na chemické struktuře pryskyřice, použitém tvrdidle a případně přídavku modifikujících složek, mají nejširší rozsah vlastností v různých aplikacích.

5.1 Materiál a zařízení

Sekaná uhlíkové vlákna SIGRAFIL C30 S003/006 EPY (SGL GROUP, THE CARBON COMPANY, Německo) byly použity jako plnivo (tab.1). Toto plnivo bylo zvoleno, protože kombinuje vlastnosti, kterými je vysoká pevnost, vysoký modul pružnosti, elektrickou vodivost a při zpracování se vlákno dobře zamíchává do pryskyřic. Jejich další vlastnosti jsou popsány v tabulce 1. Obrázek ze skenovací elektronové mikroskopie nám ukazuje, jak vlákno vypadá, když je dodáno od výrobce (Obr.13).

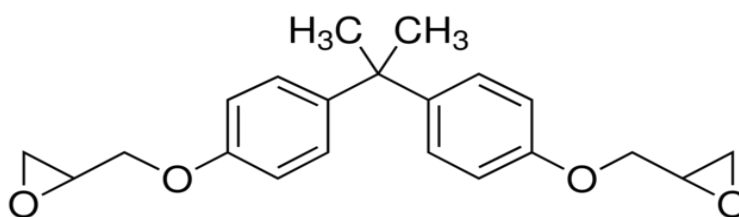


Obr. 13 SEM uhlíkových vláken SIGRAFIL C30-S003/006-EPY při zvětšení 500μm

Tab. 1 Základní vlastnosti uhlíkových vláken SIGRAFIL C30

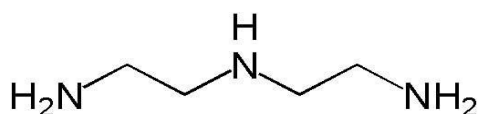
Hustota	1,80 g/cm ³
Délka vláken	1,0 mm
Průměr vláken	7,0 μm
Povrchová úprava	Epoxid (1%)
Pevnost v tahu	4,0 Gpa
Youngův modul	240,0 Gpa
Prodloužení	1,7%
Tepelná vodivost	10 W m ⁻¹ K ⁻¹

Jako matrice byla použita epoxidová pryskyřice DGEBA D3415 (Sigma Aldrich, USA) s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 172 – 176 g. Tato matrice byla vybrána pro její vynikající vlastnosti, jakými jsou vysoká tepelná a chemická odolnost, vysoká pevnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, vynikající přilnavost na různé povrchy a také kvůli jednoduchému vytvrzování bez vzniku těkavých látek. Strukturální vzorec je znázorněn na Obr. 14.



Obr. 14 strukturální vzorec Bisphenol A diglycidyl ether

Pro vytvrzení pryskyřice jsme zvolili tvrdidlo diethylentriamin DETA (Sigma Aldrich, USA), které se řadí mezi alifatické aminy (Obr. 15), jsou levné, mají nízkou viskozitu, velmi snadno se s nimi pracuje a reakce probíhá již za pokojové teploty.



Obr. 15 Strukturální vzorec Diethylentriamin

5.2 Technologický postup přípravy uhlíkových kompozitů

Tato kapitola se zabývá detailním popisem technologie přípravy uhlíkových kompozitů. Podle vlastností byly zvoleny složky uhlíkového kompozitu a vhodné podmínky přípravy.

5.2.1 Výpočet stechiometrických poměrů

Pro dosažení optimálních vlastností epoxidové matrice je nutností vypočítat přibližné stechiometrické množství tvrdidla a epoxidu, aby došlo k úplné reakci. Pro zjištění požadovaného poměru tvrdidla DETA a epoxidové pryskyřice DGEBA se využívá následujících výpočtů (7, 8).

Výpočet ekvivalentního množství reaktivních vodíků v DETA (7),

$$AHEW = M_{WA} / n_A \quad (7)$$

$$AHEW = 130,2 / 5 = 20,6 \text{ g/eq}$$

kde $AHEW$ je amine hydrogen equivalent weight (ekvivalentní hmotnost vodíků aminu), M_{WA} je molekulová hmotnost aminu, n_A je počet aktivních vodíků v aminu.

Výpočet stechiometrického poměru DETA pro použití s DGEBA (s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 172-176g). Pro výpočet rovnice (8) budeme používat průměrnou hodnotu 174g,

$$PHR = AHEW \cdot 100 / EEW \quad (8)$$

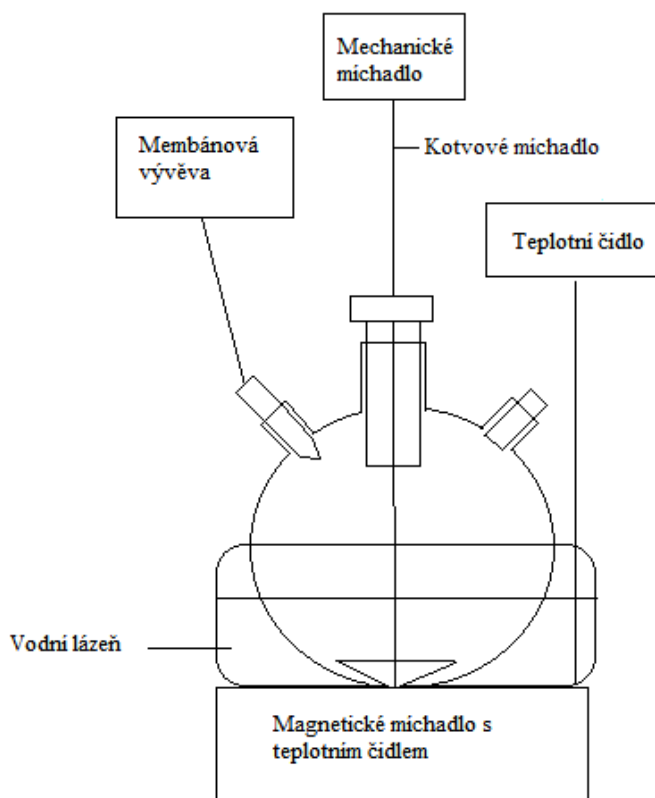
$$PHR = 20,6 \cdot 100 / 174 = 11,84$$

kde PHR znamená parts per hundred parts (díly na sto dílů pryskyřice), EEW je epoxy equivalent weight (hmotnostní ekvivalent epoxidu)

Pro tuto práci byl zvolen poměr 100 : 6,5. Toto množství tvrdidla umožňovalo lépe a déle pracovat s vytvořenou maticí při plnění do forem.

5.2.2 Technologický postup přípravy kompozitu

Bylo připraveno několik uhlíkových kompozitů s koncentrací plniva (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,5; 2 vol %). DGEBA byl vložen do baňky a zahříván na 60°C pomocí vodní lázně po dobu 0,5h. Poté byly přidány vlákna, dle vypočítaného množství. Obě složky byly míchány na mechanickém míchadle s kotvovým míchadlem při 150 otáčkách za minutu po dobu 0,5h. Následně bylo přidáno tvrdidlo v poměru s epoxidem (100 : 6,5) a všechno společně mícháno dalších 15 minut. Celá příprava probíhala pod vakuem pomocí membránové vývěvy, kvůli omezení tvorby bublinek (Obr.16).



Obr. 16 Schéma aparatury pro přípravu uhlíkových kompozitů

Množství jednotlivých složek kompozitu bylo počítáno dle vztahů (9), (10), (11),

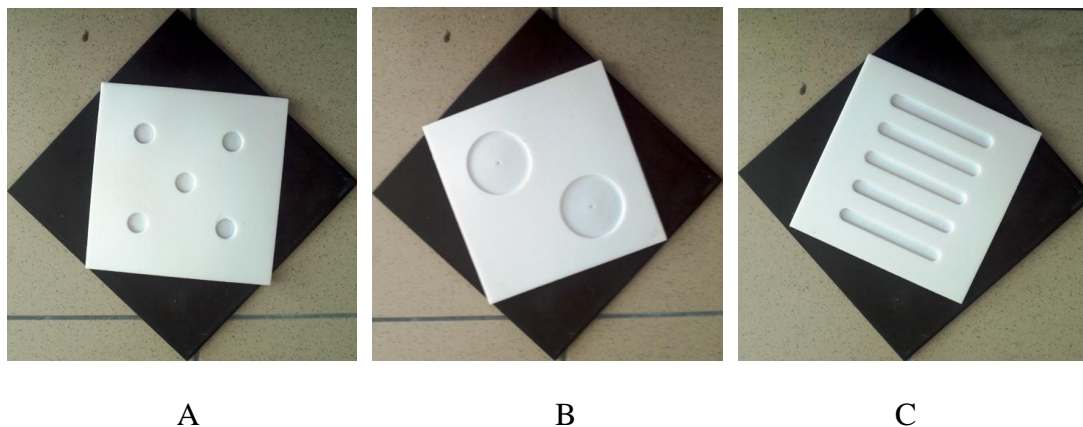
$$\rho_c = \rho_f \varphi_f + \rho_m \varphi_m \quad (9)$$

$$w_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} \varphi_f; w_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} \varphi_m \quad (10)$$

$$m_f = w_f m_c; m_m = w_m m_m \quad (11)$$

kde ρ_c je hustota kompozitu, ρ_f je hustota plniva-uhlíkových vláken, ρ_m je hustota matrice, φ_f je objemový podíl plniva, φ_m je objemový podíl matrice, w_f je hmotnost podíl plniva, w_m je hmotnostní podíl matrice, m_f je hmotnost plniva, m_c je hmotnost kompozitu, m_m je hmotnost matrice.

Nakonec byl připravený materiál vložen do formy z polytetrafluoretylenu a vytvrzován při pokojové teplotě (Obr.17). Každá forma byla následně fixována mezi dvěma kovovými deskami. Pro lepší manipulaci s vyrobeným materiálem byla použita separační fólie z polyethylentereftalátu, která byla vložena mezi materiál a kovové desky.

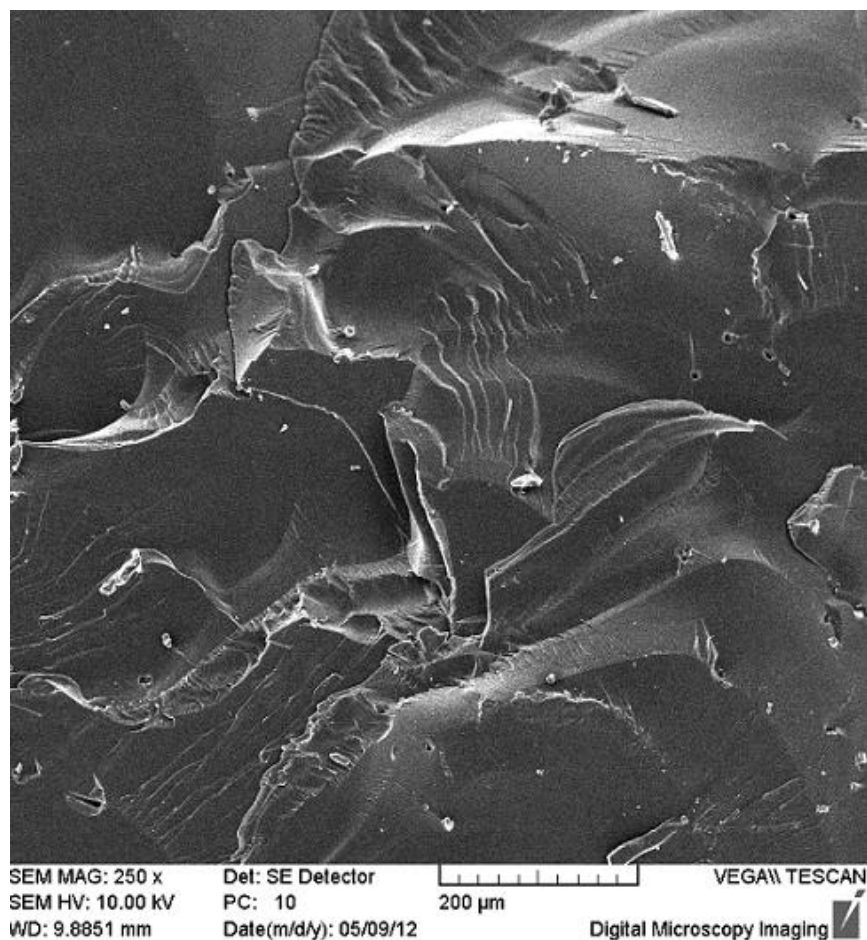


Obr.17 Formy na přípravu kompozitů: A- forma pro přípravu vzorků - elektrické vlastnosti, B- tepelná vodivost, C- mechanické vlastnosti.

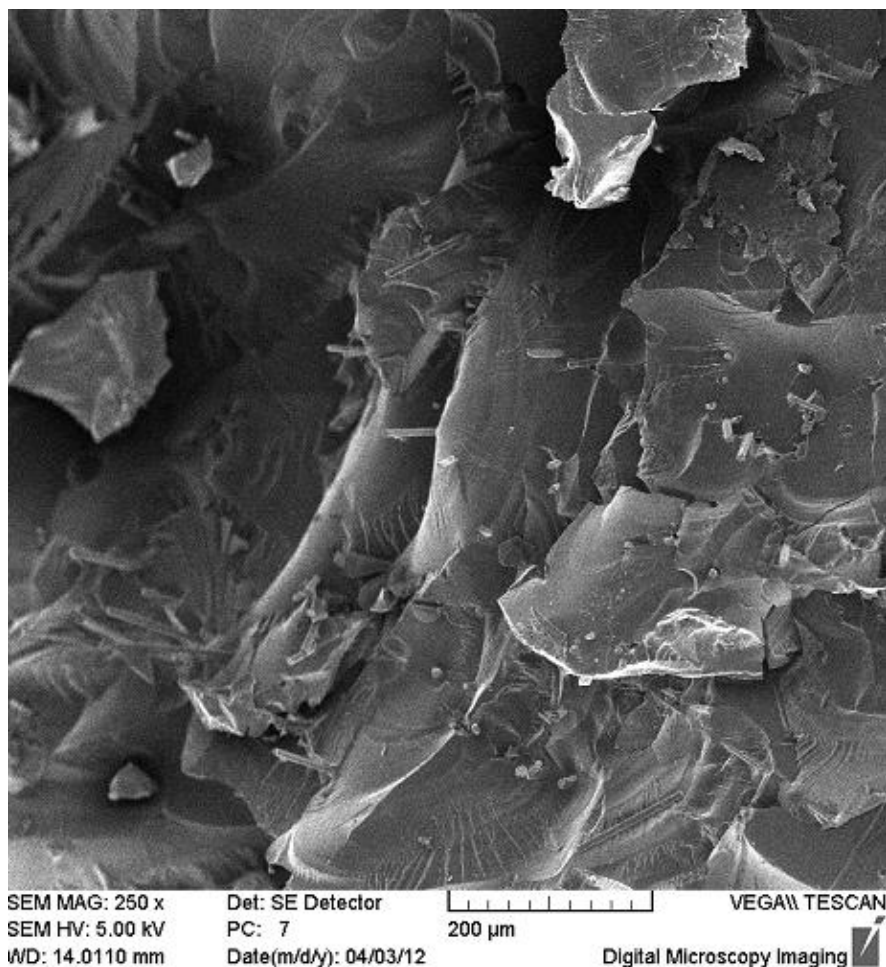
5.3 Skenovací elektronová mikroskopie polymerních kompozitů

SEM je v současnosti jedna z nejpoužívanějších metod studia topografie povrchu materiálu. V literatuře se kromě názvu skenovací, používá i označení rastrovací, nebo řádkovací. Název je odvozen od způsobu skenování povrchu materiálu (svazek primárních elektronů se pohybuje po ploše vzorku v tzv. řádcích).

Pro přípravu vzorku na měření skenovací elektronové mikroskopie byl využit zbylý materiál z měření rázové houževnatosti. Pro snímání vzorku byl využit rastrovací elektronový mikroskop VEGA.



Obr 18. SEM v lomu kompozitu epoxidové pryskyřice s 0,4 obj.% krátkých uhlíkových vláken



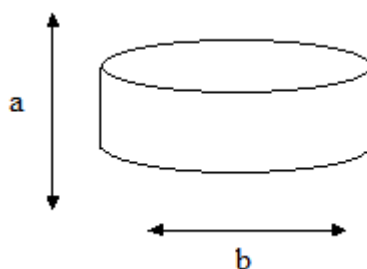
Obr 19. SEM v lomu kompozitu epoxidové pryskyřice s 2 obj.% krátkých uhlíkových vláken

Na obrázcích 18 a 19 vidíme mikroskopický snímek polymerního systému 0,4 obj.% a 2 obj.% krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici, které jsou důkazem dobré adheze uhlíkového vlákna k polymerní matrici. Na lomu kompozitního materiálu lze usuzovat, že se jedná o křehkou matrici, která částečně ulpívá na uhlíkových vláknech. Jedná se o křehký lom materiálu. S rostoucí koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici nám roste podíl plniva a důkazem toho jsou tyto dva mikroskopické snímky.

6 MĚŘENÍ, VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Elektrické vlastnosti

Pro testování elektrických vlastností byly použity vzorky ve tvaru válce (Obr.20). Elektrické vlastnosti byly zkoumány, jak ve stejnosměrném tak i ve střídavém elektrickém poli. Ve stejnosměrném elektrickém poli (DC) bylo měřeno stejnosměrné napětí a také závislost stejnosměrného napětí na teplotě. Dielektrické vlastnosti uhlíkových kompozitu byly měřeny ve střídavém elektrickém poli (AC).



Obr.20 Tvar a rozměry vzorku pro měření elektrických vlastností: $a = 4 \text{ mm}$, $b = 16 \text{ mm}$

6.1.1 Měření ve stejnosměrném elektrickém poli (DC)

Pro měření vzorků ve stejnosměrném elektrickém poli byl používán elektrometr (Keithley 6517A, USA). Na základě proudových charakteristik byla vypočítána specifická elektrická vodivost σ_{DC} dle vztahu (12),

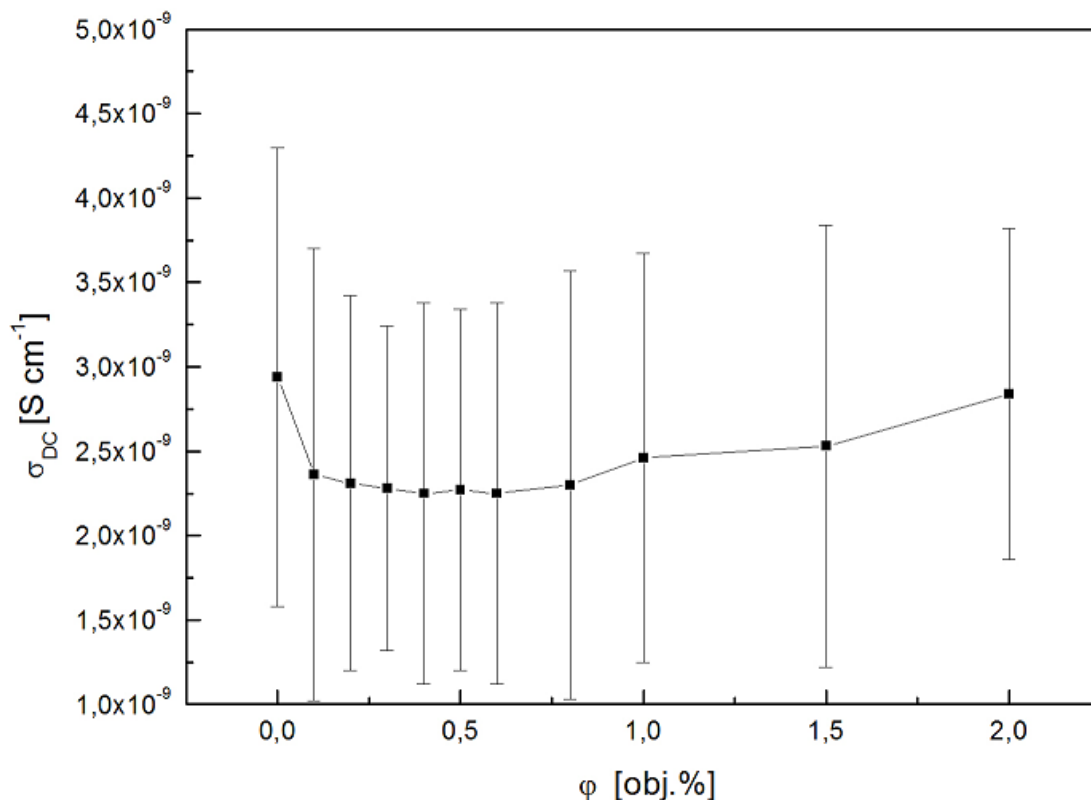
$$\sigma_{DC} = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{A} \quad (12)$$

kde I je elektrický proud, U je napětí, A je plocha elektrod a d je tloušťka vzorku

Průměrné hodnoty \bar{x} a standardní odchylky δ ze tří měření jsou uvedeny v tabulce 2. Závislost specifické elektrické vodivosti na koncentraci uhlíkových vláken je znázorněna na grafu č. 1.

Tabulka 2: Specifická elektrická vodivost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matici

<i>Koncentrace vláken</i>	<i>Specifická elektrická vodivost, σ_{DC}</i>
φ (obj. %)	$\bar{x} \pm \delta$ (S m ⁻¹)
0	$(2,48 \pm 1,36) \cdot 10^{-9}$
0,1	$(2,36 \pm 1,34) \cdot 10^{-9}$
0,2	$(2,31 \pm 1,11) \cdot 10^{-9}$
0,3	$(2,49 \pm 0,96) \cdot 10^{-9}$
0,4	$(2,25 \pm 1,13) \cdot 10^{-9}$
0,5	$(2,27 \pm 1,07) \cdot 10^{-9}$
0,6	$(2,25 \pm 1,13) \cdot 10^{-9}$
0,8	$(2,30 \pm 1,27) \cdot 10^{-9}$
1	$(2,46 \pm 1,21) \cdot 10^{-9}$
1,5	$(2,53 \pm 1,31) \cdot 10^{-9}$
2	$(2,84 \pm 0,98) \cdot 10^{-9}$



Graf č. 1: Závislost specifické elektrické vodivosti na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Na grafu č. 1 závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti na objemovém podílu krátkých uhlíkových vláken lze vidět, že s rostoucí koncentrací plniva se hodnota střídavé vodivosti pohybuje v intervalu $2,2 \cdot 10^{-9}$ do $3 \cdot 10^{-9}$ S cm⁻¹. Lze konstatovat, že se jedná o nevodivý kompozitní materiál, kde krátká uhlíková vlákna jsou izolována apretační vrstvou epoxidu již z výroby a tudíž nelze dosáhnout vodivého polymerního kompozitního materiálu. Tudíž tento polymerní kompozitní systém krátké uhlíkové vlákno v epoxidové matrici, nevykázal skokovou změnu elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci plniva.

6.1.2 Měření ve střídavém elektrickém poli (AC)

Dielektrické vlastnosti uhlíkových kompozitů byly měřeny na přístrojích *Impedance Material Analyzer* (Agilent 4991A, USA), který má frekvenční rozsah od 1MHz do 3 GHz a na *Precision Impedance Analyzer* (Agilent 4294A) s frekvenčním rozsahem od 40Hz do 110MHz.

Agilent 4991A umožňuje měřit C_p a D ($\tan \delta$), ze kterých bylo vypočítána reálná část permitivity ϵ' a imaginární část permitivity ϵ'' z následujících vztahů (13, 14, 15),

$$\epsilon' = \frac{C_p \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (13)$$

$$\epsilon'' = D \cdot \epsilon' \quad (14)$$

$$D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (15)$$

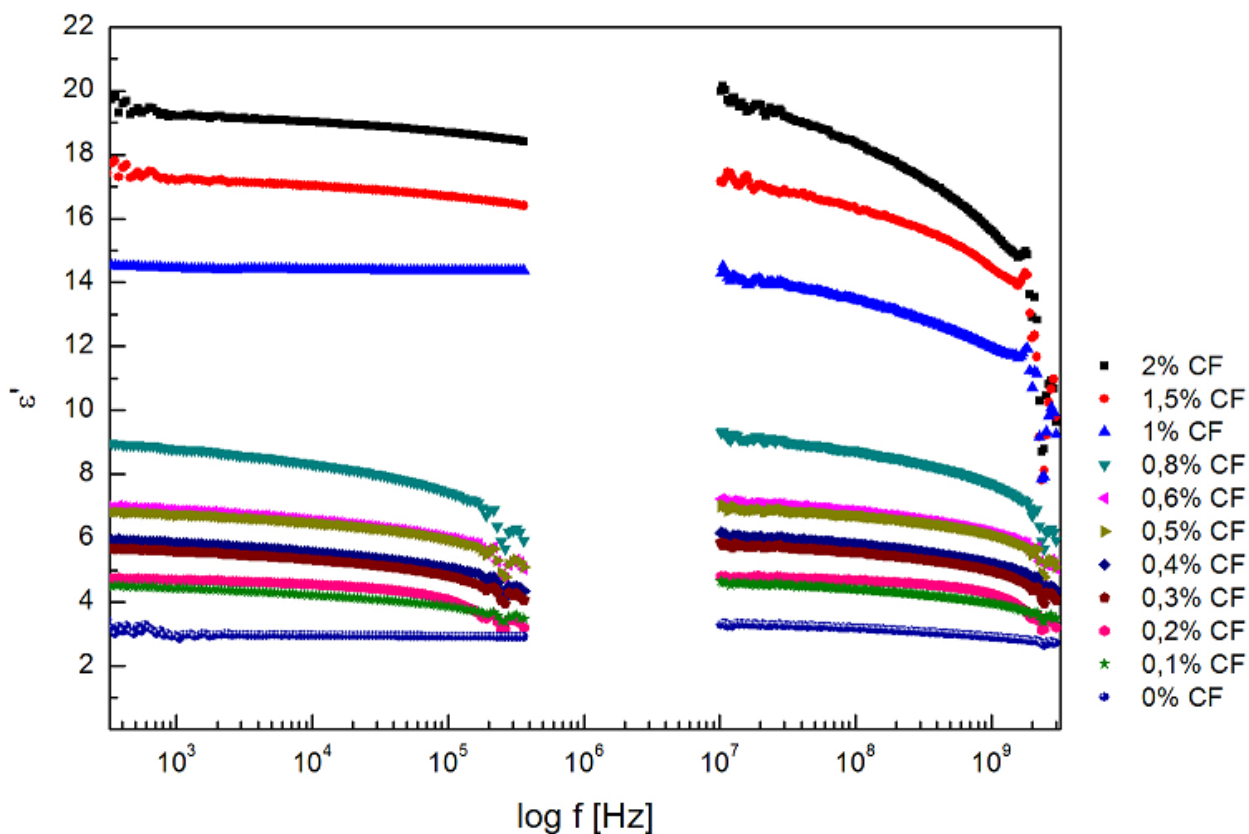
kde C_p je paralelní kapacita, d -průměr vzorku, S je plocha vzorku kde D ($\tan \delta$) vyjadřuje dielektrické ztráty.

Agilent 4294A umožňuje měřit ϵ' , ϵ'' a $\tan \delta$. Specifická vodivost σ_{AC} byla následně vypočítána z obou frekvenčních rozsahů ze vztahu (16),

$$\sigma_{AC} = 2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (16)$$

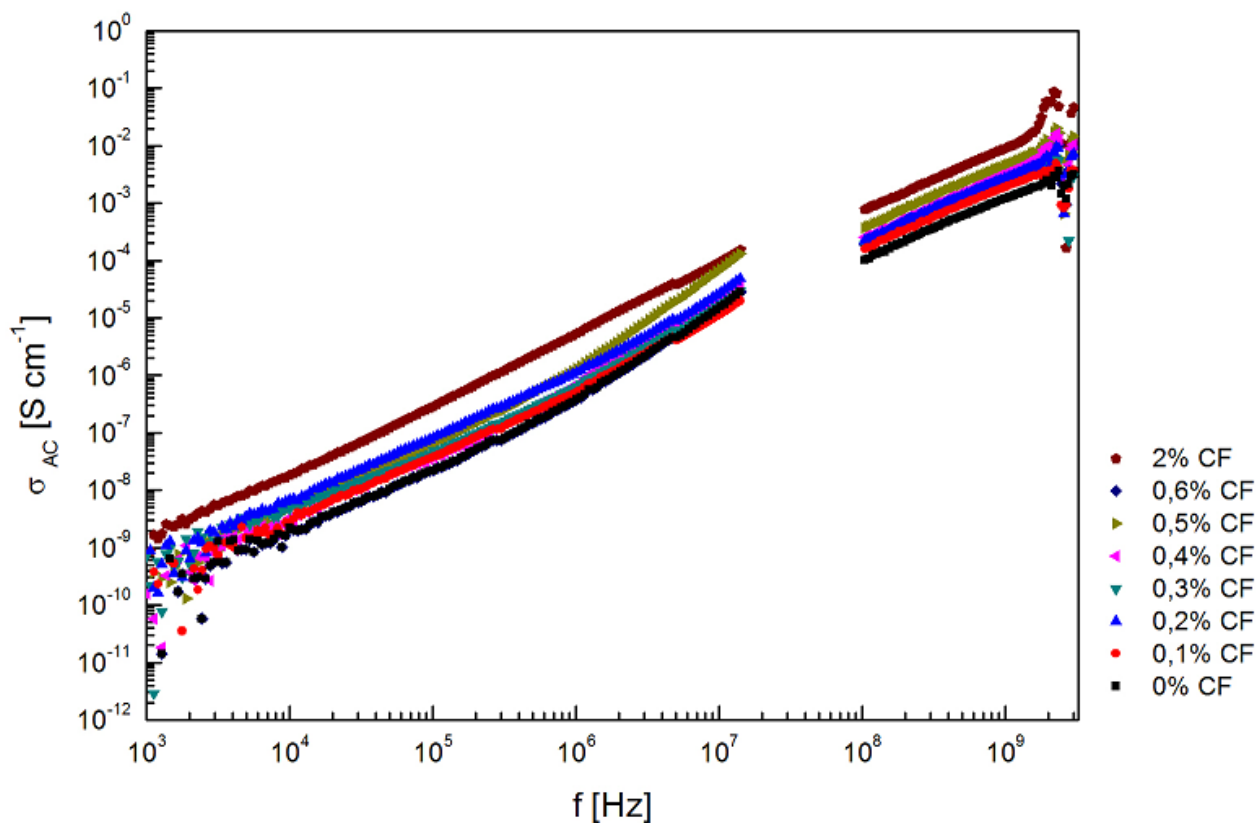
kde f je frekvence a ϵ_0 je permitivita vakua.

Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace uhlíkových vláken v epoxidové matrici lze vidět na grafu 2 a 3.



Graf č. 2: Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Na Grafu č. 2 závislosti reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace uhlíkových vláken v epoxidové matrici lze vidět, že s rostoucí koncentrací plniva, hodnota dielektrické konstanty vzrůstá, pohybuje se v rozmezí od 2,5 do 25. K tomuto měření bylo využito dvou přístrojových zařízení s různým frekvenčním rozsahem, proto na grafu č. 2 lze vidět nekontinuální průběh závislosti. Dielektrická spektra vidíme ve frekvenčním pásmu od 10^2 Hz do 10^6 Hz a dále pak od 10^7 do 10^9 Hz. Dielektrická konstanta neplněné polymerní matrice činí 2,6. Pro plněné polymerní systémy se hodnota dielektrické konstanty pohybuje od 2,7 – 25, lze konstatovat, že s rostoucí koncentrací plniva dielektrická konstanta roste a charakter závislosti je typický pro tento typ kompozitního materiálu.

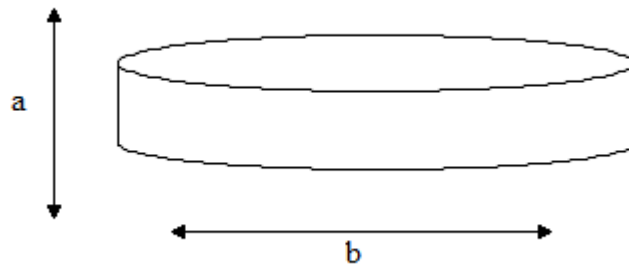


Graf č. 3: Závislost střídavé elektrické vodivosti kompozitního materiálu na frekvenci při různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Na Grafu č. 3 závislosti střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozitní systém krátkouhlíkové vlákno v epoxidové matrici lze vidět, že se materiál chová jako nevodič neboli dielektrikum, protože se zvyšující frekvencí roste střídavá vodivost, což je způsobeno polarizačním proudem, který vzniká oscilačním natáčením dipólu. Rovněž na grafu č.3 lze vidět nekontinuální průběh závislosti z důvodu využití dvou přístrojových zařízení s různým frekvenčním rozsahem. V daném frekvenčním rozsahu se střídavá elektrická vodivost mění v rozmezí od 10^{-9} do 10^{-1} .

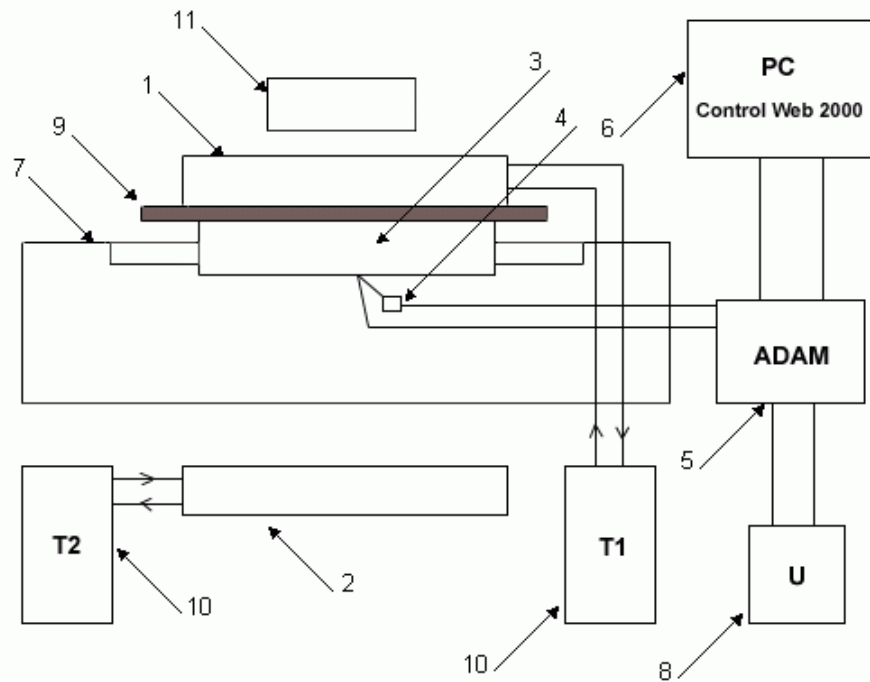
6.2 Tepelné vlastnosti - nestacionární měření tepelné vodivosti

U nestacionárního vedení tepla se teplota v určitém místě mění s časem. Teplota je tedy funkcí času. K měření tepelné vodivosti se používá sestava přístrojů navržená podle Fitcha [44]. Tato měřicí sestava (Obr.21) se používá k měření tepelné vodivosti fólií, desek plastů, pryží a usňových materiálů. Pro testování tepelné vodivosti byly použity vzorky ve tvaru válce (Obr. 22).



Obr.21 Tvar a rozměry vzorku pro měření tepelné vodivosti: $a = 2 \text{ mm}$, $b = 50 \text{ mm}$

Princip měřícího zařízení je následující. Měřený vzorek 9 je vložen mezi mosazný válec 1, který je temperován na teplotu t_1 , a mosazný měřicí válec 3, na který je připojen termočlánek typu měď-konstanta 4. Po vytemperování vzorku na teplotu t_2 je odejmut mosazný válec 1 a je přiložen mosazný válec 2, který je temperován na teplotu t_1 . Současně je spuštěno snímání teploty pomocí upraveného modulu Control Web 2000 na osobním počítači 6, který data převádí převodním systémem ADAM 5 přes komunikační port do osobního počítače 6. Měřená teplota postupně roste směrem k ustálené teplotě t_2 a snímání dat je ukončeno. Získaný soubor obsahuje závislost času na teplotě. Dále je možno spustit vyhodnocení tohoto souboru pomocí programu NeReg02 na osobním počítači 6 nebo pokračovat v měření dalších vzorků.



Obr. 22 Blokové schéma měřící aparatury: 1- mosazný válec: temperován na teplotu t_1 , 2- mosazný válec: temperován na teplotu t_2 , 3- měřící mosazný válec, 4- termočlánek typu měď-konstanta, 5- převodník dat systém ADAM 5 přes komunikační port do PC, 6- upravený modul Control Web 2000: snímání teploty na PC, 7- izolační kryt měřícího válce 3, 8- stabilizovaný stejnosměrný zdroj, 9- měřený vzorek, 10- termostat, 11- závaží.

Matematický model měření popisuje závislost teploty měřícího válečku na čase a vychází se z následující bilance (16),

$$-K \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{A\lambda}{\delta} (T - T_1) + B (T - T_1) \quad (16)$$

kde K je tepelná kapacita měřícího válečku, A je plocha vzorku, λ je tepelná vodivost, T je snímatelná teplota, T_1 je teplota temperační desky 1, t_2 je počáteční teplota měřícího válečku, δ je tloušťka vzorku, B je koeficient tepelných ztrát, τ je čas.

Pravá strana rovnice (16) představuje tok tepla přes hmotu vzorku bloku 1 do měřicího válečku. Zde jsou započítány i ztráty tepla vzniklé přirozeným prouděním vzduchu kolem měřicího přístroje.

Levá strana rovnice (16) představuje akumulaci tepla v měřicím válečku.

Řešením rovnice (16) dostaneme rovnici (17).

$$T = T_1 - T_1 - T_2^{-A_1 + A_2 t} \quad (17)$$

Kde $A_1 = \frac{S\lambda}{\delta K}$; $A_2 = \frac{B}{K}$

Jak již bylo řečeno, výsledky byly řešeny nelineární regresí (18).

$$T = a_1 + a_2^{a_3 t} \quad (18)$$

Což je v souladu s (6.7), a λ lze vypočítat pomocí parametru a_3 (19).

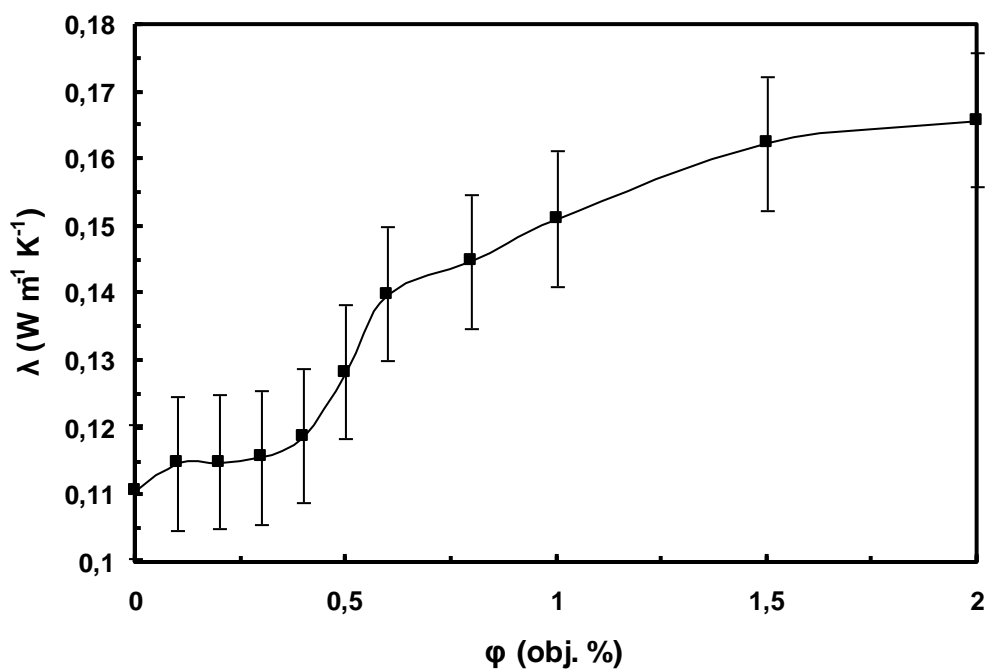
$$a_3 = -\left(\frac{A\lambda}{\delta K} + \frac{B}{K}\right) \quad (19)$$

Důležitou vlastností uhlíkových vláken je jejich vysoká hodnota tepelné vodivosti v příčném směru $10 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ a v podélném směru $80 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Výrobce krátkých uhlíkových vláken, které byly použity v experimentu, uvádí $10 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. To znamená, že uhlíková vlákna mají svou nezastupitelnou roli při přípravě tepelně vodivých kompozitů. Avšak experimentální měření nám ukázaly, že tepelná vodivost polymerních uhlíkových kompozitů je relativně nízká s ohledem na velký mezifázový tepelný odpor mezi uhlíkovým vláknem a polymerní maticí [45].

Měření každého vzorku bylo provedeno 3 x, byl vyhodnocen teplotní interval od 44°C do 26°C . Průměrné hodnoty tepelné vodivosti jsou popsány v tabulce 3. Přesnost měření byla vyjádřena 95% intervalem spolehlivosti ∇ .

Tabulka 3: Tepelná vodivost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici

<i>Koncentrace vláken</i>	<i>Tepelná vodivost, λ</i>
φ	$x \pm \Delta$
(obj. %)	($W m^{-1} K^{-1}$)
0	0,110 \pm 0,023
0,1	0,114 \pm 0,015
0,2	0,114 \pm 0,045
0,3	0,115 \pm 0,015
0,4	0,118 \pm 0,045
0,5	0,128 \pm 0,054
0,6	0,139 \pm 0,054
0,8	0,144 \pm 0,023
1	0,151 \pm 0,025
1,5	0,162 \pm 0,025
2	0,165 \pm 0,053



Graf č. 4: Závislost tepelné vodivosti kompozitního systému na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Z hlediska tepelné vodivosti polymerní kompozitní systém vykázal perkolační chování v oblasti koncentraci 0,4 a 0,5 obj.% (graf č. 4), neboť se skokem mění tepelná vodivost z hodnoty $0,115 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na hodnotu $0,141 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, což představuje 19%. S rostoucí koncentrací plniva tepelná vodivost roste v intervalu od 0,11 do $0,17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ polymerního kompozitního systému.

Při nízké koncentraci plniva hraje důležitou roli vnitřní tepelná vodivost uhlíkových vláken a představuje tím dominantní úlohu v tepelné vodivosti kompozitu. V oblasti vyšší koncentraci plniva je hlavní role tepelné vodivosti v kompozitním systému dána kontaktním odporem mezi jednotlivými vlákny nebo shluky vláken [45].

Matematické modely slouží k teoretickému odhadu tepelné vodivosti. Vychází se z vlastností jednotlivých složek kompozitních materiálů. Nejjednoduššími modely jsou tzn. sériový model a paralelní model, podle toho, jestli jsou komponenty uspořádány v plochách sériově nebo paralelně vzhledem k teplotnímu toku [46].

- *Paralelní model*

Model paralelního odporu maximalizuje přenos vodivé fáze a předpokládá dokonalý kontakt mezi částicemi v plně vodivou síť. Tento model má jistý význam v případě kontinuálních vláknových kompozitů ve směru paralelně s vlákny (20),

$$\lambda_K = (\varphi_M * \lambda_M) + (\varphi_P * \lambda_P) \quad (20)$$

kde v_p je objemový zlomek výztuže, v_m je matrice, λ_p je tepelná vodivost výztuže a λ_m je tepelná vodivost matrice.

Tento paralelní model předpokládá, že každá fáze přispívá samostatně k celkové tepelné vodivosti, úměrně k jeho objemovému podílu.

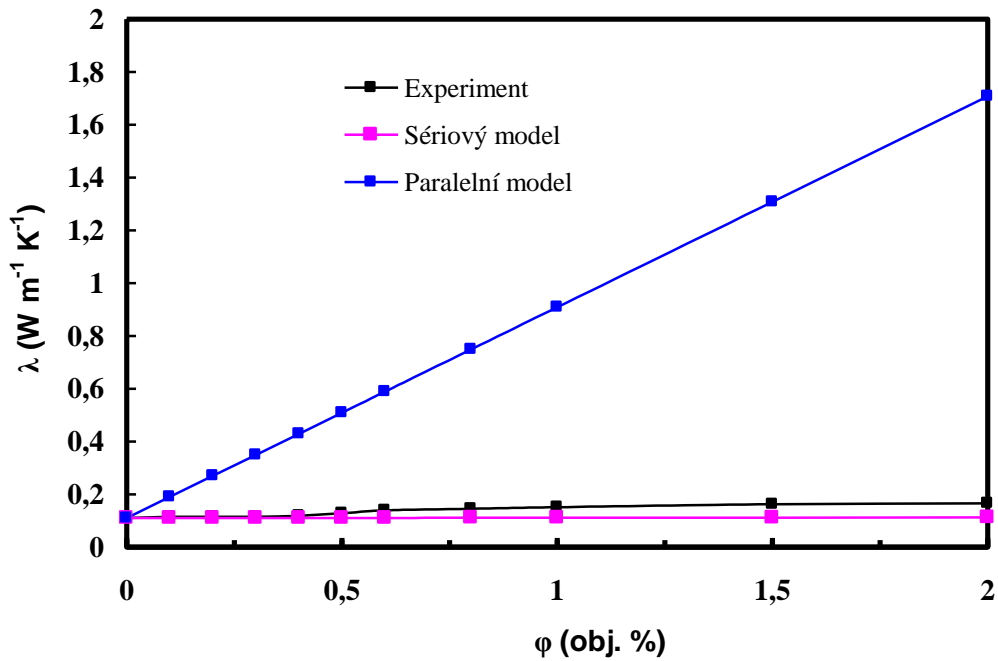
- *Sériový model*

Model sériového zapojení odporu nepředpokládá žádný kontakt mezi částicemi a tím se omezuje na tepelnou vodivost oblasti matrice. Vodivost kompozitů vypočítáme dle rovnice sériového modelu (21).

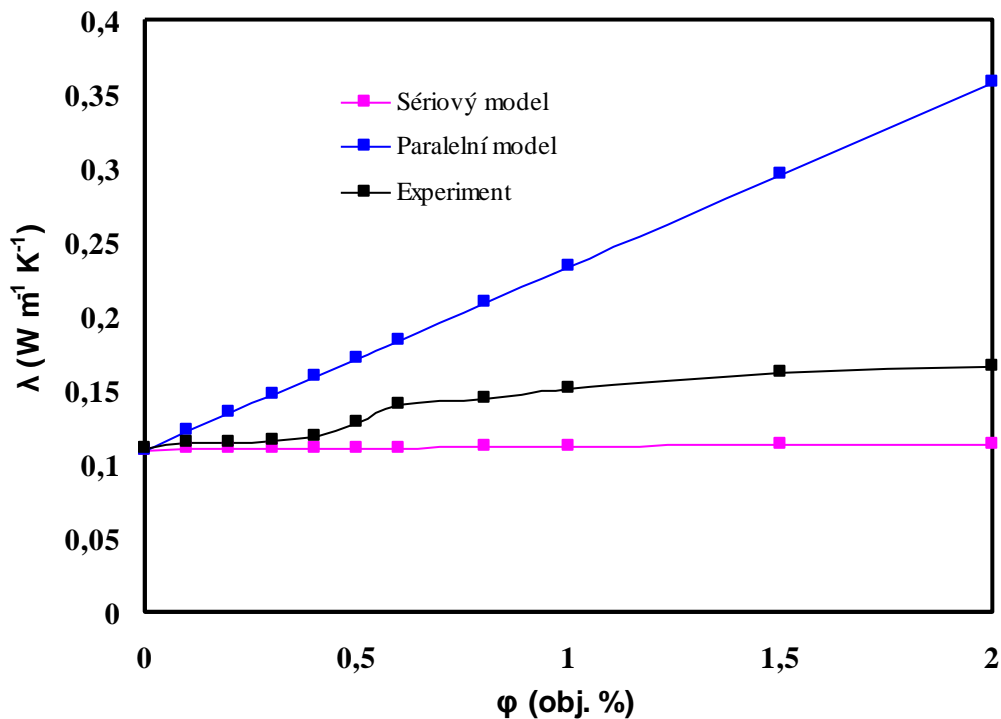
$$\lambda_K = 1 / (\varphi_M / \lambda_M + \varphi_P / \lambda_P) \quad (21)$$

Sériový model se běžně používá pro porovnání experimentálních dat tepelné vodivosti vláknových kompozitů.

Závislosti tepelné vodivosti polymerního kompozitního materiálu na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici v porovnání s paralelním a sériovým modelem v příčném i podélném tvaru znázorňují grafy č. 5 a 6.



Graf č. 5: Závislost tepelné vodivosti kompozitního systému na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici (tepelná vodivost krátkých uhlíkových vláken v podélném směru je $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pro výpočet modelů)



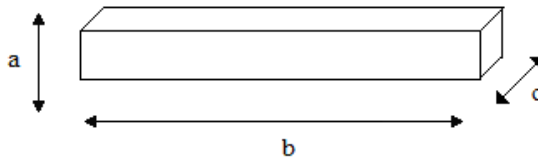
Graf č. 6: Závislost tepelné vodivosti kompozitního systému na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici (tepelná vodivost krátkých uhlíkových vláken v příčném směru je $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pro výpočet modelů)

Na grafu č. 5 a č. 6 lze vidět srovnání experimentálních dat s výsledky matematických modelů v podélném a příčném směru. Experimentální výsledky ukázaly, že se nachází mezi hodnotami matematicky navržených teoretických modelů a to sériového a paralelního. Avšak sériový model se více blíží k experimentálním výsledkům ve srovnání s paralelním modelem. Paralelní model se především prakticky využívá pro jednosměrně orientované dlouhovláknové polymerní kompozity.

Obecně oba modely předpokládají, že jsou vodivé částice izolovány nevodivou maticí a také předpokládají tepelný odpor při přenosu tepla na rozhraní fází mezi polymerem a plnivem. Experimenty na modelech tepelné vodivosti s přihlédnutím na tepelný odpor mezi nevodivou maticí a vodivým plnivem, byly popsány také v několika výzkumných pracích např. kolektivu autorů [46].

6.3 Mechanické vlastnosti – rázová houževnatost

Rázová houževnatost byla testována pomocí normy ČSN EN ISO 179-1(64 0612), jedná se o neinstrumentovanou rázovou zkoušku metodou Charpy. Zkoušely se vzorky bez vrubu a_{cU} jedná se o rázovou energii, která je spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa, vztažena na původní průřez zkušební tělesa (obr.23).



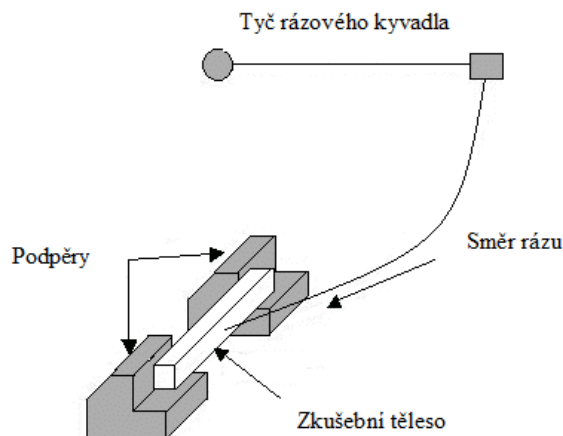
Obr.23 Tvar a rozměry vzorku pro měření rázové houževnatosti:

$$a = 3,8 \text{ mm}, b = 80 \text{ mm} \text{ a } c = 10 \text{ mm}$$

Podstatou této zkoušky je těleso umístěné vodorovně na podpěrách, které je přeraženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami (obr.24). Vzorky byly připraveny pomocí definovaných rozměrů ve formách. Rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu a_{cU} , vyjádřena v $[\text{J cm}^{-2}]$ vypočítá ze vzorce (22),

$$a_{cU} = \frac{E_C}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (22)$$

kde E_C je energie [J] spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa, h je tloušťka zkušební tělesa [mm], b je šířka zkušební tělesa [mm].

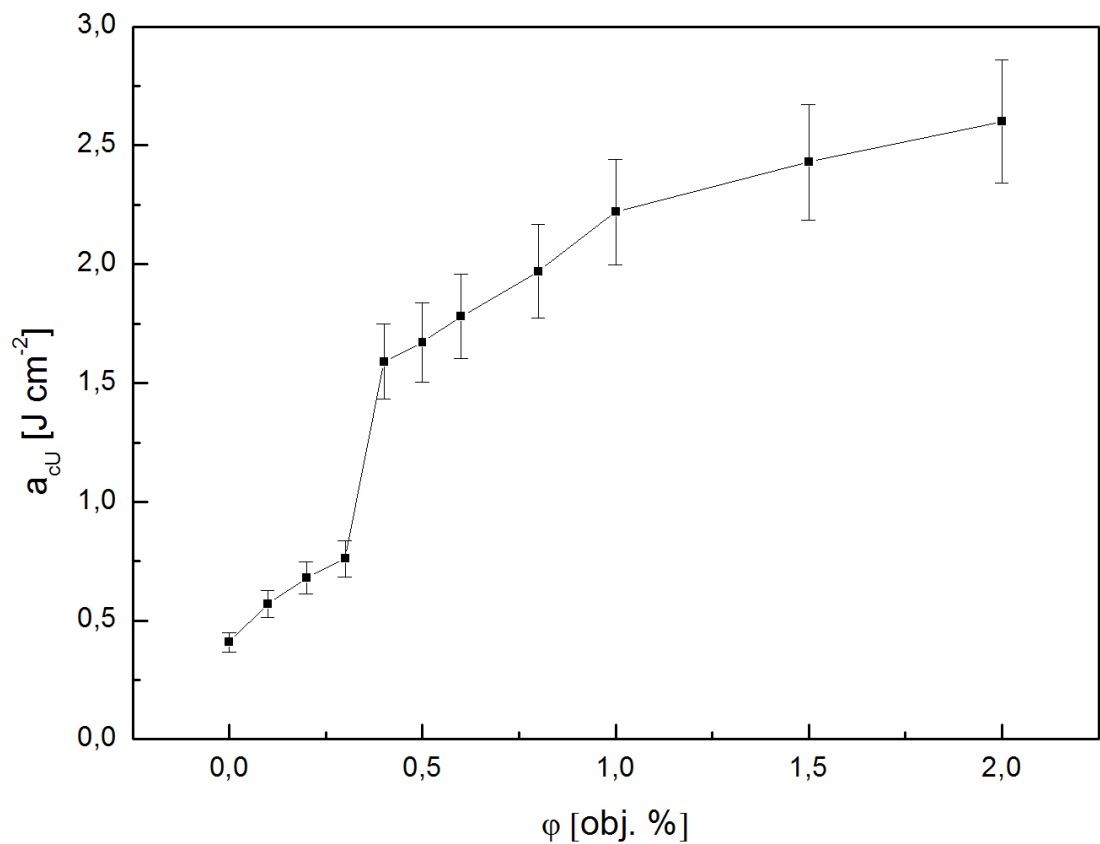


Obr. 24 Blokové schéma přístroje Zwick 5113 (ZWICK/ROELL, DE).

Výsledky měření rázové houževnatosti jsou uvedeny v tabulce 4 a závislost rázové houževnatosti na koncentraci plniva ukazuje graf č 7.

Tabulka 4: Rázová houževnatost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici

<i>Koncentrace vláken</i>	<i>Rázová houževnatost / Charpy</i>
φ (obj. %)	$x \pm \delta$ (J cm ⁻²)
0	0,41 ± 0,03
0,1	0,57 ± 0,02
0,2	0,68 ± 0,03
0,3	0,76 ± 0,02
0,4	1,59 ± 0,01
0,5	1,67 ± 0,03
0,6	1,78 ± 0,01
0,8	1,97 ± 0,01
1,0	2,22 ± 0,02
1,5	2,43 ± 0,14
2	2,6 ± 0,02



Graf č. 7: Závislost rázové houževnatosti na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici

Na grafu č. 7 závislosti rázové houževnatosti na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici lze vidět, že s rostoucí koncentrací plniva došlo ke skokové změně při plnění 0,3 - 0,4 obj. %. Z hlediska perkolační teorie můžeme konstatovat, že se jedná o kritické plnění, neboť se skokem mění rázová houževnatost z hodnoty 0,7 na hodnotu 1,7, což představuje 41 %.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem polymerních kompozitů. Byly připraveny kompozity s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici. Krátká uhlíková vlákna byla povrchově upravena epoxidem od výrobce.

Elektrické vlastnosti polymerního kompozitu krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici jsou silně ovlivněny povrchovou úpravou CF epoxidem. Na grafu č. 1 závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti na objemovém podílu krátkých uhlíkových vláken lze vidět, že s rostoucí koncentrací plniva se hodnota střídavé vodivosti téměř nemění. Lze předpokládat, že vodivé cesty nebyly vytvořeny a vodivost kompozitu je dána vodivostí matrice. Lze proto konstatovat, že se jedná o nevodivý kompozitní materiál, kde krátká uhlíková vlákna jsou izolována apretační vrstvou epoxidu.

Dielektrické vlastnosti polymerního kompozitu krátkých uhlíkových vláken v epoxidu byly zkoumány ve střídavém elektrickém poli. Z grafu č. 2 závislosti reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace uhlíkových vláken v epoxidové matrici lze vidět, že s rostoucí koncentrací plniva roste počet dipólů v systému (příspěvek mezifázové polarizace). Při nízkých frekvencích, všechny druhy polarizace přispívají k výsledné hodnotě reálné složky permitivity. V oblasti měřené frekvence (10^2 Hz - 10^6 Hz) byla sledována tzv. mezifázová polarizace na rozhraní fází plnivo-matrice.

Dále byla zkoumána střídavá elektrická vodivost v závislosti na frekvenci při různé koncentraci krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici. Podle rovnice (16) je střídavá vodivost úměrná frekvenci a imaginární části permitivity. Na grafu č.3 lze vidět, že se kompozitní materiál chová jako dielektrikum (nevodič), protože s rostoucí frekvencí hodnota střídavé vodivosti roste a je dána polarizačním proudem.

Další podstatnou vlastností polymerních kompozitů je tepelná vodivost. Krátká uhlíková vlákna mají krystalickou strukturu, která je předurčuje k dobré tepelné vodivosti. Vypočtené hodnoty tepelné vodivosti uhlíkových vláken jsou v podélném směru $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a v příčném $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pro srovnání, tepelná vodivost mědi je $386 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Závislost tepelné vodivosti na různé koncentraci uhlíkových vláken v epoxidové matrici znázorňuje graf č. 4. Začlenění krátkých uhlíkových vláken do epoxidové matrice zlepšilo tepelnou vodivost polymerního kompozitu a také se projevila skoková změna perkolačního prahu v oblasti 0,4 obj.% plnění. Tepelná vodivost čisté matrice byla $0,11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a po vložení krátkých uhlíkových vláken při koncentraci 2 obj.% se zvýšila na $0,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

což činí 45% zvýšení tepelné vodivosti. Dále byly experimentální výsledky porovnány s matematickými modely a to paralelním a sériovým. Na grafu č. 5 a č.6 lze vidět, že se experimentální výsledky blíží více k hodnotám navrženého sériového modelu, což se shoduje i s výsledky jiných experimentů získaných z literatury [45].

Z hlediska mechanických vlastností byla naměřena závislost rázové houževnatosti polymerního kompozitu na různé koncentraci krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici. Povrchová úprava krátkých uhlíkových vláken epoxidem, zlepšila adhezi k epoxidové matrici. Rázová houževnatost se tedy zvýšila z hodnoty čisté matrice 0,7 až na hodnotu 2,6 při koncentraci 2 obj.% CF. Projevila se také skoková závislost, tedy perkolační práh při plnění 0,4 obj% CF, což se zvedla rázová houževnatost o 41 % a to při nízké koncentraci plnění.

Prakticky lze tyto krátkovláknové polymerní kompozity využít v oblasti antistatických aplikací, z důvodu jejich nevodivého charakteru a dobré rázové houževnatosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOLAŘÍK J.: *Vysokomodulová polymerní vlákna a vláknové kompozity*. Academia, Praha 1984.
- [2] NIELSEN L.E.: *Mechanical properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, New York 1974.
- [3] R. A. BAREŠ: *Kompozitní materiály*, Praha SNTL, 1988.
- [4] STOKLASA K., *Makromolekulární chemie II*, interní text na Ft UTB ve Zlíně
- [5] B. ELLIS, editor. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Blackie Academic and Professional, London, 1993.
- [6] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT, Praha, 2006. ISBN: 80-7080-617-6.
- [7] K.L.HAWTHORNE and F.C. HENSON, *Epoxy Resin Chemistry-2*, ACS Symposium Series, 1983, 221, 135.
- [8] TANAKA, Y. and BAUER, R.S. *Curing reactions ch.3 in Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, (C.A. May, Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1988, pp.285-463.
- [9] DONNET J.B., *Carbon fibres*. Second edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1993)
- [10] DONNET J.B., *Carbon fibres*. Third edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1990)
- [11] C.A. MAY, *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York : Marcel Dekker, 1988. ISBN 0-8247-7690-9
- [12] K.K. CHAWLA: *Composite Materials Science and Engineering*, 2nd Edition, Springer, New York, 1998.
- [13] B. D. AGARWAL: *Vláknové kompozity*, Praha SNTL, 1987.
- [14] LEGENDRE, André. *Uhlíkové materiály: Od černé keramiky k uhlíkovým vláknům*. Praha: Informatorium, 2001. 173 s. ISBN 80-86073-82-3
- [15] BOKROS, JC. *Chemistry and Physics of carbon – A Series of Advances*, 5: Walker PL Jr, Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon. Marcel Dekker. 1969. Copyright 1969. CRC Press, Boca Raton, Florida.

- [16] CHAND S. *Review carbon fibers for composites*. J Mater Sci 2000;35:1303–13.
- [17] DE SK., WHITE JR., *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, p 182
- [18] MORGAN, P., *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton, Florida: Taylor and Francis group, 2005. 1153 p. ISBN – 10 0-8247-0938-9 ISBN-13 978-0-8247-0983-9;
- [19] LEGENDRE, ANDRÉ.: *Uhlíkové materiály Od černé keramiky k uhlíkovým vláknům*. Praha: Informatorium, 2001. 173s. ISBN 80-86073-82-3)
- [20] GRÉGR J., *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken* [online]. Říjen 2004, [cit. 2012-22-03].
- [21] CH. A. HARPER: *Handbook of plastics, elastomers, and composites*. McGraw-Hill 1996.
- [22] K. VESELÝ a kol.: *Polymerní kompozity*, Edice Macro, rada Nmonografie, svazek N-17.
- [23] SEVERINI F., FORMARO L., PEGORARO M., POSCA, L.: *Chemical modification of carbon fiber surfaces*, Carbon, 40, 735-741 (2002),
- [24] GULYAS J., FOLDES E., LAZAR A., PUKANSZKY B.: *Electrochemical oxidation of carbon fibres: Surface chemistry and adhesion*, Composites Part A- Applied Science and Manufacturing 32, 353-360, Sp. Iss. SI 2001
- [25] JILES D.: *Introduction to the electronic properties of materials*. Champan and Hall, New York (1994).
- [26] R. A. BAREŠ: *Kompozitní materiály*, Praha SNTL, 1988
- [27] J. N. ANELI, L.M. KHANANASVILI AND G. E. ZAIKOV: *Structuring and Conductivity of Polymer Composites*. Nova Science Publishers, Inc. 1998.
- [28] STAUFFER D.: *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, London, p 89
- [29] VILČÁKOVÁ J. *Elektrické a magnetické vlastnosti polymerních kompozitů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Technologická fakulta UTB ve Zlíne, téma habilitační práce, 2007, 40 s. ISBN 978-80-7318-519-0
- [30] VILČÁKOVÁ J., přednášky polymerní kompozity, interní text, FT, UTB, Zlín
- [31] MOUČKA R. *Electromagnetic properties in composite materials*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Technologická fakulta UTB ve Zlíne, téma disertační práce, 2009, 60 s ISBN 978-80-7318-814-6

- [32] BROADBENT S.R., HAMMERSLEY J. M., Proc.Camb.Philos.Soc. 53, 629, (1957)
- [33] BLYTHE, A.R., *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, 1979
- [34] KU, C.C., LIEPIENS, R., *Elektrical properties of polymers*, Hanser, London, 1987
- [35] GOODWIN J.W., MARKHAM G.M., VINCENT B., *J.Phys.Chem.***1997**, B 101, 1961
- [36] JANÁČEK, Zdeněk; PONÍŽIL, Petr. Úvod do fyziky pevných látek. 1. vyd. Brno : PC DIR, 1995. 127 s. ISBN 802140700X.
- [37] J. N. ANELI, L.M. KHANANASVILI AND G. E. ZAIKOV: *Structuring and Conductivity of Polymer Composites*. Nova Science Publishers, Inc. 1998.
- [38] NAKAMURA S., MINAMI T., SAWA G., KITAGAWA K (1997) In: *Conference of electical insulation and dielectric phenomena*, Oct 19-22, p 201
- [39] SOLYMAR L., WALSH D., (1984) *Lectures on the electrical properties of materials*, 3rd edn. Oxford University, London, p 112
- [40] DELMONTE, J., *Elektric properties of epoxy resins*, J. Appl, Polym.Sci. 1959, 2, 108-113
- [41] KAO, K.C., *Dielectric phenomena in solids: with emphasis o nphysical concepts of elektronik processes*. 2004: Elsevier Academic Press.
- [42] ŠORIN, S. N.: *Sdílení tepla*. SNTL/ALFA, Praha, Bratislava 1968
- [43] KUNO, Z.: *Tepelné izolácie a meranie tepelných ztrát*. SNTL. Praha 1963
- [44] KREHLING R.P., KLINE D.E.: *Thermal conductivity, specific heat and dynamic mechanical behavior of dyglycidyl ether of bisphenol A*. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13, 2411-2425.
- [45] GEBHART, B., *Composites transport regions. In heat conduction and muss difusion*, McGrawhill: new york: london 1993, 400-456.
- [46] BIGG DM., *Thermal conductivity of heterophase polymer compositions*. Adv Polym Sci 1995;119:1–30.
- [47] LEONTOVIČ, D.: *Úvod do termodynamiky*. ČSAV, Praha 1957, 1.vydání.
- [48] ZHOU H, ZHANG S, YANG M., *The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials*. Compos Sci Technol 2007;67:1035–40.

- [49] ARRIDGE R., SPEAKE J.: *Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins*. 1. measurement of cure, *Polymer*, 1972, 13, 443-449
- [50] M. PETRTÝL: *Mechanika kompozitních těles*, CVUT 1991
- [51] STANDAGE A. E., PRESCOTT R.: 1965, *High elastic modulus carbon fibers*, *Nature* **211** (5045), 169.
- [52] KLINE D.E.: *Dynamic mechanical properties of epoxy resins during polymerization*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 4, 123.
- [53] LEWIS A.: *Dynamic mechanical behavior during the thermosetting curing process*. *SPE Trans.*, 1963, 3, 201-212.
- [54] MALLICK P.K., NEWMAN S. : *Composite Materials Technology: Processes and Properties*, Carl Hanser Publ., Mnichov, 1990
- [55] ECKOLD G.: *Design and manufacture of Composite Structures*, McGraw-Hill, New York 1994
- [56] MATHEWS F.L., RAWLINGS R.D.: *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman&Hall, London, 1993
- [57] ASKELAND D.R.: *The Science and Engineering of Materials*, 2nd Edition, Chapman&Hall, London, 1984
- [58] návody k laboratorním cvičením z procesního inženýrství, interní text UTB, FT ve Zlíně.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MMCs	metal matrix composites – kovová matrice
PMCs	Polymer matrix composites – polymerní matrice
CMCs	Ceramic matrix composites – keramická matrice
PS	polystyren
PP	polypropylen
PET	polyethylen tereftalát
EP	epoxidová pryskyřice
DGEBA	diglycidylether bisfenolu A
TGEPTM	triglycidylethertrifenylmethan
TGMDA	tetraglycidylmethyldianilin
DETA	diethylentriamin
TETA	triethylentetraamin
MPDA	methafenyldiamin
HPA	hexahydroftalový anhydrid
TMA	trimelitanhydrid
BTDA	benzofenontetra-karboxylový dianhydrid
DDSA	anhydrid kyseliny dodecyljantarové
BF3-MEA	trifluorid bóru s monoethylenaminem
PAN	polyakrylonitril
HT	high tensil – vysoce pevný
HM	high moduls – vysoce modulový
IM	intermediate modulus – středně modulová vlákna
UHM	ultrahigh modulus – supervysoký modul
CF	carbon fibre – uhlíková vlákna

AHEW	amine hydrogen equivalent weight (ekvivalentní hmotnost vodíků aminu)
EEW	epoxy equivalent weight (ekvivalentní hmotnost epoxidu)
i	proudová hustota [$A\ m^{-2}$]
σ	specifická elektrická vodivost [$S\ m^{-1}$]
E	intenzita elektrického pole [$V\ m^{-1}$]
ν_f	objemový podíl plniva (%)
ν_{krit}	objemový podíl plniva na perkolačním prahu (%)
C	kapacita [F]
λ	tepelná vodivost [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$]
q	intenzita toku tepla [$W\ m^{-2}$]
ρ	hustota [$kg\ m^{-3}$]
ϵ_0	permitivita vakua [-]
I	proud [A]
T	teplota [$^{\circ}C$]
U	napětí [V]
K	tepelná kapacita [$J\ K^{-1}$]
F	frekvence [Hz]
L	délka [m]
G	elektrická vodivost [S]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1	Chemická struktura epoxidové skupiny	13
Obr.2	Reakce vzniku DGEBA	14
Obr.3	Mechanismus vytvrzování epoxidu s aminem	15
Obr.4	Typy plniva dle geometrických tvarů	16
Obr.5	Schéma spřádání vláken na bázi PAN	18
Obr.6	Změny struktury PAN vlákna	19
Obr.7	Schéma výroby uhlíkových vláken z PAN	19
Obr.8	Princip tunelování a přeskočku	22
Obr.9	Vytváření vodivých cest	23
Obr.10	Dielektrika v elektrickém poli	26
Obr.11	Uspořádání částic plniva v kompozitu	29
Obr.12	Letecký motor	30
Obr.13	SEM uhlíkových vláken SIGRAFIL	34
Obr.14	Strukturní vzorec Bisphenol A diglycidyl ether	36
Obr.15	Strukturní vzorec diethyltriamin	36
Obr.16	Schéma aparatury pro přípravu uhlíkových kompozitů	38
Obr.17	Formy na přípravu kompozitů	39
Obr.18	SEM v lomu kompozitu s 0,4 obj.% krátkých uhlíkových vláken v epoxidu	40
Obr.19	SEM v lomu kompozitu s 2 obj.% krátkých uhlíkových vláken v epoxidu	41
Obr.20	Tvar a rozměry vzorku na měření elektrické vodivosti	42
Obr.21	Tvar a rozměry vzorku na měření tepelné vodivosti	48
Obr.22	Blokové schéma měřící aparatury tepelné vodivosti	49
Obr.23	Tvar a rozměry vzorku na měření rázové houževnatosti	56
Obr.24	Blokové schéma aparatury na měření rázové houževnatosti	56

SEZNAM TABULEK

Tab.1	Základní vlastnosti uhlíkových vláken Sigrafil 30	36
Tab.2	Specifická elektrická vodivost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici	43
Tab.3	Tepelná vodivost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici	51
Tab.4	Rázová houževnatost polymerních kompozitů s různou koncentrací krátkých uhlíkových vláken v epoxidové matrici	57