



FACULTY
OF MECHANICAL
ENGINEERING
CTU IN PRAGUE



POLYMER COMPOSITES 2019

PROCEEDINGS

May 15 - 16, 2019

Tábor, Czech Republic

ASSOCIATION FOR TECHNICAL SUPPORT AND PROMOTION OF POLYMER COMPOSITES

organizes in cooperation with

**CZECH SOCIETY FOR MECHANICS,
expert group
MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS AND SYSTEMS**

and

**CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING**

the international conference

POLYMER COMPOSITES 2019

**The conference is organized under the auspices
of the Mayor of Tábor Ing. Štěpán Pavlík**

The aim of the conference is to enable specialists from research and industry to present actual knowledge and trends in research and development, analyses, materials, technology, manufacturing and applications of composite materials.



ORGANIZATION AND PROGRAMME COMMITTEE

COMMITTEE MEMBERS:

Bronislav Foller, Foller s.r.o., Brno

Josef Křena, Latecoere Czech Republic s.r.o., Prague

Richard Moravec, Havel Composites s.r.o., Svěsedlice

Eva Nezbedová, Polymer Institute Brno

Jan Orlt, consultant – composites, Prague

Zdeněk Padovec, CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering

Radek Sedláček, CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering

František Socha, SYNPO a.s., Pardubice

Marek Ščerba, Saertex GmbH & Co. KG

Daniela Varečková, SYNPO a.s., Pardubice

ORGANIZATION INFORMATION

PLACE AND DATE

Hotel Dvořák
Hradební 3037,
Tábor, 390 01

May 15-16, 2019

CONFERENCE LANGUAGES

Czech and English

Simultaneous translation is provided.

ACCOMMODATION

The accommodation is reserved in Hotel Dvořák
(<https://www.lhdvoraktabor.cz>).

However participants are asked to order the overnight directly in this hotel themselves with the use of promo code **PC2019**.

Detailed information:
<http://polymer-composites.cz>

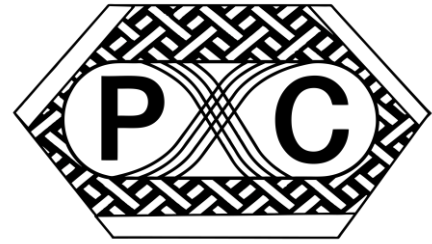
TABLE OF CONTENTS

<i>Berthold, A., Lach, R., Langer, B., Grellmann, W.:</i> LONG-TERM CREEP BEHAVIOR AND CREEP-FRACTURE MECHANICS OF POLYMER MATERIALS	7
<i>Bosis, N.:</i> NEW COMERS IN THE EUROPEAN COMPOSITES MARKET: CARBON FIBER OPPORTUNITIES FROM FAR EAST.	13
<i>Černý, M., Chlup, Z.:</i> RHEOLOGICAL AND DILATATION BEHAVIOR OF INORGANIC ADHESIVES FOR HIGH TEMPERATURE RESISTANT SANDWICH STRUCTURES	17
<i>Grégr, J., Mészáros, L., Kozlovská, M., Havlíček, K., Kuželová Košťáková, E.:</i> ELECTROSPUN FIBROUS MATERIALS WITH INTEGRATED INORGANIC PARTICLES	23
<i>Kappenstein, G., Šedivý, M.:</i> DERA KANE SIGNIA, MEET OUR NEW OLD FRIEND	29
<i>Kuklík, M., Rulc, V., Purš, H.:</i> SIMULATION OF MODERN MATERIALS IN ALTAIR HYPERWORKS	42
<i>Lach, R., Grellmann, W.:</i> INDENTATION FRACTURE MECHANICS OF POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES	46
<i>Lewandowski, V.:</i> FAST CURE EPOXY PREPREG SYSTEMS AND PRESS MOLDING PROCESSING AS ANSWER TO GROWING DEMANDS FOR SPEED AND AUTOMATIZATION BASED ON EXAMPLES FROM AUTOMOTIVE APPLICATION	50
<i>Mayer, Ch.:</i> NEW STRUCTURAL MMA ADHESIVES AS FULL TECHNICAL AND ECONOMIC REPLACEMENT FOR ALL STRUCTURAL AND SEMI - STRUCTURAL BONDING OPERATIONS	55
<i>Melamies, I. A., Schüssler, J., Tichý, P.:</i> ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA OPTIMIZES ADHESION PROCESSES ON PLASTIC SURFACES IN THE AUTOMOTIVE INDUSTRY	58
<i>Nezbedová, E., Lach, R., Grellmann, W.:</i> FRACTURE MECHANICS AS A PRACTICAL TOOL TO ESTIMATE THE TOUGHNESS OF FIBER-POLYMER COMPOSITES	64
<i>Novotná, J., Kočíb, J., Šourková, H., Grégr, J., Pechočiaková, M., Tomková, B.:</i> INFLUENCE OF CARBON FILLERS' PLASMA TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN COMPOSITES	68
<i>Potěšil, A., Pustka, M.:</i> APPLICATION OF NUMERICAL AND EXPERIMENTAL MODAL ANALYSES IN THE DEVELOPMENT OF COMPONENTS FROM COMPOSITE MATERIALS	74
<i>Potěšil, A., Militký, J., Petrů, M., Večerník, J.:</i> APPLICATIONS OF PRECISE WINDING TECHNOLOGY IN THE PRODUCTION OF LIGHTWEIGHT COMPOSITE PARTS	80
<i>Prokeš, J., Girgle, F., Bodnářová, L.:</i> STUDY OF BEHAVIOUR FIBER REINFORCED POLYMER BARS EXPOSED TO ALKALI ENVIRONMENT	86

<i>Růžička, M., Uher, O.:</i> MYTHS AND REALITY IN THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF COMPOSITE MATERIALS IN MECHANICAL ENGINEERING	92
<i>Ščerba, M.:</i> EVERYTHING FROM A SINGLE SOURCE: SAERTEX LEO SERIES	96
<i>Schledjewski, R., Hergan, P., Fauster, E.:</i> LIQUID COMPOSITE MOLDING – A BROAD RANGE OF PROCESSING TECHNIQUES BEING VERSATILE AND CHALLENGING	98
<i>Spodniak, M., Tulipán, P., Ambriško, L., Šmelko M., Marasová, D.:</i> THE MEASUREMENT OF COMPOSITE COMPOSITION CHARACTERISTICS	102
<i>Socha, F., Švíglerová, P., Erbenová, M.:</i> EPOXY SYSTEMS FOR ELECTRO APPLICATIONS	108
<i>Vorel, J., Ninčević, K., Boumakis, I., Wan-Wendner, R.:</i> TIME TO FAILURE OF THERMOSET POLYMERS USED IN STRUCTURAL ENGINEERING	113
<i>Weinertová, K., Meloun, Z.:</i> THE INFLUENCE OF CYCLIC PH CHANGES ON ION EXCHANGE MEMBRANES GEOMETRY AND FUNCTIONAL PROPERTIES	116
<i>Wiener, J.:</i> THIN COMPOSITE MEMBRANES	122
<i>Zámečnicková, T., Padovec, Z., Sedláček, R., Křena, J.:</i> COMPOSITES PROFILES IN AIRCRAFT CONSTRUCTIONS	126

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th–16th 2019
CZECH REPUBLIC



LONG-TERM CREEP BEHAVIOR AND CREEP-FRACTURE MECHANICS OF POLYMER MATERIALS

ANJA BERTHOLD¹, RALF LACH², BEATE LANGER³, WOLFGANG GRELLMANN⁴

The material properties of polymers are highly time-dependent to be known as viscoelasticity (stress relaxation or strain relaxation, i.e. creep). Material failure in the form of fracture or unacceptable deviation in shape and dimension can occur as a result of long-term creep. Therefore, the mechanical and the fracture mechanics properties to predict the service time must be known with high precision to assure both the quality and the safety of the products. In order to assess the material behavior in a reasonable and effective way, suitable polymer test methods are necessary.

KEYWORDS

Creep, Stepped Isothermal Method (SIM), creep-fracture mechanics, J^* -integral

INTRODUCTION

The continuous further development of polymer materials associated with increasing use as construction and high-performance materials requires a reliable prediction of the service time in order to guarantee the quality and the safety of the products. A challenge in predicting the service time of plastics is their time-dependent (viscoelastic) material behavior (stress relaxation or strain relaxation, i.e. creep), which already occurs at room temperature. As a result of long-term creep a component can failure in the form of fracture or unacceptable deviation in shape and dimension. Furthermore, local stress concentrations in the component, which can be caused by the material, production or design, can lead to the initiation and propagation of cracks. The crack propagation can generate failure before the service time has been reached [1]. Therefore, the mechanical and the fracture mechanics properties to predict the service time must be known with high precision in the initial phase of product development. This contradicts the fact that, for example, the creep behavior of plastics is

¹ Dipl.-Wirt.-Ing. **Anja Berthold**, Department of Engineering and Natural Sciences, University of Applied Sciences Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Str. 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46-2874. Email: anja.berthold@hs-merseburg.de

² Dr. **Ralf Lach**, Polymer Service GmbH Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Str. 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46-2780. Email: ralf.lach@psm-merseburg.de

³ Prof. Dr. **Beate Langer**, Department of Engineering and Natural Sciences, University of Applied Sciences Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Str. 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46-2726. Email: beate.langer@hs-merseburg.de

⁴ Prof. Dr. **Wolfgang Grellmann**, Martin Luther University Halle-Wittenberg, 06099 Halle/Saale, Germany. Tel +49 3461 46-2777. Email: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de

determined experimentally by the tensile creep test under static uniaxial tensile load according to ISO 899-1 [2]. Those creep tests are very time- and cost-intensive, because the standard requires a wide range of stresses, times (0.1 to 1000 h) and ambient conditions. In order to predict the long-term creep behavior early and reliably, the results of such long-term tensile creep tests form the basis for the development of new accelerated test methods. Furthermore, for assessing the crack initiation and propagation process plastics-compatible methods of fracture mechanics have to be applied. To design components tailored to plastic for long-term loading at higher temperatures or/and being exposed to media, concepts of creep-fracture mechanics (such as the J^* -integral concept) have to be applied more frequently [3]. However, only very few experimental results are available for polymer materials so far.

TEST METHODS

Stepped Isothermal Method (SIM)

A possibility to reduce the required time and financial expenses to characterize the long-term creep behavior of polymer materials is the Stepped Isothermal Method (SIM). This method has already been used in the geosynthetics sector by Thornton [4, 5] and is standardized in ASTM D 6992 [6] for this group of materials. In recent years, the SIM has been transferred to other polymer materials and test equipment, as the works of Achereiner [7, 8] or Lach [9] have shown. The SIM is based on the time–temperature superposition principle which states that the molecular processes of viscoelastic materials proceed more rapidly as temperature increases. During the process, the relaxation and retardation time spectrum shifts to shorter times [1]. The SIM requires only one specimen, which is loaded at constant stress. By gradually increasing the temperature, the occurring increase of deformation is determined. Finally a master curve can be constructed which predicts the long-term creep behavior with a measuring effort of 1 – 2 days for up to 100 years.

J^* -integral concept

In the case of inhomogeneous stress distribution in a component, local stress concentrations due to construction or production, for example, can lead to the initiation and propagation of cracks. Various studies (e.g. [1, 10]) provide an overview of the crack propagation and fracture behavior of plastics under static long-term load in a gaseous or liquid ambient medium. As it can be seen, creep rupture diagrams generated by the Full Notched Creep Test (FNCT) (see Figure 1), for example, are mostly used to quantify the resistance against stress cracking. The disadvantages of these methods are that they do not allow any statements about the damage kinetics as well as the crack initiation and crack propagation behavior. Furthermore, they are not based on fracture mechanics concepts and the determined characteristic values are strongly geometry-dependent, therefore.

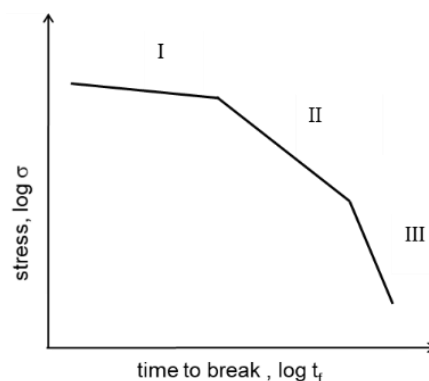


Fig. 1 Schematic creep-rupture diagram: I – ductile, II – brittle, resistance against slow crack growth, III – brittle, thermooxidative degradation

A possibility to determine the cracks criteria failure and instability, when the material undergoes creep under constant stress, is the creep J^* -integral method. The creep J^* -integral is defined as a modification of the J -integral proposed by Rice in 1968, in which strain and displacement are replaced with their rates [11]. Figure 2 shows the creep J^* -integral for a two-dimensional, time-dependent deformation field (x, y – coordinates normal and perpendicular to the crack front; r, θ – polar coordinates from the crack tip; Γ – way of integration).

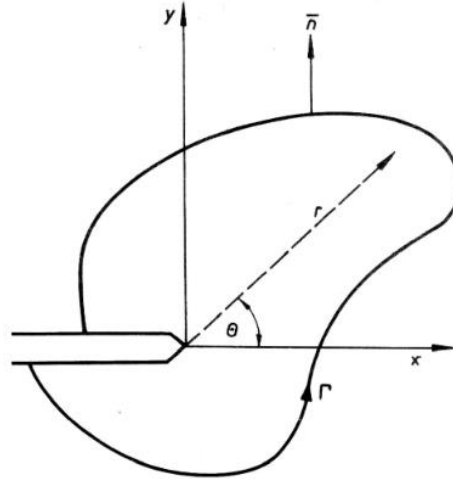


Fig. 2 Creep J^* -integral [12]

MATERIALS

The materials used were commercially available polypropylene (PP) and PP composites with 10 and 20 wt.-% short-glass fiber contents (homopolymer and random copolymer). For the tensile creep test according to ISO 899-1 and SIM dumbbell specimens (type 1A) according to ISO 3167 were injection-molded. In addition, the specimens were annealed 24 hours at 140 °C before testing.

EXPERIMENTAL

The tensile creep test according to ISO 899-1 and SIM were performed on a creep testing machine from Coesfeld. For the tensile creep test 1A dumbbell specimen were loaded with constant stresses of 4 MPa and 8 MPa, respectively, at a temperature of 70 °C for 1000 h and a clamping length of 115 mm. The equipment recorded the increase in time-dependent elongation. The creep strain $\varepsilon(t)$ can be calculated using Equation (1):

$$\varepsilon(t) = \frac{L(t) - L_0}{L_0} \times 100 \% \quad (1)$$

where L_0 and L are the initial length before testing and the actual length at time t , respectively. The SIM was performed under the same conditions as the tensile creep test. That means, that a single specimen was loaded with constant stresses of 4 MPa or 8 MPa, respectively, at a reference temperature of 70 °C. Then the temperature was stepwise increased by 10 K, after a dwell time of 3 hours, until a temperature of 130 °C was reached. The increase in time-dependent elongation was recorded. The data were evaluated according to [6, 7].

RESULTS

The creep curves resulted from the tensile creep test and the SIM are shown in Figure 3. It is distinguishable for the homopolymer PP with 20 wt.-% short-glass fiber content

(designated as PP-A20), that the master curves from the SIM fit very well the long-term creep curves.

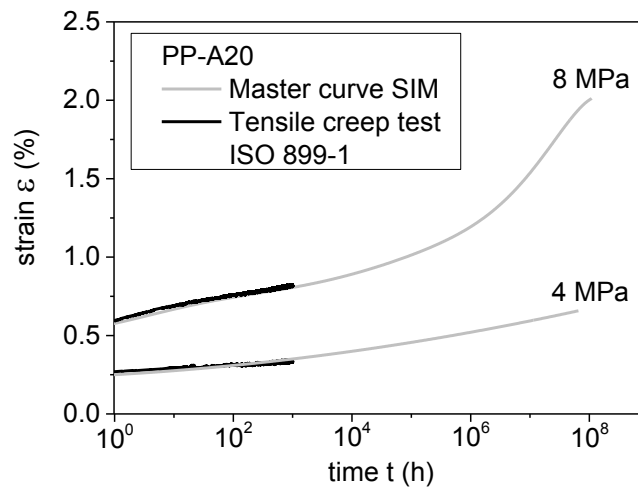


Fig. 3 Creep curves (creep-time diagram)

It could be shown for example in [7] that results of long-term creep tests carried out for more than one year show a small deviation from the SIM data due to the physical aging process of the specimens during the long-term creep experiment. This ageing behavior cannot be reproduced with SIM, as the specimens in the short-term experiment only shows its current state of ageing.

OUTLOOK

J^* -integral concept

However, only very few experimental results of creep-fracture mechanics are available for polymer materials so far, as for example polystyrene (PS) and high-density polyethylene (PE-HD), as shown in Figure 4. Basically, it was found a relationship in the form of

$$\dot{a} \sim J^{*q} \quad (2)$$

with q as material- and environment-dependent exponent. In addition, other test objects and conditions are planned.

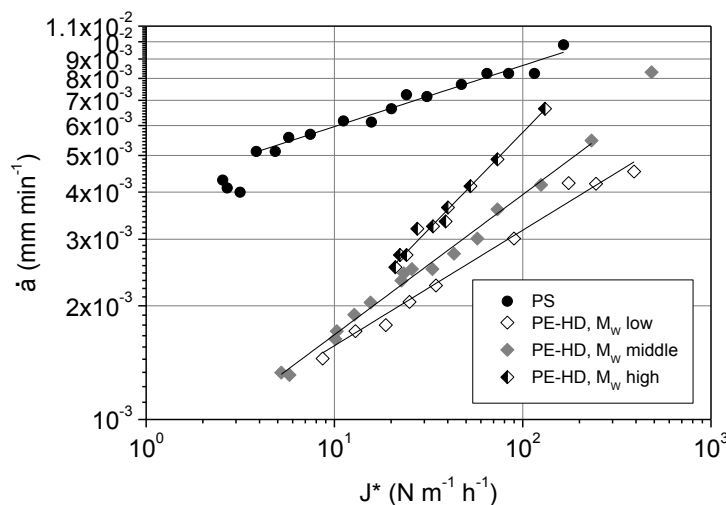


Fig. 4 Dependence of the crack velocity \dot{a} on the creep J^* -integral J^* under static long-term loading by media exposure (5 % dispersant BO solution for PE-HD and oil/oleic acid mixture, ratio 1:1, for PS) [13] (M_w – molecular weight)

CONCLUSION

The Stepped Isothermal Method is a useful tool for predicting the long-term creep behavior quickly. It can be used especially in the product development and quality control. Advanced studies of the ageing behavior are meaningful to achieve a more accurate correlation between long-term creep tests and the SIM.

Furthermore, methods of fracture mechanics such as the creep J^* -integral should be involved in the lifetime estimation of plastic components, because the crack initiation and propagation process can lead to premature failure.

Acknowledgement: Anja Berthold thanks the federal state of Germany, Saxony-Anhalt for financial funding within the scope of the program “FEM POWER”.

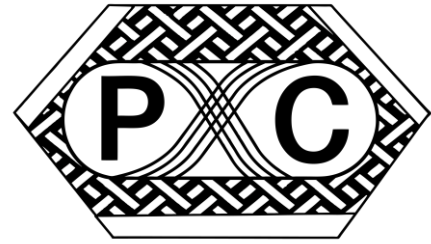
LITERATURE

1. W. Grellmann, S. Seidler (Eds.). Polymer Testing. 2nd edition, Carl Hanser, Munich, 2013
2. ISO 899-1. Plastics – Determination of creep behavior – Part 1: Tensile creep. 2003
3. A. Berthold, B. Langer, R. Lach, W. Grellmann. Die experimentelle bruchmechanische Bewertung der stabilen Rissausbreitung von polymeren Werkstoffen – Stand der Normung und Entwicklungstendenzen. In: G. Moninger (Eds.). Werkstoffe und Bauteile auf dem Prüfstand. Prüftechnik – Kennwertermittlung – Schadensvermeidung (Proceedings of Werkstoffprüfung 2018, Bad Neuenahr). Stahlinstitut, Düsseldorf, 2018, 125–130
4. J. S. Thornton, S. R. Allen, R. W. Thomas, D. Sandri. The stepped isothermal method for time–temperature superposition and its application to creep data on polyester yarn. In: Proceedings of 6th International Conference on Geosynthetics. Volume 2, Atlanta, 1998, 699–706
5. J. S. Thornton, J. N. Paulson, D. Sandri. Conventional and stepped isothermal methods for characterizing long-term creep strength of polyester geogrids creep of product. In: Proceedings of 6th International Conference on Geosynthetics. Volume 2, Atlanta, 1998, 691–698
6. ASTM 6992. Standard test method for accelerated tensile creep and creep-rupture of geosynthetic materials based on time–temperature superposition using the stepped isothermal method. 2003
7. F. Achereiner, K. Engelsing, M. Bastian, P. Heidemeyer. Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. Polymer Testing, 2013, 32, 447–454
8. F. Achereiner, K. Engelsing, M. Bastian. Accelerated measurement of the long-term creep behaviour of plastics. In: W. Grellmann, B. Langer (Eds.). Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials. Springer Series in Materials Science 247, Springer, Berlin Heidelberg, 2017, 389–402
9. R. Lach, J. Schöne, T. Krolopp, S. Arndt, B. Langer, W. Grellmann. Depth-sensing macroindentation test and stepped isothermal method – Accelerated assessment of the local retardation behaviour of thermoplastic polymers. Macromolecular Symposia, 2016, 366, 60–65
10. E. Nezbedová, J. Hodan, J. Kotek, Z. Krulis, P. Hutař, R. Lach. Lifetime of polyethylene (PE) pipe material – Prediction using strain hardening test. In: W. Grellmann, B. Langer (Eds.). Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials. Springer Series in Materials Science 247, Springer, Berlin Heidelberg, 2017, 203–210
11. J. D. Landes, J. A. Begley. A fracture mechanics approach to creep crack growth. ASTM Special Technical Publications, 1976, 590, 128–148

12. D. Regener, H. Blumenauer. Anwendung des Parameters J^* zur Charakterisierung des Kriechrischwachstums. Technische Mechanik, 1985, 6, 5–11
13. G. Wiersdorf. Untersuchungen zum stabilen Riwachstum in Plastwerkstoffen bei medialer Beanspruchung. Diploma Thesis, TH Leuna-Merseburg, Merseburg, 1983

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



NEW COMERS IN THE EUROPEAN COMPOSITES MARKET: CARBON FIBER OPPORTUNITIES FROM FAR EAST.

NADIA BOSIS¹

Highlight of worldwide market figures of the carbon fibre brands, current and outlook for the next future, introducing the opportunity coming for procurement from the faster growing manufacturers from China and their plans in Europe to be an opportunity for the European customers.

KEYWORDS:

Nadalia Consulting, Zhongfu-Shenyang Carbon Fiber Co. Ltd, Zhongfu-Shenyang Europe Srl

INTRODUCTION

The average annual growth of carbon fiber consumption since 2013 is about 11.10%. Even if the manufacturing of carbon fiber is still in the hands of few players, in the last years some newcomers gained an interesting share in this niche market. Below we will introduce the carbon fiber manufacturing leader in China, Zhongfu-Shenyang Carbon Fiber Co Ltd, and their new strategy in Europe. In this sense, to reinforce European presence, in February 2019 it was established Zhongfu-Shenyang Europe srl. As exclusive sales representative it was appointed Nadalia Consulting, thanks to the long term experience of the owner, Nadia Bosis.

CHAPTER 1: Nadalia Consulting

Nadalia Consulting borrows from the experience of more than 30 years in a leading company in the field of composites materials. Nadia Bosis, in its role of purchasing and procurement director, came in contact with all the biggest and most important companies of the whole supply chain, starting from the fibers, to the fabrics, to prepregs and chemicals, as well as with the supplier of plant and machineries of the several technologies that carbon fiber can be used in.

In 2018 Nadia left this role to use its experience as freelance to support those company who desire approaching the world of composites with the competence and the definition imposed by ISO 9001, EN 9100, ISO 14001 regulations.

What Nadalia Consulting offers:

¹ **Nadia Bosis**, Owner of Nadalia Consulting, Via Bellini, 84, 24027 Nembro (Bg) Italy.
Tel +39 328 6577284. Email: nadiabosis@nadalia.it. Website www.nadalia.it

- Procurements Organisation
- Supply chain management, make or buy analysis
- Contracts: General Conditions for Purchase, Standard of Supplying, Subcontracting Agreements, NDA
- Support to Quality Management according with ISO9001, EN9100, risk analysis, suppliers' audit
- Support to Environmental Management according with ISO14001 regulation

Markets where Nadalia Consulting operates:

- Composites
- Aerospace
- Technical Textile
- Chemical for Composites
- Industrial Plant Engineering
- Any developping market

From 2019 Nadalia Consulting is the European exclusive representative of Zhongfu-Shenyng Co Ltd and of Zhongfu-Shenyng Europe srl.

Contacts:



www.nadalia.it

nadiabosis@nadalia.it

mobile +39 3286577284

CHAPTER 2: Highlights of Carbon Fiber Trends

The carbon fiber global demand development since 2010 moved from 33 thousand tons in 2010 to around 80 thousand tons in 2018, with expectations of close to 100 thousand tons production in 2020 and 120 thousand in 2022. On a nameplate production capacity of 149,3 kt/a the undisputed market leader is Toray+Zoltek, followed by SGL, Mitsubishi and Toho Tenax Teijin and all the others.

Talking about Chinese producers, even if China lists more than 20 carbon fiber producers, only very few have comparable quality and production capacity to compete with major brands.

The biggest three in terms of capacity are Zhongfu-Shenyng with a nameplate of 6000 tons/a and a proprietary PAN production, Hengshen with 5000 tons/a, and Kangde with 1700 tons/a.

CHAPTER 3: Zhongfu-Shenyang Carbon Fiber Co. Ltd

Zhongfu-Shenyang Co Ltd, established in 2006 in Jiangsu Province, China, belongs to CNBM Group, which is one of world's top 500 enterprises, managed by the supervision and administration commission of China State Council.



Zhongfu-Shenyang Co integrates the research and development, production and sale of carbon fiber and PAN precursor. They have the technology to produce T700 grade quality (SYT49S) T800 grade (SYT55S) T1000 grade (SYT65) and IM grades M30 – M35 (SYM 30 and SYM35).

Zhongfu-Shenyang Co, with a nameplate of 6000 tons/a, is the biggest producer in China with already decided investment to double production capability in few years. They have more than 50% market share in domestic carbon fiber supply.

Tab. 1 CARBON FIBER

MODEL	TOW	Tensile strength	Modulus	Elongation	linear density/d tex	density g/cm ³	filament diameter
SYT45S	3K	4000	230	1.7	198	1.79	7
	12K	4500	230	1.8	800	1.79	7
	24K	4500	230	1.8	1600	1.79	7
SYT49S	12K	4900	230	2.1	800	1.79	7
	24K	4900	230	2.1	1600	1.79	7
SYM30	12K	4900	290	1.6	740	1.7	7
SYM35	12K	4900	340	1.4	450	1.72	5
SYM40	12K	4700	375	1.2	430	1.78	5
SYT55	12K	5500	295	1.8	450	1.79	5
SYT55S	12K	5900	295	1.9	450	1.79	5

Their products are widely used in building reinforcement, sports and leisure, pressure vessels, carbon/carbon composites, carbon fiber cable core, wind blade, automotive and aerospace.

Regarding Europe, Zhongfu carbon fiber is already introduced and qualified for industrial application and major automotive projects.

Zhongfu-Shenyang Co supplying program includes continuous filament carbon fiber on spools, chopped fiber, compatible with most of the thermoset and thermoplastic matrix and pre-pregged tow.

Tab. 2 CHOPPED FIBER

Product Code	Size level	Size type	Bulk Density (g/l)	Application
SYC-100 3,6,12MM	No sizing	water	-	Water dispersible
SYC-200 3,6,12,24MM	3.-4%	Water dispersible	250-350	Water dispersible
SYC-300 3,6MM	1-1.3%	Epoxy	250	Thermoset resin
SYC-400 6MM	3%	PU	500	Thermoplastics, ABS, PC, PA, PBT, PET, POM, PPO, LCP
SYC-500 6MM	4%	PA	400	Thermoplastics, PA, PBT, PPS
SYC-600 6MM	1.2-2.0%	Hi-temp. size	420	Hi-temp. thermoplastics PEEK, PEI, PPS, PSU, PES

CHAPTER 4: Zhongfu-Shenyng Europe srl

To support the international strategy and the increasing sales outside of China, in February 2019, Zhongf-Shenyng Europe srl was established in Italy, to cover the European markets.

The company is designed to be a sales and logistic hub in order to facilitate the supply, shortening the lead time and increasing the service level to customers.

Thanks to the deep knowledge in carbon fiber applications and markets, Nadalia Consulting will be able to meet all carbon fiber requirements, from the most different converting technologies and processes.

ZFSE

ZHONGFU-SHENYING EUROPE SRL

Via F. Ferrucci, 57
59100 PRATO Italy

SEDE OPERATIVA E MAGAZZINO

Via Leonardo da Vinci 198/200 24043 Caravaggio (BG) ITALY

LITERATURE

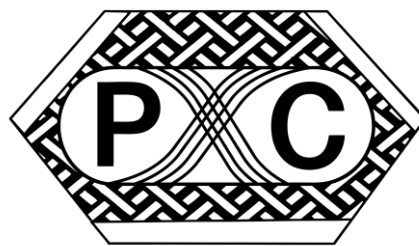
1. JEC COMPOSITES MAGAZINE (various issues)
2. CCeV-MAI Carbon research

POLYMER COMPOSITES

2019

Tábor, May 15th-16th 2019

CZECH REPUBLIC



RHEOLOGICAL AND DILATATION BEHAVIOR OF INORGANIC ADHESIVES FOR HIGH TEMPERATURE RESISTANT SANDWICH STRUCTURES

DILATAČNÍ A REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ ANORGANICKÝCH LEPIDEL PRO VYSOKOTEPLTNĚ ODOLNÉ SENDVIČOVÉ STRUKTURY

MARTIN ČERNÝ¹, ZDENĚK CHLUP²

The study deals with the properties of the inorganic glued joint between the CMC skins and the core of the Si-O-C ceramic foam of pyrolysed polysiloxane. Two types of alumino-silicate adhesive were tested by two types of compression experiment using either static or cyclic loading. The most important finding of these experiments was the irreversible dilatation occurring during curing and evaluation of their extent.

Studie se zabývá vlastnostmi anorganického lepeného spoje mezi nosnou vrstvou a jádrem z keramické Si-O-C pěny získané pyrolýzou polysiloxanu. Dva typy alumino-silikátového adhesiva byly testovány dvěma typy tlakového experimentu používajícího buď statické předpětí nebo cyklické zatěžování. Nejpodstatnějším zjištěním těchto experimentů bylo nalezení ireverzibilních dilatací nastávajících v průběhu vytvrzování a určení jejich rozsahu.

KEYWORDS

Sandwich, ceramic foam, CMC composite, rheological behaviour

ÚVOD

Sendvičová struktura skládající se z materiálů odolávajících vysokým teplotám je potenciálně atraktivním tématem několika průmyslových oborů včetně kosmonautiky, letectví či energetiky. Běžně používané sendvičové konstrukce poskytují především odlehčení, což je bezesporu jejich velkým benefitem. V případě konstrukce složené pouze z keramických materiálů nabízejí sendviče možnost řešit další dva zásadní problémy pokročilé keramiky. První možností je snížení ceny výrobku úsporou velmi nákladných keramických vláken,

¹Ing. **Martin Černý**, Ph.D, Institute of Rock Structure and Mechanics, v.v.i., ASCR, Prague, Czech Republic, cerny@irms.cas.cz

² Ing. **Zdeněk Chlup**, Ph.D, Institute of Physics of Materials, v.v.i, ASCR, Brno, Czech Republic, chlup@ipm.cz

používaných např. pro výrobu CMC (ceramic matrix composites). Druhá možnost je spíše akademická a spočívá v rozšíření témat materiálového výzkumu zabývajících se lomovou houževnatostí a rázovou odolností keramiky. Inspirací mohou být rázově odolné sendviče, jejichž jádro tvoří diskrétní keramické dlaždice, které jsou v posledních letech diskutovány na stránkách odborné literatury. Tyto a obdobné problémy diskutovaných materiálů lze nalézt v [1-7].

MATERIÁL

Jako vnější nosné vrstvy byly použity dvě varianty CMC vyztužené tkaninou lišící se typem vlákna. Prvním typem je vlákno Nextel 720 mající alumina mullite nanocrystaline strukturu. Elastický modul těchto vláken je 190 GPa a maximální teplota použití je do 1300 °C. Druhým typem vlákna je Nextel 610 s čistě alumina nanocrystaline strukturou mající zvýšenou creepovou odolnost, modul pružnosti 300 GPa a teplotu použití do 1400 °C. Oba typy kompozitních materiálů byly vyrobeny ručním laminováním textilní výztuže, která byla proscena MS pryskyřicí. Deskové vzorky byly lisovány při řízeném režimu tlaku (do 1MPa) a teploty do 250 °C. Následně byly kompozitní desky pyrolyzovány na teplotu 1100 °C. Kompozit vyztužený atlasovou tkaninou z vláken Nextel 720 (dále N720 composite) má pevnost MPa, Young's modulus GPa a density 2,24 g/cm³. Kompozit vyztužený atlasovou tkaninou z vláken Nextel 610 (dále N610 composite) má pevnost MPa, Young's modulus GPa a density 2,45 g/cm³.

Pěnové jádro sendviče bylo vyrobeno napěněním prekeramického polymeru (MPS pryskyřice) modifikovaného 12 hm. % přidaného škrobu. Pěnění a vytvrzování probíhalo současně při teplotě 230 °C po dobu 2 hodin. Následně pěna byla pyrolyzována při pomalém vzrůstu teploty až do 1100 °C. Tato pěna má uspokojivé mechanické vlastnosti, dobrou oxidační odolnost při vysokých teplotách a její amorfní struktura má vysokou teplotní stabilitu. Nízká hustota této keramické pěny je dobrým předpokladem pro využití v sendvičových strukturách.

Jako pojivo mezi vnějšími nosnými vrstvami a pěnovým jádrem byly použity dva typy vysokoteplotních tmelů na bázi aluminosilikátů, které se dosti liší svými technologickými vlastnostmi. Tmel Rudokit (dále Rk) vyráběný Moravskými lupkovými závody v ČR je určen pro použití do teplot 1350 °C. Hustota Rk je 2,12 g/cm³. Tmel Silicate Adhesive (dále SA) vyráběný firmou Techniqll v PL je určen pro použití do teploty 1200 °C. Hustota SA je 1,98 g/cm³. Důležitým parametrem je maximální velikost zrn plniva, která je pro Rudokit 0,5 mm a pro Silicate adhezive 0,1 mm.

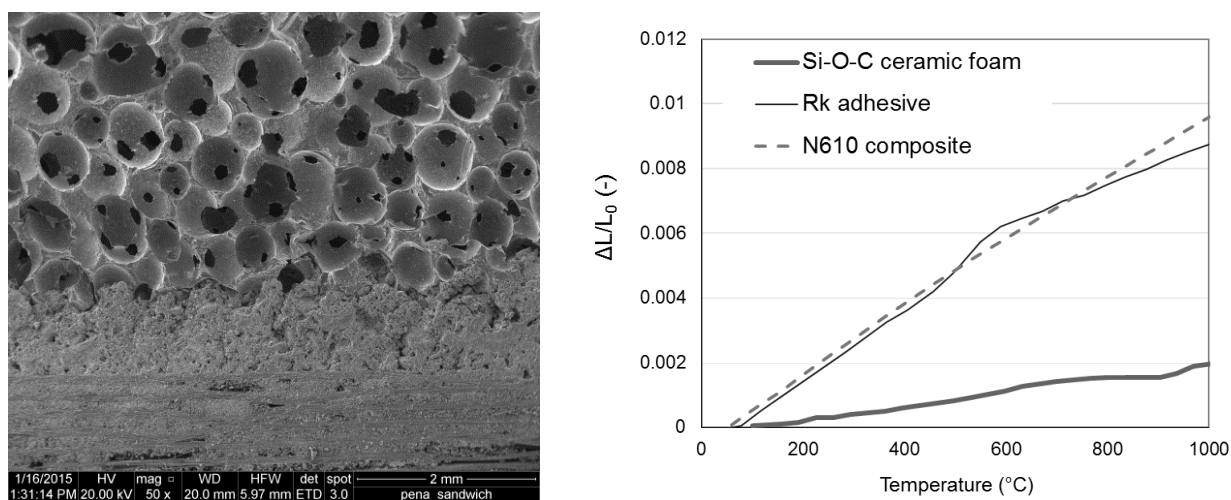
Výsledný sendvič je zobrazen na obr. 1. Zde jsou též uvedeny charakteristiky teplotních dilatací pro teplotně stabilizované komponenty zobrazené sendvičové struktury.

MĚŘENÍ, VÝSLEDKY A DISKUSE

Při výrobě i při provozním použití sendvičových struktur vznikají vlivem rozdílného teplotního koeficientu vnějších nosných vrstev, jádra a adhesivní vrstvy značná smyková pnutí. Ideálním stavem při porovnání teplotní roztažnosti by byla vzájemná shoda koeficientů

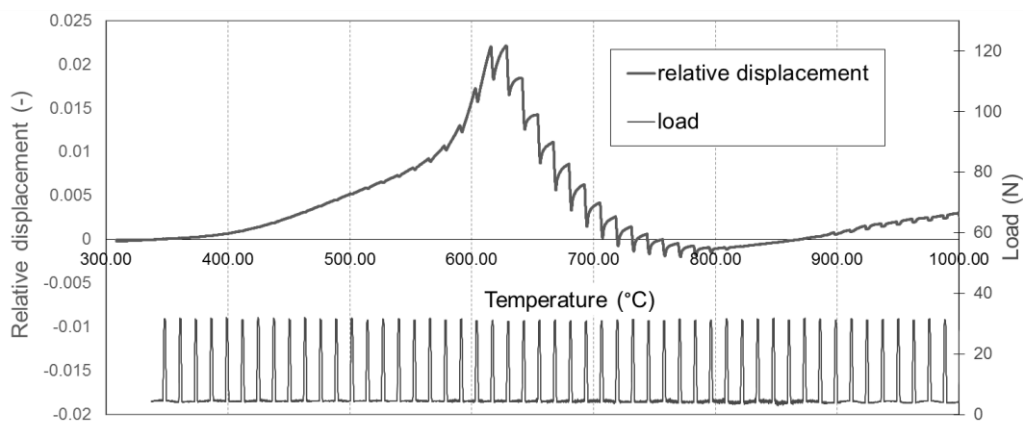
teplotní roztažnosti jednotlivých složek sendviče. Toho není snadné dosáhnout např. proto, že je dostupný pouze omezený počet typů kvalitních keramických vláken.

Záznamy měření teplotní roztažnosti materiálů použitých pro zkoumaný sendvič, jejichž struktura již byla teplotně stabilizována, je na obr. 1. Z tohoto grafu je zřejmé, že oba tmely mají podobné teplotní roztažnosti jako použité kompozitní materiály. Téměř shodné záznamy teplotní roztažnosti vykazuje kompozit vyztužený N610 s tmelem Rudokit. Kompozit vyztužený N720 má teplotní roztažnost poněkud nižší, což odpovídá odlišné krystalické struktuře jeho vláken.



Obr. 1 Mikrosnímek SEM lepeného sendvičového spoje (vlevo) a teplotní dilatace jeho komponent (vpravo)

Záznam reologicko-dilatačního měření na vzorku tmelu, který byl vytvrzen při pokojové teplotě, je uveden na obr. 2 v průběhu jeho žíhání do teploty 1000°C. Hranolový vzorek o měřené délce cca. 12 mm je ve zkušební stroji tlakově zatížen cyklickou silou. Cyklus sestává z předpětí 5 N trvajících 300 s, který je následován lineárním vzrůstem na 30 N, výdrží trvajících 10 s a závěrečným lineárním sestupem na hodnotu předpětí. Záznam registrující délkové změny vzorku ve směru tlakového zatížení se skládá ze tří principiálně odlišných složek: první složkou je reverzibilní teplotní dilatace, druhou složkou je teplotně indukovaná ireverzibilní (technologická) dilatace, jež převážně souvisí s vytvrzováním tmelu a třetí složkou je deformační odezva na cyklické zatěžování vzorku. Tento měřicí záznam znázorňuje teplotní a mechanicky indukované dilatace získané při třech principiálně odlišných experimentech provedených na tmelu Tuba. Částečně zde probíhá i plastická deformace. Mechanicky indukovaná deformační odezva je však zkrácena ireverzibilní teplotní dilatací. V této teplotní oblasti experimentu nastává ireverzibilní smrštění měřeného materiálu. V oblasti mezi 700 a 800 °C vrchol deformační odezvy postupně zaniká, což je projevem vysokoteplotního vytvrzení měřeného tmelu. Jisté (reverzibilní) měknutí struktury nastává nad teplotou 900 °C. Deformační odezva nad touto teplotou má zcela odlišný charakter.

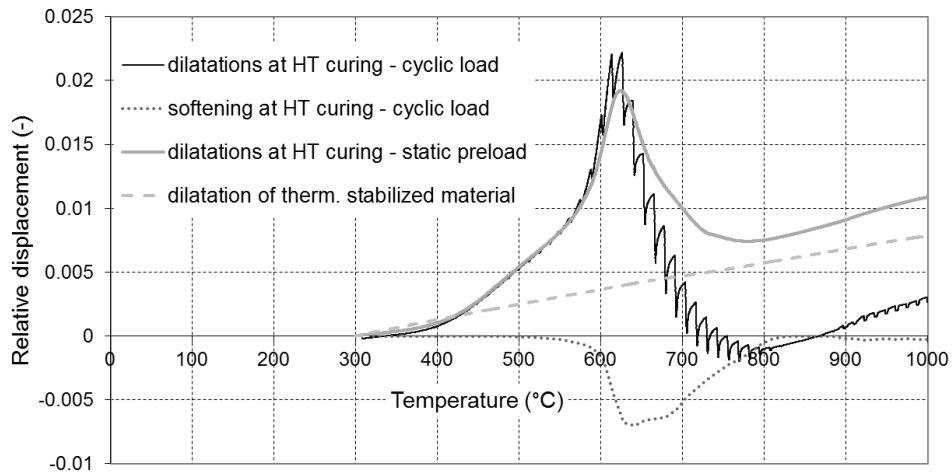


Obr. 2 Záznam měření reologických vlastností Rk anorganického adheziva v průběhu jeho vytvrzování

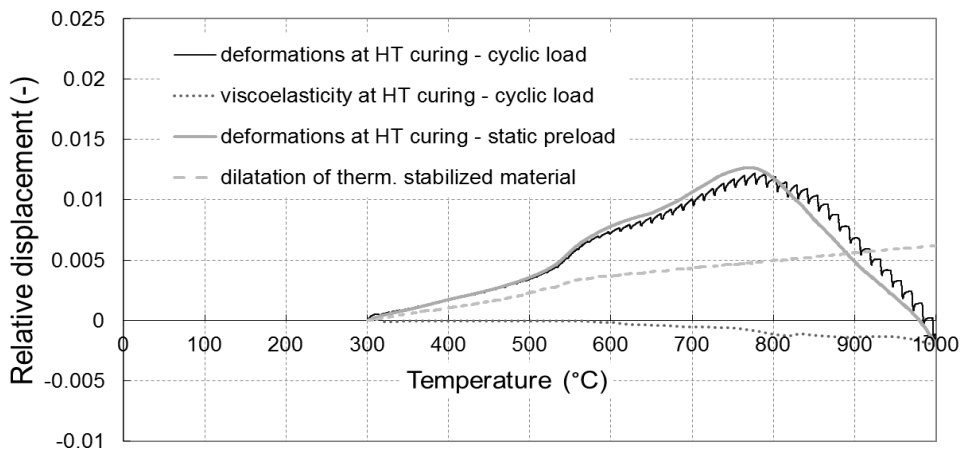
Vzájemné rozlišení jednotlivých dilatačních principů a reologických mechanismů je možno provést třemi experimenty, jejichž záznamy jsou zobrazeny na obr. 3. Výše diskutovaný experiment cyklického zatěžování je zde vynesena tenkou čarou. Silná zelená čára značí velmi podobný experiment, který byl také proveden na vzorku vytvrzeném pouze při pokojové teplotě. V tomto případě byl vzorek zatížen pouze předpětím 5 N a následně zahříván za stejných podmínek jako experiment s cyklickým zatěžováním. Tento experiment popisuje průběh ireverzibilních (technologických) dilatací souvisejících s vysokoteplotním vytvrzováním tmelu. Třetí experiment vyneseny žlutou čarou byl proveden za přesně stejných teplotních a mechanických podmínek na vzorku, jehož materiálová struktura byla stabilizována hodinovým žiháním na 1000 °C. Tento měřicí záznam představuje průběh reverzibilní teplotní roztažnosti studovaného materiálu.

V rámci této studie byly měřeny reologické vlastnosti a teplotně indukované dilatace dvou tmelů. Výsledky měření pro tmel Silicate adhezive jsou uvedeny na obr. 4 a pro tmel Rudokit na obr. 5. Z hlediska prvkového složení nejvýznamnější rozdíl mezi těmito tmely spočívá v souhrnném obsahu alkálií v matici, kde pomocí EDX bylo stanoveno $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 2,5 \text{ wt.}\%$ pro Rudokit a $4 \text{ wt.}\%$ pro Silicate adhezive.

Nejvýznamnější problém všech měřených dilatačních a reologických charakteristik zkoumaných tmelů představují ireverzibilní dilatace nastávající u obou zkoumaných tmelů v průběhu jejich vysokoteplotního vytvrzování. V případě SA se objevuje ireverzibilní dilatační pík o hodnotě 2 % (vztaženo k počáteční velikosti vysokoteplotně nevytvrzeného vzorku) při teplotě 623 °C. Velikost tohoto dilatačního efektu značně převyšuje reverzibilní teplotní dilataci stabilizovaného materiálu, která by za stejných podmínek byla 0,38 %. Nad teplotou 800 °C je trend dilatační křivky téměř shodný s dilatací stabilizovaného SA.



Obr. 3 Reologické chování a dilatační efekty SA adheziva v průběhu jeho vytvrzování a teplotní dilatace jeho stabilizované fáze



Obr. 4 Reologické chování a dilatační efekty Rk adheziva v průběhu jeho vytvrzování a teplotní dilatace jeho stabilizované fáze

Reologické chování tmelu SA již bylo zmíněno v předchozím textu. Jeho nejvýznamnějším jevem je měknutí při vysokoteplotním vytvrzování mezi 600 a 800 °C, které je dobře patrné. Tato zvýšená deformační schopnost není způsobena pouze uvolněním viskoelastického mechanismu. Dalším deformačním efektem je plasticita projevující se creepem, který je zřetelný z rozdílu poloh deformační křivky cyklického zatěžování s křivkou statického měření ireverzibilní deformace. Tento creep nastává v průběhu jednotlivých zatěžovacích píků. Celková plastická deformace na konci teplotního intervalu měknutí je cca. 1%. Zvýšená plasticita může příznivě kompenzovat nepříznivý vliv ireverzibilní dilatace v průběhu vysokoteplotního vytvrzování. Nad teplotou 800 °C je již tmel vytvrzen. Měknutí při teplotě nad 900 °C má pro lepený spoj význam při uvažování o dlouhodobém použití sendviče při vysokých teplotách, kdy malé smykové posunutí nosných vrstev může způsobit velkou tvarovou změnu sendvičového tělesa.

Také tmel Rudokit vykazuje ireverzibilní dilatace v průběhu vysokoteplotního vytvrzování. Jejich průběh je však proti tmelu SA odlišný. Výraznější vzrůst ireverzibilních

dilatací se objevuje při teplotě 540 °C. Maximum o hodnotě 1,26% je dosaženo při teplotě 775°C, tedy o 150 °C výše než u SA. Při dalším vzrůstu teploty dochází ke smršťování měřeného materiálu a při teplotě 1000 °C je rozměr měřeného vzorku na hodnotě počátku experimentu při 300 °C. Další zvyšování teploty (není uvedeno v grafu) vede ke creepu způsobenému silou předpětí. Příznivou vlastností Rudokitu je poměrně nízká hodnota maxima ireverzibilních dilatací, která je zhruba poloviční oproti SA.

ZÁVĚR

Měřené reologické a dilatační charakteristiky dávají dobrý předpoklad pro dlouhodobé použití lepeného spoje anorganickým adhezivem při vysokých teplotách včetně možnosti teplotního cyklování. V případě spojení alumino-silikátového adheziva s Si-O-C pěnou vhodnost tohoto spojení není tak jednoznačná z důvodu poněkud rozdílné teplotní roztažnosti pěny oproti použitým adhezivům i CMC nosným vrstvám. Mechanický experiment na sendvičových vzorcích však prokázal reálný potenciál takového použití. Zároveň experiment upozornil na závažný vliv detekovaných ireverzibilních dilatací nastávajících v průběhu vysokoteplotního vytvrzování obou typů alumino-silikátových adheziv.

PODĚKOVÁNÍ

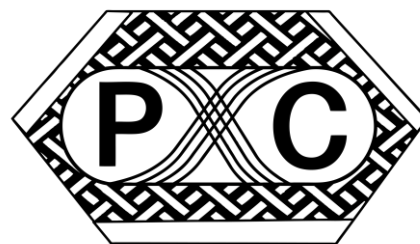
Prezentace výsledku byla umožněna díky projektu AV ČR – AV21 - Nové materiály na bázi kovů, keramik a kompozitů.

LITERATURA

1. Y. Li, J.B. Li, R. Zhang, Energy-absorption performance of porous materials in sandwich composites under hypervelocity impact loading, *Compos. Struct.* 64(2004) 71–78.
2. S. Schmidta, S. Beyera, H. Knabeb, H. Immicha, R. Meistringc, A. Gesslerc, Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications, *Acta Astronaut.* 55 (2004) 409–420.
3. H.N.G. Wadley, M.R. O'Masta, K.P. Dharmasena, B.G. Compton, E.A. Gamble, F.W. Zok, Effect of core topology on projectile penetration in hybrid aluminum/alumina sandwich structures, *Int. J. Impact Eng.* 62 (2013) 99–113.
4. N.P. Bansal, Mechanical behavior of silicon carbide fiber-reinforced strontium aluminosilicate glass–ceramic composites, *Mater. Sci. Eng. A* 231 (1997)117–127.
5. R.E. Tressler, Recent developments in fibers and interphases for hightemperature ceramic matrix composites, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 30(1999) 429–437.
6. B. Wilshire, F. Carreño, Deformation and damage processes during tensilecreep of ceramic-fibre-reinforced ceramic–matrix composites, *J. Eur. Ceram.Soc.* 20 (2000) 463–472.
7. A. Yousefpour, M.N.G. Nejhad, Processing and performance ofNicalon/Blackglas and Nextel/Blackglas using cure-on-the-fly filamentwinding and preceramic polymer pyrolysis with inactive fillers, *Compos. Sci.Technol.* 61 (2001) 1813–1820.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



ELECTROSPUN FIBROUS MATERIALS WITH INTEGRATED INORGANIC PARTICLES

ELEKTRICKY ZVLÁKNĚNÉ MATERIÁLY S INTEGROVANÝMI ANORGANICKÝMI ČÁSTICEMI

JAN GRÉGR¹, LÁSZLÓ MÉSZÁROS², MICHAELA KOZLOVSKÁ³, KAREL HAVLÍČEK⁴, EVA KUŽELOVÁ KOŠŤÁKOVÁ⁵

Electrospinning of polymeric solutions with integrated inorganic particles especially metal oxides results in interesting composite micro and nanofibrous materials. All these results are very important for final application of such electrospun composite layers as a main part of X-ray capture materials in special protective clothing and in the treatment of waste water.

Elektrické zvláknování polymerních roztoků s integrovanými anorganickými částicemi speciálně částicemi oxidů kovů přináší velmi zajímavé výsledky ve formě kompozitních mikro a nanovlákněných materiálů. Výsledky těchto prací jsou důležité pro finální aplikace například v ochraně proti ionizujícímu záření nebo při odstraňování polutantů z odpadních vod.

KEYWORDS

Composite nanofibers, nanofibers with oxide particles, X-ray capture materials, wastewater treatment.

1 Ing. **Jan Grégr**, Katedra chemie, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogický, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 46117, Liberec, Česká republika, Tel.: +420485353579. Email:jan.gregr@tul.cz

2 Dr. **László Mészáros**, Department of Polymer Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Budapest University of Technology and Economics, Muegyetem rkp.3., T.bldg. III., Budapest, H-1111 Hungary, Tel.: +3614631056, Email: meszaros@pt.bme.hu

3 Mgr. **Michaela Kozlovská**, Laboratoř dozimetrie a monitorování radioaktivity, Odbor jaderné ochrany, SÚJCHBO v.v.i., Kamenná 71, 361 52 Milín, Česká republika, Tel.: +420318600217, Email: kozlovska@sujchbo.cz

4 Ing. **Karel Havlíček**, Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Studentská 2, 46117 Liberec, Česká republika

5 Doc. Ing. **Eva Kuželová Košťáková**, Ph.D., Katedra chemie, Fakulta přírodovědně humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2,46117 Liberec, Česká republika, Tel.: +420285353489, Email: eva.kostakova@tul.cz

ÚVOD

Kompozitní nanovláknenné materiály vyráběné pomocí elektrického zvlákňování jsou v literatuře představovány už po mnoho let s různými modifikacemi z jehel jako ze zvlákňovacích elektrod [1] tak i vyráběné technologií bezjehlového zvlákňování [2]. V základu vždy polymerní nanovláknna jsou “vyztužována” různými zejména anorganickými částicemi. Může se jednat o uhlíkové nanomateriály jako jsou fullereny, uhlíkové nanotrubičky či uhlíková nanovláknna a nebo částicemi na bázi oxidů kovů.

Elektrické zvlákňování jako nadřazený název pro technologii elektrického nebo elektrostatického zvlákňování stejnosměrným zdrojem vysokého elektrického napětí (DC electrospinning) [3] a technologii elektrického zvlákňování střídavým zdrojem vysokého elektrického napětí (AC electrospinning) [4]. V současné době jsou zřejmé základní parametry ovlivňující proces výroby vláken z polymerních kapalin (roztoků nebo tavenin) a těmi jsou zejména procesní podmínky (velikost elektrického napětí, tvar a uspořádání elektrod, okolní podmínky jako vlhkost a teplota vzduchu, charakteristiky podkladového materiálu atd.) a materiálové podmínky, jimiž jsou vlastnosti zvlákňované kapaliny (viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost, aditiva atd.). Zásadní rozdíl u použití stejnosměrného a střídavého zdroje elektrického napětí a proudu je nepotřebnost použití elektricky aktivního kolektoru u střídavého zvlákňování oproti jeho naprosté nezbytnosti u stejnosměrného typu. Dle typu zachytu vláken a jejich ukládání či dalšího zpracování je možné vytvářet nejen plošné vrstvy, ale i délkové útvary jako nitě či hybridní nitě obsahující v jádru klasická mikrovláknna a obal je pak tvořen nanovláknny. Nanovláknna mohou být ukládána nahodile či jejich orientace může být jednosměrná. U stejnosměrného zvlákňování na vzorovaný elektricky aktivní kolektor může dokonce dojít k vytváření vzorovaných vrstev nanovláken. Výsledná vláknna mohou být pak hladká či na povrchu porézní. I přes všechny tyto modifikace je společnou charakteristikou pro elektricky zvlákněné nanovláknenné materiály velký specifický povrch spojený s malými póry ale velkou celkovou porozitou.

Kompozitní elektricky zvlákněná nanovláknna jsou ve většině případů zvlákňována z polymerních roztoků. Tyto roztoky je nutné připravovat tak, že jsou nejprve smíšeny částice aditiva s rozpouštědlem či rozpouštědlovým systémem. Následně je nutné homogenizovat roztok například i pomocí využití ultrazvukových homogenizátorů a pak teprve je přidáván polymer a roztok je dokončován. Elektrické zvlákňování do formy nanovláken vyžaduje velmi homogenní polymerní roztoky. Shluky aditiv – nano či mikročástic by výrazně negativně ovlivnily proces zvlákňování a při větším zastoupení v roztocích by mohlo dojít i k zastavení či nenastartování tohoto procesu. U jehlových zvlákňovacích elektrod by pak nevhodně připravený roztok obsahující větší shluky mohl vést k ucpávání jehel či trysek.

V příspěvku na konferenci PC 2015 byl publikován příspěvek seznamující s problematikou technologií přípravy polymerních nanokompozitů s anorganickými částicemi [5]. Úspěšný byly také úvodní experimenty s přípravou polymerních nanokompozitů s vyšším obsahem anorganických částic s těžšími kovy a jejich schopnost zeslabit účinky ionizujícího záření [6].

Množství aditiv ve formě mikro či nanočástic je v oblasti výroby a testování kompozitních elektrostaticky zvlákněných materiálů diskutováno s ohledem na možné zpomalování procesu výroby nejen díky zvyšující se hustotě zvlákňovaných roztoků ale i s ohledem na zvyšující se viskozitu a tedy neochotu k tvorbě jemných vláken. Velké množství anorganických mikro a nanočástic (například až třikrát větší než množství polymeru v roztoku) výrazně mění morfologii vláken. Elektricky zvlákněná nanovláknna založená na polyvinylbutyralu a různých oxidech kovů jsou v této práci studována pomocí několika různých analytických metod. Studie představuje vliv množství a typu částic oxidu kovů na

průměr vláken, rovnoměrnost rozložení oxidů kovů ve výsledné vlákně a skutečný hmotnostní poměr oxidů kovů ve finálních elektricky zvlákněných vláknech. Cílem této studie je dosažení maximálního poměru částic ku sušině polymeru ve vláknech bez negativního vlivu na proces elektrického zvláknování.

MATERIÁLY A METODY

Jako polymerní materiály byl zvolen polyvinylbutyral (PVB; Mowital B 60 H) vyráběný firmou Kuraray. Částice vkládané do polymerních roztoků byly vybrány následující anorganické materiály: oxid bismutitý Bi_2O_3 ; wolframan olovnatý PbWO_4 ; jodid bismutitý BiI_3 ; oxid železitý Fe_2O_3 ; oxid horečnatý MgO ; jejich směsy v různých poměrech a magnetické nanočástice. Všechny částice byly získány od firmy Sigma Aldrich. Rozpouštědlem pro zvláknované roztoky byl etanol a koncentrace polymeru ve finálním roztoku byla 10 hm%.

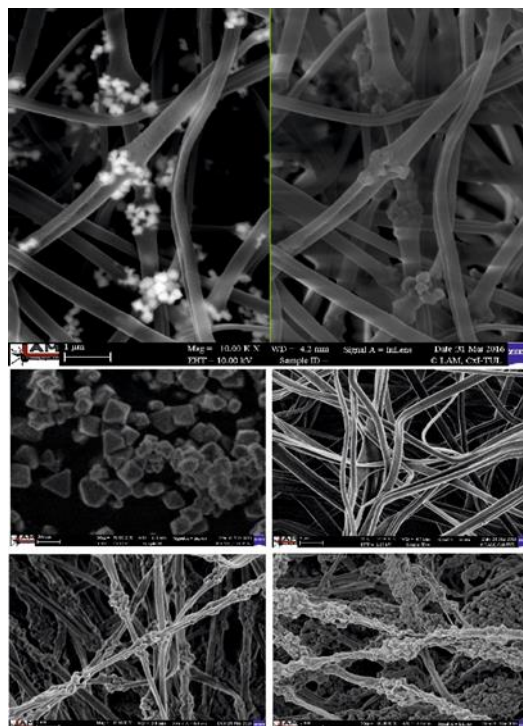
Elektrostatické zvláknování probíhalo na bezjehlovém elektrostatickém zvláknovacím zařízení vyráběném firmou Elmarco NanospiderTM typ NS 4S1000U. Zvláknovací elektrodou je struna, po které jezdí dávkovací cartridge s polymerním roztokem. Kolektorem je také tenká struna, pod kterou prochází podkladová textilie. V tomto případě se jednalo o polypropylenový spunbond s antistatickou úpravou od firmy Pegas. Zvláknovací elektroda je nabíjena stejnosměrným zdrojem vysokého napětí kladně a kolektor je nabíjen záporně.

Pro analýzu vzorků byl vždy použit rastrovacího elektronový mikroskop (SEM; Tescan Vega SB Easy Probe; UHR FE-SEM ZEISS Ultra Plus) umožňující vizualizaci vzniklých vlákněných struktur. Dále to pak byla analýza chemického složení povrchu SEM-EDS (JEOL, JED-2300) analýzy a TGA (TGA Q500 V29.13Build39) analýza umožňující ověření finálního množství zastoupení anorganických částic ve zvlákněných nanovlákněch s vzestupem teploty až na 650°C při navážkách vzorků 10 mg.

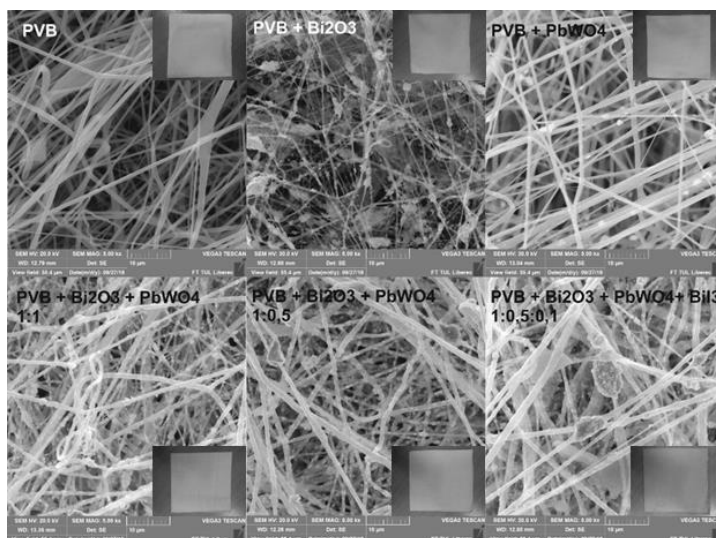
VÝSLEDKY

Zvláknování ve všech zmíněných případech probíhalo pomocí bezjehlového elektrostatického zvláknování bez problémů. Prvotní kontrola vzorků proběhla vždy pod rastrovacím elektronovým mikroskopem a příklady SEM snímků je možné vidět na obr.1a 2. Jelikož jsou vlákna svými průměry nad hraniční hodnotou vlnové délky viditelného světla, je možné pozorovat změny barvy vlákněných vrstev obsahujících jednotlivé anorganické částice či jejich směsi v různých hmotnostních poměrech (viz. obr.2). SEM snímky dále prokazují rovnoměrné rozložení částic v jednotlivých vláknech. Analýza vzorků pod SEM-EDS analýzou prokázala rovnoměrné rozložení částic ve vzorcích ve větších plochách ve všech zvláknovaných případech, jak je zřejmé z obr.3.

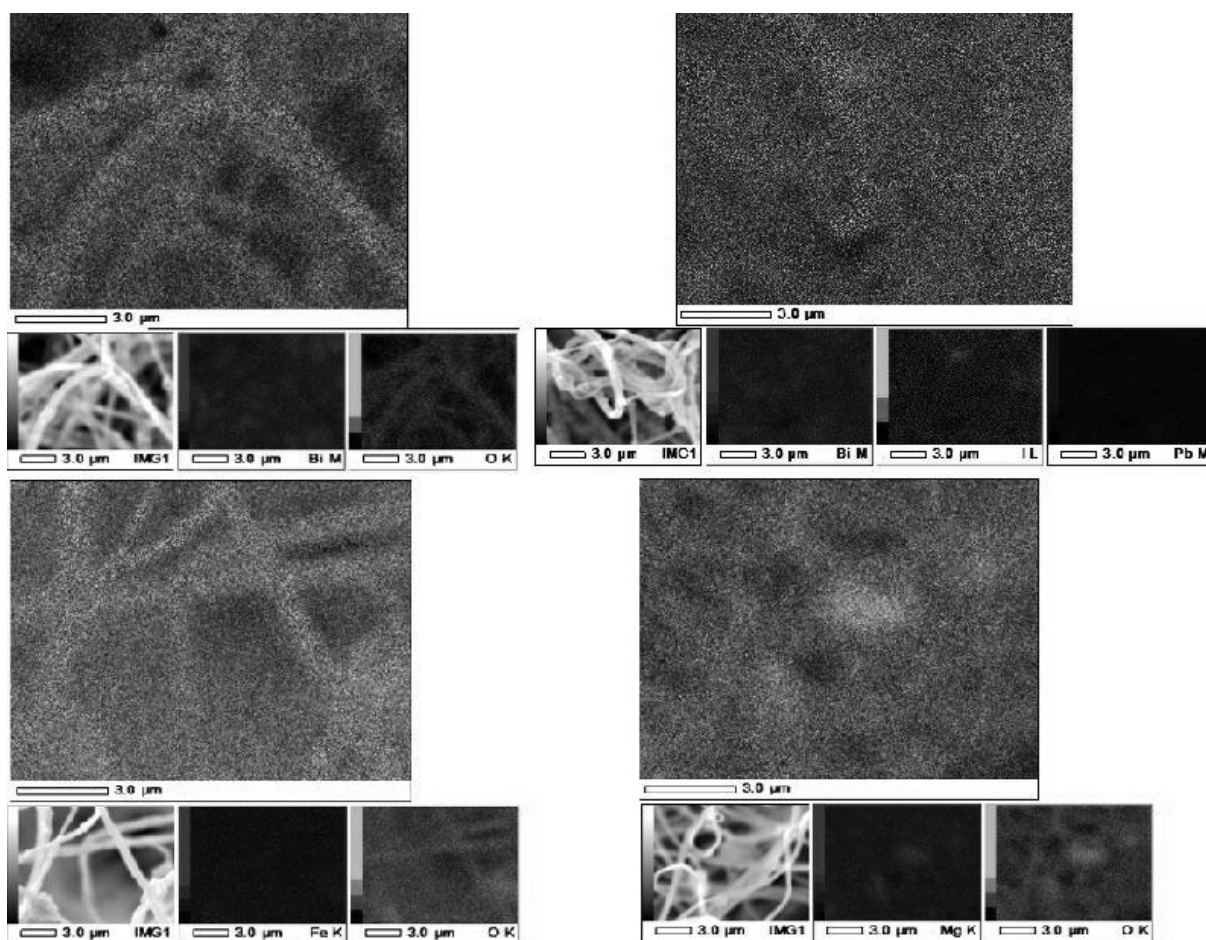
Termogravimetrická analýza pak prokázala skutečný poměr částic, která obsahovala zvlákněná submikronová polymerní kompozitní vlákna. Zde je nutné zdůraznit, že došlo k minimálnímu poklesu těchto hodnot oproti navažovaným poměrům do zvláknovaného roztoku, což je považováno za velký úspěch. Částice nebyly v procesu nikde zachycovány ani se nikde neusazovaly a přecházeli bez způsobování větších problémů do vláken. Z TGA analýzy vzorků PVB, PVB+MgO, PVB+ Fe_2O_3 a PVB+ Bi_2O_3 vyplynuly následující výsledky vykazované v hmotnostních zůstatcích po analýze jako residue: PVB(slepý vzorek) 2,3%; PVB+MgO (1:1) 44,3±4,2%, PVB+ Fe_2O_3 (1:1) 50,7±2,0%, PVB+ Bi_2O_3 (1:1) 47,1±3,4% a PVB+ Bi_2O_3 (1:3) 76,5±1,9%. Je zřejmé, že hustota částic nemá výrazný vliv na proces elektrostatického zvláknování.



Obr. 1 SEM zobrazení nanočástic Bi_2O_3 v jemných polymerních submikronových vláknech (vlevo elektronový kontrast zvýrazňující těžké částice, vpravo stejné místo morfologický kontrast). Hmotnostní poměr sušina polymeru ku částicím 1:1. Dále jsou uvedeny snímky samotných částic oxidu bismutitého, vláken PVB bez přidavku oxidu, vláken s přidavkem oxidu v hmotnostním poměru sušina polymeru ku částicím oxidu 1:1 a 1:5.



Obr. 2 Kombinace anorganických částic ve vzorcích vytvářených pro záchyt RTG záření (Bi_2O_3 , PbWO_4 , BiI_3) v hmotnostních poměrech uvedených u jednotlivých SEM snímků. Měřítka je u všech vzorků 10 mikrometrů. Na malých snímcích jsou fotografie jednotlivých vzorků o velikosti 10x10 cm pro dokreslení barevnosti těchto finálních vláknenných materiálů s integrovanými anorganickými částicemi. Hmotnostní poměr sušiny polymeru ku částicím byl u všech vzorků 1:3.



Obr.3 SEM-EDS analýza se záznamem „mapover“ prokazující rovnoměrné rozložení vybraných prvků, které jsou obsaženy v do vláken integrovaných anorganických částicích. Vlevo nahoře PVB+ Bi₂O₃; vpravo nahoře PVB + Bi₂O₃; PbWO₄; BiI₃ in ratio 10:5:1 v celkovém poměru; vlevo dole PVB+Fe₂O₃; vpravo dole PVB+MgO vše v hmotnostním poměru sušiny polymeru ku částicím 1:3.

Kompozitní nanovláknenné útvary s inkorporovanými magnetickými nanočásticemi Fe₃O₄ podporují biotechnologické procesy, kdy železo ve dvou oxidačních stavech může pozitivně ovlivňovat metabolické pochody bakterií, které se účastní čištění odpadních vod. Byly úspěšně odzkoušeny nanovláknenné systémy pro růst nitrifikačních bakterií Nitrosomonas, Nitrobakter a Nitrospira. Jedná se o bakterie oxidující amonné a dusitanové ionty. Bylo zjištěno, že bakterie lépe „rostou a pracují“ při vyšším obsahu částic Fe₃O₄ a větším povrchu a pórovitosti nanovláknenného nosiče.

ZÁVĚR

Představované experimenty prokazují možnost vkládání anorganických částic v mikro a nano rozměrech až do hmotnostního poměru sušiny polymeru ku částicím 1:5 v zvlákněvaném roztoku. I přes tato vysoká hmotnostní zastoupení částic nedošlo ke zhoršení procesu elektrostatického zvláknění. Průměry vláken se prokazatelně po vkládání částic liší. Záleží nejen na velikosti původních částic, ale i jejich ochotě vytvářet v roztocích sluky. TGA analýzy pak prokázaly, že všechny vzorky obsahují i ve výsledných vláknech téměř totožný hmotnostní poměr mezi sušinou vláken a anorganickými částicemi. SEM-EDS analýzy

prokazují u všech vzorků rovnoměrné rozložení částic v ploše studovaných vzorků, což je velmi podstatné při jejich finálních aplikacích.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují grantu: Inteligentní textilie proti CBRN látkám, č. VI20172020059.

Autoři děkují za podporu poskytnutou v rámci projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz vedeného pod číslem LM2015073, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

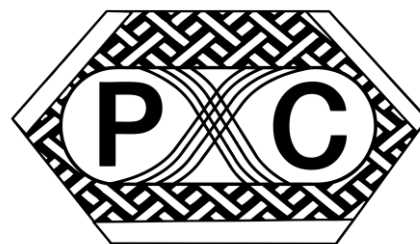
Tento výsledek byl také finančně podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropskou unií (Evropské strukturální a investiční fondy - Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání) v rámci projektu „Modulární platforma pro autonomní podvozky specializovaných elektrovozidel pro dopravu nákladu a zařízení“, reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007293.

LITERATURA

- [1] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, a S. Ramakrishna, „A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites“, *Composites Science and Technology*, roč. 63, č. 15, s. 2223–2253, lis. 2003.
- [2] E. Kostakova, L. Meszaros, a J. Gregr, „Composite nanofibers produced by modified needleless electrospinning“, *Materials Letters*, roč. 63, č. 28, s. 2419–2422, lis. 2009.
- [3] O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, a J. Chaloupek, „Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method“, US7585437B2, 08-září-2009.
- [4] P. Pokorny *et al.*, „Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, roč. 16, č. 48, s. 26816–26822, 2014.
- [5] J. Grégr, E. Kuzelova Kostakova, K. Havlíček, a S. Nevyhosteny, „Kompozitní polymerní nanovlákná“, in *Mezinárodní konference Polymer Composites 2015*, Kurdějov, ČR, 2015.
- [6] S. Nevyhoštěný, J. Grégr, E. Kuželová-Košťáková, J. Chvojka: Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken, Hazmat Protect (konference) a chemické a biologické ochrany Státní ústav jaderné, Ed., *Hazmat Protect 2016: sborník abstraktů SÚJCHBO, v.v.i., Kamenná, Česká republika*. 2016.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



DERAKANE SIGNIA, MEET OUR NEW OLD FRIEND

KAPPENSTEIN, G.¹, ŠEDIVÝ, M.²

Creating a new product family is not an obvious exercise and needs to understand the market drivers as well as unmet needs from fabricators and end-users. Ashland owns the very well-known brand DERAKANE™ Epoxy Vinyl Ester Resin, mainly used for the fabrication of corrosion resistant equipment. The creation of the new product family DERAKANE™ SIGNIA™ not only brings new features to the resin, the low styrene emission and improved shop efficiency, as described below but also to maintains the properties of the parent resin. The DERAKANE™ SIGNIA™ 411 is the first resin that have been launched with the new properties and retaining the properties of the 55 years old DERAKANE™ 411 type based on their similar polymer backbones.

KEYWORDS

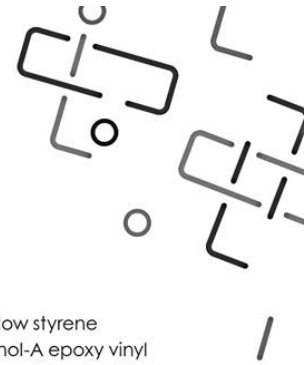
DERAKANE™ SIGNIA™ 411 Epoxy Vinyl Ester Resin, low styrene emission, improved shop efficiency, mechanical properties, corrosion resistance

¹ Dipl.-Ing. Georges Kappenstein, Global Technology Specialty Resins, Senior Technical Service Engineer - Ashland Technologies GmbH, Kehl, Germany. Tel +49 (0) 7851 99478-10. Email: gkappenstein@ashland.com

² Ing. Michal Šedivý., APM EMEA Sales Manager, Ashland CZ s.r.o., Prague, Czech Republic. Tel +420 602 232 874. Email: msedivy@ashland.com

derakane™ signia™ resins

low styrene emission



introduction

Introduced in 1965 to combat corrosion in hot, wet chlorine environments, Derakane™ epoxy vinyl ester resins have become the industry standard for corrosion-resistant fiber reinforced polymer (FRP) equipment. High performing derivatives have been introduced over the years to allow vinyl ester solutions for expanded chemical environments, high temperature performance and areas requiring improved toughness. With the introduction of Derakane™ Signia™, Ashland has leveraged new production capabilities to modernize resin features including enhanced environmental performance, better workability, improved workplace conditions and worker satisfaction.

features

Derakane™ Signia™ resins provide significant advantages for fabricators, designing engineers and owner/end users of corrosion-resistant FRP equipment.

in the shop

- o low styrene emission
- o improved shop efficiency
- o longer shelf life

in the field

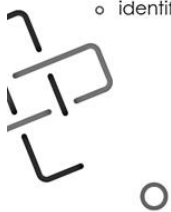
- o unchanged polymer backbone
- o identifiable resin system

In this paper we will review Derakane™ Signia™ resin low styrene emission technology. Derakane™ Signia™ 411 bisphenol-A epoxy vinyl ester resin was evaluated in both laboratory studies and shop trials to demonstrate how this valuable new technology provides a cleaner, more efficient shop environment, while simultaneously meeting regional styrene emission requirements.

Today many fabricators are challenged with finding and retaining qualified, experienced operators to meet current demands. Anticipating these needs, Derakane™ Signia™ resins were designed to deliver improved processing characteristics driving faster laminate consolidation, lower foaming, and greatly reduced sanding for application of secondary laminations. These benefits, combined with reduced styrene emissions and less odor in finished parts, lead to greatly improved shop efficiency and cleanliness, ultimately resulting in a more desirable workplace.

vapor suppression effectiveness

Reduction of styrene emission has gained importance to the composites industry over the past several years with the introduction of MACT and many regulations around the globe regarding human exposure to styrene. Derakane™ Signia™ resins contain a unique vapor suppression technology that greatly reduces styrene emissions upon curing. Because the suppression technology requires air to pass over the laminate surface in order to promote formation of the vapor suppressant film, the FRP fabrication method used governs its efficacy. Once formed, this film creates a barrier to block the evaporation of volatile compounds like styrene. For laminate production by hand layup the suppression film begins to form once consolidation and rollout has stopped. In non-atomized spray-up applications, the suppression film forms once resin spray-up stops. Styrene emission occurs when the resin surface is disturbed for processing, but the suppression film quickly re-forms. In filament winding the rotating mandrel provides good air flow at the laminate surface and promotes rapid formation of the vapor suppression film.



ashland.com / efficacy usability allure integrity profitability™



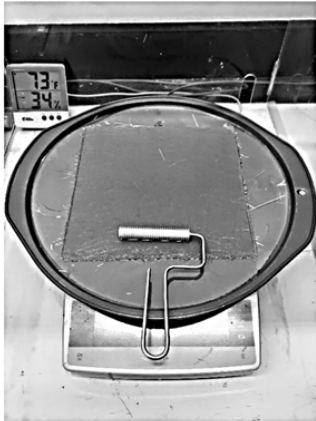


Figure 1: Derakane™ Signia™ 411 vapor suppression effectiveness test specimen

All vapor suppression testing was performed and results calculated according to rules promulgated by U.S. EPA regulations establishing the RPC MACT (Subpart WWWW). Test methods used are defined on page 46, Appendix A to Subpart WWWW – Test Methods Vapor Suppressant Effectiveness Test Protocol¹. A Signia™ 411 test specimen is pictured in Figure 1.

The calculated Vapor Suppression Effectiveness (VSE) factor for Derakane™ Signia™ 411 and Equivalent Non-Vapor Suppressed (also known as non-LSE) Styrene Content are reported in Table 1. The actual styrene content in Derakane™ Signia™ 411 is 44%, but its vapor suppression technology allows it to perform the same as resins with far less styrene content. This is seen in the second row of Table 1 – the percent of styrene shown here is what a typical resin would contain to achieve the same emissions as the EPA calculates for manual layup, non-atomized spray-up or by filament winding. Reinforcement content also affects the rate of styrene emission.

resin application method	manual	non-atomized mechanical	filament winding
derakane™ signia™ 411 resin emissions (lbs/ton)	104	78	118
equivalent non-vapor suppressed styrene content (%)	37	35.7	32.4
40 C.F.R. Part 63 Subpart WWWW Emission Calculation Factor (VSE Factor): 0.55 ¹			

Table 1: Derakane™ Signia™ 411 Resin Emissions Calculations.

lower styrene odor

In trials at various fabrication shops, workers noted far less styrene odor during fabrication. Finished, cured laminates also had considerably less styrene odor as compared to non-Signia™ resins. When samples were transported in closed containers, a lack of styrene odor was noted upon opening as compared to traditional epoxy vinyl ester (EVER) and unsaturated polyester (UPR) resins based composites. At the Ashland Corrosion Science Center the amount of styrene emitted by neat castings of cured resin was measured using headspace gas chromatography (HSGC)² with a mass spectrum detector (MSD). A typical sample within a 25 mL headspace vial is represented in Figure 2. Resin samples were tested 2 and 24 hours after cure. This interval was chosen since this time is representative of how long a fabricator would be working on an FRP part in a typical shop. Test samples were prepared by adding a drop of promoted and initiated resin with a 15 minute cure to a 25 mL headspace vial. The vial then was sealed and measured at 25 °C (75 °F) by headspace GC using a fused silica HP-624 capillary column attached to a MSD operating in single ion mode (m/z 57 and 91).

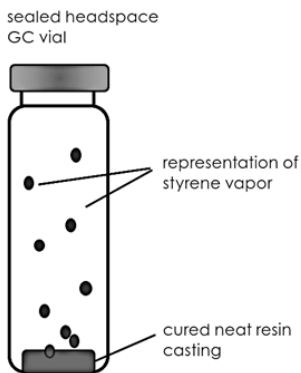


Figure 2: Sealed headspace gas chromatography vial with cured resin casting.

Looking at Figure 3, we see the amount of styrene emitted by Derakane™ Momentum™ 411-350 is dramatically higher than that of Derakane™ Signia™ 411. In fact, the Momentum™ resin casting overloaded the detector when measured 2 hours after cure. If the detector had been able to measure the amount of styrene emitted from the Momentum™ casting 2 hours after cure, it would have been several orders of magnitude higher than what is seen for the Signia™ sample, Figure 3, top graph. This dramatic difference in measured styrene emission after cure demonstrates why customers experienced substantially reduced styrene odor in finished laminates for Signia™ 411 compared to other epoxy vinyl ester resins during shop trials.

less material loss

As Derakane™ Signia™ 411 cures, its low styrene emission technology significantly reduces the loss of styrene compared to non-LSE resin systems. This means that more of the styrene present in Signia™ resin is converted to cured laminate. Derakane™ Momentum™ 411-350 and Derakane™ Signia™ 411 serve nicely to demonstrate this effect by comparing the amount of weight lost after cure for both resins. Data presented in Figure 4 was collected using the same test apparatus (Figure 1) and method employed to derive the VSE values described earlier in this paper. Looking at Figure 4, Derakane™ Signia™ 411 retains 3% more weight than Momentum™ 411-350. For a cured laminate this means 3% less liquid Signia™ 411 resin is needed to obtain the same resin to reinforcement ratio as Momentum™ 411-350. It's important to note the savings is specific to the laminate construction used to establish the VSE factor. A different laminate construction might lead to a different styrene loss fraction. We also compared the performance of Derakane™ Signia™ 411 to other commercially available LSE technologies and found its performance to be comparable or slightly better, Figure 4.

summary

The chemistry of epoxy vinyl ester resins makes them highly reactive. When first invented they were unstable and difficult to use. Introduction of better production capabilities improved their stability and allowed them to become a material of choice for corrosion applications where alloys cannot perform. In Derakane™ Signia™ resins, Ashland has combined the best technological features of the Derakane™ and Hefron™ lineage with additional new learnings to introduce a leap forward in stability and usability compared to previous generations of epoxy vinyl ester resins.

For shop owners, styrene emission is an important consideration for environmental permitting requirements as well as for the quality of the working environment for their employees. This paper demonstrates how the low styrene emission technology built into Derakane™ Signia™ resins addresses these needs by reducing styrene emissions during fabrication of FRP equipment. In Signia™ resin trials shop workers routinely commented and acknowledged lower styrene odor in their work area. This, combined with Derakane™ Signia™ 411's improved processing characteristics, lead fabricators to prefer working with Derakane™ Signia™ resins.

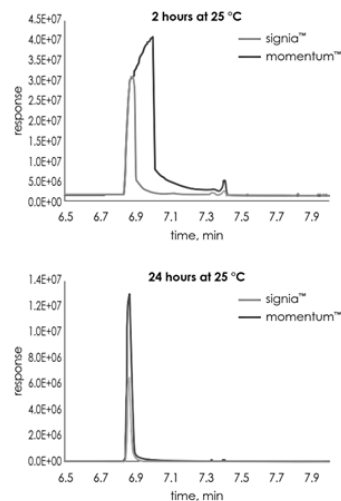


Figure 3: Styrene emission from resin castings 2 hours after and 24 hours after cure.

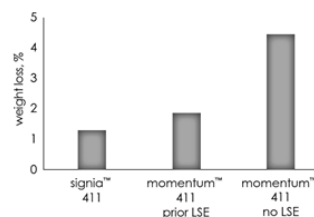


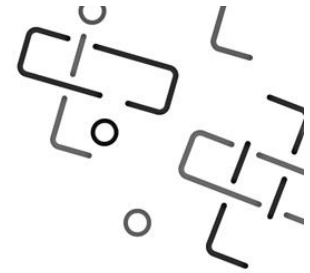
Figure 4: Percent weight loss after cure of low styrene emission and non-low styrene emission test specimens.

¹ 40 C.F.R. Part 63, Subpart WWW, Table 1

² https://en.wikipedia.org/wiki/Headspace_gas_chromatography_for_dissolved_gas_measurement

derakane™ signia™ resins

improved shop efficiency



introduction

Introduced in 1965 to combat corrosion in hot, wet chlorine environments, Derakane™ epoxy vinyl ester resins have become the industry standard for corrosion-resistant fiber reinforced polymer (FRP) equipment. High performing derivatives have been introduced over the years to allow vinyl ester solutions for expanded chemical environments, high temperature performance and areas requiring improved toughness. With the introduction of Derakane™ Signia™, Ashland has leveraged new production capabilities to modernize resin features including improved environmental performance, better workability, increased workplace conditions and worker satisfaction.

features

Derakane™ Signia™ resins provide significant advantages for fabricators, designing engineers and owner / end users of corrosion-resistant FRP equipment.

in the shop

- low styrene emission
- improved shop efficiency
- longer shelf life

in the field

- unchanged polymer backbone
- identifiable resin system

In this paper we will expand on how Signia™ resins improve shop efficiency. Derakane™ Signia™ 411 bisphenol-A epoxy vinyl ester resin is used in key examples from shop trials to demonstrate how Signia™ technology provides a cleaner, more efficient shop environment.

Today many fabricators are challenged with finding qualified and experienced operators to meet current order demands. Anticipating these needs, Signia™ resins were designed to deliver improved processing characteristics to drive faster laminate consolidation, lower foaming, and greatly reduced sanding for application of secondary laminations. These features, combined with reduced styrene emissions, reduced odor from finished parts, and cure packages that can eliminate production steps when making thick parts lead to greatly improved shop efficiency and cleanliness resulting in a much more desirable workplace.

improved laminating

reduced foaming

Reduced foaming in Signia™ resins leads to less entrapped gas bubbles and faster consolidation of reinforcement layers. In Figure 1 the foaming of Derakane™ Signia™ 411 (left) is compared to Derakane™ Momentum 411-350 (right) 1 minute 30 seconds after adding Norox® 925H MEKP. Much less foaming is seen in the Signia™ resin. This feature leads to laminates with fewer voids. In this study Derakane™ Signia™ 411 was promoted with 0.2 parts per hundred (pph) Cobalt Naphthenate 6% and 0.05 pph Dimethylaniline (DMA) and Derakane™ Momentum 411-350 was promoted with 0.2 pph Cobalt Naphthenate 6%. Both were initiated with 1 phr of high dimer Norox® 925H MEKP for a 15 minute gel time.

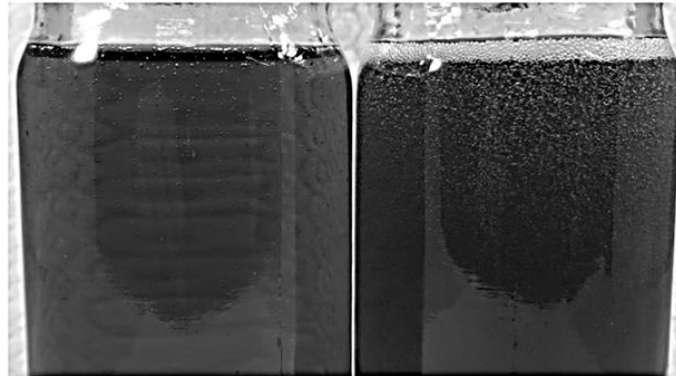
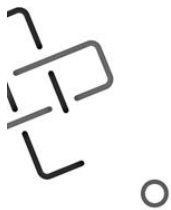


Figure 1: Comparison of foaming in promoted and initiated Derakane™ Signia™ 411 (left) and Derakane™ Momentum 411 (right) resin 1 minute and 30 seconds after initiation.



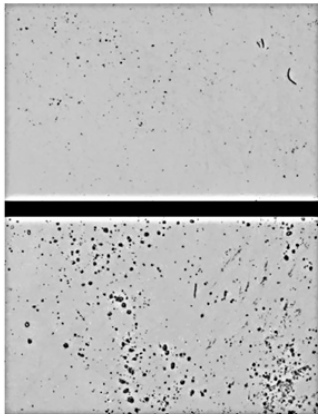


Figure 2: Backlit images of Derakane™ Signia™ 411 (top) and Derakane™ Momentum 411 (bottom) laminates used in image analysis for void content analysis.



Figure 3. Picture of a completed secondary bonding test laminate with border tape separating the edge of the first and secondary layers.

fewer entrapped voids

In shop trials with Derakane™ Signia™ 411, operators consistently noted that wet-out and air release is significantly improved compared to Derakane™ Momentum 411-350 and Hetron™ 922. To demonstrate this improvement, experiments were conducted where 2 plies of 450 g/m³ (1.5 oz/ft²) chopped strand glass mat were made where only 10 passes of a serrated roller was allowed to consolidate the plies and eliminate bubbles. The resin to glass content for these experiments was controlled at 65% resin to 35% glass. Figure 2 shows typical images of laminates from this experiment. Note the appearance of fewer voids in the Signia™ resin laminate (top) compared to the Momentum laminate (bottom). Cured laminate images were analyzed using an in-house image analysis tool to quantify the number of voids in each picture. Signia™ laminates were shown to have only 0.008 to 0.01 percent voids compared to 0.04 to 0.06 percent entrapped voids in the Momentum laminates.

easy surface preparation

Reduction of steps in fabrication is one of the shortest paths to improving shop efficiency. Reducing the amount of preparation needed to apply secondary layups of FRP is a key benefit of Signia™ resins. We used two methods to confirm good secondary bonding for Signia™ 411 – qualitative analysis through fiber tear evaluation and quantitative shear strengths values through ASME RTP-1-2017 Appendix M5 bonding test standard².

secondary bonding test laminate preparation – fiber tear evaluation

Fiberglass-reinforced laminates were prepared for fiber tear evaluation using standard hand lay-up preparation methods. The laminates were prepared in the Ashland Corrosion Science Center (Dublin, Ohio) and at various customer locations. Several resin cure schedules based on MEKP, Cobalt Naphthenate, and Dimethylaniline were used. To understand the effect of reactive mass on cure and secondary bonding fiber tear, thick and thin laminates were prepared. Primary laminates were fabricated as a representative FRP substrate, aged, subjected to surface preparation by sanding/grinding or no preparation performed, and finally a secondary lamination was applied to the primary laminate. The final laminate constructions were split at the interface between the primary and secondary layers using a wedge. The degree of fiber tear due to the failure of the secondary bond was evaluated according to an established scale.

thick laminate preparation

Primary substrate laminates were constructed using 7 plies of 450 g/m³ (1.5 oz/ft²) chopped strand mat and promoted and initiated epoxy vinyl ester resin. The primary laminates were cured at ambient conditions for 24 hours. In some cases, primary laminates were post-cured for 4 hours at 82 °C (180 °F) to simulate extended aging. A secondary layup of 7 plies of 450 g/m³ (1.5 oz/ft²) chopped strand mat and promoted and initiated epoxy vinyl ester resin was applied on top of the primary laminate. For ease of driving the wedge between the primary and secondary layers, a one-inch border of tape was applied to the primary laminate before application of the secondary layer (see Figure 3). The laminates were cured at ambient conditions, 17 °C to 26 °C (63 °F to 79 °F), for a minimum of 72 hours, followed by separation of the primary and secondary layers to evaluate bond peel resistance and fiber tear. A completed secondary bonding laminate is shown in Figure 3.

thin laminate preparation

Thin laminates were prepared as described above in the Thick Laminate Preparation section, but 3 plies of 450 g/m³ (1.5 oz/ft²) chopped strand mat were used in place of 7 plies.

secondary bonding fiber tear

Secondary bonding by wedge or peel test is difficult to evaluate as it is largely based on subjective observations of the observer/operator. A wedge test standard was developed by Ashland Technical Service for previous secondary bonding studies. Figure 4 shows the relative level of fiber tear at 20, 60 and 100%.

The top picture in Figure 5 shows the general setup of the test apparatus, with the wedge placed into the taped split initiation area of the upper laminate. In Figure 5 at the bottom are pictured examples of tested specimens. The tested specimens shown in Figure 5 gave excellent fiber tear and are representative of the typical fiber tear witnessed from specimens made in Signia™ trial fabrication shops and in Ashland labs. In Figure 5 the bottom fiber tear specimen was post cured for 4 hours at 82 °C (180 °F) before application of the second layer where the fiber tear specimen above had no post-cure applied.

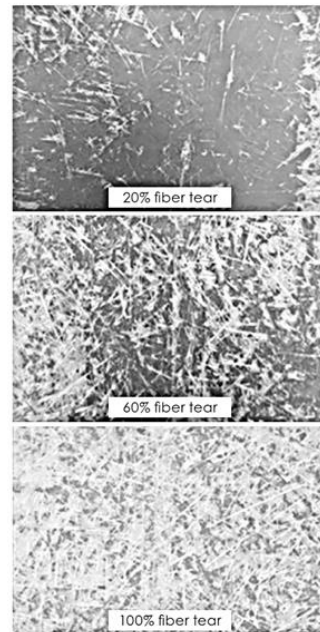


Figure 4. Secondary Bonding Wedge Test example scale.

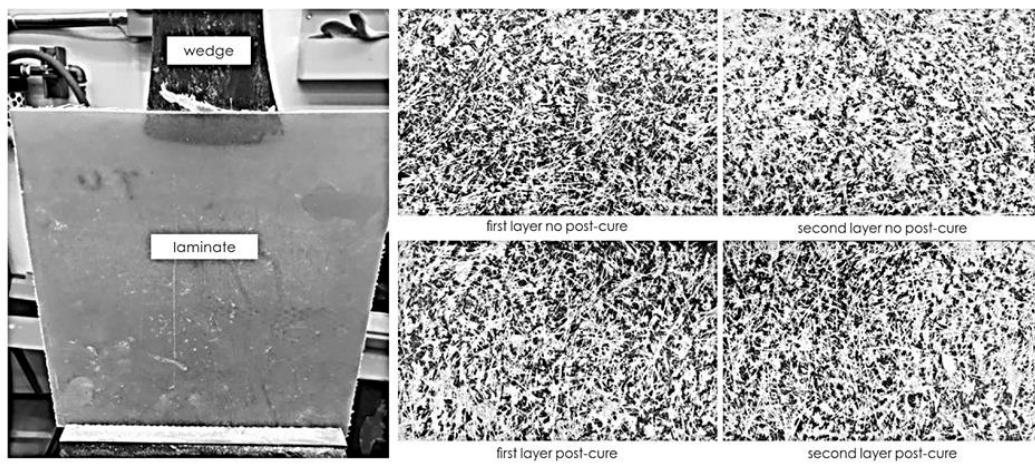


Figure 5. Secondary bonding wedge test setup (top) and tested secondary bonding laminates with no surface preparation by sanding of the primary layer (bottom).



Figure 6. Preparation of M5 test specimens in a customer's shop (top) and pre-cut and machined M5 test specimens (bottom).

In tests conducted on laminates where the corrosion barrier was the interface with the secondary layer we typically found poor secondary bonding. Upon evaluation it was found that dis-bonding occurred due to a lack of reinforcement at the interface. Because the corrosion barrier is resin-rich, the bond is only as strong as the resin. When trying to bond against the surfaces that had cured against the mold, we found residual mold release also caused clean dis-bonding with no fiber tear. Another impediment we found to secondary bonding was with filament wound laminates where there was no chopped strand glass or intimate contact of glass between the primary and secondary layers. Based on these observations, in cases where there is a continuous resin rich layer some type of surface prep or application of chopped strand glass should be applied to prevent dis-bonding.

When constructing equipment to a manufacturing standard such as RTP-1 or an end user specific specification where sanding is mandated between secondary overlays, these protocols should be followed and surface preparation should be performed as directed by the standard or specification. In these cases, it was observed by fabricators that the Derakane™ Signia™ resin did not gum up sanding disks the same way as current resins. This performance was attributed to the improved surface cure driven by the kinetics of the Signia™ cure and presence of the styrene suppression film preventing air inhibition of cure at the resin surface. In secondary bonding studies and in full scale equipment fabrication trials, it was found that Signia™ resins typically developed a higher Barcol in a shorter period of time – typically, greater than 30 in 1.5 hours. Further studies on this capability are being conducted and will be presented in the near future.

ASME RTP-1-2017 appendix M5 secondary bond test specimen construction and testing

The ability to quantify secondary bonding in a way that is meaningful to fabricators was identified in the ASME RTP-1-2017 Appendix M5 Secondary Bonding test standard. Following the procedures defined in Appendix M5, a FRP pipe section was produced using Derakane™ Signia™ 411. A 15 minute promotion and initiation schedule was used for pipe and secondary layup of the M5 test specimens. The pipe was allowed to cure for a minimum of 72 hours between 21 °C (70 °F) and 27 °C (80 °F) before the secondary lamination was applied. The application of the secondary layup can be observed on prefabricated pipe in the top picture of Figure 6. Note the pipe is pigmented blue so the pipe laminate can be distinguished from the secondary laminate for test specimen machining. Machined specimens can be seen in the bottom picture of Figure 6. ASME RTP-1-2017 Section 4-320 and Appendix M5 specify that the pipe surface should be prepared by sanding before application of the secondary bonded laminate. The goal of the testing described here is to evaluate the ability of Derakane™ Signia™ 411 to bond to prepared and unprepared surfaces; therefore, in some cases during these tests there was no preparation of the pipe surface by sanding.

Machining and testing of specimens was conducted by Fiberglass Engineering Mechanics (FEMech) Testing Lab, in Harrison, AR, as well as the Ashland Physical Testing Lab (APTL) in Dublin, OH. The top picture in Figure 7 shows a close-up view of the M5 test specimen after machining. The picture on the bottom in Figure 7 shows a closeup view of the M5 test specimen in the Instron™ compression fixture.

Using the ASME RTP-1-2017 Appendix M5 test standard a shear strength value can be calculated to evaluate how well a secondary bond is made by a fabricator. To pass, the specimen must reach a minimum shear strength value of 13.79 MPa (2000 psi). Test samples were prepared in two RTP-1 certified shops by Appendix M5 certified fabricators. Samples made with sanded and un-sanded pipe were sent to Ashland's Physical Testing Lab (an ISO9001 independently certified lab) and to Fiberglass Mechanics.

Figure 8 presents data for RTP-1 Appendix M5 test specimens for sanded and un-sanded pipe. This data clearly shows that shear values for sanded (Prep) and non-sanded (No-Prep) pipe are similar, and in all cases bonding exceeded the minimum M5 shear strength requirement of 13.79 MPa.

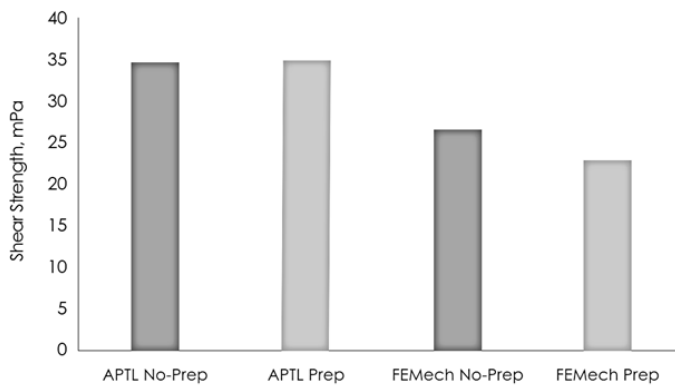


Figure 8. ASME RTP-1 Appendix M5 secondary bonding shear strength values for sanded (Prep) and un-sanded (No-Prep) test specimens.



Figure 7. Machined M5 test specimen after machining (top) and M5 test specimen mounted in the Instron compression fixture (bottom).



Figure 9: Measurement of thick filament wound tank section made in a single continuous step with Derakane™ Signia™ 411 resin.

faster fabrication

The cure and processing characteristics of Derakane™ Signia™ 411 resin makes it possible to reduce the number of steps required to make thick part such as a hand laid-up flange or filament wound vessel. Signia™ is not sensitive to air inhibition which leads to excellent Barcol development and surface cure allowing fabricators to begin secondary layups sooner than with previous resin systems used. This is useful in flange attachment layups and application of repad for construction of headers, columns and tanks. Signia™ resin technology has been shown to make thick parts without warping and scorching related to heat development. In several customer trials very thick parts were made without issue related to heat development.

filament winding of thick tank sections

The vessel wall pictured in Figure 9 was produced in one continuous winding process using a common MEKP / Cobalt Naphthenate cure to a thickness of 27 mm (2 in) with a high glass content (~65%). When building vessels by filament winding the fabricator can build the corrosion barrier by hand layup and chopper gun and then take advantage of Signia™ 411's excellent secondary bonding by not having to sand the surface before starting the winding process. It's important to note that the best practice is to apply a layer of resin and chopped strand for a bedding layer between the cured corrosion barrier and the layers of glass filament roving. This practice is common when laying up on a sanded surface.

hand lay-up of thick laminates

When building large manway flanges it commonly takes a fabricator three to four steps to lay up the complete sequence corrosion barrier and structural layer reinforcements. It is common for there to be 26 to 36 layers of alternating 450 g/m³ (1.5 oz/ft²) chopped strand mat and 680 g (24 oz) woven roving. Typically, MEKP/CHP initiator blends are required to achieve long gel times to provide the desired working time and minimize high heat build-up upon cure. With Signia™ 411, Copper Naphthenate (CuNap) has been successfully used to reduce the peak exotherm and extend the gel-to-peak exotherm with minimal effect on gel time. This gives fabricators the time needed to lay up the full reinforcement sequence for the flange, while preventing high heat development that can scorch the upper layers of resin and reinforcement. In Table 1 the effect of Copper Naphthenate can be seen in standard 100 gram cup gel time studies. It can be seen in this data that high hydrogen peroxide (H₂O₂) containing MEKP initiators like Luperox® DDM-9 have a larger reduction of peak exotherm when using Copper Naphthenate. The effect is not as large for high dimer MEKP initiators like Norox® 925H.

resin temperature, °F	75	75	75	75
derakane™ signia™ 411 resin, pph	100	100	100	100
6% cobalt, pph	0.15	0.15	0.15	0.15
10% cunap 8%, pph	0	0.25	0	0.25
high dimer MEKP, pph	1	1	—	—
high H ₂ O ₂ MEKP, pph	—	—	1	1
GT, min	28	28	27	33
G-PE, min	20	41	23	54
PE °F	325	275	310	110

Table 1: Effect of Copper Naphthenate in parts per hundred (pph) on and MEKP choice on gel time (GT), gel-to-peak exotherm (G-PE) and peak exotherm (PE) in 100 gram T-Cam cup gels.

In a recent trial a fabricator was able to make 36" ID manway with a ¾ inch (20 mm) thick flange in one layup, significantly reducing the amount of needed to make this part. In addition to producing a good quality laminate in the flange and next of the manway the amount of drawback of the is critical to if the part is acceptable or not. In Figure 10 it can be seen the drawback on the flange is minimal and consistent with existing flanges made by a multi-step process. Using Derakane™ Signia™ 411 with CuNap allowed the customer to reduce fabrication time from a multi-step production process that took 2–3 days to complete from start to demolding to a 6 hour process from start to demolding.

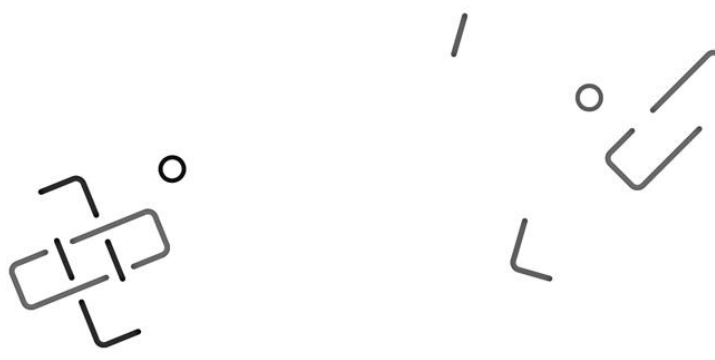
summary

The chemistry of epoxy vinyl ester resins makes them highly reactive and when first invented they were unstable and difficult to use because of this. Introduction of better production capabilities improved their stability and allowed them to become a material of choice for corrosion applications where alloy cannot perform. In Derakane™ Signia™ resins Ashland has combined the best technological features of the Derakane™ and Hetron™ lineage with additional new learnings to introduce a leap forward in stability and usability compared to previous generations of epoxy vinyl ester resins.

The experiments described in this paper demonstrate Derakane™ Signia™ resin technology is capable of improving shop efficiency through less surface preparation, faster Barcol development, less waiting time between the application of additional laminates, and the ability to make thicker parts. This results in improved labor efficiency through a reduction or removal of entire fabrication steps, improved shop cleanliness and overall faster processing of high quality FRP parts. Since Ashland's introduction of Derakane™ Signia™ resin technology it has been widely embraced by shop fabricators and owners for the landmark improvements and value it brings.



Figure 10: Derakane™ Signia™ 411 with CuNap manway on mold (top) and measure of flange drawback or curl after cure (bottom).

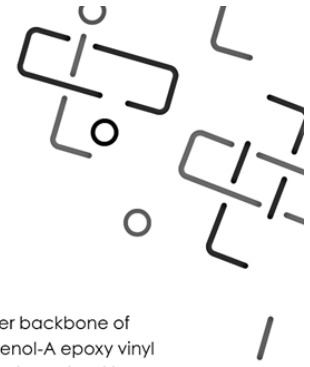


¹ Norox® is a registered trademark of United Initiators.
² ASME Standard RTP-1-2017, Appendix M5, Qualification of Laminators and Secondary Bonders, The American Society of Mechanical Engineers, Two Park Avenue, New York, NY 10016-5990, 2017.
³ Luperox® is a registered trademark of Arkema Inc.



derakane™ signia™ resins

unchanged polymer backbone



introduction

Introduced in 1965 to combat corrosion in hot, wet chlorine environments, Derakane™ epoxy vinyl ester resins have become the industry standard for corrosion-resistant fiber reinforced polymer (FRP) equipment. High performing derivatives have been introduced over the years to allow vinyl ester solutions for expanded chemical environments, high temperature performance and areas requiring improved toughness. With the introduction of Derakane™ Signia™, Ashland has leveraged new production capabilities to modernize resin features including improved environmental performance, better workability and increased worker satisfaction.

features

Derakane™ Signia™ resins provide significant advantages for fabricators, design engineers and asset owners/end users of corrosion-resistant FRP equipment.

In the shop

- low styrene emission
- improved shop efficiency
- longer shelf life

In the field

- unchanged polymer backbone
- identifiable resin system

In this paper we will expand on the unchanged polymer backbone of Derakane™ Signia™ resins. Derakane™ Signia™ 411 bisphenol-A epoxy vinyl ester resin is used in key examples to demonstrate the polymer backbone is unchanged compared to previous generations of Derakane™. It provides resistance to a wide range of acids, alkalis, bleaches, and organic compounds used in chemical processing industry applications.

Assurance of corrosion performance is critical to users and specifiers of FRP equipment. Since the Derakane™ Signia™ polymer backbone is the same compared to previous Derakane™ products, asset owners and engineers can be assured that all previous Derakane™ corrosion studies, historical data and field case histories remain relevant to demonstrate performance for their design requirements. This combined with improvements for the fabricator leads to the availability of better, more efficiently produced and more environmentally friendly FRP equipment.

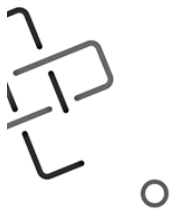
unchanged polymer backbone

Ashland knows through direct chemical structure evaluation the Derakane™ Signia™ polymer backbone is unchanged compared to previous versions of Derakane™. The challenge is to demonstrate this to the industry without revealing proprietary information. The first step towards this is comparing thermal and mechanical properties and validating they are the same for Derakane™, Derakane™ Momentum™, and Derakane™ Signia™ bisphenol-A epoxy vinyl ester resins. Properties such as tensile and flexural strength, modulus and heat distortion temperature measure directly the characteristic of the cured polymer matrix crosslinking.

Table 1 presents thermal and mechanical properties for cured clear castings of Derakane™ Signia™ 411, Derakane™ 411-350, and Derakane™ Momentum™ 411-350. Taking standard deviation into account for each of the test methods, it can be seen the thermal and mechanical properties for the three resins are the same^{1,2}.

property of casting	derakane™ signia™ 411	derakane™ 411-350	derakane™ momentum 411-350	unit (SI)	method
tensile strength	85.6	81.3	83.6	MPa	ASTM D638
tensile modulus	3.1	3.0	3.0	GPa	ASTM D638
tensile elongation	5.1	5.1	5.2	%	ASTM D638
flexural strength	147.9	138.6	144.8	MPa	ASTM D790
flexural modulus	3.3	3.2	3.3	GPa	ASTM D790
heat distortion temperature	105	105	105	°C	ASTM D648

Table 1. Typical mechanical properties of Derakane™ Signia™ 411, Derakane™ 411, and Derakane™ Momentum™ 411 clear castings. All properties were calculated on a clear casting that was cured for 24 hours at ambient conditions then post-cured.



Resin viscosity and density are largely governed by polymer chain length and the percent of monomer (styrene) present. In Table 2 the viscosity of Derakane™ Signia™, Derakane™ Momentum™, and Derakane™ 411 family resins are presented. The data shows the percent of styrene and the viscosity are the same for each of the resins. If there was a difference in polymer chain construction for these resins, more styrene would be needed for longer average chain lengths, or less styrene for shorter average chain lengths to achieve the same viscosity. Variations in polymer chain construction would create differences in mechanical properties – which is not seen in Table 1 data.

property at 25°C (77°F)	derakane™ signia™ 411	derakane™ 411-350	derakane™ momentum™ 411-350	unit (SI)	method
Brookfield viscosity	350	350	350	cps	ASTM D2196
styrene content	44	44	44	%	ASTM D638
density	1.046	1.046	1.046	g/ml	ASTM D1475

Table 2. Typical liquid properties of Derakane™ Signia™ 411, Derakane™ 411, and Derakane™ Momentum™ 411 resins.

To confirm corrosion performance is unchanged, two relatively aggressive chemical environments were chosen for evaluation of Derakane™ Signia™ resin versus the corrosion resistance of the classic Derakane™ 411 type bisphenol-A epoxy vinyl ester resin backbone. Hydrochloric acid and sodium hydroxide are bookends of conditions found in many industrial applications such as chemical process and mineral processing – consistent performance in these environments is critical and are key indicators of an unchanged backbone

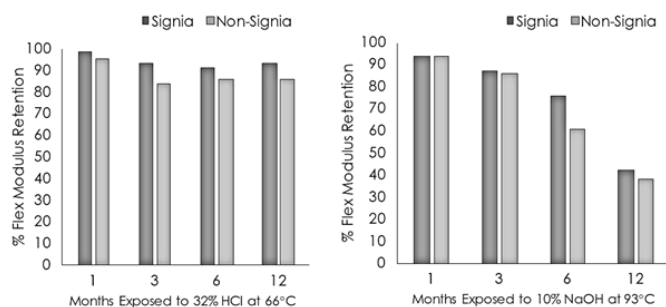


Figure 1. ASTM C-581 corrosion study data for 32% hydrochloric acid at 66°C (left) and 10% sodium hydroxide at 93°C (right).

The graphs of C581 corrosion data in Figure 1 show the percent retention of C581 coupon modulus after exposure to 32% hydrochloric acid at 66°C (150°F) (Figure 1, left) and after exposure to 10% sodium hydroxide at 93°C (200°F) (Figure 1, right). Laminate modulus is mainly determined by the reinforcement, not the resin. The retention of modulus relates directly to degradation of glass reinforcement and the ability for the resin to protect the glass from the chemical environment². The data demonstrates that the performance between Derakane™ Signia™ and the classic Derakane™ bisphenol-A epoxy vinyl ester polymer backbone is similar – taking variations inherent to C581 testing into account.

It should be noted 10% sodium hydroxide at 93°C (200°F) is relatively aggressive and the coupon construction chosen is not what would be recommended for this service in a real-world application. This construction was chosen to better evaluate how each resin protects glass reinforcement from chemical attack³.

summary

The chemistry of epoxy vinyl ester resins makes them highly reactive and when first invented they were unstable and difficult to use because of this. Introduction of better production capabilities improved their stability and allowed them to become a material of choice for corrosion applications where alloys cannot perform. In Derakane™ Signia™ resins, Ashland has combined the best technological features of the Derakane™ and Hetron™ lineage with additional new learnings to introduce a leap forward in stability and usability compared to previous generations of epoxy vinyl ester resins. Liquid, thermo-mechanical, and corrosion performance data presented in this paper supports that Signia™ resins have an unchanged polymer backbone – assuring customers the vast library of Derakane™ corrosion and case history data collected over the past 50 plus years applies to Signia™ resins.

¹ Clear castings of 3.2 mm (1/8") thickness were prepared between glass plates using standard preparation methods. The castings were cured at room temperature for 24 hours then post-cured. Thermal and mechanical properties were determined using ASTM methods and Instron mechanical testing equipment.

² Properties are typical values, based on material tested in our laboratories. Results may vary from sample to sample. Typical values should not be construed as a guaranteed analysis of any specific lot or as specification items.

³ Derakane™ epoxy vinyl ester resins chemical resistance guide, pp. 8, 65, Spring 2017, Ashland LLC., Dublin, Ohio, 43017

regional centers

North America
Dublin, OH USA
Tel: +1 614 790 3333

Europe
Switzerland
Tel: +41 52 560 55 00

India
Maharashtra
Tel: +91 22 61489696

Asia Pacific
Singapore
Tel: +65 6775 5366

Middle East, Africa

Istanbul, Turkey
Tel: +00 90 216 538 08 00

Latin America
Mexico
Tel: +52 55 52 76 6121

ashland.com/contact

® Registered trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries

™ Trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries

© 2017, Ashland / COM18-134 WS

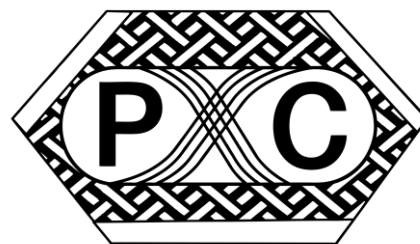
The information contained in this brochure and the various products described are intended for use only by persons having technical skill and at their own discretion and risk after they have performed necessary technical investigations, tests and evaluations of the products and their uses. Certain end uses of these products may be regulated pursuant to rules or regulations governing medical devices, drug uses, or pesticidal or antimicrobial uses. It is the end user's responsibility to determine the applicability of such regulations to its products.

All statements, information, and data presented herein are believed to be accurate and reliable, but are not to be taken as a guarantee of fitness for a particular purpose, or representation, express or implied, for which seller assumes legal responsibility. No freedom to use any patent owned by Ashland, its subsidiaries, or its suppliers is to be inferred.



POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



SIMULATION OF MODERN MATERIALS IN ALTAIR HYPERWORKS

SIMULACE MODERNÍCH MATERIÁLŮ V ALTAIR HYPERWORKS

MARTIN KUKLÍK¹, VOJTĚCH RULC², HYNEK PURŠ³

Simulation testing of modern materials in Altair HyperWorks tools and their use for designing new quality products is presented in this paper on two examples. First example application is comparison of two computational tools and their simulation results in task of breaking flanges made of typical semi-crystalline polymer and the correlation of these results with the real test. Another example is a dynamic analysis – run over of the electric car charging connector.

Simulace testování moderních materiálů v nástrojích Altair HyperWorks a jejich využití pro návrh nových kvalitních produktů je v tomto příspěvku představeno na dvou příkladech. Jedním z příkladů použití je porovnání dvou výpočetních nástrojů, jejich výsledků simulace přeražení příruby vyrobené z typického semi-krytalického polymeru a korelace těchto výsledků s reálným testem. Dalším příkladem je ukázka řešení dynamické úlohy – přejetí nabíjecího konektoru elektromobilu.

KEYWORDS

Simulation, analyses, CAE, modern materials, HyperWorks

ÚVOD

Rychlost vývoje produktů se neustále zvyšuje, a to i přesto, že stále roste i složitost jejich vývoje. Aby bylo možné držet při vývoji krok s konkurencí, nebo být ideálně o krok napřed, je potřeba přijmout skutečnost, že v mnoha průmyslových oborech se bez virtuálního ověřování formou simulací a analýz již neobejdeme. Ty mohou ušetřit nejenom spoustu finančních prostředků, které jsou často vynakládány na neperspektivní směry vývoje, jejichž neperspektivnost se zjistí až ve stádiu fyzického testování, ale mohou stejným způsobem ušetřit i cenný čas.

¹ Ing. **Martin Kuklík**, Advanced Engineering s. r. o. Na Ostrohu 16, Praha 6, Czech Republic. Tel +420 281 097 525. Email: mkuklik@advanced-eng.cz

² Ing. **Vojtěch Rulc**, Advanced Engineering s. r. o. Na Ostrohu 16, Praha 6, Czech Republic. +420 281 097 525. Email: vrulc@advanced-eng.cz

³ Ing. **Hynek Purš**, Ph.D., Advanced Engineering s. r. o. Na Ostrohu 16, Praha 6, Czech Republic. Tel +420 281 097 212. Email: hpurs@advanced-eng.cz

Aby ovšem virtuální testování mělo smysl a jeho přínosy byly skutečně takové, jaké se předpokládají, musí pochopitelně jeho výsledky odpovídat skutečnosti. Ne vždy se toto však daří. Úskalími jsou nejčastěji buď špatně popsané materiálové vlastnosti, které mohou mít na straně dodavatele příčinu v nedostatečně opakovatelné a přesné výrobě materiálu, nebo na straně výrobce výpočetního softwaru v nedostatečně přesném výpočtu nebo materiálovém modelu.

Pochopitelně není možné žádným softwarem simulovat chování celého světa, bohužel ani všechny vlastnosti materiálů. Jednak není možné je detailně všechny popsat, a jednak i kdyby to možné bylo, výpočet by trval nemyslitelně dlouhou dobu. Z toho důvodu je v oblasti počítačových analýz přistupováno ke všem materiálům jako z části ideálním – vždy v tom směru, který považujeme za dominantní. Pokud lze chování materiálu považovat dominantně jako elasticko-plastický, je v simulaci počítán jako ideálně elasticko-plastický. Pokud je považován za převážně hyperelastický, je s ním při výpočtech nakládáno jako s ideálně hyperelastickým apod. Pak ovšem záleží na tom, jestli vztahy, které pro popis chování zidealizovaného materiálu výrobce výpočetních nástrojů používá, jsou dostatečně přesné. To lze z pozice zákazníka ovlivnit ovšem pouze správným výběrem výpočetních nástrojů.

PŘERAŽENÍ PŘÍRUBY

Tato simulační úloha vychází z problému, se kterým se na nás obrátil zákazník. Reálné ověřovací zkoušky pevnosti příruby vycházely s naprosto rozdílným výsledkem, než byl předpoklad založený na simulaci stejného testu pomocí nejmenovaného explicitního řešiče dynamických úloh.

Příruba byla vyrobena z typického semi-krystalického polymeru a test spočíval v nárazu kovového impaktoru do horní části příruby (viz Fig. 1).

Zatímco původní simulace předpokládala přeražení příruby ve dvou místech: v napojení vodicí trubice na přírubu a další přímo na vodicí trubici v oblasti nárazu impaktoru (viz Fig. 2 vlevo), reálné testy ukázaly přeražení pouze v jednom místě, a to v místě napojení vodicí trubice na přírubu. V místě nárazu impaktoru se žádné výrazné poškození neobjevilo.

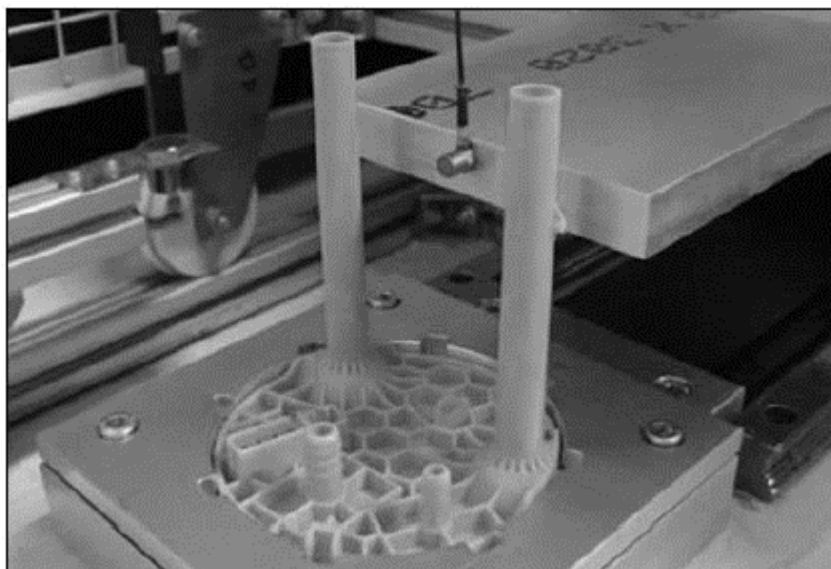


Fig. 1 Reálná ověřovací zkouška

Po převedení modelu z formátu původního řešiče do formátu pro Radioss [1] při zachování identické výpočetní sítě i stejných typů elementů sítě (TETRA 10), byla stejná úloha simulována znovu. Výsledky v Radiossu pak odpovídaly přesně průběhu reálného testu,

a tedy plnily účel virtuální simulace. Tohoto výsledku bylo dosaženo pouze použitím jiného řešiče. Síť nebylo třeba nijak upravovat nebo model validovat.

Rozhodujícím faktorem pro úspěch této simulace byl přesnější výpočet a přesnější popis materiálového modelu. Konkrétně byl použit materiálový model /MAT/SAMP (LAW 76) a failure criterion model /FAIL/JOHNSON

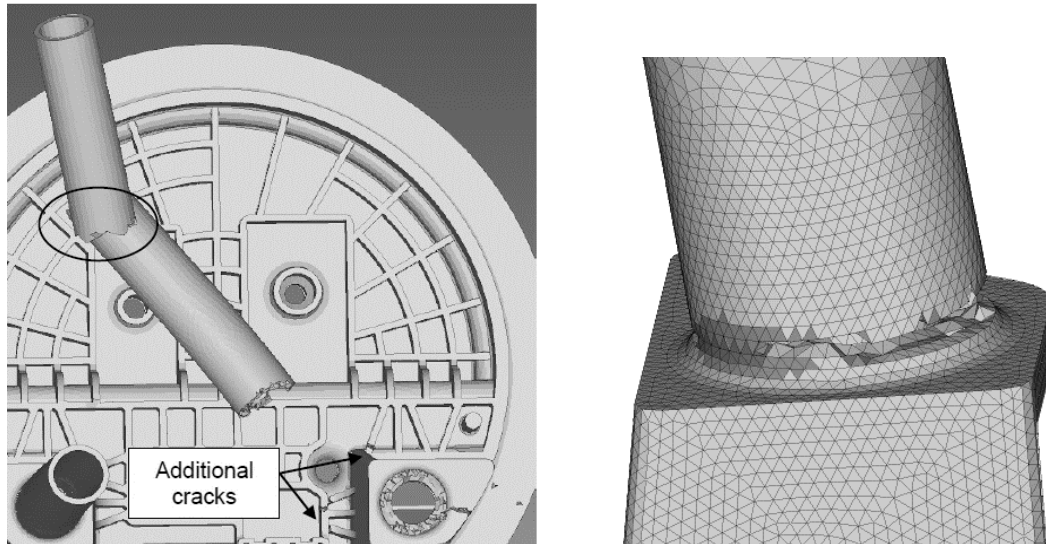


Fig. 2 Porovnání výsledků simulace v nejmenovaném řešiči (vlevo) a řešiči Altair Radioss (vpravo)

PŘEJETÍ NABÍJECÍHO KONEKTORU ELEKTROMOBILU

Druhým příkladem použití řešiče Radioss je úloha přejetí nabíjecího konektoru elektromobilu. I tato úloha vychází praxe a má simulovat situaci, kde se nabíjecí konektor elektromobilu dostane nedopatřením pod kola automobilu. Odpovídá tedy důležité zkoušce dle normy STN EN 62196-1. Pokud by konektor nebyl dostatečně pevný, aby odolal tíze automobilu, nebylo by největší nepříjemností samotné jeho poškození, ale hlavně nebezpečí zkratu uvnitř konektoru a případného vzniku požáru.

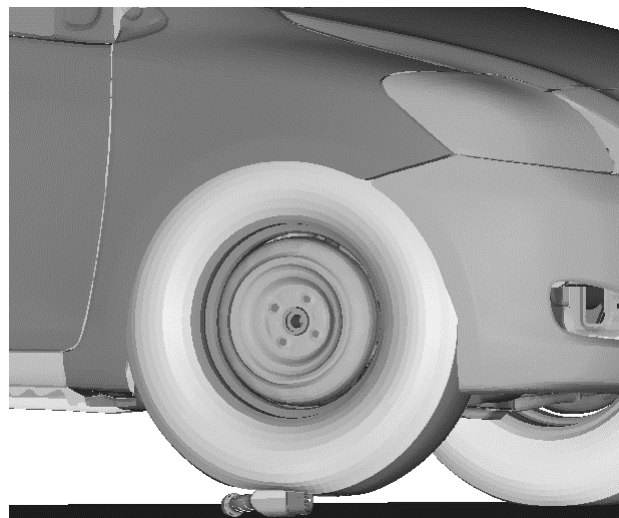


Fig. 3 Přejetí nabíjecího konektoru elektromobilu

Simulace s použitím materiálového modelu Johnson-Cook (využívající matematický vztah (1)) prokázala, že konstrukce napájecího konektoru vyrobená z polyamidu PA6 je dimenzována dostatečně. Nicméně bylo rozhodnuto, že pro další vývoj by bylo vhodné konektor odlehčit, ale zachovat přitom jeho tuhost. Z toho důvodu se přistoupilo k tomu, nahradit původní PA6 jeho kompozitní variantou PA6 GF30, která z 30 % obsahuje zpevňujících skelná vlákna [2].

$$\sigma = (a + b\varepsilon_p^n) \left(1 + c \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) (1 - (T^*)^m) \quad (1)$$

Analýzy a optimalizace konstrukcí z kompozitních materiálů mohou být v mnoha výpočtářských nástrojích velkou výzvou. Sada nástrojů Altair HyperWorks, jehož součástí je i Radioss, však obsahuje Altair Multiscale Designer, který práci s kompozity výrazně usnadní. Jedná se o nástroj pro vývoj a simulaci materiálových modelů kompozitů tvořených spojitými, tkanými nebo sekanými vlákny, voštinových jader, železobetonu, zeminy, kostní tkáně a dalších heterogenních materiálů [3].

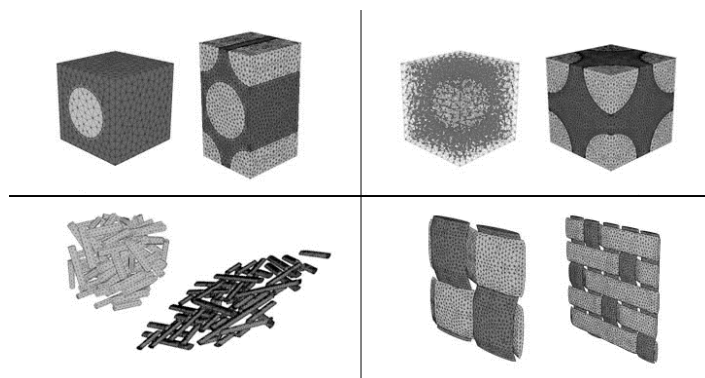


Fig. 4 Schopnosti nástroje Altair Multiscale Designer

Díky Altair Multiscale designer je možné vytvořit parametrický mikro-model materiálu (detailní model tvaru vláken, jejich uspořádání apod.) a automaticky ho škálovat na makro-model s nímž lze dále počítat v Radiossu nebo implicitním řešiči OptiStruct.

Práce na optimalizaci hmotnosti a tuhosti konektoru nejsou ještě u konce, ale dosavadní výsledky se zdají být velmi slibné.

ZÁVĚR

Použití nekvalitních výpočetních nástrojů a nevhodný popis pokročilých materiálů může velmi negativně ovlivnit výsledky simulací, a tím i celého vývoje. Naopak přesná simulace může vývoj inovativních produktů zrychlit a zároveň zlevnit. Na předchozích dvou příkladech bylo právě takové použití vhodného a přesného řešiče, materiálového modelu a podpůrných nástrojů dokladováno.

LITERATURA

1. ALTAIR. Multiscale Designer. *Altairhyperworks.com* [online]. 2019. [Accessed 28 March 2019]. Available from: <https://altairhyperworks.com/product/Multiscale-Designer>
2. ENSINGER. Černý PA 6 GF30 – TECAMID 6 GF30 black Ensinger. *Ensingerplastics.com* [online]. 2019. [Accessed 20 March 2019]. Available from: <https://www.ensingerplastics.com/cs-cz/polotovary/plast/pa6-tecamid-6-gf30-black>
3. ALTAIR. RADIOSS. *Altairhyperworks.com* [online]. 2019. [Accessed 20 March 2019]. Available from: <https://altairhyperworks.com/product/RADIOSS>

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



INDENTATION FRACTURE MECHANICS OF POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES

RALF LACH¹, WOLFGANG GRELLMANN²

The indentation fracture mechanics based on advanced methods such as the approach of Laugier and a newly developed energy-determined approach is found to be very reasonable to assess the fracture toughness of brittle polymers and polymer composites adequately. Compared to other experimental procedures of linear-elastic fracture mechanics there is only a need of small amount of material or small samples, respectively, without any specimen notching before testing.

KEYWORDS

Indentation fracture mechanics, Laugier approach, energy-determined approach, R-curve effect, neat polymers, hybrid organic–inorganic materials, nanocomposites

INTRODUCTION AND BACKGROUND

The application of increasingly thin layers, miniaturisation and nanostructuring using polymers and polymer composites as well as the necessity to analyse small sample quantities are not adequately reflected in the advancement of new testing procedures to evaluate the fracture safety and the lifetime of polymer materials, structures and components. One way to overcome many resultant problems can be the implementation of indentation or scratch fracture mechanics approaches.

The analysis of cracks formed close to hardness impressions is a part of the current trend which deals with the development of simplified approaches for determination of fracture mechanics parameters of brittle polymer materials. However, up to now only very limited experimental knowledge exists of how to calculate the fracture toughness of these materials based on indentation fracture mechanics (see [1–5] and references therein). Within the scope of this work, fracture toughness values for polymethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) determined on the basis of a method proposed by Laugier [6] have been found to be in good agreement with conventionally determined values (Fig. 1) [3]. The Laugier approach is also valid for Palmqvist cracks formed under sharp indenters as found to be typically for polymers [3–5]. For Vickers indenter four individual cracks starting to grow from the corners of the impression diagonals are separated by the plastic zone beneath the hardness impression.

¹ Dr. **Ralf Lach**, Polymer Service GmbH Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Straße 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46 2780. Email: ralf.lach@psm-merseburg.de

² Prof. Dr. **Wolfgang Grellmann**, Polymer Service GmbH Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Straße 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46 2777. Email: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de

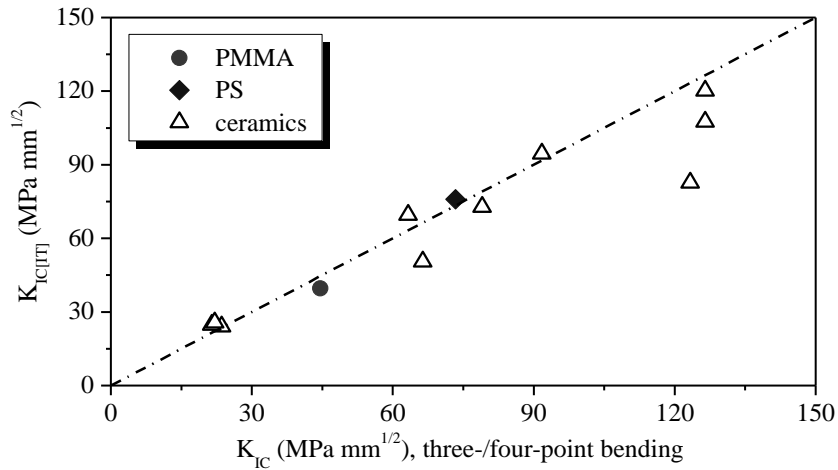


Fig. 1 Comparison of the fracture toughness K_{IC} determined using the indentation fracture mechanics approach by Laugier ($K_{IC(IT)}$) and the conventional bending tests [3, 6]

PMMA/SILICA NANOCOMPOSITES

The fracture toughness K_{IC} of a number of other materials than PMMA and PS such as PMMA/silica(SiO_2) nanocomposites [4], syndiotactic PS [4], PS nanocomposites [5], polylactide(PLA)/apatite and glass ionomers has been determined using the Laugier approach. Based on the results from agglomerate-free transparent PMMA nanocomposites with maximum 20 wt.-% spherical SiO_2 nanoparticles (mean diameter: 26 nm), it has been shown that indentation fracture mechanics is a straightforward, powerful, cost-effective and time-effective tool for analyzing the fracture resistance of novel polymer materials, such as brittle nanostructured polymer composites [4]. In contrast to pure PMMA, the R-curve effect, i.e., the enhancement in crack resistance as a function of crack size, was not observed for the nanocomposites investigated. Fracture toughness was found to depend on the SiO_2 nanoparticle content, and the maximum value was observed at 10 wt.-% (Fig. 2). A significant reduction in fracture toughness occurred at 20 wt.-% SiO_2 nanoparticles, which is associated with a percolation of the bound layers (interfacial layers) around the SiO_2 particles. From DSC data, the thickness of the interfacial polymer layer was estimated to be about 9 nm. Interestingly, both the indentation modulus E_{IT} as well the hardness values (Martens hardness HM and Vickers hardness HV) increase linearly with the SiO_2 fraction (Fig. 2).

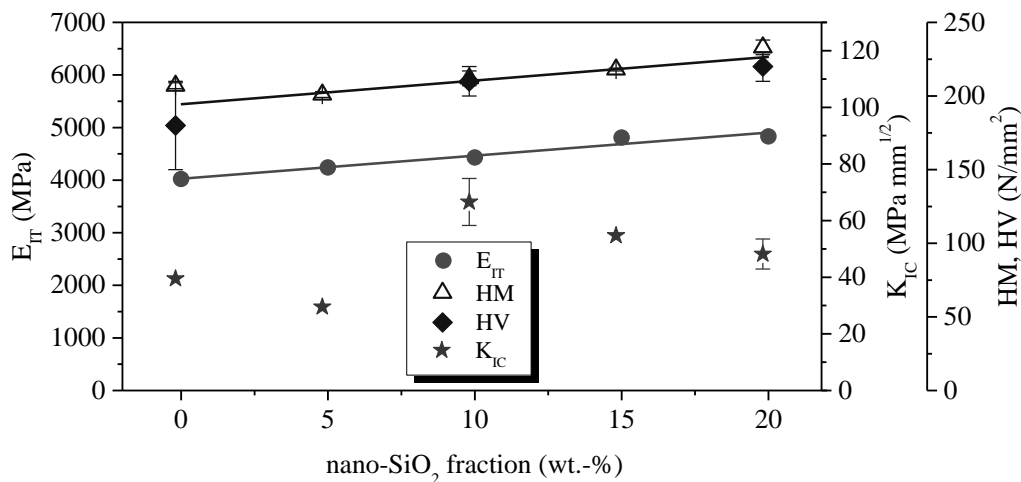


Fig. 2 Indentation modulus E_{IT} , hardness values (HM and HV) and fracture toughness K_{IC} as a function of the SiO_2 fraction for PMMA/ SiO_2 nanocomposites [4]

HYBRID ORGANIC–INORGANIC COMPOSITES

For medical applications developing of advanced hybrid organic–inorganic composites such as glass ionomers to be used as dental restoration materials is in progress. Four different glass ionomers (material 1–4) combining the properties of ceramics and polymers were investigated using the Laugier approach of indentation fracture mechanics. Cement powder in form of micro-sized modified glass was mixed with polyaryl acid and cured up to half of a year inside artificial saliva at 37 °C. Three different processes of curing are found in literature depending on the curing time [7]: (1) ion transfer between the polyacryl acid and the glass, (2) polymerisation of the polyacryl acid and (3) formation of hydrogen bond between the polymer and the glass particles as well as the polymer chains (crosslinking). For short curing times (up to 24 h) the processes (1) and (2) are the most important ones whereas process (3) is dominating at large curing times. For all glass ionomers investigated the transition in the curing behaviour is clearly reflected in the fracture toughness K_{IC} : K_{IC} decreases first and increases after 24 h again converging to a constant level (state of equilibrium) (Fig. 3).

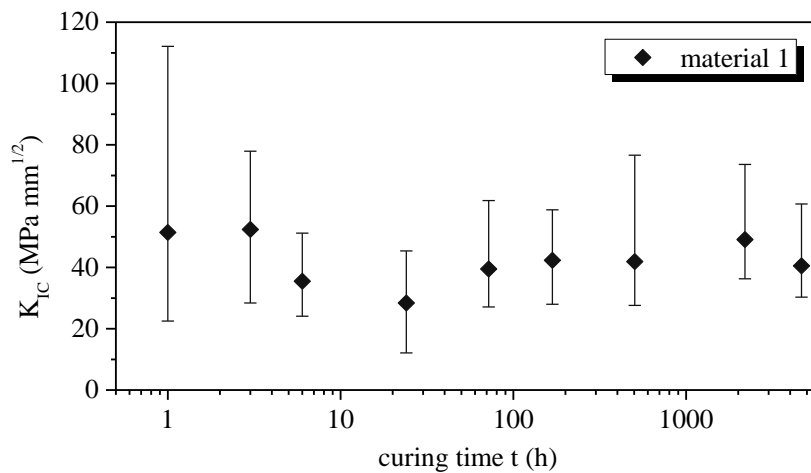


Fig. 3 Fracture toughness K_{IC} of a glass ionomer (material 1) as a function of the curing time inside artificial saliva at 37 °C

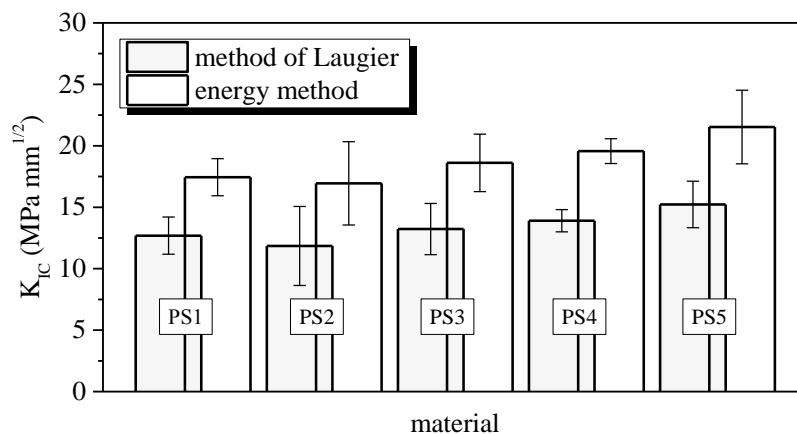


Fig. 4 Fracture toughness K_{IC} of PS and hybrid organic–inorganic PS nanocomposites (PS1 – neat PS, PS2–PS4 – PS with 0.5, 1 and 2 wt.-% γ - Al_2O_3 nanorods, PS5 – PS with 1 wt.-% γ - $AlOOH$ nanorods) determined using different methods [5]

Furthermore, on example of PS and hybrid organic–inorganic PS nanocomposites where the polymeric matrix is formed by in-situ polymerisation with well-dispersed ceramic nanoparticles inside (γ - Al_2O_3 or γ - $AlOOH$ nanorods), the fracture toughness of these

nanocomposites has been additionally determined based on an energy-determined indentation fracture mechanics approach by using recorded load-indentation depth diagrams [5]. The dissipated work obtained from these diagrams can be split in a portion to be related to plastic deformation and a smaller one to be causative for crack propagation. Fig. 4 indicates that the energy method gives reasonable results compared to the method of Laugier.

CONCLUSION

Advanced methods (Laugier and energy method) of the indentation fracture mechanics were successfully applied on PMMA/silica nanocomposites and hybrid organic-inorganic composites such as glass ionomers and PS nanocomposites. For the PMMA/silica nanocomposites the drop of fracture toughness at a given amount of nanoparticles is associated with a percolation of the bound layers (interfacial layers) around the particles. The fracture toughness of glass ionomers was investigated as a function of the curing time, where the transition in the curing behaviour is clearly reflected in the fracture toughness. On example of the PS nanocomposites it was found that both the energy method and the method of Laugier give reasonable results.

ACKNOWLEDGEMENTS

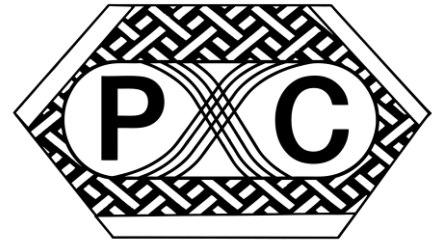
The authors thank the Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Germany) for financial support within the project IW 083045.

LITERATURE

1. J. E. Ritter, M. R. Lin, T. J. Lardner. Strength of poly(methyl methacrylate) with indentation flaws. *Journal of Materials Science*, 1988, 23, 2370–2378
2. S. R. Choi, J. A. Salem. Fracture toughness of PMMA as measured with indentation cracks. *Journal of Materials Research*, 1993, 8, 3210–3217
3. R. Lach, L. A. Gyurova, W. Grellmann. Application of indentation fracture mechanics approach for determination of fracture toughness of brittle polymer systems. *Polymer Testing*, 2007, 26, 51–59
4. R. Lach, G. M. Kim, G. H. Michler, W. Grellmann, K. Albrecht. Indentation fracture mechanics for toughness assessment of PMMA/SiO₂ nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291, 263–271
5. R. Lach, T. Koch, B. Feichtenschlager, G. Kickelbick, W. Grellmann, S. Seidler. Application of improved indentation fracture mechanics approaches on in-situ polymerized organic-inorganic nanocomposites. In: *Proceedings of 12th International Conference on Fracture. International Congress on Fracture, Ottawa, 2009*, paper No. T29.009, 8 pages
6. M. T. Laugier. New formula for indentation toughness in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6, 355–356
7. U. Lohbauer. Dental glass ionomer cements as permanent filling materials? Properties, limitations and future trends. *Materials*, 2010, 3, 76–96

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



FAST CURE EPOXY PREPREG SYSTEMS AND PRESS MOLDING PROCESSING AS ANSWER TO GROWING DEMANDS FOR SPEED AND AUTOMATIZATION BASED ON EXAMPLES FROM AUTOMOTIVE APPLICATION

VLADIMIR LEWANDOWSKI¹

INTRODUCTION

In 2018, Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP) was named as an end use product of approximately 80% of overall carbon fiber global production. This gives us approximately 128 KT and roughly 70% of the total turnover for all world carbon fiber manufacturers. Within CFRP segment, thermoset matrix systems covered major share of this turnover – approximately 70%.

The biggest consumers of the CFRP remain aerospace, defence and automotive sectors. High safety requirements and demanding certification process brings aerospace to be the biggest in terms of turnover. Requirements towards performance lead to use of composites as material of choice. The same applies for the defence sector.

The automotive sector is the second largest consumer of CFRP both in volume (37 KT) and turnover 4,17 mld. USD). The benefits of the lightweight design bring less added value as in aerospace industry, but its importance grows with every year. To meet higher and higher requirements coming from CO2 regulations without drastically changing the cars design composites are considered as second to best solution. All the major OEMs are focusing more and more on developing new programs for replacement and substitution of their standard materials with composites lightweight design. The industry itself continue to grow with the 2% annual rate. These two among many other factors bring the positive environment for further investment of the automotive industry into composites and lightweight design.

The sport and leisure applications are second area where drive towards innovation can benefit from composites. This industry tendency is to always look for a way to improve their products performance. Additionally, process of introduction of novelty materials and remains quite easy in comparison to other markets using composites.

Both markets are going to drive demand towards CFRP in the coming years and forecasted to experience growth in composite applications. In both industries mass production, short cycles and consistent quality is a must.

¹ **Vladimir Lewandowski**, C-M-P GmbH, Industrieparkstraße 15, Heinsberg, Germany. Tel +49 151 652 531 22. Email: v.lewandowski@c-m-p-gmbh.de

One of the answers for these industries demands are resins with short cure cycles and prepreg materials in press moulding processing. The further analysis is going to be supported with example of c-m-p GmbH snap cure resin system CP012 and its applications.

FAST CURE RESIN SYSTEMS IN THE MASS PRODUCTION

The first advanced composites to enter the automotive market were conventional thermoset resins connected with carbon fiber textiles. Racing industry and high-end cars benefited from autoclave processed epoxy preregs which provided with outstanding performance and weight savings. Unfortunately for composites, standard processing methods and applications which growth from aerospace industry are not compatible with automotive philosophy. Therefore, the composite industry had to reinvent their approach towards materials processing. Hence fast cure systems were developed.

Although short processing times could be achieved with both thermoplastic and thermoset composites, currently thermoset matrixes are considered more versatile. Current constrains of thermoplastic matrixes are coming from limited dimensional stability and low heat distortion. This makes thermoplastics less suitable for existing production processes in comparison to thermosets (as an example - automotive electro-coating which require higher TG).

Snap cure thermoset resin systems for automotive applications are mainly epoxy. The main drive towards epoxy is coming from its superior adhesive strength and modulus, high toughness, good fatigue performance and lower creep behaviour. Standard epoxy resins coming from aerospace industry require temperature ramps, slow temperature increase and dwelling points (to reduce resin viscosity and provide enough time for full wet-out and proper voids removal). The fast cure resin had to provide the same end results with faster cure time. The main challenge for the new resin formulations was to achieve such resin composition which could maintain very low viscosity for enough time to allow easy flow of the resin to wet out the fibers of the reinforcement after which fast cure reaction could take place. This led to development of the new resin type, with good thermolatency and delayed onset reaction. These characteristics are essential for the proper impregnation in high temperatures and short time cycles accompanied with the fast cure after resin triggered when specific temperature is reached.

FAST CURE RESIN IN RTM AND PCM

The fast cure technology is a part of out of autoclave processing methods. This novelty resin is the most efficient in mass scale production in advanced RTM and Prepreg Compression Moulding.

In the Press Compression Moulding process custom made preregs are cut and stack up into desired pattern. This “prepreg stack” is then moved into preform tool where some heating is applied in order to get desired shape of the preform. Next, the preform is transferred to the mould where it undergoes the fast cure processing. After the cure, the mould is open and finished component is available. The aim of the process is to be maintain the cycle as short as possible without compromising the end part desired characteristics.

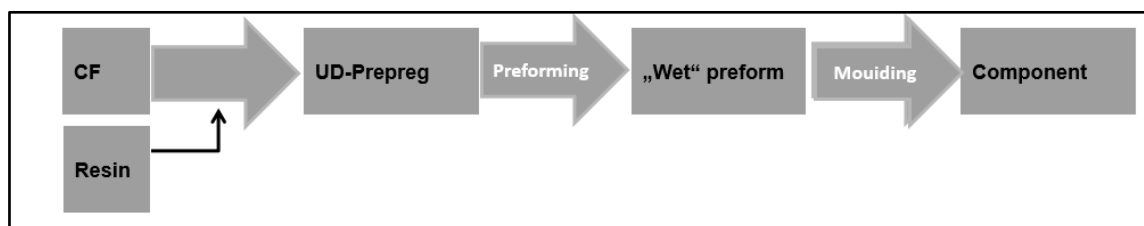


Fig. 1 Prepreg-based (compression) moulding (PCM)

In the RTM process dry textile is stack up (and sometimes binder stabilised). The “dry textile stack” is then moved into preform tool where heating and additional pressure are applied to get desired shape of the preform. Afterwards, the preform is transferred to the mould where it undergoes the fast cure processing. The time of the cure depends on the part dimensions and equipment capabilities. After the cure, the mould is open and made component is available. The key factor is to be able to control the cure process properly. Complex shaped parts could be achieved.

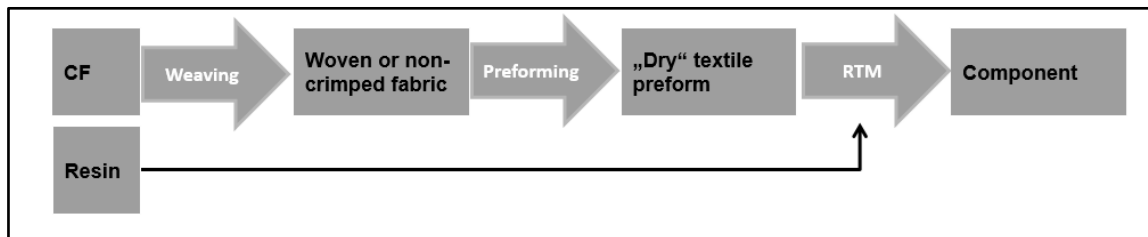


Fig. 2 The Resin-Transfer-Moulding Process (RTM)

Both processing methods have their advantages and disadvantages. RTM allows to have very good finishing surface of the composite material with relatively short cure cycles. However composite part manufacturer must consider that the costs of RTM tools are quite high. Another limitation is related to the part design – production of bigger dimension parts could be quite problematic (costs of equipment, limitations of the RTM processing technology). The process itself is highly customised but because of that also complex and difficult to control, especially in short cycles. Lastly, the part manufacturer has an additional production variable, since he must source separately for the resins and technical textiles in order to secure components for a composite part.

The Press Compression Moulding allows for shorter cure cycles as RTM. The costs of the tools are in comparison cheaper. The composite part manufacturer receives the carbon and the resin aligned in the form of prepreg. Parameters of the prepreg could meet tight demands and remain constant and repeatable in quality. One of the limitation of PCM against RTM are dimension of the parts. PCM allows to produce bigger parts as with RTM, however the part itself must be simpler shaped.

The most outstanding feature of the PCM against RTM seems to be commercial one (as the combination of previously mentioned characteristics). Easier production scalability and growth to large series production coming from shorter cycles and low tool costs gives a great competitive advantage from commercial perspective for all composite manufacturers who want to become OEM partners.

CASE STUDY - FAST CURE THERMOSET RESIN SYSTEM IN PCM BASED ON EXAMPLE OF CP012 RESIN SYSTEM IN CAR SUSPENSION DRIVE SYSTEM (JEC ASIA AWARD 2018)

The CP012 is an epoxy modified epoxy resin system with the cure temperature range between 120°C and 180°C and cure time between 15 and 3 minutes. The resin allows versatile textiles to be used in form of prepregs. The working pressure vary between 2-6 Bar. TG reach up to 135°C which meets most of automotive standards for further joined processing on the later stages of the car production. The higher viscosity of the resin is needed to prevent flushing the resin out of the mould during the high pressure and temperature rise in the rapid cure cycle.

Additional important feature of this specific resin system is the “hot in/hot out” feature along with the prepreg low tack. “Hot in/hot out” means simply that demoulding becomes easier. This is crucial for keeping up with the short time processing standard in the automotive industry. Low tack of the prepreg allows easier and faster stack up of the prepreg plies and opens the opportunity for the process automatization already on the early stage of the production cycle.

CHARACTERISTIC	VALUE
NAME	CP012
CURE TEMPERATURE	120 – 180°C
CURE TIME	15 – 3 MIN
PRESSURE	2 – 6 BAR
VISCOSITY	HIGH
TG	135 °C
SHELF LIFE	3 WEEKS @RT
TEXTILE	UD/FABRIC/MX/SCRIM

Fig. 3 CP012 Resin characteristics

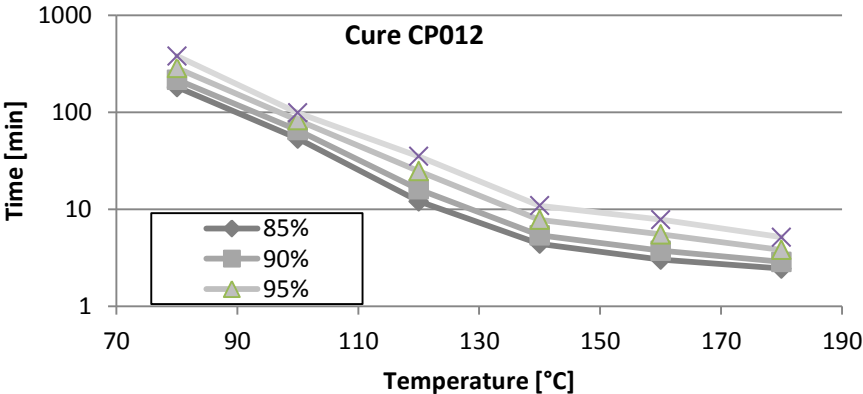


Fig. 4 CP012 Resin cure curve

c-m-p GmbH along with its partner Donguan Action Composites developed and brought to commercial use carbon fiber reinforced composite stabilizers for the front and the rear axles of racing car series.

The key benefit of the composite replacement in this specific element of the car was 55% of the weight saving. c-m-p GmbH was able to prove to the OEM that CFRP part is suitable for use as a semi-structural part for car suspension system. Most importantly, this project confirmed that composite part manufacturing could be executed according to the automotive standards and their philosophy of the production. The part shown on the pictures below could be manufactured in very short cycle (less than 6 min), offering the opportunity to produce 220 parts per day which gives approximately 70.000 parts annually.



Fig. 5 The composite stabilizers on the front and rear axles

CONCLUSIONS

Compression Press Moulding system and fast cure prepregs prove that composites could be aligned with the automotive industry philosophy of production. To further develop numbers and increase the amount of the composite elements in the cars design, the automotive industry itself along with the composite part makers must invest in further processing technics development, new car design and materials testing.

The fast cure system itself is not free from limitations and remains under pressure of further development. As for today, the parts thicker than 3 mm proved to be challenging for the PCM process. These limitations come directly from the resin design (the speed of the cure reaction and the exotherm limit snap cure resin use for thicker parts). Additionally, more complex shapes require different approach towards CFRP pre-products processing.

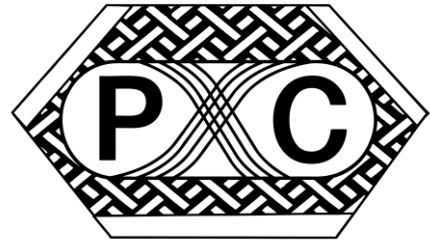
One of the current trends is to push the resin and prepreg manufacturers towards development of PCM prepregs for aesthetic composite parts. c-m-p GmbH is ready to help its partners to develop custom solutions for such applications and support composite parts makers in promotion of new composite elements into the OEM's car design.

LITERATURE

1. F.C. Campbell. Processes for Advanced Composites, Elsevier LTD, Oxford, 2004
2. Gottfried W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe-Verarbeitung-Eigenschaften
3. Michael Sauer, Michael Kühnel (CCeV), Composites Market Report 2018. Market developments, trends, outlooks and challenges
4. Dipl.-Ing. (TH) Raimund Zirn, Leichtbau-Technologien im Automobilbau
5. Sara Black, Automotive composites: Thermosets for the fast zone, "Composite World", 31.08.2015, <https://www.compositesworld.com/articles/automotive-composites-thermosets-for-the-fast-zone>
6. Resins for the Fast Zone, "Composite World", 16.07.2015, <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-fast-zone>

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



NEW STRUCTURAL MMA ADHESIVES AS FULL TECHNICAL AND ECONOMIC REPLACEMENT FOR ALL STRUCTURAL AND SEMI - STRUCTURAL BONDING OPERATIONS

CHRISTHOF MAYER¹

In the last century beside the classic joining methods of same, similar and different materials as mechanical fasteners (like rivets, bolts and screws), fusion methods (welding, soldering, etc.) and others (like wet tabbing for FRP`s), pure bonding operation became more and more important for state of the art industrial manufacturing.

KEYWORDS

Structural bonding

ABSTRACT

In the last century beside the classic joining methods of same, similar and different materials as mechanical fasteners (like rivets, bolts and screws), fusion methods (welding, soldering, etc.) and others (like wet tabbing for FRP`s), pure bonding operation became more and more important for state of the art industrial manufacturing. In general we have to set apart the classic sealing operations which are mainly used in combination with the classic joining methods from the real structural bonding operations which have to be separated into the 3 big groups connected to the final field of application.

- • High Performance Structural Bonding,
- • Structural Bonding
- • Elastic/Semi - Structural Bonding

Classic room temperature cure adhesives based on pure MMA technology are already on the market since more than 50 years. Due to their basic product properties and technical advantages compared to others, these MMA adhesives fixed partly their position in the structural bonding field where room temperature curing systems were applicable but they were never able to establish themselves in the other 2 areas of applications which are historically covered by Polyurethane, MS, Silicones, Epoxy and Hybrid adhesive types.

¹ Ing. **Christof Mayer**, Mayer & Mayer Handels GmbH, Markt Allhau, Austria, www.bondingexperts.at.
Email: office@bondingexperts.at

The main topics and basic requirements to be fulfilled to cover all 3 areas are summarized as follows:

Elastic / Semi – Structural Bonding:

Mechanical properties:	Tensile strength: Low, around 4 – 6 MPa Elongation: High, up to 400 % Peel: Medium to high Creep: Very Low, < 10 % Fatigue: Medium Gapfill: Medium to high
Classic adhesive types:	2 K, low strength Polyurethanes 2 K Silicones, 2 K MS Polymers, Hybrids 1 K Adhesive Sealant systems
Climate resistance:	Limitations at low and high temperatures (mostly -20°C to + 90 °C) and humidity
Handling:	Surface Abrasion, Activators and Primers required Long Curing times Strong limitations on bondable substrates

Structural Bonding:

Mechanical properties:	Tensile strength: Medium, around 10 – 20 MPa Elongation: Medium, 100 - 250 % Peel: Medium to high Creep: Medium, up to 45 % Fatigue: High Gapfill: Low to high
Classic adhesive types:	2 K, medium and high strength Polyurethanes 2 K MMA`s, Epoxy Hybrids, Classic Epoxies
Climate resistance:	Very good over a wide range of temperatures depending on adhesive type up to -55°C to +120°C for some classic MMA`s
Handling:	Surface Abrasion, Activators and Primers partly required Classic MMA`s NO/Little preparation Medium to short curing times Partly strong and little limitations on bondable substrates

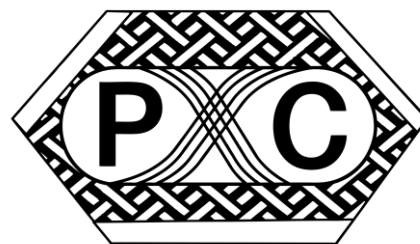
High Performance Structural Bonding:

Mechanical properties:	Tensile strength: High, around 20 – 35 MPa
------------------------	--

	Elongation: Medium, 10 - 80 %
	Peel: Low to Medium
	Creep: Medium, up to 60 %
	Fatigue: Low to Medium
	Gapfill: Very Low to high gap fill applications
Classic adhesive types:	2 K, very low Elongation MMA`s on lower strength side 2 K, high strength Epoxies
Climate resistance:	Depending on adhesive type high temperature resistant but low on humidity/heat cycles
Handling:	Surface Abrasion, Activators and Primers partly required Partly very long curing times Strong limitations on bondable substrates

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA OPTIMIZES ADHESION PROCESSES ON PLASTIC SURFACES IN THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

ATMOSFÉRICKÁ PLASMA OPTIMALIZUJE PROCESY LEPENÍ NA POVRCHU PLASTŮ V AUTOMOBILOVÉM PRŮMYSLU

INÈS A. MELAMIES¹, JOACHIM SCHÜSSLER², PETR TICHÝ³

For non-polar plastics, surface activation is essential to ensure the reliable, long-time stable adhesion of adhesive bonds and coatings. The reason why an adhesive or paint does not readily adhere to clean plastic surfaces is generally because the surface energy is too low. Plasma can quickly remedy this problem. The automotive industry is using Openair-Plasma[®] jet technology as an environmentally friendly and particularly cost-effective means of satisfying the industry's strict technical and quality requirements.

Pro zajištění dlouhodobě spolehlivé adheze lepidel a povlaků na nepolárních plastech je nezbytná aktivace povrchu. Důvodem, proč lepidlo nebo lak nepřilne na čistý povrch plastu je obecně velmi nízká povrchová energie. Plasma může tento problém rychle napravit. V automobilovém průmyslu je využívána technologie Openair-Plasmové trysky jako ekologický a zejména úsporný způsob, jak splnit přísné technické a kvalitativní požadavky tohoto odvětví.

KEYWORDS

Atmospheric pressure plasma, surface pre-treatment, surface cleaning, surface activation, adhesion, surface energy

INTRODUCTION

The most likely cause for the inability of clean and additive-free plastics to be bonded or painted effectively is their low polarity and resultant low surface energy. This is the most important measure for determining the probable adhesion of an adhesive layer or paint. For non-polar plastics, surface activation is essential to ensure the reliable, long-term stable adhesion of adhesive bonds and coatings. When a plastic's surface energy is too low, atmospheric pressure plasma can remedy this problem within seconds. The automotive

¹ Inès A. Melamies, International Press Consultant, Postfach 1624, 53583 Bad Honnef, Germany, Email: info@bluerondo.de.

² Joachim Schüssler, Senior Sales Manager Germany, Plasmatreat GmbH, Queller Str. 76-80, 33803 Steinhagen, Germany, Tel.: +49 5204 9960-0, Email: mail@plasmatreat.de.

³ Petr Tichý, Technical Sales, LONTECH – Surface Treatment, s.r.o., Byšť 34, Byšť 53322, Czech Republic, Tel. +420 466 989 560, Email: lontech@lontech.cz.

industry is using Openair-Plasma® jet technology as an environmentally safe and particularly cost-effective means of satisfying the industry's strict technical and quality requirements.

A QUESTION OF SURFACE ENERGY

With the development of its atmospheric plasma jet inline technology over twenty years ago, the German systems engineer Plasmamatreat created a solution which the industry had long been seeking: an alternative to wet-chemical pretreatment processes for material surfaces. Growing demands in the nineties for environmentally friendly, safe processes called for new methods which did not require wet chemicals and were at the same time cost-effective and process-reliable. Now used throughout the world, Openair-Plasma® technology offered a highly effective pretreatment process based on jet technology that enables the area-selective, thus partial pretreatment of mass-produced components in a fully automated and continuous production process.

Non-polar plastics require an essential pretreatment before downstream processes such as bonding, painting, printing or foaming. This is because their lack of polarity causes them to have low surface energy. Reliable adhesion is conditional on the surface energy (mJ/m^2) of the solid material being higher than the surface tension (mN/m) of the liquid coating applied, such as adhesive, paint or ink. Plasma treatment even allows substrates previously regarded as incompatible to be bonded to one another without using primers, whereby water-based and often even UV adhesives provide long-time stable adhesion once the surfaces have been activated.



Fig.1 (Photo: Plasmamatreat GmbH)

Triple effect: Openair-Plasma® rotating nozzle for microfine cleaning, electrostatic discharging and simultaneous activation of a plastic surface

TRIPPLE EFFECT

Openair-Plasma® (Fig.1) performs three operations in a single step lasting only a matter of seconds: The plasma emitted from the nozzle at extremely high speed simultaneously brings about the microfine cleaning, electrostatic discharging and activation of the plastic surface – a reactive change at molecular level. Activation is achieved through the chemical and physical interaction of the plasma with the substrate. When the plasma hits a plastic surface, groups containing oxygen and nitrogen are incorporated into the mainly non-polar polymer matrix. Functional groups are created at the surface

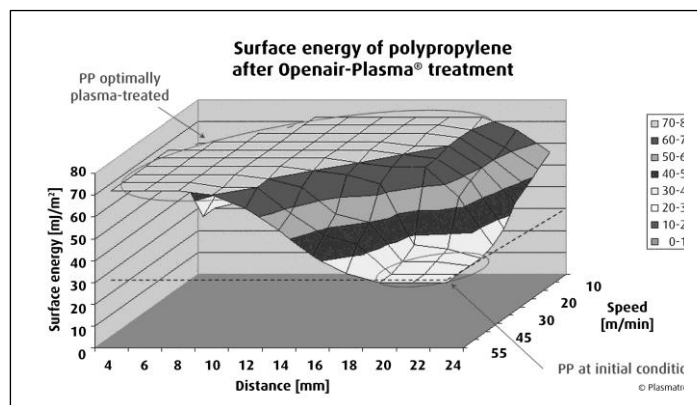


Fig.2 (Image: Plasmamatreat GmbH)

The figure shows a non-polar plastic surface that was pretreated as a function of distance and speed with plasma. Treatment renders the surface polar and the surface energy rises to $>72 \text{ mJ}/\text{m}^2$ (72 dyne) with a large process window.

which form a permanent bond with the reactive components of the adhesive. The process makes the previously non-polar substrate polar and significantly increases its surface energy (Fig.2). The result is homogeneous wettability of the substrate and a long-time stable adhesion of the adhesive or coating even under challenging load conditions. The rise in temperature of plastic surfaces during this type of plasma treatment is typically $\Delta T < 30^{\circ}\text{C}$.

APPLICATION IN THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

STRUCTURAL BONDING

Nowadays the superstructures of modern commercial vehicle are mostly fully bonded. Among other things, this increases their inherent strength and payload as well as reducing their weight. The requirements for structural bonding are high and can only be achieved with a reliable pretreatment process.

Europe's leading trailer manufacturer Schmitz Cargobull gave up using organic solvents for pretreating the composite sandwich panels of large refrigerated superstructures (Fig. 3) many years ago. The refrigerated semitrailers are self-supporting systems, the entire modular structure is assembled without bolts and rivets. By bonding the large-format panels in aluminum profile rails, the system becomes self-supporting. The areas of the panel surface to which the adhesive is applied are pretreated with environmentally friendly atmospheric pressure plasma to enhance the durability and tightness of the adhesive bond. Four Openair-Plasma® treatment stations with 32 plasma nozzles, some rotating and some static, have successfully replaced conventional pretreatments such as mechanical keying or activation with environmentally harmful solvents in this production.



Fig.3 (Photo: Schmitz Cargobull AG)
Structural bonding: Europe's leading semitrailer manufacturer gave up using organic solvents for pretreating composite panels prior to bonding several years ago using atmospheric pressure plasma instead.

MASK-FREE PRETREATMENT OF INSTRUMENT PANELS

Pretreatments using flame technology require labor-intensive masking of instrument panels before they can be filled with foam. The use of Openair-Plasma® technology by automotive component supplier SMP Deutschland for the cockpit of the Audi Q5 showed that it could be done without masking. This instrument panel is composed of three layers of material: a long-glass-fiber-reinforced plastic substrate, a PUR foam layer and a molded PVC skin, known as a 'slush skin'.



Fig.4 (Photo: Plasmamatreat GmbH)

The robot-controlled plasma rotary nozzles carry out an area-selective treatment of the instrument panel. By scanning the geometry of the instrument panel true-to-contour, they eliminate the need for masking before foaming.

The structural parts are made from injection-molded polypropylene (PP). Pretreatment is essential with this type of non-polar plastic to facilitate subsequent adhesion processes.

The Plasmatreat system equipped with three robot-controlled patented rotating nozzles operates at a flow rate of approximately 250 m/s. As a result, even complex geometries such as tiny recesses and undercuts can be effectively activated. A particular benefit is the true-to-contour scanning of the plastic surface. For the manufacturer, the advantages of the plasma process were clear: The area-selective application was a key deciding factor; pinpoint precision meant that masking was no longer required (Fig.4). The fact that the “cold plasma” does not damage the long-glass-fiber-reinforced polypropylene surface, the system is highly process-reliable and reproducible and the technology as a whole significantly reduces operating costs were further plus points.

PRETREATMENT OF PLASTIC BODY ASSEMBLIES

In order to save weight in vehicle body construction, individual assemblies are now made from high-performance plastics which are glued together. The plasma treatment not only replaces conventional methods of pretreating the SMC (Sheet Molding Compound) – such as sanding or cleaning with acetone – it also produces superior bonding results. After assembly, the plasma-treated high-performance thermoplastic and thermoset components meet all the requirements in terms of lightweight construction, passive safety, mechanical properties and a “Class A” finish.

The plasma process is also particularly effective on fiber composite materials such as carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) or glass fiber-reinforced plastic (GFRP). Nowadays automotive parts such as vehicle roofs, trunk lids or hoods are molded from CFRP. Release agents are required to remove the complex individual parts safely from the molds after production. After demolding, components from these release agents remaining on the surface must be laboriously removed. With atmospheric pressure plasma cleaning, on the other hand, any residual release agents are completely broken down and eliminated in seconds before bonding (Fig.5).

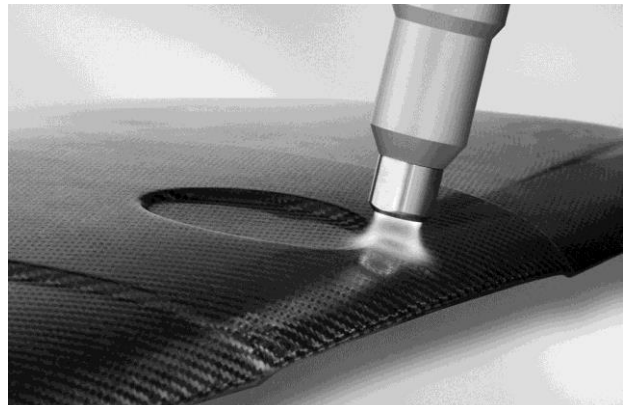


Fig 5 (Photo: Plasmatreat GmbH)
Openair-Plasma[®] cleaning eliminates in seconds any release agents remaining on the surface after demolding a CFRP component.

SEALING VEHICLE HEAD LAMPS

Hella, a leading automotive component supplier for lighting technology and electronic products, decided back in 1995, i.e. the year the technology was first placed on the market, to purchase a plasma jet system for pretreating their vehicle headlamps. With these components, the adhesive bond between the polycarbonate lenses and their polypropylene housings must satisfy extremely strict sealing requirements.

Even the slightest leak would result in moisture penetration leading to impairment of the lens, which in turn would adversely affect the beam angle of the light. Hella Australia uses the

plasma to clean the grooves in the polypropylene (PP) housing before applying a 2-component silicone adhesive and to activate the non-polar material at precisely defined locations (Fig. 6). As a result, the surface energy of the PP increases from 35 mJ/m² to over 72 mJ/m². This has the effect of improving the adhesive characteristics of the subsequent bond to ensure seal tightness.

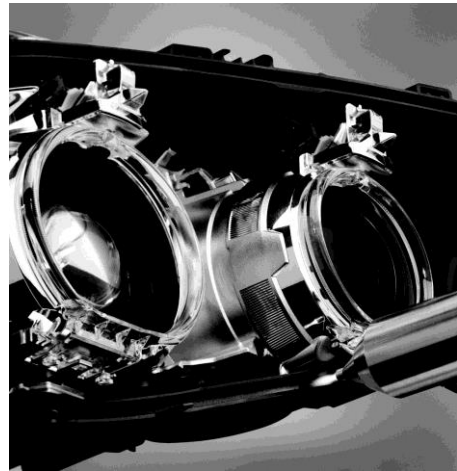


Fig. 6 (Photo: Plasmamatreat GmbH)
Vehicle headlamps must satisfy extremely strict sealing requirements. To prevent moisture penetrating the housing, the PP plastic grooves are cleaned and activated with atmospheric pressure plasma prior to bonding.

DISPENSING WITH PRIMERS BEFORE PAINTING

TRW Automotive Electronics & Components pretreats millions of switches for car interiors a year with the atmospheric pressure plasma jet technology prior to painting. A high degree of process reliability is top priority and this is achieved through the computer-controlled and screen-monitored system provided by Plasmamatreat. Throughput has tripled since the company started using a new water-based painting line with integrated plasma system and stopped using primers completely (Fig.7). Furthermore, not only has a complete run incorporating six operations been dropped, according to TRW, they have also been able to save a great deal of time and 90% of the energy costs compared with the previous cleaning systems, drying process and primer activation.



Fig. 7 (Photo: Plasmamatreat GmbH)
At TRW Automotive, Germany, throughput has tripled since the company started using a water-based painting line with integrated plasma system and stopped using wet chemical primers completely.

BUBBLE-FREE TOUCHSCREEN BONDING

Touchscreens provide the driver with information about the vehicle, navigation system, GSM data and much more besides. The potting between the glass cover and the TFT screen must be completely bubble-free and have good adhesive characteristics.

This calls for a very clean surface with extremely high surface energy. Bavarian automotive component supplier Preh found that patented plasma rotary nozzles satisfied these requirements in the production of their central console control systems. A laminator is used to bond the PET touch foil complete with adhesive backing to the back of the injection-molded polycarbonate panel of the center stack. The foil is supplied with multiple layers of screen-printed electronic circuitry. Bubbles forming between the foil and the carrier during the climatic test were successfully removed by pretreating the PC panel with Openair-Plasma[®] (Fig. 8).

CONCLUSION

Scarcely any bounds are set to the versatility of application of the eco-friendly technology described here. Conventional pretreatment methods such as cleaning and activating using wet

chemicals are completely displaced by the high quality plasma process and some working steps are rendered unnecessary. Apart from its effectiveness, the atmospheric plasma jet technology includes high process speed, high process reliability, one hundred percent robot compatibility and accurate process reproducibility. The computer monitored inline technology offers easy integration into process operations and signal chaining to higher and lower-ranking control units, as well as cost-efficiency and satisfying requirements for total environmental compatibility.

Fig. 8 (Photo: Preh GmbH)

The polycarbonate panel on the car's center stack is pretreated with atmospheric pressure plasma to obtain a bubble-free touch foil bond.

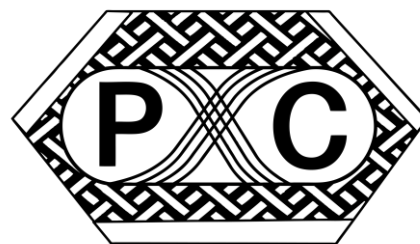


COPYRIGHT

1. Text: Inès A. Melamies, Germany
2. Figure 1: Plasmatreat GmbH, Germany
3. Figure 2: Plasmatreat GmbH, Germany
4. Figure 3: Schmitz Cargobull AG, Germany
5. Figure 4: Plasmatreat GmbH, Germany
6. Figure 5: Plasmatreat GmbH, Germany
7. Figure 6: Plasmatreat GmbH, Germany
8. Figure 7: Plasmatreat GmbH, Germany
9. Figure 8: Preh GmbH, Germany

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



FRACTURE MECHANICS AS A PRACTICAL TOOL TO ESTIMATE THE TOUGHNESS OF FIBER-POLYMER COMPOSITES

EVA NEZBEDOVÁ¹, RALF LACH², WOLFGANG GRELLMANN³

Fracture mechanics concepts are more and more used also for fiber-reinforced polymer composites. However the application of the crack resistance concept to this type of polymer materials at impact loading conditions is still limited due to experimental reasons such as how to identify stable crack growth on the fracture surfaces. The present contribution gives some insight into expressiveness of crack resistance curves of glass fiber-reinforced polypropylene.

KEYWORDS

Short-glass fiber-reinforced polypropylene, fracture mechanics, instrumented Charpy impact test, crack resistance curve, stable crack initiation, energy dissipation

INTRODUCTION

The application of reinforcements generally causes local tension and deformation elevation near the inserted component. Micromechanical interactions form cavities. These cavities can develop into cracks and cause the fracture of composites. The method of experimental fracture mechanics and micromechanics are widely used and enable to obtain a homogeneous and quantitative description of fracture phenomena [1]. One of the methods to characterize toughness behavior under dynamic loading is the instrumented Charpy impact test [2, 7]. On the basis of this fracture mechanic test method, critical values can be defined in combination with corresponding evaluation methods. These values enable extensive toughness characterization.

The determination of fracture mechanic values as resistance against stable crack growth for fiber reinforced polymers [4–6] has opened new ways for optimizing the properties of composites, because the energy dissipative processes occurring during stable crack growth can be quantified.

¹ PD Dr. **Eva Nezbedova**, Unipetrol RPA, s.r.o. – Polymer Institute Brno, odštěpný závod, Tkalcovská 36/2, 656 49 Brno, Czech Republic. Tel +420 517814 111, Email: eva.nezbedova@polymer.cz

² Dr. **Ralf Lach**, Polymer Service GmbH Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Straße 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46 2780. Email: ralf.lach@psm-merseburg.de

³ Prof. Dr. **Wolfgang Grellmann**, Polymer Service GmbH Merseburg, Eberhard-Leibnitz-Straße 2, 06217 Merseburg, Germany. Tel +49 3461 46 2777. Email: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de

EXPERIMENTAL

Polypropylene/short-glass fiber (PP/GF) composites were chosen for this study. The fiber volume fraction was mostly 0.13, but also other volume fractions ($= 0.03 \dots 0.19$) were taken into account. A special coupling agent was used (see Table 1). The specimens were produced by injection molding. The dimensions (length \times width $W \times$ thickness B) of the single-edge notched three-point bending (SENB) specimens were $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. The notch depth was $a = 2 \text{ mm}$, i.e. $a/W = 0.2$. The test speed was fixed to be 1 m/s .

Tab. 1 PP/GF composites used

composite	fiber volume fraction	coupling agent content (relative values)
PP1	0.13	0
PP2	0.13	0.2
PP3	0.13	0.5
PP4	0.13	optimal

In principle there are a couple of fundamental methods for determining dynamic crack resistance curves [7]. An improved test procedure of the stop-block technique was used [2, 3].

Based on energy-determined crack resistance curves ($J-\Delta a$ curves with J – J -value and Δa – stable crack growth, for more information see [3]) the following fracture values were estimated: (i) critical initiation value J_i and (ii) tearing modulus T_J . The tearing modulus is basically the slope of $J-\Delta a$ curves. Figure 1a shows the $J-\Delta a$ curves determined for PP/GF composites.

The crack initiation values are determined from the point of intersection of J -axis and R -curve. The J_i values obtained increase with increasing couple agent contents. The highest values are achieved for the optimized product PP4 (Figure 1b). Another quantity for evaluating $J-\Delta a$ curves is the tearing modulus, which decreases with increasing coupling agent content, with the exception of PP4.

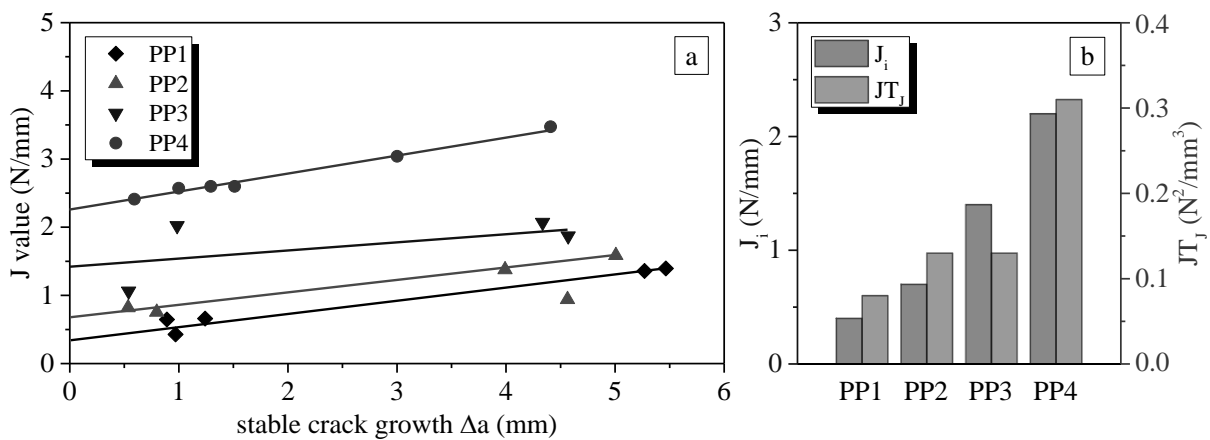


Fig. 1 $J-\Delta a$ curves of the materials specified in Table 1 (a), resistance against stable crack initiation J_i and energy dissipation JT_J (b)

It was shown [7] that independently of the specific behavior of J and T_j only the product $J \cdot T_j$ quantified the energy dissipative processes occurring during the fracture process and controlled stable crack growth (Figure 1b).

A sensitive indicator to describe the brittleness of reinforcement is the critical crack-tip opening displacement (CTOD). For this reason the investigation of deformation-determined crack resistance curves (CTOD- Δa curves, for more information see [3]) is especially attractive. The crack initiation value δ_i as well as tearing modulus T_δ can be estimated from the CTOD- Δa curves [7].

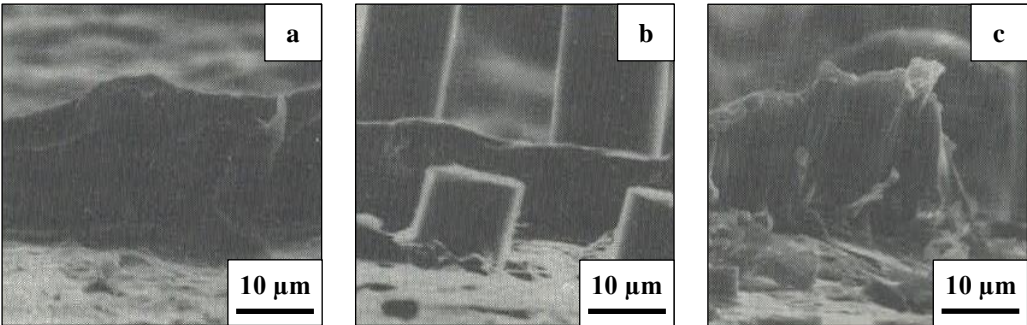


Fig. 2 Stretch zone height (SZH) of PP (a) and PP/GF with different fiber volume fraction: 0.03 (b) and 0.13 (c)

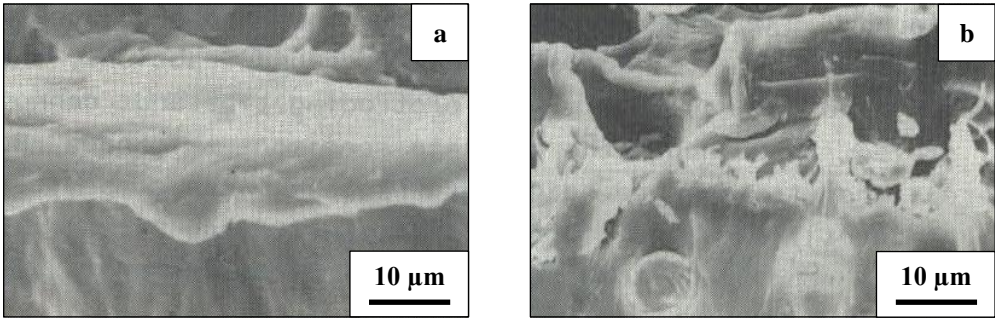


Fig. 3 Stretch zone width (SZW) of PP (a) and PP4 (b)

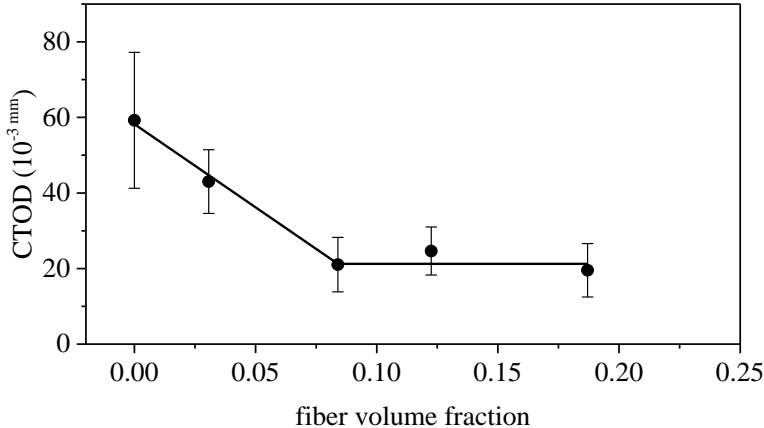


Fig. 4 Critical crack-tip opening displacement (CTOD) as a function of the fiber volume fraction, the solid line represents $CTOD = 2 \times SZW$ (SZW – stretch zone width)

The real physical crack initiation starts, if the crack-tip blunting, i.e. formation of the stretch zone, is finished. For estimation the physical crack initiation scanning electron microscopy (SEM) was used. Figure 2 and 3 shows the dependence of stretch zone height (SZH) and stretch zone width (SZW) expressed by crack-tip opening displacement on fiber volume fraction. The formation of a compact stretch zone of matrix is increasingly hampered if the fiber volume increases. This fiber-induced constraint in plastic deformation before crack initiation is clearly correlated with decreasing CTOD values from the fracture mechanics analysis (Figure 4).

CONCLUSION

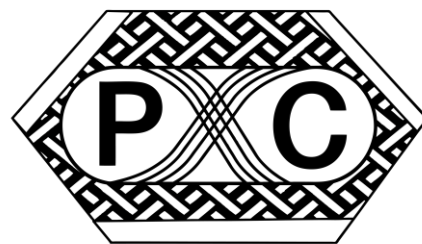
The value of elastic–plastic fracture mechanics can be recommended to the user or developer of materials as suitable values for characterizing the deformation behavior of composite and especially the brittleness, which often increases with the fiber volume fraction. However, these values have different expressiveness because of their mode of determination. The critical values of the J-integral are determined by energy but the critical crack-tip opening displacement (CTOD) is determined by deformation. Hence the J-integral and CTOD can show a different behavior in dependence on material parameters such as fiber volume fraction, fraction of coupling agent and other values.

LITERATURE

1. H. Blumenauer, G. Pusch. Technische Bruchmechanik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987
2. W. Grellmann, U. Schierjott, S. Seidler, B. Rufke. Anordnung zur Bestimmung des J_T gesteuerten Risswachstums bei schlagartiger Beanspruchung. Patent DD 275 113, 22/08/1988
3. MPK-Procedure MPK-ICIT. Testing of plastics – Instrumented Charpy impact test (ICIT) – Procedure for determining the crack resistance behaviour using the instrumented impact test – Part II: Determination of characteristic fracture mechanics parameters for resistance against stable crack propagation. Merseburg, 2016
4. B. D. Agarwal, G. S. Giare. Influence of the properties of the matrix material on the fracture toughness of short-fibre composites. *Materials Science and Engineering*, 1982, 52, 139–145
5. S. S. Wang, H. Suemasu, N. Zahlan. Interlaminar fracture of random short-fiber SMC composite. *Journal of Composite Materials*, 1984, 18, 574–594
6. M. J. Carling, J. G. Williams. On the applicability of fracture mechanics to short fibre composites. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Composite Materials (ICCM-VI) and 2nd European Conference on Composite Materials (ECCM-2)*. Imperial College of Science and Technology, London, 1987, 3317–3326
7. W. Grellmann, S. Seidler, E. Nezbedova. Analysis of fracture behaviour of fibre reinforced polypropylene using R-curve concept. *Makromolekulare Chemie – Macromolecular Symposia*, 1991, 41, 195–208

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



INFLUENCE OF CARBON FILLERS' PLASMA TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN COMPOSITES

VLIV PLAZMATICKÝCH ÚPRAV UHLÍKOVÝCH PLNIV NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI EPOXIDOVÝCH KOMPOZITŮ

NOVOTNÁ JANA¹, KOČÍB JAN¹, ŠOURKOVÁ HANA², GRÉGR JAN³, PECHOČIAKOVÁ MIROSLAVA¹, TOMKOVÁ BLANKA¹

This work is focused on mechanical properties of epoxy composites filled with short carbon fibers. Recycled chopped carbon fibers were used both without, and with plasma treatment. The aim is to compare the impact strength of these composites and evaluate the usability of plasma treatment in improvement of these composites properties.

Tato práce je zaměřena na problematiku mechanických vlastností epoxidových kompozitů plněných krátkými uhlíkovými vlákny. Recyklovaná sekaná uhlíková vlákna byla použita bez, respektive s plazmatickou úpravou. Cílem je porovnání rázové houževnatosti kompozitů plněných recyklovanými vlákny s plazmatickou úpravou a bez této úprav a posoudit využitelnost takové úpravy pro zlepšení vlastností tohoto typu kompozitů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Recyklovaná uhlíková vlákna, plazmatická úprava, epoxidové kompozity, rázová houževnatost.

ÚVOD

Kompozity plněné uhlíkovými vlákny se stávají stále více součástí našeho běžného života, jsou dnes využívány nejen v leteckém, ale i v celé řadě dalších odvětví. Jejich produkce roste, a pokud již doslouží svému původnímu účelu, vyplatí se, vzhledem k vysoké ceně uhlíkové výztuže, tyto kompozity recyklovat. Takto vzniklá vlákna jsou po odstranění sizingu mleta či sekána a následně dále přidávána do nových kompozitů. Tato studie se zabývá mechanickými vlastnostmi takto vyrobených kompozitů.

¹ Department of Material Engineering, Technical University of Liberec, Textile faculty, Liberec

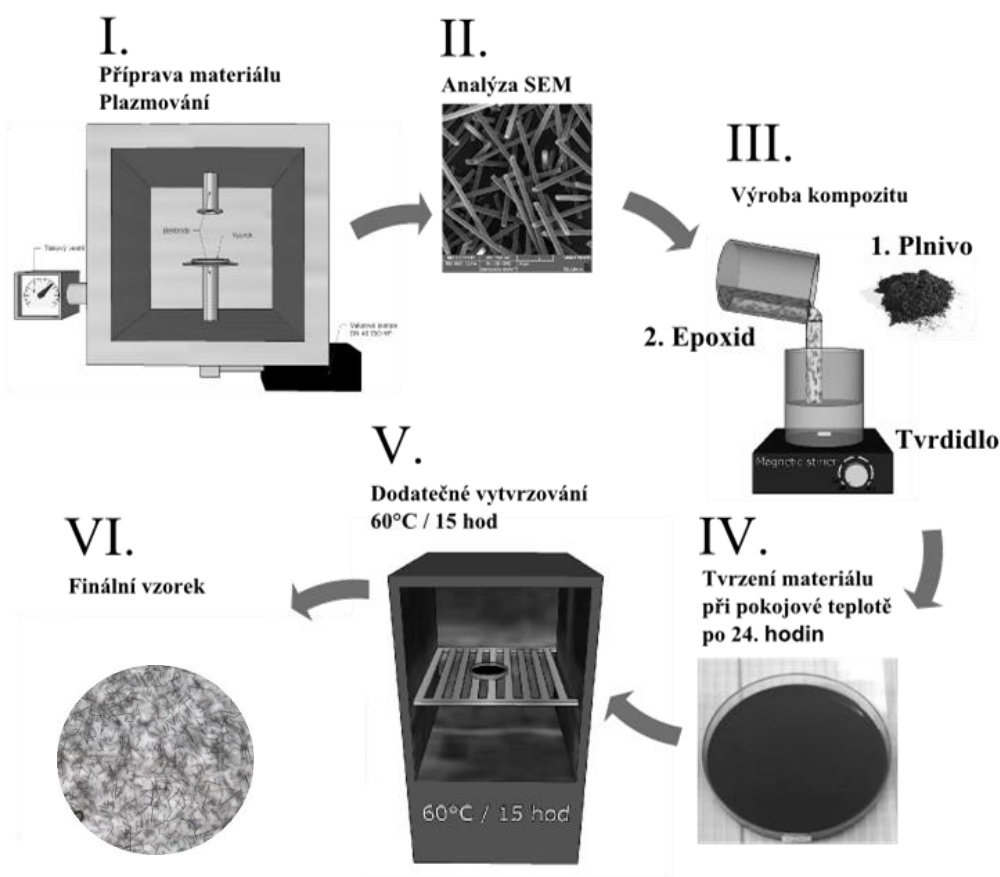
² Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies, Technical University of Liberec

³ Faculty of Science, Humanities and Education, Technical University of Liberec, Liberec

Po přidání uhlíkového plniva ve formě vláken můžeme dosáhnout změny výsledných mechanických vlastností kompozitů [1]. Vyvíjené zatížení na kompozitní materiál působí nejdříve na matici a v ní je přenášena síla na vlákna. Tato síla pak působí na válcový povrch vlákna, ale i na jeho konce. Pokud je povrch vláken modifikován plazmou, dojde ke zlepšení adheze mezi maticí a plnivem, čímž by mělo dojít ke zlepšení mechanických vlastností výsledného kompozitu [2]. V této studii chceme zjistit, zda má účinek plazmy na plnivo vliv na rázovou houževnatost epoxidových kompozitů plněných těmito materiály.

EXPERIMENT – PŘÍPRAVA VZORKŮ

Byly připraveny vzorky vyrobené z epoxidové pryskyřice LR 285 s nízkou viskozitou na bázi Bisfenolu A a cyklosolventního polyaminového tvrdidla H 508 [3]. Hmotnostní poměr těchto složek byl 100:40. Před smísením těchto složek bylo do tužidla přidáno plnivo z recyklovaných uhlíkových vláken Carbiso za nepřetržitého míchání. Smíšená látka byla odlita do přípravku, kde došlo k vytvrzení při pokojové teplotě po 24 hodin a následovalo dodatečné vytvrzení při 60 °C po dobu 15 hodin. Byly vytvořeny vzorky od 1 hm% do 5 hm%. Schéma přípravy vzorků je znázorněno na obr. 1.

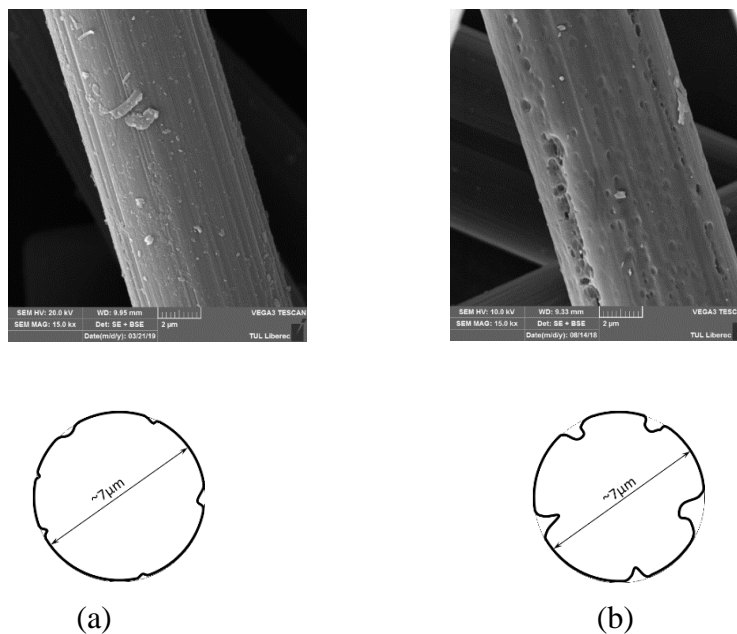


Obr. 1 Schéma přípravy vzorků

Výchozí surovinou byla sekaná uhlíková vlákna na bázi PAN Carbiso Mil. [4]. Vlákna mají dobrou dispergovatelnost a jsou kompatibilní s maticí z většiny termosetů. Vlákna jsou dlouhá 100 μm s průměrem 7 μm .

V experimentu byly srovnávány následující vzorky: epoxidová pryskyřice bez příměsí uhlíkových vláken; 1-5 hm.% s příměsí uhlíkových vláken; 1-5 hm.% s příměsí uhlíkových vláken s plazmaticky upraveným povrchem. SEM snímky vláken jsou na obr.2 a 3.

Plazmatická úprava byla provedena patentovaným plazmovým mikrovlnovým generátorem. Pro zpracování uhlíkového plniva o vysokém specifickém povrchu bylo použito speciální fluidizační zařízení uzpůsobené pro velmi lehké sypké materiály. Účelem plazmování bylo rozrušení povrchu uhlíkových vláken. Na následujících snímcích je k vidění porovnání plniva Carbiso a plniva po působení procesu plazmování

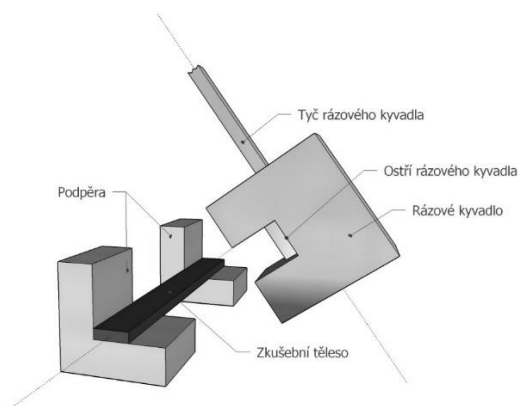


Obr. 2 Vliv plazmatické úpravy na změnu povrchu a průřezu vláken – (a) uhlíkové vlákno, (b) uhlíkové vlákno po plazmatické úpravě

Plazmově upravené plnivo dodala firma SurfaceTreat (LA 400). Tato úprava proběhla za účelem specifické funkcionalizace, k čemuž byla použita speciálně připravená směs kyslíku a vodíku.[5]

EXPERIMENT – RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST

Na mechanické testování byla využita zkouška rázové houževnatosti Charpyho metodou ČSN EN ISO 179-1. Výstupní a porovnávanou hodnotou byla rázová houževnatost A [J/m^2] vynaložená při mechanickém porušení testovaného vzorku [6]. Naměřené hodnoty viz Tab.1.



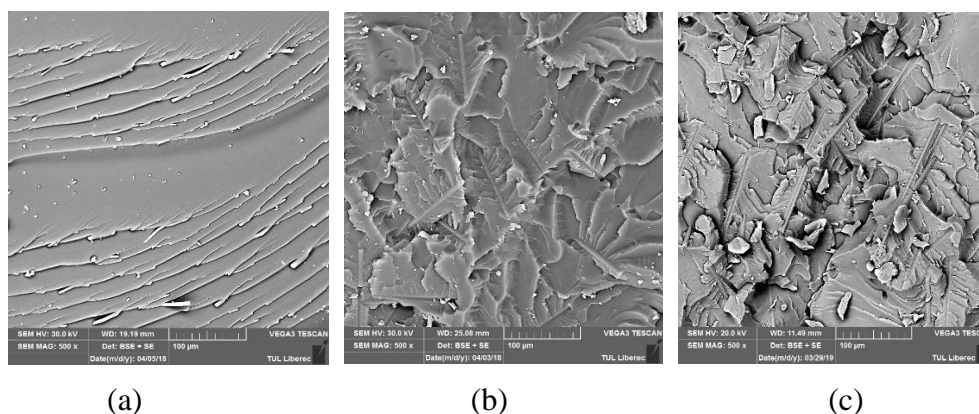
Obr. 3 Schéma Charpyho rázové zkoušky podle ČSN EN ISO 179-1 [7]

Zkouška rázové houževnatosti spočívá v mechanickém namáhání tělesa silou, vyvinutou po velmi krátkou dobu. Souvisí s deformačními vlastnostmi testovaného tělesa, schopností rychlé absorpce energie, tedy deformovat se určitou rychlostí. S navyšující se rychlostí rázového kyvadla, a tedy i s navyšujícím se namáháním, se testované materiály stávají křehčími. Testované těleso je pak přeraženo snáze než při nižších rychlostech rázového kyvadla. O velikosti energie spotřebované na přeražení tělesa vypovídá i rozdíl výšky kladiva před začátkem zkoušky a po zkoušce [7].

Tab. 1 Naměřené hodnoty celkové rázové houževnatosti

Typ vzorku	Celková rázová houževnatost A [kJ/m ²]	Variační koeficient [%]	95 % interval spolehlivosti
Epoxid	37,4	11,7	<32,0 – 42,8>
1 hm.%	44,9	38,4	<23,5 – 66,3>
2 hm.%	40,2	25,7	<27,4 – 53,0>
3 hm.%	55,0	31,2	<33,7 – 76,3>
4 hm.%	57,0	28,5	<36,8 – 77,2>
5 hm.%	49,0	9,9	<42,9 – 55,1>
Plazma 1 hm.%	39,9	17,1	<29,0 – 50,9>
Plazma 2 hm.%	30,4	26,3	<17,6 – 43,3>
Plazma 3 hm.%	25,0	39,4	<9,2 – 40,8>
Plazma 4 hm.%	24,7	20,5	<16,6 – 32,9>
Plazma 5 hm.%	14,5	32,5	<7,0 – 22,1>

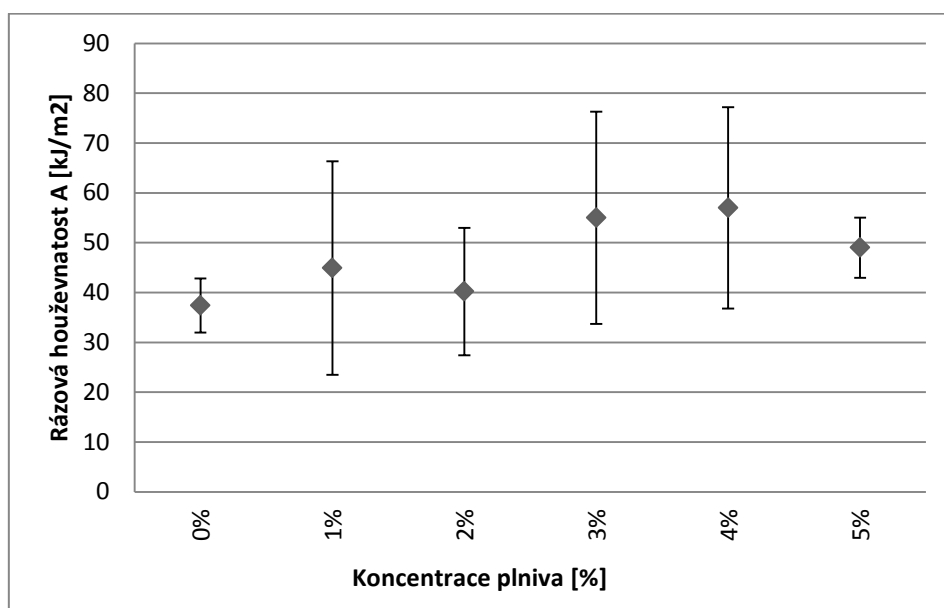
Detailní vyobrazení lomových ploch testovaných kompozitů zobrazuje obr. 4. U čisté pryskyřice můžeme ve směru působení síly pozorovat malé trhliny ve vzorku (a). Tento druh mechanického poškození byl způsoben nárazem kyvadla do vzorku. Došlo tak k porušení celistvosti struktury a k nevratné deformaci vzorku. Na obr. 4(b) lze vidět trhliny orientované všemi směry. Trhliny vytvářejí jakési ostrovy, což je způsobeno výztuží z uhlíkových vláken. Při nárazu kladiva na vzorek došlo k tvorbě trhliny, ta se vlivem působení síly šířila dál od místa nárazu kladiva. Takto rozrůstající se trhlina narážela na místa s uhlíkovými vlákny, o která se větvila a došlo tak k vytvoření ostrovů s vlákny obklopenými trhlinami.



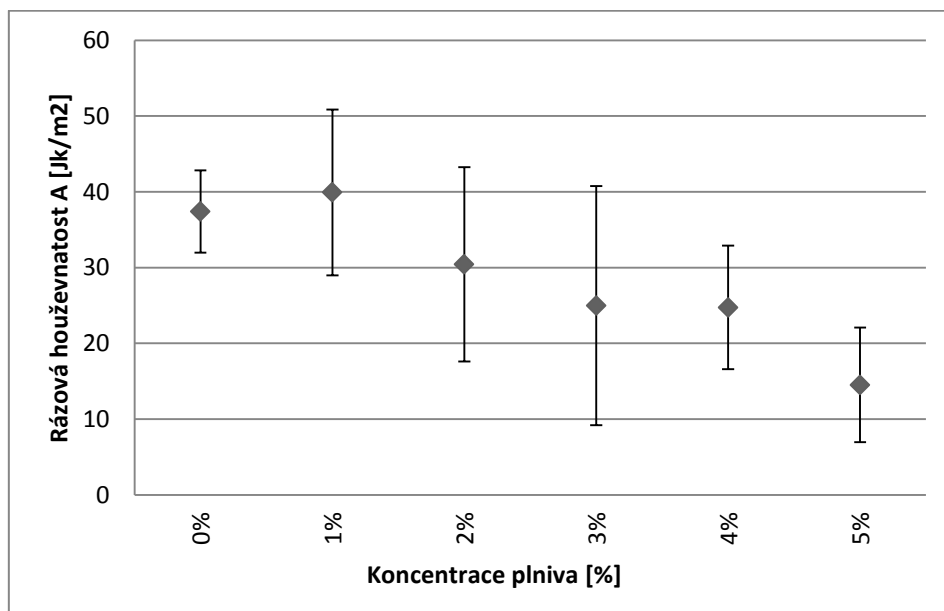
Obr. 4 SEM – lomy kompozitu: (a) čisté pryskyřice, (b) kompozit s 3% vlákny a (c) kompozit plněný 3% plazmaticky upravenými vlákny

VYHODNOCENÍ MECHANICKÉHO TESTOVÁNÍ

Na obr. 6. a 7. můžeme pozorovat celkový přehled naměřených hodnot rázové houževnatosti u všech porovnávaných vzorků. Nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti dosáhly vzorky s nemletými uhlíkovými vlákny o koncentracích 4 hm% a 3 hm%. Vzorky s plazmovaným uhlíkovým plnivem dosahovaly převážně nižších hodnot rázové houževnatosti. Z grafu 2. vyplývá, že se zvětšující se koncentrací plazmovaného uhlíkového plniva klesají hodnoty rázové houževnatosti.



Obr. 6 Rázová houževnatost – kompozit plněný uhlíkovými vlákny



Obr. 7 Rázová houževnatost – kompozit plněný plazmaticky upravenými vlákny

ZÁVĚR

Byl vyroben nový kompozit, kde dvourozměrná uhlíková vlákna fungovala jako můstky, které spolu s epoxidovou matricí vytvořily tří dimenzionální strukturní síť. Předpokladem aplikace plazmové úpravy bylo zlepšení adheze mezi matricí, tedy epoxidovou pryskyřicí a povrchem výztuže ve formě recyklovaných uhlíkových vláken [8]. Díky této zvýšené adhezi se předpokládalo, že dojde k lepšímu provázání a též k lepšímu rozkladu sil mezi jednotlivými složkami při mechanickém namáhání [2].

Plazmatickou úpravou došlo k narušení povrchu uhlíkových vláken. K očekávanému zlepšení mechanických vlastností však nedošlo. Povrch uhlíkových vláken byl zřejmě plazmou narušen natolik, že výztuž ztratila svou předchozí pevnost a stala se křehkou. Nedošlo tak k plynulému přechodu sil mezi matricí a výztuží při mechanickém namáhání. Zatěžující síla působící na vzorek byla rozložena v matrici, ale nebyla rovnoměrně rozložena na povrchu vláken, jelikož ve vláknech vznikly trhliny po působení plazmy. Zatěžující síla tak pronikla hlouběji do vlákna narušenou strukturou a vlákenná výztuž nedokázala rozložit takové množství energie, jako dokázaly vzorky s neplazmovanými vlákny. Otázkou také zůstává vhodná volba použité epoxidové pryskyřice, neboť tato pryskyřice evidentně nepronikla po celém upraveném povrchu vlákna. Plazmatická úprava tedy nemá výrazný vliv na zlepšení mechanických vlastností epoxidových kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny v porovnání s kompozity plněnými vlákny, na kterých nebyl aplikován proces plazmování.

PODĚKOVÁNÍ

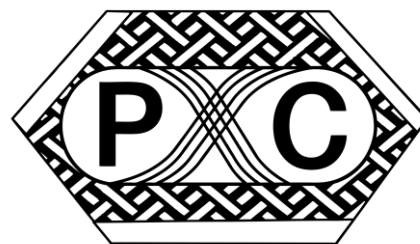
Autoři děkují TUL – projektu SGS 2017 č. 21195. Za mikroskopické snímky děkují paní Ing. J. Grabmüllerové.

LITERATURA

- [1] M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L. Y. Wei, and J. Bijwe, “Carbon fiber surfaces and composite interphases,” *Composites Science and Technology*. 2014.
- [2] N. Dilsiz, “Plasma surface modification of carbon fibers: A review,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2000.
- [3] “Technical Information for EPIKOTE Resin MGS LR285.” [Online]. Available: 2010 www.swiss-composite.ch/pdf/t-Epoxyd-Harz-L-285-LF-e.pdf.
- [4] “Technical Information for Carbisol Mil 10 μ Milled Carbon Fibre,” 2018. [Online]. Available: <http://www.easycomposites.co.uk>.
- [5] Surfacetreat a.s., “Laboratorní zařízení pro plazmové povrchové úpravy,” 2019. .
- [6] Český normalizační institut, “ČSN EN ISO 179-1,” 2011.
- [7] J. Kočib, “Analýza vlivu mletí recyklovaných uhlíkových vláken na mechanické vlastnosti epoxidových kompozitů,” 2018.
- [8] M. Wang and N. Pan, “Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials,” *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2008.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



APPLICATION OF NUMERICAL AND EXPERIMENTAL MODAL ANALYSES IN THE DEVELOPMENT OF COMPONENTS FROM COMPOSITE MATERIALS

VYUŽITÍ NUMERICKÉ A EXPERIMENTÁLNÍ MODÁLNÍ ANALÝZY VE VÝVOJI KOMPONENT Z KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

ANTONÍN POTĚŠIL¹, MARTIN PUSTKA²

The paper deals with the determination of modal parameters, i.e., modal frequencies, modal damping and mode shapes, of selected samples of composite reinforcement frame by means of numerical and experimental modal analysis. The measured modal parameters are compared with the reference modal data predicted by the finite element method. For comparison, the B&K Connect Correlation Analysis module is used.

Príspevek sa zaoberá stanovením modálnych parametrov, tj. vlastných frekvencií, modálneho tlumenia a vlastných tvarů kmitů, vybraných vzorků kompozitového výztužného rámu pomocí numerické a experimentální modální analýzy. Naměřené modální parametry jsou porovnány s referenčními modálními daty predikovanými pomocí metody konečných prvků. K porovnání je použit výpočetní modul B&K Connect Correlation Analysis.

KEYWORDS

Modal analysis, composite reinforcements.

ÚVOD

Motivace prezentovat tuto metodiku vychází z potřeby úspěšné predikce modálních vlastností konstrukcí v jejich jednotlivých fázích vývoje, které jsou základem pro identifikaci dynamické odezvy konstrukce. Tento postup se nabízí jako vhodný k verifikaci, případně ke kalibraci a zpřesnění materiálůvých modelů soustav tvořených ze složených materiálů, např. kompozitních struktur na bázi polymerní matrice – nekonečné vlákno. Pokud je dosažen uspokojivý soulad mezi virtuálním modelem soustavy a realitou v příslušné fázi vývoje konstrukce, pak následně realizované numerické predikce odezvy soustavy na deterministické nebo statistické dynamické zatížení jak v časové, tak ve frekvenční doméně mají vyšší vypovídající hodnotu.

¹ doc. Ing. **Antonín Potěšil**, CSc., LENAM, s.r.o., Masarykova 457/4, 460 01 Liberec 1, Czech Republic. Tel +420 485 246 900. Email: antonin.potesil@lenam.cz.

² Ing. **Martin Pustka**, Ph.D., VÚTS, a.s., Svárovská 619, 460 01 Liberec XI, Czech Republic. Tel +420 485 302 223. Email: martin.pustka@vuts.cz.

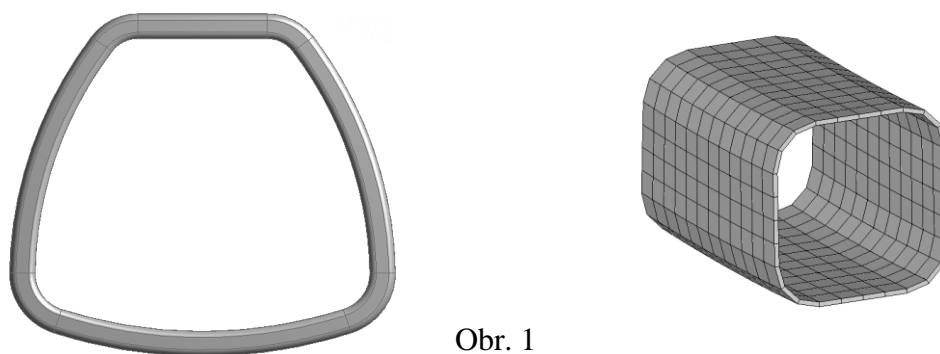
Při vyhodnocení vypočtených a naměřených modálních modelů je základní úlohou porovnat vlastní frekvence a tvary kmitu zvoleného počtu nejnižších módů konstrukce při definovaných okrajových podmínkách. Na rozdíl od vlastních frekvencí je srovnání tvarů kmitu obtížné, vizuální porovnání deformací je nepřesné a zdánlivě shodné tvary mohou mít ve skutečnosti významnou odchylku. Řešením je porovnání modálních výchylek v odpovídajících si bodech obou modelů a stanovení jejich korelačního koeficientu. Vzhledem k velkému datovému objemu FEM modelů je nutné tento postup automatizovat pomocí výpočetního algoritmu.

1. PREDIKCE MODÁLNÍCH VLASTNOSTÍ PRODUKTŮ PROSTŘEDNICTVÍM CAE SIMULACÍ

Modální analýza je základní informací pro posouzení dynamické odezvy potenciálního produktu zhotoveného z poddajného materiálu, tedy i z kompozitní struktury, v daném případě typu CFRP, kterou lze považovat za lineárně elastickou. V současné době je běžnou součástí vývoje produktů z kompozitních materiálových struktur využití CAE simulací. Běžné sw produkty metody konečných prvků mají možnosti modelovat kompozitní struktury v různých úrovních homogenizace, např. skladby UD vrstev (lamin) s různou orientací vláken v příslušné matici, jako ortotropní materiál, nebo obecně jako anizotropní materiálový model.

Pokud jsou korektně určeny elastické konstanty daného materiálového modelu kompozitního elementu, je známá nebo předpokládaná topologie kompozitní skladby výsledného produktu (výrobku) a jsou definovány potřebné okrajové podmínky a zatěžovací spektra, lze predikovat odezvu výrobku na provozní zatížení a současně optimalizovat danou konstrukci s ohledem na zákaznická kritéria a požadavky. Takový je ve stručnosti obecný virtuální a současně fyzikálně experimentální postup.

Obsahem této části příspěvku je ukázka predikce modálních vlastností uzavřeného kompozitního CFRP rámu jako výtuzného prvku např. do prostorových konstrukcí, dveřních nebo okenních otvorů apod., viz obr. 1.



Obr. 1

Materiálové modely kompozitní skladby rámu vycházely z údajů uvedených v tab. 1 a 2.

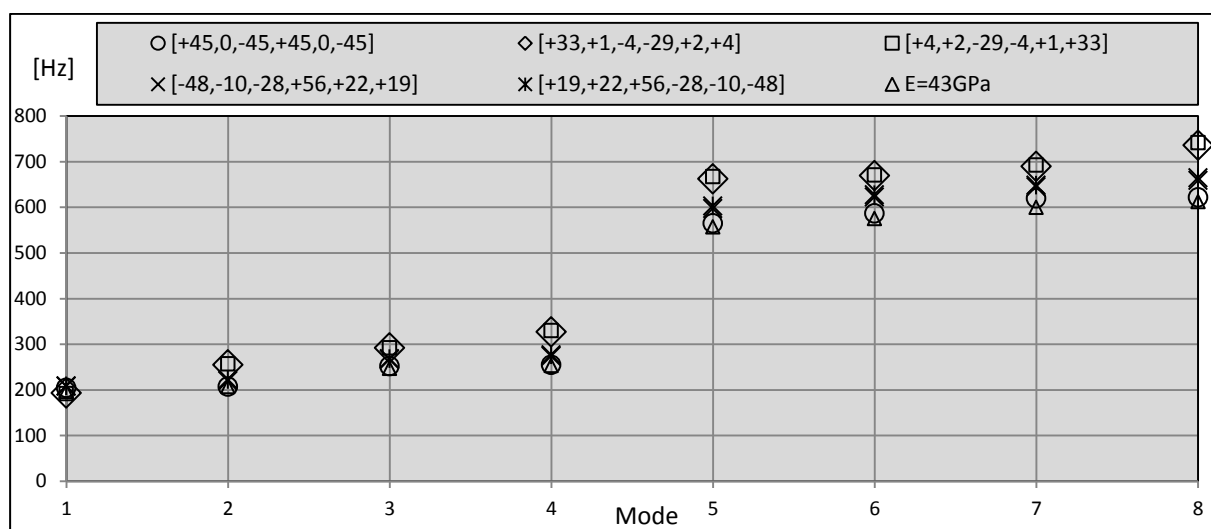
Tabulka 1

Materiálové komponenty	E-long	E-trans	G-long	G-trans	μ -long	μ -trans	density
Jednotky	MPa	MPa	MPa	MPa	1	1	kg/m ³
Polymerní matrice	2 400	2 400	857	857	0,40	0,40	1 100
Uhlíkové vlákno	230 000	19 400	15 000	7 000	0,19	0,45	1 600

Tabulka 2

Elastické konstanty laminy	E11	E22	μ_{12}	G12	G23	G13	Hustota
Jednotky	MPa	MPa	1	MPa	MPa	MPa	kg/m ³
Mikromechanická teorie (Halpin – Tsai)	86 612	6 426	0,322	1 701	2 237	1 701	1 285

Kompozitních skladeb (laminátů) z uvedené laminy bylo v průběhu řešení (optimalizace) testováno více a jsou spolu s výsledky modálních analýz patrné z grafu na obr. 2. Je vhodné poznamenat, že první modální tvary jsou shodné pro všechny testované kompozitní skladby, ale vlastní frekvence se liší.



Obr. 2

2. METODA EXPERIMENTÁLNÍ MODÁLNÍ ANALÝZY

Experimentální modální analýza [1] byla provedena na tělese volně zavěšeném na pružných elementech (obr. 3). Soustava byla nahrazena měřicím modelem s 12 měřicími místy (obr. 4), vytvořeném decimací FEM modelu. Referenční snímač zrychlení byl upevněn voskem v místě odpovídajícím uzlu č. 144349.

Vlastní kmitání bylo vyvoláno pomocí rázového kladívka. V každém místě bylo provedeno opakovaně pět úderů (měření), ze kterých byla vypočtena průměrná přenosová funkce. Regresním výpočtem byly stanoveny modální parametry soustavy (vlastní frekvence, modální tlumení a vlastní tvary kmitu) ve frekvenční oblasti do 800 Hz. Experimentálně stanovené modální tlumení „ σ “ odpovídá modelu viskózního tlumení a jeho hodnota je pouze orientační.

Naměřené a vypočtené tvary kmitu byly porovnány pomocí sw modulu BK Connect Correlation Analysis [2]. Po prostorovém sjednocení výpočetního a měřicího geometrického modelu byla posouzena míra shody mezi oběma tvary kmitu ve 12 odpovídajících uzlech. Použito bylo kritérium modální věrnosti (Modal Assurance Criterion) [3]:

$$MAC = \frac{(V_a^T V_e)^T (V_a^T V_e)}{(V_a^T V_a)(V_e^T V_e)}$$

kde V_a a V_e jsou matice vypočtených a naměřených tvarů kmitu. Prvky matice MAC uvedené v tabulce 4 vyjadřují míru shody mezi dvěma dílčími módy a mají mezní hodnoty

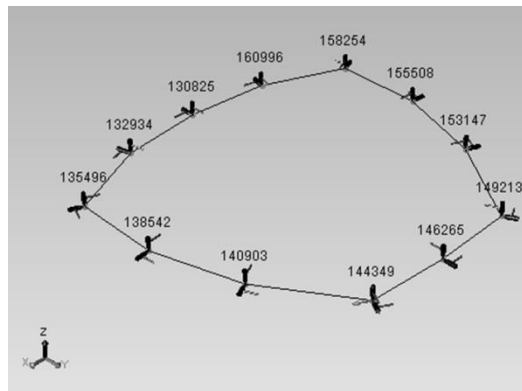
MAC = 1 – dokonalá shoda vlastních tvarů,

MAC = 0 – vlastní tvary nemají žádnou souvislost.

Prakticky se hodnoty MAC nad 0,9 považují za vyhovující, hodnoty nižší než 0,1 ukazují na zcela neshodné vlastní tvary.



Obr. 3



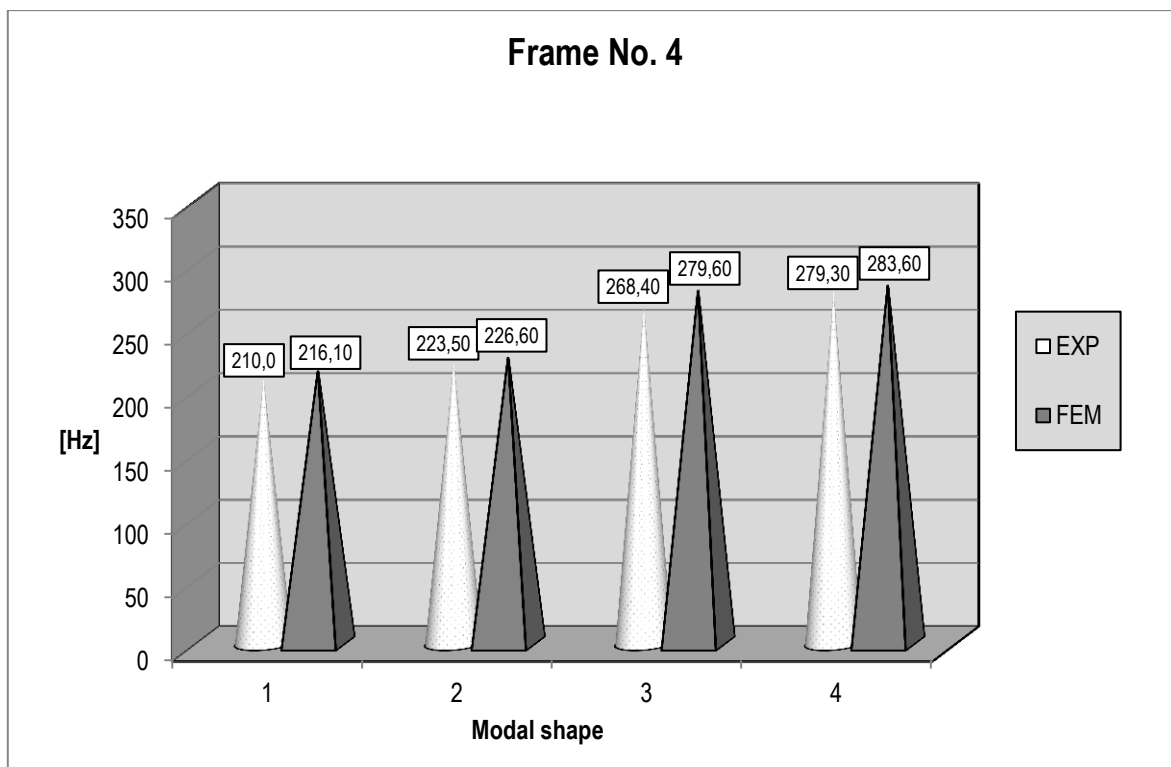
Obr. 4

3. POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ PREDIKOVANÝCH A NAMĚŘENÝCH

Příklad porovnání vlastních frekvencí je uveden v tabulkách 3 a v grafu na obr. 5. Ve stanoveném rozsahu byl naměřen stejný počet módů kmitu a shoda vlastních frekvencí je velmi dobrá. Důležitou informací pro matematické modelování jsou hodnoty modálního tlumení σ [4], které lze obvykle získat pouze měřením.

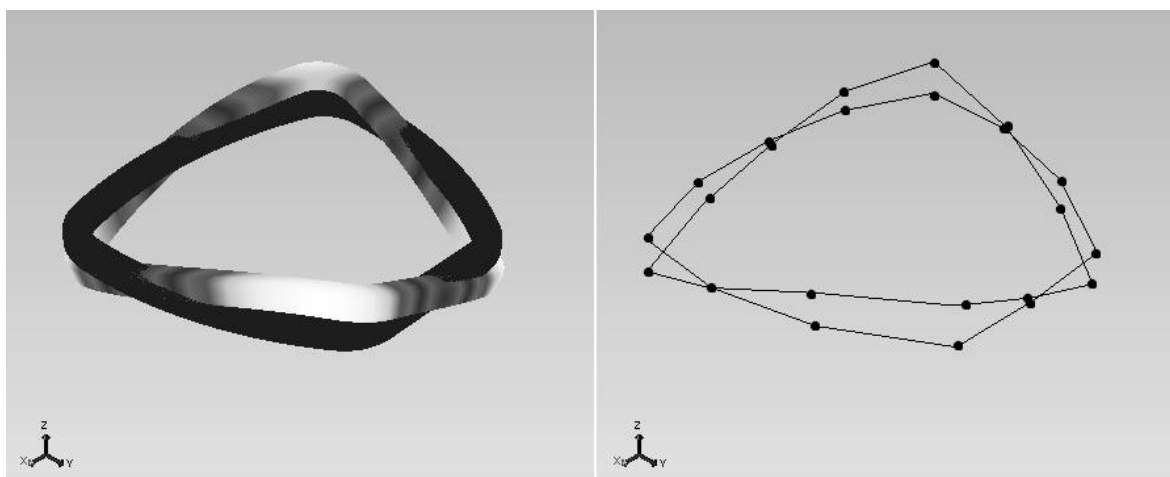
Tabulka 3 – Porovnání vlastních frekvencí

Frame No. 4	Experimental modal analysis		FEM
Modal shape	f [Hz]	Modal damping σ [%]	f [Hz]
1	210,0	0,5	216,1
2	223,5	0,5	226,6
3	268,4	0,5	279,6
4	279,3	0,4	283,6
5	598,3	0,6	597,0
6	605,8	0,7	615,1
7	673,2	0,5	697,5
8	690,1	0,8	711,7



Obr. 5 Grafické porovnání vlastních frekvencí

Na obr. 6 je znázorněno grafické porovnání vlastních tvarů kmitu pro 1. mód. I při sledování animovaných průběhů těchto kmitů je posouzení jejich shody obtížné. Spolehlivější informaci tak podává kritérium modální věrnosti MAC uvedené v tab. 4. Menší míry shody je dosaženo u 5. a 6. módu, kde jsou již vypočtené a naměřené tvary kmitu velmi odlišné.



Obr. 6 Porovnání vlastních tvarů kmitu 1. módu

Tabulka 4 – Porovnání naměřených a vypočtených tvarů kmitů pomocí kritéria modální věrnosti

Frame No. 4		FEM							
f [Hz]		216,1	226,6	279,6	283,6	597,0	615,1	697,5	711,7
Experimental modal analysis	210,0	0,981	0,014	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000
	223,5	0,003	0,979	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,009
	268,4	0,001	0,009	0,948	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000
	279,3	0,000	0,000	0,003	0,994	0,000	0,001	0,000	0,001
	598,3	0,002	0,000	0,003	0,003	0,364	0,599	0,001	0,028
	605,8	0,000	0,002	0,000	0,001	0,650	0,327	0,000	0,017
	673,2	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,010	0,908	0,081
	690,1	0,001	0,000	0,000	0,001	0,002	0,025	0,053	0,920

ZÁVĚR

Experimentální modální analýzou byly stanoveny modální parametry tří vzorků kompozitových rámců ve frekvenční oblasti do 800 Hz. Naměřené tvary a tvary vypočtené metodou konečných prvků byly porovnány pomocí kritéria modální věrnosti MAC.

U většiny vlastních tvarů je shoda mezi výpočtem a měřením velmi dobrá. Menší shody je zpravidla dosahováno pro nejvyšší výpočtové módy. Možnými příčinami neshody jsou nehomogenita měřených vzorků s odchylkami od výpočetního modelu nebo nekorektně zvolená metodika měření.

Prezentovaný postup je s výhodou využíván ve vývojových a konstrukčních projektech. Je vhodný k monitoringu dynamických vlastností dílů a jejich soustav, k verifikaci, ke kalibraci a zpřesnění materiálových modelů soustav tvořených ze složených materiálů, např. kompozitních struktur na bázi polymerních matic s vláknými plnivými (sklo, uhlík, jiné).

Pokud je dosažen uspokojivý soulad mezi virtuálním modelem soustavy a realitou v příslušné fázi vývoje konstrukce, pak následně realizované numerické predikce odezvy soustavy na deterministické nebo statistické dynamické zatížení mají vyšší vypovídající hodnotu.

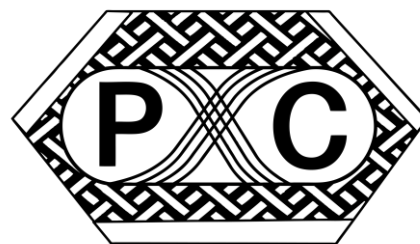
V časové doméně se jedná o bezpečnostní simulace (safety analýzy, např. ochrana posádky a chodců, crash analýzy). Ve frekvenční doméně pak o NVH analýzy (modální a harmonická analýza) se zaměřením na hluk a vibrace, případně spektrální a PSD analýzy zaměřené na únavu a životnost.

LITERATURA

- [1] Ewins, D. J.: Modal testing: Theory, practice and application, 2nd Edition. Research studies press Ltd., Baldock 2000.
- [2] BK Connect Correlation Analysis. Technical documentation. Brüel&Kjaer, Naerum 2018.
- [3] Allemang, R. J.: The modal assurance criterion: Twenty years of use and abuse. Sound and vibration magazine 37(8), s. 14-23, 2003.
- [4] Dowell, E.: Modal damping in a finite element model (L). J. Acoust. Soc. Am. 140(4), s. 2288-2289, 2016.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



APPLICATIONS OF PRECISE WINDING TECHNOLOGY IN THE PRODUCTION OF LIGHTWEIGHT COMPOSITE PARTS

APLIKACE TECHNOLOGIE PŘESNÉHO VINUTÍ PŘI VÝROBĚ ODLEHČENÝCH KOMPOZITNÍCH DÍLŮ

ANTONÍN POTĚŠIL¹, JIŘÍ MILITKÝ², MICHAL PETRŮ³, JOSEF VEČERNÍK⁴

The design and manufacture of lightweight, rigid and strength-compliant structures from composite structures are still of interest in all industries. The paper presents the research and development activities of the team of investigators realized by the authors. The procedures described have been applied to the design of closed-frame reinforcing frames used in automotive and aviation structures and to the prototype production of sheet of small wind turbines.

Navrhování a výroba odlehčených, tuhostně a pevnostně vyhovujících konstrukcí z kompozitních struktur jsou stále předmětem zájmu ve všech průmyslových odvětvích. Příspěvek představuje výzkumné a vývojové aktivity týmu řešitelů realizovaných na pracovištích autorů. Uváděné postupy byly aplikovány při konstrukčním vývoji uzavřených výztužných rámu používaných v automobilových a leteckých konstrukcích a na prototypovou výrobu listů malé větrné elektrárny.

KEYWORDS

Precise winding technology, robotization, nanomaterials, composite reinforcements.

ÚVOD

Společným základem výzkumných a vývojových aktivit týmu autorů jsou výrobní postupy založené na technologii přesného robotizovaného vinutí pramenců nebo prepregových hybridních pásek na jádra z lehkého pěnového materiálu. Hybridní pásky tvořené zejména skleněnými vlákny v matrici vhodného složení obsahující speciální částicová plniva, jsou vyráběny na původní lince sestavené ve spolupráci firmy Večerník a TUL.

¹ doc. Ing. **Antonín Potěšil**, CSc., LENAM, s.r.o., Masarykova 457/4, 460 01 Liberec 1, Czech Republic. Tel +420 485 246 900. Email: antonin.potesil@lenam.cz.

² prof. Ing. **Jiří Militký**, CSc., Department of Material Engineering, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Czech Republic. Tel +420 485 353 228. Email: jiri.militky@tul.cz.

³ doc. Ing. **Michal Petrů**, Ph.D., Department of Machinery Construction, Institute for Nanomaterials Advanced Technology and Innovation, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Czech Republic. Tel +420 485 353 833. Email: michal.petru@tul.cz.

⁴ Ing. **Josef Večerník**, CSc., Večerník s.r.o. Alšovice 54, 468 21 Pěnčín, Czech Republic. Tel +420 603 886 979. Email: JVecernik@seznam.cz.

Kompozitní struktury byly nejdříve navrženy a optimalizovány prostřednictvím CAE simulací a po té zhotoveny a podrobeny fyzikálním testům. Zvláštní pozornost byla při vývojových pracích věnována sledování chemicko-mechanických vlastností matric z několika hledisek (výběru plniva s nanočásticemi a jeho koncentrace v systému matrice, dále pak mechanických, klimatických, ekologických aj. kritérií).

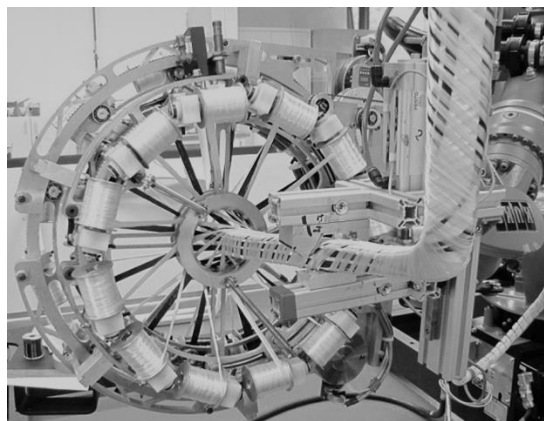
Motivací k výzkumným a vývojovým aktivitám byla realizovaná podpora inovativního technologického vývoje v automobilovém průmyslu, která inspirovala řešitele k dalším projektovým aktivitám, ke kterým byli pozváni zahraniční partneři ze státu Izrael a z čínské provincie Zhejiang.

Uvedené postupy byly aplikovány při konstrukčním vývoji a ve výrobních procesech výztužných konstrukčních prvků používaných v dále uvedených průmyslových aplikacích.

1. TECHNOLOGIE PŘESNÉHO VINUTÍ

Pro kladení směrově orientovaných vrstev skleněných vláken s impregnovanými hybridními nanočásticemi na povrch jádra příslušné geometrie bylo použito vyvíjené prototypové polo-provozní zařízení, které umožňuje automatické ovíjení pramenců vláken nebo předem připravených hybridních prepregových pásek. Toto zařízení bylo vyvinuto v laboratoři Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace na TU v Liberci.

System je schopen klást dvě různě směrově orientované vrstvy současně. Například vrstvy orientované pod úhly $\pm 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ atd. při jednom průchodu jádra ovíjecí technologií. V procesu ovíjení je využíváno třetí generace ovíjecí hlavy a dvou robotů. Ovíjecí hlava se vyznačuje tím, že dokáže ovíjet současně dvě vrstvy vláken pod různými úhly. Hlava má dva nezávisle otočné nosné kruhy, které jsou řízené z robota. V každé vrstvě může nanášet až deset rovingů/vlákené výztuže. Na každém nosném kruhu je možné osadit až deset zdrojových cívek. Každá cívka má samostatně nastavitelnou brzdu pro nastavení požadovaného napětí vlákna při ovíjení. Pracovní hlava je připevněna na jednoho z robotů, který zároveň svým výstupem řídí pohony nosných kruhů (obr. 1).



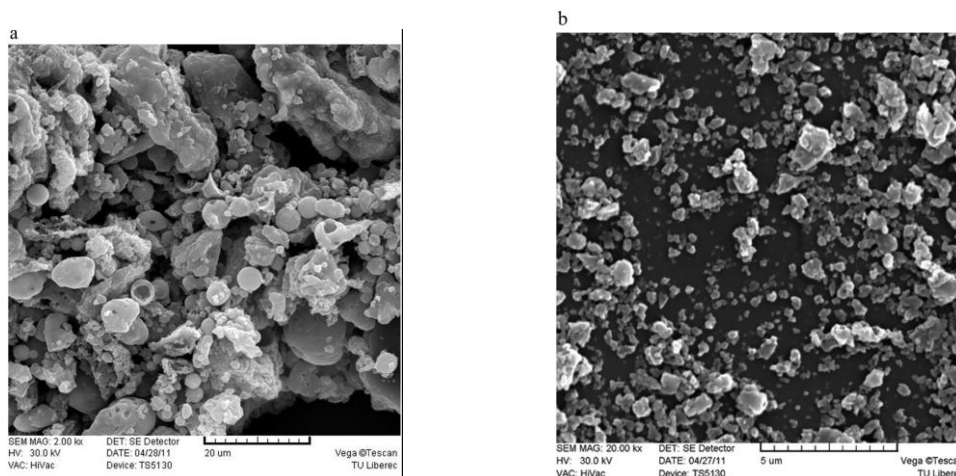
Obr. 1

2. OPTIMALIZACE VSTUPNÍCH SLOŽEK KOMPOZITU

Optimalizace jednotlivých složek kompozitních struktur pro dané účely je složitá a pracná de facto nikdy nekončící záležitost, která vyžaduje značné úsilí a dostatečný čas na realizaci těchto prací. Pracovní týmy na světově uznávaných vývojových pracovištích na takových tématech pracují řadu let [1].

Pro selekci vhodného plniva a jeho koncentrace bylo použito mechanických testů a dynamické mechanické analýzy. Na základě těchto testů bylo jako optimální s ohledem na kombinaci zlepšení mechanických vlastností, snadnosti přípravy a možných zdravotních aspektů vybrány mleté částice popílku v koncentracích 5-ti hmotnostních procent. Tato volba není úplně nejlepší z hlediska dynamického elastického modulu, ale se zohledněním dalších mechanických charakteristik, vychází jako vhodný kompromis.

Samostatným problémem bylo ověření výhodnosti mletí popílku, kdy dochází nejen ke zjemnění ale zejména porušení kompaktní povrchové struktury částic. Na obr. 2 je porovnána struktura nemletých částic popílku (a) a za mokra mletých částic (b).

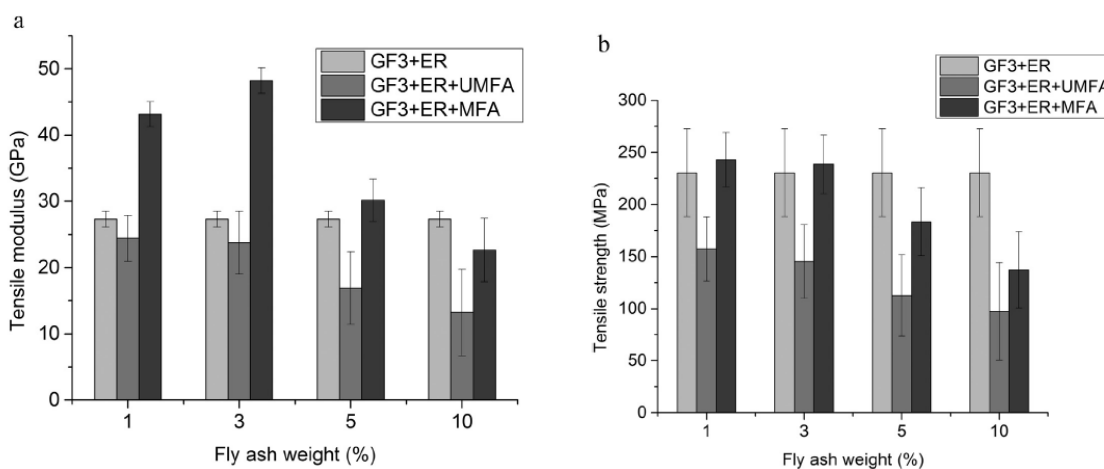


(a) původní popílek (UMFA)

(b) popílek po mletí za mokra (MFA)

Obr. 2 [2]

Je patrně porušení sféricity, zjemnění a otevření podpovrchové struktury částic popílku. Oba typy popílku (označení nemletého popílku je UMFA a mletého je MFA) byly použity jako plniva pro přípravu kompozitních vrstev složených ze tří vrstev skleněných tkanin plošné hmotnosti 2027 g/m², tloušťky 2.15 a celkové poróznosti 66 %. Byla použita epoxidová pryskyřice LH 288 (ER) s tvrdidlem HY 951 obsahující různé koncentrace UMFA a MFA. Na obr. 3 jsou uvedeny výsledky měření tahové pevnosti a počátečního tahového modulu těchto kompozit.

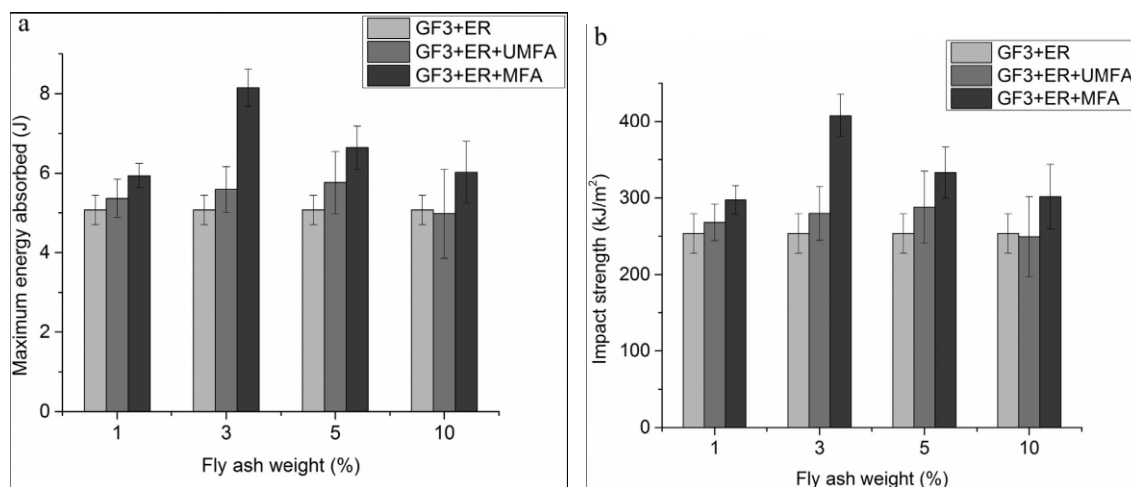


(a) Modul v tahu

(b) Pevnost v tahu.

Obr. 3 [2]

Z obr. 3 je patrné, že přítomnost mletého popílku výrazně zvyšuje především tuhost (počáteční modul) a nepříliš výrazně pevnost. Přítomnost mletého popílku ovlivňuje výrazně zejména maximum absorbované energie při rázovém namáhání a rázovou pevnost (obr. 4).



(a) Maximum absorbované energie

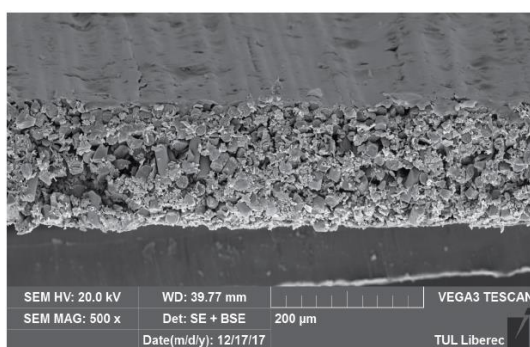
(b) Rázová pevnost.

Obr. 4 [2]

Z uvedených výsledků je patrné, že nejlepší výsledky jsou získány pro plnivo mletý popílek v koncentraci 3 %. Detaily o chování mletého a nemletého popílku jsou uvedeny v práci [2].

V rámci daných projektových podmínek byly práce na shora uvedeném tématu zaměřeny na vývoj latentního epoxidového systému za použití epoxidové disperze CHS Epoxy 200-V-55, která se v průběhu řešení ukázala jako vyhovující pro dané použití. Jako náhrada standardního skleněného multifilu byla připravena hybridní páska obsahující epoxidovou pryskyřici se zvýšenou trvanlivostí v podmínkách skladování (obr. 5).

Nezbytnou součástí aktivit byla realizace poloprovozního zařízení (obr. 6) pro přípravu hybridní pásky vhodné pro technologii přesného vinutí.



Obr. 5



Obr. 6

3. NÁVRHOVÁNÍ VÝZTUŽNÝCH KOMPOZITNÍCH PRVKŮ KONSTRUKCÍ

Soudobé inovační trendy při vývoji nových produktů v průmyslu se zpravidla řídí jednoduchým schématem:

Virtuální koncept – virtuální prototyp – fyzický prototyp – sériová výroba.

Současným standardem ve vývojových procesech je nasazení a využívání moderních prediktivních metod a metodik a to jak v konstrukci výrobků, tak při plánování a realizaci souvisejících výrobních technologií, o kterých se stručně zmiňují předchozí části příspěvku.

V rámci realizovaných inovačních projektů řešených autory příspěvku bylo v prvních dvou částí inovačních procesů významným způsobem využito CAE simulací, realizovaných ve firmě LENAM, s cílem navrhnout „optimální“ skladby kompozitní struktury pro výsledný produkt, resp. výrobek. K optimalizačním procesům ve virtuálních fázích vývoje se přistupuje velice komplexně a detailně. Hlavním principem vždy bylo, je a bude uspokojivě vyhovět požadovaným kritériím, např. na tuhost a pevnost při expozici zatěžovacími/provozními spektry a za přítomnosti relevantních klimatických podmínek, respektování ekologických požadavků aj. Autoři příspěvku tyto metodiky respektovali při řešení projektů:

- a) Předvývoj a vývoj hybridních modulů zadních dveří osobních vozidel s kompozitními polymerními výztuhami, viz obr. 7.
- b) Vývoj prototypu uzavřeného CFRP rámu pro vyztužené výplně otvorů, viz obr. 8.
- c) Vývoj a výroba prototypu GFRP listu malé větrné elektrárny, viz obr. 9.



Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9

4. TESTOVÁNÍ VÝROBKŮ S KOMPOZITNÍMI STRUKTURAMI

Nedílnou součástí procesu vývoje ve fázi fyzického prototypu, či již sériového výrobku je realizace ověřovacích experimentálních měření a měření odezvy produktů na příslušná zatížení statická i dynamická mnohdy i za specifických podmínek okolního prostředí, např. tzv. klima testy. Po provedení testů se teprve prokáže, jak do jaké míry byly prediktivní simulace provedené prostřednictvím CAE simulačních metod ve shodě s realitou.

Vzhledem k zahraničnímu rozměru řešeného projektu byly k tomu vybrány USA celosvětově uznávané a využívané normativy ASTM.

V přehledu se jedná o následující ASTM normy:

ASTM D3039 - Tensile test

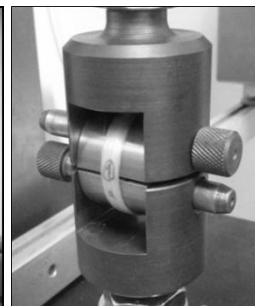
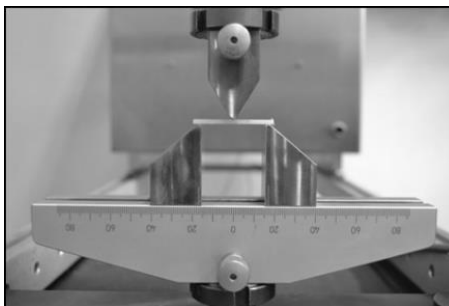
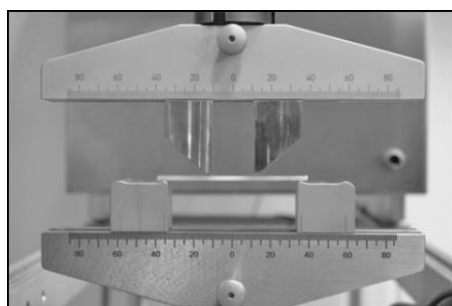
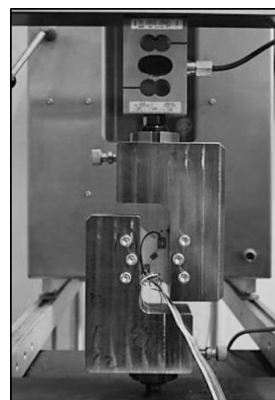
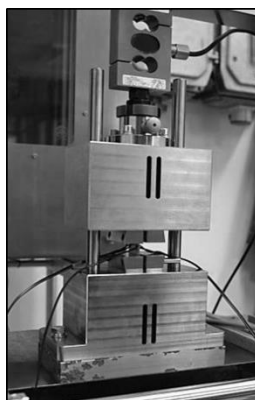
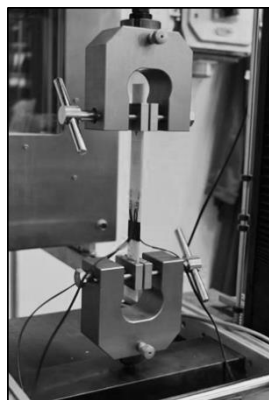
ASTM D3410 - Compressive test

ASTM D7078 - Shear test

ASTM D6272 - Bending test

ASTM D2344 - Short beam test

ASTM D2290 - Split disk ring tension test (vhodně modifikované varianty)



ZÁVĚR

Závěrem zbývá se zmínit o tom, že uvedené případy aktivit v oblasti kompozitních struktur byly jak komerční, realizované v kooperaci s vývojovými pracovníky firmy Magna Exteriors (Bohemia) s.r.o., tak ryze projektová řešené v rámci mezinárodních výzev MŠMT a TAČR v minulých obdobích. Všem spolupracujícím subjektům je tímto vyslovováno poděkování za úspěšnou a cílenou kooperaci a podporu.

Poděkování: tato práce vznikla s částečnou podporou také projektu „Modulární platforma pro autonomní podvozky specializovaných elektrovozidel pro dopravu nákladu a zařízení“, reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007293, který byl finančně podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropskou unií (Evropské strukturální a investiční fondy - Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání).

LITERATURA

1. Mandell, J. F., Samborsky, D.D., Miller, D, A.: Analysis of SNL/MSU/DOE Fatigue, Database Trends for Wind Turbine Blade Materials, 2010-2015. Sandia National Laboratories Report, Printed February 2016.
2. Baheti V., Militky J., Mishra R. , Behera B. K.: Thermomechanical properties of glass fabric/epoxy composites filled with fly ash, Composites Part **B 85**, 268-276 (2016)

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



STUDY OF BEHAVIOUR FIBER REINFORCED POLYMER BARS EXPOSED TO ALKALI ENVIRONMENT

STUDIUM CHOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH VÝZTUŽÍ V ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ

JAN PROKEŠ¹, FRANTIŠEK GIRGLE², LENKA BODNÁROVÁ³

This paper deals with properties of composites applied as main reinforcement of concrete, as alternative to steel. The long-term material properties of the concrete reinforcements are influenced by the temperature, load and the environment. The pH is higher than 12.0 in fresh concrete and strongly influences the material characteristics of the embedded composites. The aim of the paper is to describe the long-term behavior of composites and presented test methods and results.

Príspevek sa zaoberá vlastnosťami kompozitů, aplikovaných jako alternativa k ocelové hlavní nosné výztuži v betonových prvcích. Dlouhodobé materiálové vlastnosti výztuži zabudovaných do betonu jsou ovlivněny teplotou, zatížením a okolním prostředím. pH čerstvého betonu je vyšší než 12,0 a silně ovlivňuje materiálové charakteristiky zabudovaných kompozitů. Cílem příspěvku je popsát dlouhodobé chování kompozitních výztuží a prezentovat metody zkoušení a jejich výsledky.

KEYWORDS / KLÍČOVÁ SLOVA

GFRP, alkali environment, long term tensile strength, durability, degradation

ÚVOD

Polymery vyztužené vlákny (FRP), které vykazují značnou odolnost vůči agresivním prostředím, jsou velmi zajímavou alternativou k běžným ocelovým výztužím do betonu a rozšiřují možnosti při navrhování betonových konstrukcí. Výhodné vlastnosti FRP jsou nyní dobře známy. FRP výztuže jsou odolné proti korozi, jsou velmi lehké, nevodivé a jsou inertní vůči působení magnetického pole (nestíní rádiový signál, neinteragují s bludnými proudy, apod.). Mohou mít (s ohledem na vybrané složení) výrazně vyšší pevnost v tahu než běžné ocelové výztuže (např. [1]). Kompozitní výztuže na bázi skleněných vláken (výztuž GFRP) se

¹ Ing. **Jan Prokeš**, Ph.D., PREFA KOMPOZITY, a.s., Kulkova 10, Brno, Czech Republic. Tel +420 724 054 563. Email: prokes@prefa.cz

² Ing. **František Girgle**, Ph.D., Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveří 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic. Email: girgle.f@fce.vutbr.cz

³ Doc. Ing. **Lenka Bodnárová**, Ph.D., Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveří 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic. Email: bodnarova.l@fce.vutbr.cz

v současné době používají nejčastěji, a to nejen díky jejich příznivým fyzikálně-mechanickým a chemickým vlastnostem, ale také jejich dobré dostupnosti a nižší počáteční ceně [2].

Z negativ, které snižují použití výztuže GFRP v reálných konstrukcích, je nutné zahrnout tečení (creep) a problémy s odolností proti vysoké teplotě [3], [4]. Omezujícím faktorem je také skutečnost, že vlastnosti kompozitu mohou být dlouhodobě negativně ovlivněny alkalickým prostředím betonu, což je obzvláště důležité pro často používaná skleněná vlákna E a ECR (např. [5], [8] nebo [1]). Proto musí být skleněná vlákna chráněna dobře zvolenou maticí (vinylester, epoxid). Schopnost polymerních matic chránit vláknovou výztuž proti alkáliím je klíčová v případě GFRP výztuže. Pokud agresivní médium proniká přes matici na vlákna, způsobuje jejich křehkost a snižuje pevnost v tahu (např. [6] a [7]). Alkalická látka rozpuštěná ve vodě však také poškozují rozhraní mezi vlákny a pryskyřicí, což vede ke zhoršení vlastností kompozitu v podélném i příčném směru [8].

Je zřejmé, že pro spolehlivou betonovou konstrukci vyztuženou GFRP výztuží je nutné definovat stupeň degradace v čase.

Existuje několik typů zrychlených zkoušek, které mohou být použity pro stanovení stupně degradace GFRP výztuže alkáliemi. Obecně využívají princip ponoření výztuží do alkalických roztoků při jejich vystavení vyšším teplotám, kde teplota slouží jako akcelerační faktor (např. [9] až [13]). Teoretickým základem pro predikci dlouhodobých vlastností zrychlených testů je Arrheniova rovnice, která může být použita k odvození, že zvýšení okolní teploty vede ke zvýšení rychlosti degradace [10]. Volba příliš vysoké teploty roztoku však může vést k nereálné degradaci vzorku a tím k významnému podcenění trvanlivosti zkoušeného vzorku [11]. Proto je vždy nutné vzít v úvahu omezující podmínky pro zkoušené GFRP výztuže, tak aby nedošlo při použití vyšší teploty nebo jiného urychlujícího parametru ke změně mechanismu degradace.

EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

Experimenty byly prováděny na GFRP výztužích o průměru 10 mm vyrobené ve firmě PREFA KOMPOZITY, a.s. s dvěma typy vyztužujících vláken:

- ECR sklo (R25H 2400, výrobce 3B; hmotnostní podíl ve výztuži 80%), dále označováno jako GFRP-E,
- AR sklo (ArcoteX 2400, výrobce Saint-Gobain; hmotnostní podíl ve výztuži 80%), dále označováno jako GFRP-AR.

Jako pojivo byla v obou případech použita vinylesterová pryskyřice Derakane 411-45 (výrobce Ashland). Povrch výztuží je z výroby opatřen adhezní vrstvou z vinylesterové pryskyřice a křemičitého písku. Řezné plochy byly opatřeny nátěrem z vinylesterové pryskyřice.

Tyto GFRP výztuže byly ponořeny do alkalického roztoku definovaného normou [12] ve složení 118,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,9 g NaOH a 4,2 g KOH v 1 litru deionizované vody. Doba ponoření byl 42 (tj. 1000 hodin), 90, 180 a 365 dnů. Teplota roztoků byla udržována na 20, 40 a 60°C. Po celou dobu experimentu bylo kontrolována teplota a sledováno pH, přičemž jeho hodnoty se pohybovali v rozsahu 12,66 až 12,97.

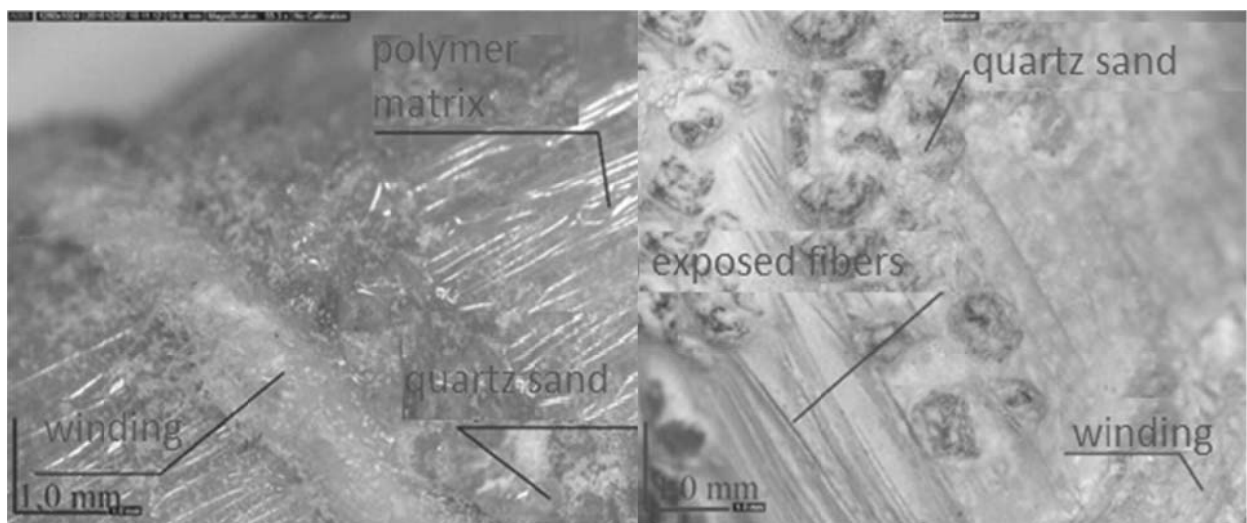
Vzorky byly po vyjmutí z roztoku očištěny, vysušeny a opatřeny ocelovými koncovkami, aby mohla být provedena tahová zkouška. Pro každou testovanou variantu (doba působení, teplota, typ vláken) bylo použito minimálně 6 vzorků.

VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

U GFRP výztuže ponořené 365 dnů v alkalickém roztoku došlo k viditelnému rozrušení povrchové adhezí vrstvy z křemičitého písku. Při nižších teplotách je degradace povrchu výrazně nižší. Ve všech teplotních režimech došlo k vysrážení vrstvy uhličitanu vápenatého na povrchu výztuží. Toto pozorování (Obrázek 1) bylo potvrzeno i mikroskopickými analýzami (Obrázek 2)

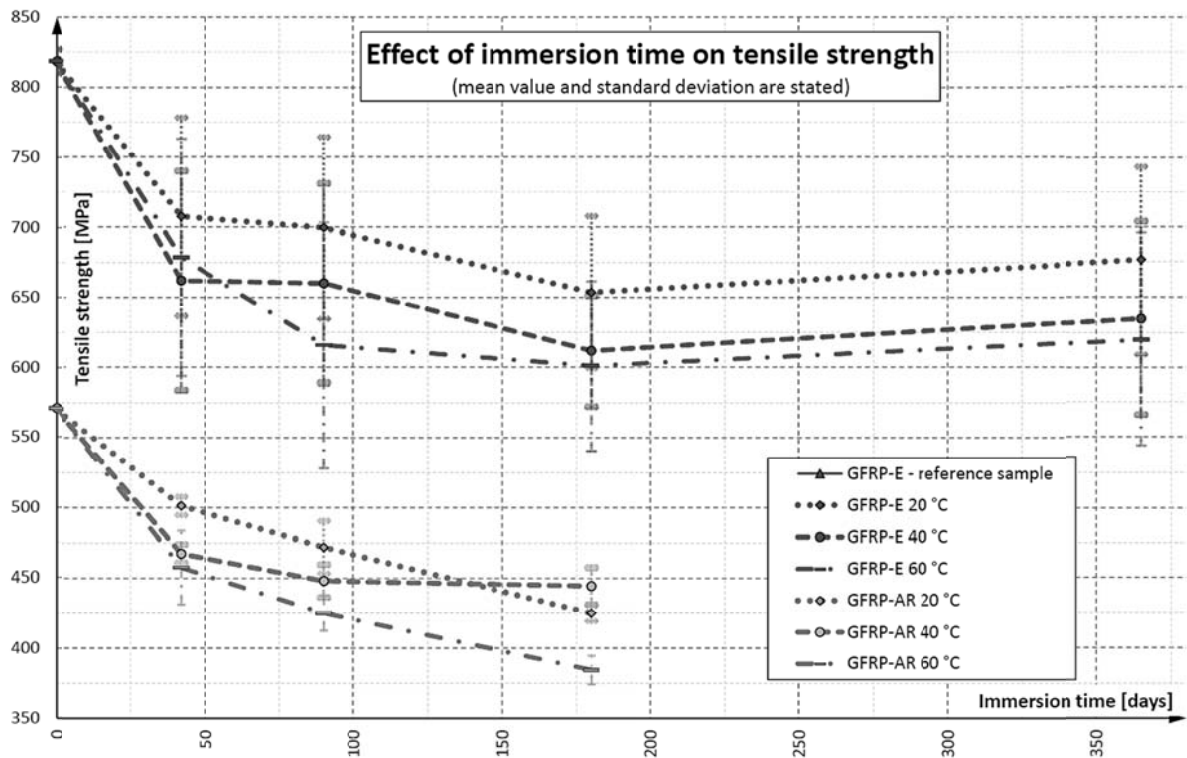


Obrázek 1: Vzorky výztuží GRFP-E po expozici alkalickému roztoku o teplotě 20°C (vpravo) a 60°C (vlevo) po dobu 365 dnů. Vzorky jsou po skončení expozice opatřeny koncovkami pro provedení tahových zkoušek.

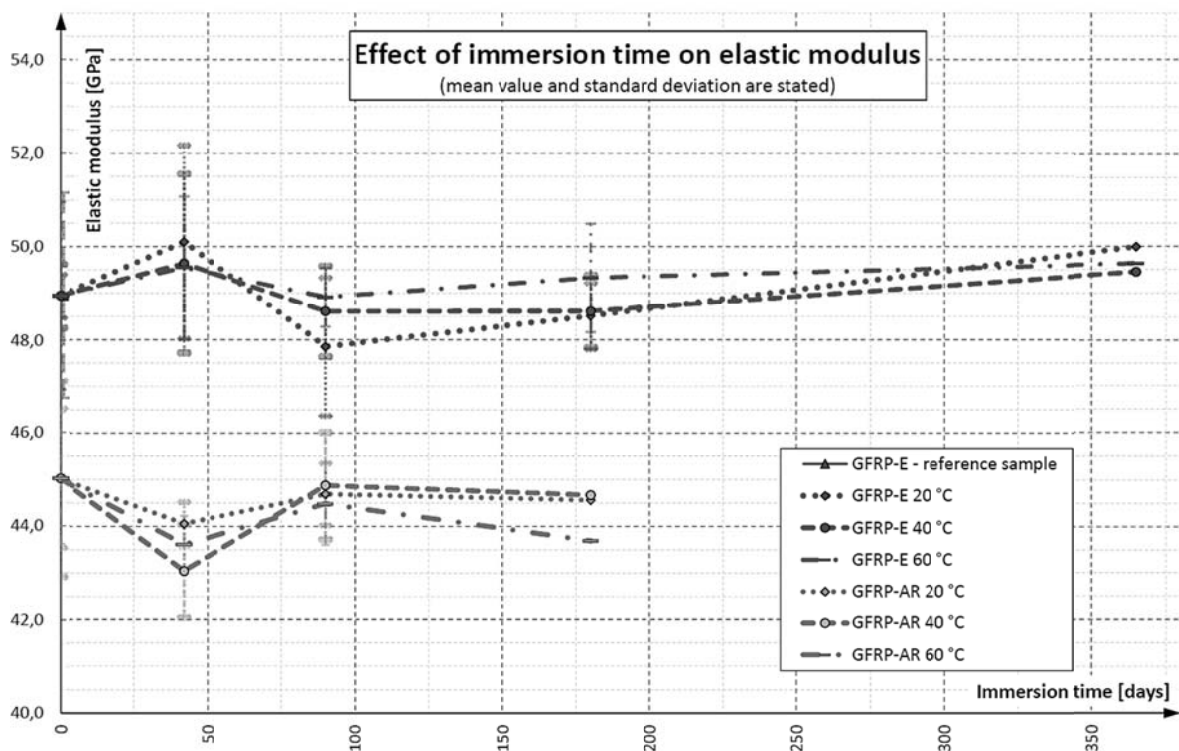


Obrázek 2: Vlevo: referenční vzorek GFRP-E uložený v laboratoři bez působení alkalického roztoku. Vpravo: GFRP-E vzorek po zkoušce při 40°C po dobu 365 dnů.

Vyhodnocené výsledky pevností a modulu pružnosti v tahu jsou shrnuty na obrázcích 3 a 4. Z grafů je patrné snížení pevnosti v tahu GFRP výztuží s oběma druhy vláken. Oproti očekávání však došlo k vyššímu poklesu u výztuží GFRP-AR. Například při expozici 180 dnů při teplotě 60°C došlo k redukci pevnosti v tahu u GFRP-AR o cca 33%, kdežto u GFRP-E o 25%. Nicméně je nutné upozornit na větší rozptyl naměřených hodnot pevností v tahu u GFRP-E oproti GFRP-E výztužím a zejména i vůči referenčním vzorkům.



Obrázek 3: Závislost pevnosti v tahu GFRP výztuží na době expozice a teplotě alkalického roztoku. Nahoře (vyšší pevnosti): GFRP-E, Dole (nižší pevnosti): GFRP-AR.



Obrázek 4: Závislost modulu pružnosti v tahu GFRP výztuží na době expozice a teplotě alkalického roztoku. Nahoře (vyšší moduly): GFRP-E, Dole (nižší moduly): GFRP-AR.

DISKUZE A ZÁVĚR

Výsledky ukazují vliv dlouhodobého působení alkalického prostředí na pevnost v tahu GFRP výztuže. S rostoucí teplotou a dobou expozice se pevnost v tahu snižuje. Toto chování se očekává a je v souladu s výsledky jiných studií (např. [10], [11]). Proti očekávání vykazují vzorky GFRP-AR vyšší procento ztráty pevnosti v tahu během referenčního období ve srovnání se vzorky GFRP-E. Rovněž dochází k růstu rozptylu naměřených hodnot. Vyšší rozptyl získaných výsledků může mít negativní vliv na konstrukci GFRP vyztužených betonových prvků a je třeba jej vzít v úvahu.

Studie prokázala, že k největšímu poklesu pevností v tahu u obou materiálů a všech teplot dochází v počátečních fázích působení alkalického roztoku. Většina degradačních procesů proběhla v prvních 1000 hodinách (42 dnů) působení. Při urychlení degradace GFRP výztuží vyšší teplotou bylo zjištěno, že po počáteční rychlé degradaci už je další degradace výrazně zpomalena při všech teplotních režimech. Je pravděpodobné, že při dlouhodobých aplikacích nedojde k dalšímu výraznému snižování pevností GFRP výztuže.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že teplota a alkalita prostředí významně neovlivňuje hodnotu modulu pružnosti GFRP výztuže obou testovaných typů. Je však velmi důležitá pozorovaná degradace povrchové vrstvy vzorků, protože během 365 dní dlouhého ponoření do roztoku o teplotě 60 ° C se ztrácí adhezivní vrstva křemičitého písku. Zajištění dobré vazby takových degradovaných vzorků s betonem je tedy velmi problematické, a proto by mu měla být věnována zvýšená pozornost.

LITERATURA

1. L. C. Bank. Composites for construction: Structural design with FRP materials, New Jersey, 2006.
2. I. Laníková, P. Štěpánek, J. Venclovský. Optimization of a tunnel lining reinforced with FRP, Key Engineering Materials. 691 (2016) 148-159.
3. [3] M. Saafi, Effect of fire on FRP reinforced concrete members, Composite Structures. 58 (2002) 11–20.
4. M. Zlámal, A. Kučerová, P. Štěpánek. Effect of fire on FRP reinforced concrete structures, in: CESB 2013, PRAGUE, 2013, pp. 493-498.
5. F. Girgle, L. Bodnárová, A. Kučerová, P. Janák, J. Prokeš. Experimental Verification of Behavior of Glass and Carbon Fibers in Alkali Environment, Key Engineering Materials. 677 (2016) 43-48.
6. B. Benmokrane, P. Wang, T. M. Ton-That, H. Rahman, J. F. Robert. Durability of Glass Fiber-Reinforced Polymer Reinforcing Bars in Concrete Environment, J. Compos. Constr. 6 (2) 2002.
7. B. Benmokrane, F. Elgabbas, E. Ahmed, P. Cousin. Characterization and Comparative Durability Study of Glass/Vinylester, Basalt/Vinylester, and Basalt/Epoxy FRP Bars, J. Compos. Constr. 19 (6).
8. V. M. Karbhari, (Ed.). Durability of composites for civil structural applications, Elsevier, 2007.
9. V. Dejke, Durability of FRP reinforcement in concrete, Ph.D. thesis, Dept. of Building Material, Chalmers Univ. of Technology, Sweden, 2001.
10. Y. Chen, J. F. Davalos, I. Ray, H. Y. Kim, Accelerated aging tests for evaluation of durability performance of FRP reinforcing bars reinforcing bars for concrete structures, Compos. Struct. 78 (1), 101–111.

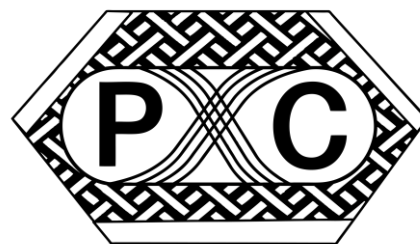
11. M. Robert, P. Wang, P. Cousin, B. Benmokrane, Temperature as an accelerating factor for long-term durability testing of FRPs: Should there be any limitations?, *J. Compos. Constr.* 14 (4) (2010), 361–367.
12. ACI: Guide tests methods for fiber-reinforced polymers (FRPs) for reinforcing or strengthening concrete structures, 440.3R-12, Farmington Hills, Michigan, 2012.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory projektu TA ČR číslo TH03020067.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th -16th 2019
CZECH REPUBLIC



MYTHS AND REALITY IN THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF COMPOSITE MATERIALS IN MECHANICAL ENGINEERING

MÝTY A REALITA VE VLASTNOSTECH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ VE STROJÍRENSTVÍ

MILAN RŮŽIČKA¹, ONDŘEJ UHER²

The article comments and analyzes the myths that are sometimes the composite materials obscured in popular technical literature. It shows that it is not appropriate to apply a composite design by simply replacing the material and that a number of design, material and technological aspects have to be considered. Inappropriate choice of fiber and matrix types, improper combination of fiber layers orientation, improper layer thickness selection, etc., can have operational problems that cause similar myths.

Článek komentuje a analyzuje mýty, kterými jsou kompozitní materiály v populární technické literatuře občas obestírány. Ukazuje, že není vhodné aplikovat kompozitní řešení prostou záměnou materiálu a že musí být uvážena celá řada konstrukčních, materiálových a technologických hledisek. Nevhodná volba typů vláken a matrice, nevhodná kombinace orientace směru vláken ve vrstvách, nesprávná volba tloušťek vrstev apod. může způsobovat provozní problémy, které podobné mýty zapříčiňují.

KEYWORDS

Composite Materials, Mechanical Properties, Design, Application,

ÚVOD

Konstruktéři, výpočtáři i technologové strojních zařízení zodpovědně zvažují řadu požadavků a užívají řady kritérií při navrhování konkrétních částí strojů. Při aplikaci klasických kovových materiálů je to nejčastěji úvaha nad tím, jaký typ materiálu a jeho teplotní zpracování a konstrukční řešení součásti budou vhodné z hlediska funkčnosti, pevnosti a životnosti, ale i vlastní technologie výroby a v neposlední řadě ekonomické efektivity. U nosných struktur se pozornost zaměřuje zejména na pevnost, dlouhodobou životnost, odolnost rázovým zatížením a nárazům, odolnost vibracím (útlum kmitů) apod. Po

¹ Prof. Ing. **Milan Růžička**, CSc., Department of Mechanics, Biomechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague. Technická 4, Praha 6, Czech Republic. Tel +420 224358717. Email: milan.ruzicka@fs.cvut.cz

² Ing. **Ondřej Uher**, Ph. D., CompoTech Plus s.r.o., Nová 1, Sušice, Czech Republic. Email: ondrej@compotech.com.

staletí se vyvíjely teorie a postupy a shromažďovaly zkušenosti s dílčími řešeními. I přesto se stále v praxi objevují náhlá selhání a poruchy, např. tím, že některý z vlivů provozu, nebo konstrukčních zásad byl podceněn.

Konstruktér z kompozitních materiálů (zde se zaměříme na vláknové kompozity využívané pro nosné konstrukce) má zdánlivě k dispozici širší paletu možností. Může volit různé typy vláken a matric, a vhodně je kombinovat, „optimalizovat“ směry kladení vláken, volit různé typy vhodných technologií dle konkrétních možností výroby i potřebných parametrů produktu. Tento velký počet „stupňů volnosti“ může být ale velmi kontraproduktivní. Historie, tradice a zkušenosti se v oblasti aplikace kompozitů stále vyvíjí, i když již několik desítek let. Proto i praktické zkušenosti s dlouhodobým vývojem kompozitních dílů má podstatně menší okruh konstruktérů a výpočtářů, než tomu je pro materiály kovové.

K tomu, aby tradiční konstruktér dostal odvalu aplikovat nově kompozitní materiály, oprostil se od myšlení „v izotropní dimenzi“ a nepodléhal nevysvětleným mýtům, které kompozitní aplikace mnohdy provázejí, má posloužit i tento článek.

MÝTUS 1: KOMPOZITNÍ KONSTRUKCE NEMOHOU BÝT TAK PEVNÉ A TUHÉ JAKO TRADIČNÍ KOVOVÉ

MÝTUS 2: KOMPOZITY JSOU NÁKLADNÉ A JEJICH PŘÍNOS JE PROBLEMATICKÝ

Ano, k těmto závěrům dospívala v historii vývoje a používání kompozitů řada firem, neboť prostou záměnou materiálu opravdu nedosáhly požadovaných ekvivalentů např. tuhostních i pevnostních vlastností. V Tab. 1 je uvedeno porovnání vybraných fyzikálních a mechanických vlastností i relativní ceny nejběžnějších klasických materiálů a základních typů vláken a matrice nejčastěji používaných pro stavbu dlouhováknových kompozitních struktur. Je z ní patrný známý fakt, že např. skleněná vlákna mají potenciál se v podélných modulech pružnosti E_x i v pevnosti vyrovnat hliníkovým slitinám; uhlíková vlákna dosahují v těchto parametrech hodnot i několikrát vyšších, než má např. konstrukční i vysokopevnostní ocel. K tomu přináší kompozity bonus podstatně nižší měrné hmotnosti oproti kovům. Naopak v jiných v tabulce uváděných aspektech, zejména smykové tuhosti (smykového modulu pružnosti G) nebo tažnosti, ale i uváděné jednotkové ceny, kompozitní vlákna zdánlivě konkurovat nemohou.

Užitné vlastnosti i cenu kompozitního dílu však určují komplexnější faktory, zejména jeho konstrukční řešení, použité polotovary a jejich technologie zpracování, volba druhů a orientace směru vláken ve struktuře, jejich objemový podíl a mnoho dalších parametrů. To skýtá velkou škálu možností uplatnění sofistikovaných postupů, (analytických i numerických metod a optimalizace) jak dospět k návrhu různých od sebe mnohdy odlišných řešení, která mohou plnit s různou vahou požadovaná kritéria. Škálu pokrývaných parametrů naznačuje např. Tab. 2., kde jsou uvedeny vlastnosti pěti typů laminátů složených z různých typů uhlíkových vláken a orientací vrstev. Tabulka ukazuje teoretický příklad, jak lze alternovat typy vláken a orientaci tak, že výsledné moduly (tuhosti) lze ladit na ekvivalenci s klasickými materiály (i ve smykové oblasti), případně dosáhnout i parametrů výrazně vyšších (při aplikaci vláken UHM). Lze dosáhnout i některých speciálních požadavků, např. na teplotní stálost rozměrů, nebo eliminaci vlivu teplotního zdroje, jinak obtížně realizovatelného v „kovovém řešení“, případně zvýšení vlastních frekvencí, zvýšení útlumu struktury apod. Takové zvýšení užitných hodnot si však vyžádá obvykle o nemálo vyšší materiálové náklady. Potenciál nízké hmotnosti finálních výrobků, a tím využití dalších benefitů, např. výrazně vyšší dynamiky pohybů (manipulátory aj.), zjednodušení kompenzace nebo odstranění teplotní bariéry (teplotní vlivy), případně zjednodušení konstrukce (méně ložisek dlouhých

rotujících dílů) aj., zvyšuje produktivitu strojů a náklady se rychle vracejí. Přednáška ukáže některá navržená i aplikovaná kompozitní řešení, která splnila uvedená očekávání.

Tab. 1 Porovnání vybraných fyzikálních a mechanických vlastností a ceny materiálů

Material	Density	Longitudinal Modulus	Transverse Modulus	Shear Modulus	Ultimate Strength Tension (T) Compression (C)	Plastic Elongation	Thermal expansion	Thermal conductivity	Relative Price
	ρ	E_x	E_y	G_{xy}	R_m	δ	α	λ	P
	kg.m ⁻³	GPa		GPa	MPa	%	10 ⁶ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	€/kg
Steel	7850	210	210	80	500...2000	5...15	12	48	0.5
Aluminum alloys	2690	71	71	27	360...470	6...12	22	205	1.9
Ductile Iron	7100	169	169	66	500...800	3...5	11	55	1.3
Gray Iron	7100	130	130	51	55 (T) 140 (C)	1	11	68	1.5
Mineral Casting	2400	40	40	15	12 (T) 120 (C)	0,2	9...20	1.5...2	2...5
Concrete	2300	32	32	15	10 (T) 80 (C)	0	12	2	0.1
Granit	2600	40	40	15	15 (T) 140 (C)	0	4...11	3.5	3.5...6
Standard Carbon fibre	1760	230	40	60	3550	1,5	0.5	7	10
HS Carbon f.	1800	310	15	50	5550	0,8	-0.38	10	40
HM Graphite f.	2120	350	6	10	3800	0,3	-1.38	140	50
UHM graphite f.	2170	780	5	20	4200	0,2	-1.5	320	60
E-Glass	2580	78	78	30	3450	4,8	5,44	1.35	2
S-Glass	2460	87	87	38	4580	5,7	1,6	1.45	15
Aramide Fiber	1440	110	5	12	3600	2,4	-0.2	10	25
Epoxide matrix	1200	3...4.5	3...4.5	1.6	70 (T) 180 (C)	4.5	40...60	0.2	12

Tab. 2 Porovnání vlastností a ceny klasických materiálů a typických uhlíkových laminátů

Material	Density	Longitudinal Modulus	Transverse Modulus	Shear Modulus	Thermal expansion	Thermal expansion	Thermal conductivity	Thermal conductivity	Relative Price
	ρ	E_x	E_y	G_{xy}	α_x	α_y	λ_x	λ_y	P
	kg.m ⁻³	GPa	GPa	GPa	10 ⁶ .K ⁻¹	10 ⁶ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	€/kg
Steel	7850	210	210	80	13	13	50	50	0.5
Aluminum alloys	2690	71	71	27	22	22	205	205	1.9
Gray-iron	7050	169	169	66	10	10	55	55	1.5
HS C/E: Unidirectional	1550	203	8,2	4,3	0,9	27	5	0,5	20
HS C/E: 0/90	1550	106	106	4,3	3,1	3,1	2,8	2,8	20
UHM C/E: Unidirectional	1750	470	4,8	3	-1,1	27	380	10	60
UHM C/E: 0/90	1750	237	237	3,6	-0,4	-0,4	195	195	60
UHM C/E: 45/-45	1750	13,8	13,8	118	x	x	x	x	60

MÝTUS 3: KOMPOZITY JSOU VHODNÉ POUZE PRO TENKOSTĚNNÉ A LEHKÉ KONSTRUKCE, NEHODÍ SE NA MASIVNÍ, TUHOSTNÍ APLIKACE

Tento mýtus s běžícím časem vyvrací sám fakt, že např. progresivní výrobci v segmentu obráběcích strojů vyvíjejí i aplikují některé nosné a další funkční části svých strojů z uhlíkových kompozitů. Zatímco „tradiční“ požadavek pro tenkostěnné konstrukce (využívané zejména v leteckých a kosmických technologiích) je nízká hmotnost a dostatečná pevnost, nosné díly obráběcích strojů musejí být zejména dostatečně tuhé a musejí mít vysoký útlum nežádoucích vibrací. Vhodný konstrukční návrh, technologie výroby tzv. hybridních kompozitních struktur s využitím kombinací vysokopevnostních a vysokomodulových vláken, případně dalších materiálů s vysokým tlumením, může takové požadavky velmi dobře splnit, a to při vysoké úspoře hmotnosti. Přednáška ukáže příklady takových aplikací.

MÝTUS 4: KOMPOZITY JSOU NÁCHYLNÉ K IMPAKTNÍMU POŠKOZENÍ A NEJSOU VHODNÉ NA APLIKACE PRO DYNAMICKÁ ZATÍŽENÍ

Každý majitel drahého bicyklu s kompozitním rámem se obává impaktního poškození např. nárazem předmětu. Slyšitelné „praskání“ v konstrukci nevěští nic dobrého, i když na povrchu není známky po poškození, jak tomu bývá u kovů. Vysoké nároky na bezpečnost, např. v letecké technice, musí takové incidenty vyloučit, případně prokázat únosnost i při

nepozorovatelném poškození (barrelly visible damage). Moderní systémy SHM je dokáží monitorovat a včas odhalit. Odolnost vůči cyklickým zatížením je u kompozitních konstrukcí, obvykle výrazně vyšší, nežli tomu bývá u kovů, kde oblast vysokocyklové únavy materiálu představuje snížení amplitud napětí až na jednu třetinu jejich statické únosnosti (i níže). Uhlíková kompozitní struktura může dlouhodobě odolávat cyklování i na hladině 60 % statické pevnosti. Velkou výhodou kovových materiálů v běžném stavu zpracování je jejich vysoká tažnost a schopnost plastizace, čehož se s výhodou využívá např. u prvků pro pohlcení energie nárazu (crashové zóny vozidel). Je s podivem, že i zdánlivě „kvazikřehké“ chování kompozitu lze využít pro stavbu obdobných prvků, a to s využitím poškozovacích mechanismů vhodně zvolené kompozitní skladby a konstrukce prvku. I takové aplikace budou v přednášce představeny.

MÝTUS 5: SPOJE JSOU NEJSLABŠÍM ČLÁNKEM KOMPOZITNÍCH KONSTRUKCÍ, NEMOHOU KONKUROVAT ŠROUBOVÁNÍ, SVAŘOVÁNÍ.

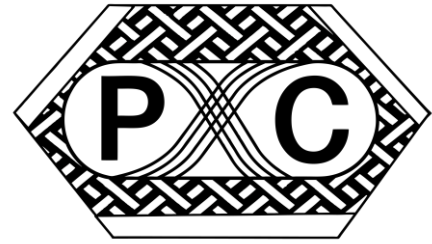
U složitých zařízení je málo případů, kdy konstrukce může být celokompozitová nebo „jednodílná“. Obvykle je třeba počítat se zařazením tzv. „rozhraní“ kompozit-kov nebo kompozit-kompozit, neboli „připojit“ kompozitní díl k ostatním prvkům. I u klasických kovových konstrukcí platí, že většina typů spojů, ať sem zahrneme spoje šroubové, nýtové, nalisovaná spojení, nebo svary, tak způsobují lokální koncentrace deformací a napětí a jsou potencionálními místy pro vznik únavových trhlin (při cyklickém zatěžování) nebo lokálně oslabují místo i pro statická zatížení. I sebelepší optimalizace vlastní kompozitní struktury ale může být neúčinná, pokud si konstruktér nezvládne poradit s přenosem zatížení přes spojovací rozhraní kompozit-kov nebo kompozit-kompozit. S vývojem různých typů výrobních technologií se historicky vyvíjely i různé typy spojů (mechanických spojování – šroubování, nýtování, lepení i kombinace obojího). Kompozity s termoplastickou maticí lze spojovat „svařováním“. Jsou vyvíjeny i speciální „kompozitová“ řešení spojování, např. tzv. „prošíváním“ kovovými jehličkami (multi pin joining) atp. Přednáška se zmíní o vhodných řešeních lepených spojů, kombinovaných lepených a mechanických řešeních i integrovaných spojovacích prvků v komplexní kompozitní struktuře.

MÝTY DALŠÍ: TECHNOLOGIE JSOU SLOŽITÉ (AUTOKLÁV), NEHODÍ SE PRO SÉRIOVOU VÝROBU

Návrh kompozitní struktury je určitě více spjat s potencionální technologií výroby, než tomu je u kovových konstrukcí. V podstatě nejrozšířenější technologií výroby kovových dílů je třískové obrábění, což z pohledu ekonomičnosti není nic efektivního, když z bloku polotovaru se rodí díl, který mnohdy zaujímá jen desítky procent původního objemu polotovaru a ostatní hmota se promění na třísky. Kompozit se naopak „rodí“ z polotovarů, lamin, tkanin, svazků vláken atp. Objem se přidává, namísto ubírá, obrábění je obvykle jen finální úprava pro rozměrovou přesnost. Zmíněné autoklávové technologie jsou vysoce reprodukční způsoby výroby, které zaručují vysokou kvalitu (minimální podíl „nehomogenit“ v laminátu i vysoký podíl objemový podíl vláken (až 70 %) v jednotkovém objemu laminátu. Pokroky materiálového výzkumu a technologických procesů v dnešní době umožňují volit i takové technologie, které jsou použitelné pro opakovanou a hromadnou výrobu. Hlavními trendy jsou automatizace a zkrácení průběžné doby celého výrobního procesu kompozitní konstrukce. Perspektivními směry dalšího vývoje jsou např. technologie navíjení, pultruze, SMC (Sheet Moulding Compound), BMC (Bulk Moulding Compound), automatické kladečí stroje pásů a pramenců vláken prosycených termosetickou nebo termosetickou maticí nebo použití rychlo-reaktivních termosetických matic, případně nově s využitím 3D tisku kontinuálních vláken. Přednáška se zmíní o nových trendech ve vývoji dílů z kompozitních termoplastických materiálů vyvíjených v ČR.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



EVERYTHING FROM A SINGLE SOURCE: SAERTEX LEO SERIES

SAERTEX – PROTIPOŽÁRNÍ PRODUKTOVÁ ŘADA

MAREK ŠČERBA¹

Different fire protection requirements? One solution: The SAERTEX LEO Series. Optimum fire protection according to fire protection standards EN 45545, IMO FTP and more. There are three products in the SAERTEX LEO® Series: The SAERTEX LEO System, SAERTEX LEO COATED FABRIC and SAERcore LEO.

KEYWORDS

Composite fire protection

LEO SYSTEM

- Structural parts with complex shapes
- For fire protection
- Vacuum infusion and RTM
- System: Gelcoat, Non-crimp fabric evtl. core material and resin

SAERcore LEO

- Interior, non-structural parts
- For fire protection
- RTM processing
- Use with your own filled resin system

LEO COATER FABRIC

- Structural parts with simple shapes (flat, single-curved)
- For the highest fire protection
- Vacuum Infusion and RTM
- One fabric: NCF with integrated fire protection layer from SAERTEX

¹ Ing. **Marek Ščerba**, SAERTEX, GmbH., Tel +420 554 61 15 53. Email: m.scerba@saertex.com

- Your standard resin

LEO SYSTEM

- Strukturální díly i s velmi složitými tvary
- Pro protipožární ochranu v různých aplikacích
- Technologie zpracování: Vakuová infuze a RTM
- Složení systému: gelcoat, multiaxiální tkaniny event. sendvič a pryskyřice

SAERCORE LEO

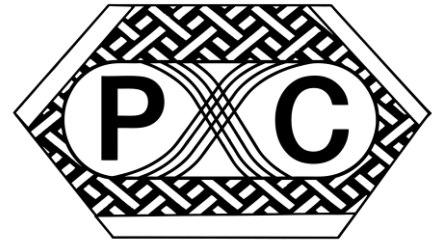
- Interiérové, nestrukturální díly
- Pro protipožární ochranu v různých aplikacích
- Technologie zpracování: RTM
- Aplikace možná s jakýmkoli vaším systémem naplněných pryskyřic

LEO COATER FABRIC

- Strukturální díly s jednoduchými tvary (ploché, jednoduše zakřivené)
- Pro protipožární ochranu nejvyššího stupně v různých aplikacích
- Technologie zpracování: vakuová infuze a RTM
- Složení systému: jediný multiaxál s integrovanou protipožární vrstvou ze SAERTEXu
- Aplikace možná s jakýmkoli vaším pryskyřičným systémem

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



LIQUID COMPOSITE MOLDING – A BROAD RANGE OF PROCESSING TECHNIQUES BEING VERSATILE AND CHALLENGING

RALF SCHLEDJEWSKI¹, PATRICK HERGAN², EWALD FAUSTER³

Liquid composite molding (LCM) techniques, i.e. infiltration of a dry reinforcing structure, is a group of processing techniques covering a wide range of components to be manufactured. Simple set-ups like vacuum infusion or closed mold injection processes are possible. To reach robust, highly predictable and fully automated processes, a lot of effort is necessary. And still today there are a lot of challenging topics.

KEYWORDS

Permeability, Sensing, Monitoring, Model based processing

INTRODUCTION

Light weight components offering high performance are more and more often aimed. A polymeric matrix and a fiber based reinforcing structure do offer such light weight potentials. A huge variety of several different processing routes exists if a continuous fiber reinforced polymer composite (FRPC) structure is aimed. Some of them do have much more the character to result in hand-made components instead of resulting in industrialized processed components. Others are capable to process components fully automatically with short cycle times. Liquid composite molding (LCM) techniques, i.e. infusion or injection based infiltration of a dry reinforcing structure, is a group of processing techniques covering the whole range. Simple set-ups like vacuum infusion do need as the main investment a vacuum pump and a geometry defining but not necessarily expansive tool. Small series production of already heavy duty components, e.g. rotor blades for wind energy facilities, is possible. In case mass production is aimed, closed mold injection processes, e.g. resin transfer molding, is the better but also more expensive choice. To reach robust, highly predictable and fully automated processes, a lot of effort is necessary. And still today there are a lot of challenging topics.

¹ Univ.-Prof. Dr.-Ing. **Ralf Schledjewski**, Department Polymer Engineering and Science, Processing of Composites Group, Montanuniversität Leoben. Otto Glöckel Str. 2, 8700 Leoben, Austria. Tel +43 38 42 40 22 700. Email: ralf.schledjewski@unileoben.ac.at

² Dipl.-Ing. **Patrick Hergan**, Department Polymer Engineering and Science, Processing of Composites Group, Montanuniversität Leoben. Otto Glöckel Str. 2, 8700 Leoben, Austria. Tel +43 38 42 40 22 715. Email: patrick.hergan@unileoben.ac.at

³ Assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. **Ewald Fauster**, Department Polymer Engineering and Science, Processing of Composites Group, Montanuniversität Leoben. Otto Glöckel Str. 2, 8700 Leoben, Austria. Tel +43 38 42 40 22 708. Email: ewald.fauster@unileoben.ac.at

PROCESSING OF COMPOSITE MATERIALS

Different to the standard material groups, i.e. polymers, metals, and ceramics, FRPCs most often are defined regarding their mechanical performance during the final component shaping processing step. Consolidation quality, fiber content and fiber orientation are the main important characteristics, the processing step has to ensure to reach the right level of these properties. Processing of composites is typically done in a process chain containing several steps like:

- Textile process, to result in a defined reinforcing architecture
- Prepreg process, to reach a well-defined fiber volume content and void-free material
- Shape forming process, to receive the final component geometry and a well-consolidated component

Liquid composite molding techniques are covering a wide range of processing techniques for which the several steps along the processing chain are done independently.

At each step a good knowledge about process affecting parameters and how to control them is necessary. To analyze such parameters, inline sensing techniques is required.

SENSING TECHNIQUES

During processing thermodynamical, electrical, mechanical, optical, and magnetic effects can be analyzed. Various different types of sensors do allow to detect properties like flow front development, degree of curing, void content, delaminations, and others¹. Sensors have to be integrated in the material under testing or can be mold mounted and do require contact to the material under testing. Especially for those being integrated, a further post manufacturing usage will be an enabler during decision phase whether or not to use a sensing method! Such post manufacturing usage might be for example the capability for structural health monitoring. Well selected combination of different sensing techniques will allow a complete characterization of the material during processing. But also, some testing before processing will allow to describe the material in a way allowing to use according process simulation.

PROCESS SIMULATION

Process simulation can be done on different scales. On a micro level, inter tow and intra tow permeability values can be used to study different effects of the reinforcing structure. On a macro level e.g. flow front velocity dependent void content development can be analyzed or mold filling simulations can be used for mold and/or process parameter optimization. Challenging aspects here are the availability of characterization methods delivering process relevant input data.

SPECIAL CHARACTERIZATION METHODS

Capillary effects describing the micro level do have only limited validity to be used for macro level description. Here specially designed dynamic capillary rise experiments represent an alternative approach to characterize different types of textile structures².

Filling behavior, i.e. permeability of the textile structure, is typically described according to Darcy's law³. Unfortunately, still there is no standard testing procedure available delivering the one and only valid permeability value. For characterization of the virgin textile structure various different testing set-ups are available (which are currently compared in frame of benchmark exercises, e.g. for 2d-permeability measurements⁴, 1d-testing configurations⁵, and studied regarding methods to gain permeability values⁶). Special developed test rigs do allow to characterize the filling behavior of direct formed textile

structures, e.g. tubular braidings⁷, and also effect of draping, which is a standard manipulation occurring practically in all cases where components are manufactured, can be studied in simple configurations⁸. But already simple manipulations, e.g. inserts or areal combined different types of reinforcing structures, are not finally describable with standard filling simulation tools⁹.

PROCESS MONITORING

Process monitoring can, for example, be used to decide whether a final curing state is reached¹⁰, or to deliver information about decision points in a running process, e.g. whether in a cascade infusion process a gate has to be opened¹¹. A bit more complex, model based processing approaches allow to govern the process much more detailed, e.g. by controlling the filling in a way that minimal void formation is ensured¹². In future model based processing will improve productivity and process quality significantly.

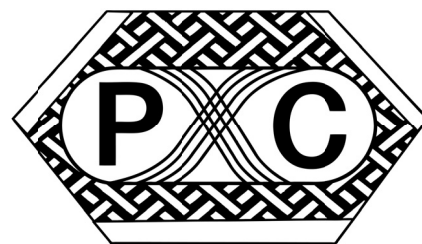
LITERATURE

1. Konstantopoulos, S., Fauster, E. Schledjewski R.: Monitoring the production of FRP composites: A review of in-line sensing methods, *eXPRESS Polymer Letters* 2014, 8(11), 791-808, open access, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.82
2. Blöbl, Y., Schledjewski, R.: Analysis of the spontaneous, capillary driven wetting behaviour in reinforcing textile structure, *Proc. FPCM14*, 30 May – 1 June 2018, Lulea, Sweden
3. Darcy, H. : *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon*. Victor Dalmont, 1856.
4. May, D., Aktas, A., Advani, S., Endruweit, G, A., Fauster, E., et al.: In-Plane Permeability Characterization of Engineering Textiles Based On Radial Flow Experiments: A Benchmark Exercise, *Composites Part A*, 121, 2019, 100-114, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.006>
5. Arbter R, Beraud J, Binetruy C, Bizet L, Bréard J, et al.: Experimental determination of the permeability of textiles: a benchmark exercise, *Compos A Appl Sci Manuf* 2011;42(9):1157–68.
6. Fauster E., Blöbl, Y., Berg, D.C., May, D., Schledjewski R.: Robust Evaluation of Flow Front Data for In-Plane Permeability Characterization through Radial Flow Experiments, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 4(1), 2018, 24-40, DOI 10.1080/20550340.2018.1439688
7. Schillfahrt C., Fauster F., Schledjewski, R.: Forming of Complex-Shaped Composite Tubes using Optimized Bladder-Assisted Resin Transfer Molding, *Proc. ESAFORM2018*, 23-25 April 2018, Palermo, Italy
8. Konstantopoulos S., Schledjewski R.: Assessing the reliability of filling simulations for RTM: Critical comparison of actual matrix arrival times with simulation predictions, *Proc. 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17)*, 26-30 June 2016, Munich, Germany
9. Grössing H., Kaufmann, S., Schledjewski R.: Continuous on-line analysis of the matrix flow through manipulated RTM preforms compared to numerical filling simulations, *Proc. SAMPE Tech 2014*, June 2-5, 2014, Seattle, WA, USA
10. Konstantopoulos S., Fauster E., Schledjewski R.: An adaptive modular monitoring & control system for composites manufacturing processes, *Proc. 34th Riso International Symposium on Materials Science*, 2-5 September 2013, Roskilde, Denmark

11. Schillfahrt C., Fauster F., Schledjewski, R.: Cascade injection procedure for bladder-assisted resin transfer molding, Proc. 21st International Conference on Composite Materials ICCM21, 20-25 August 2017, Xi'an, China
12. Hergan, P., Fauster, E., Schledjewski, R.: Model based processing of hybrid RTM parts, Proc. 22. International Conference on Composite Materials ICCM22, 11.-16. August 2019, Melbourne, Australia

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th -16th 2019
CZECH REPUBLIC



THE MEASUREMENT OF COMPOSITE COMPOSITION CHARACTERISTICS

MERANIE CHARAKTERISTÍK SKLADBY KOMPOZITU

MIROSLAV SPODNIAK¹, PAVOL TULIPÁN², ĽUBOMÍR AMBRIRŠKO³, MIROSLAV ŠMELKO⁴, DANIELA MARASOVÁ⁵,

The article deals with measurement of strength of composite material with different layer composition. The measurements have been performed on the glass-fiber composite material created by the 285 type of resin and the textile with the density 220 g/m². The textile was made for special purposes and is characteristic by the equal number of fibers in warp and woof. The results of the measurements are the entered data for the study of embedded contact-less tensile stress sensors.

Článok pojednáva o meraní pevnosti kompozitného materiálu pri rôznych skladbách vrstiev. Merania boli vykonané na sklo-vláknovom kompozite s použitím živice typu 285 a tkaniny s hustotou 220g/m². Tkanina vytvorená pre špeciálne použitie je charakteristická rovnakým počtom vlákien v osnove aj útku. Údaje získané pomocou experimentu slúžia ako podklad pre ďalšiu výskumnú činnosť v oblasti zabudovaných bezkontaktných snímačov mechanického napätia.

KEYWORDS

Composite material, Different compositions, Measurement, Glass-fibers

¹ Ing. **Miroslav Spodniak**, Department of Aerospace Engineering, Faculty of Aeronautics, Technical University of Košice, Rampová 7, 041 21 Košice, Slovakia, Email: miroslav.spodniak@tuke.sk

² Ing. **Pavol Tulipán**, CSc., Department of Aerospace Engineering, Faculty of Aeronautics, Technical University of Košice, Rampová 7, 041 21 Košice, Slovakia, Email: pavol.tulipan@tuke.sk

³ Ing. **Ľubomír Ambriško**, Ph.D., Institute of Logistics and Transport, Faculty of Mining, Ecology, Process Control and Geotechnologies, Technical University of Košice, Park Komenského 14, 043 84 Košice, Slovakia, Email: lubomir.ambrisko@tuke.sk

⁴ Ing. **Miroslav Šmelko**, Ph.D., Department of Aviation Technical Studies, Faculty of Aeronautics, Technical University of Košice, Rampová 7, 041 21 Košice, Slovakia, Email: miroslav.smelko@tuke.sk

⁵ Ing. **Daniela Marasová**, CSc., Institute of Logistics and Transport, Faculty of Mining, Ecology, Process Control and Geotechnologies, Technical University of Košice, Park Komenského 14, 043 84 Košice, Slovakia, Email: daniela.marasova@tuke.sk

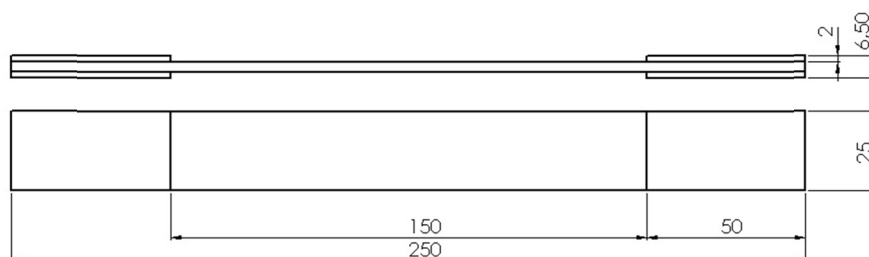
ÚVOD

Pri práci s kompozitnými materiálmi (KM) sa často dostávame do situácie, kedy potrebujeme poznať základné pevnostné a tuhostné charakteristiky KM. Nájdene hodnoty z rôznych dostupných zdrojov nám veľmi nepomôžu, pretože jednak sú vo veľmi veľkom rozsahu hodnôt a tiež málokedy je uvedený konkrétny materiál a podmienky, za ktorých boli hodnoty získané. A tak sme sa rozhodli, že si hodnoty zmeriame sami.

Už niekoľko rokov pracujeme najčastejšie s jedným typom KM a preto bolo jasné, že sa sústredíme na získanie jeho charakteristík. Používame sklenenú tkaninu s označením STO L220 - 1000 mm, ktorý vyrába slovenský výrobca Dipex spol. s r.o. Ide o tkaninu s plátňovou väzbou 220 g/m^2 , ktorá má v smere osnovy i útku 60 vlákien/10 cm, vlákno Tex 190. Ako pojivový systém používame epoxidovú živicu E285 a tužidlo T286 s hmotnostným miešacím pomerom 100:40.

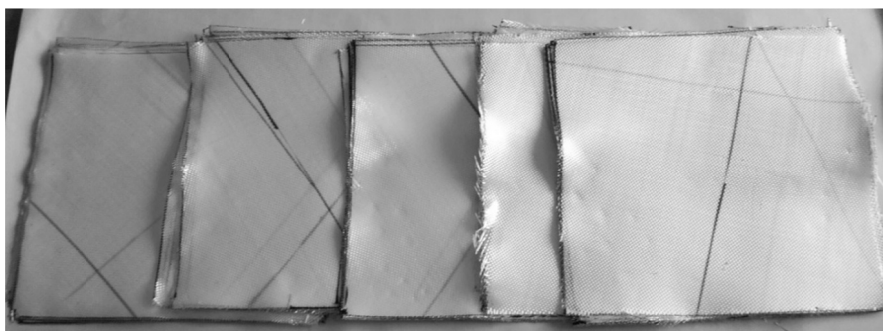
PRÍPRAVA VZORIEK

Kompozitné vzorky sú vyhotovené podľa normy ASTM D3039. Dĺžka vzoriek je podľa tejto normy 250 mm, šírka 25 mm a hrúbka 2 – 3 mm. Z dôvodu symetrickej skladby sme zvolili počet vrstiev 12 a tak vyšla hrúbka našich vzoriek 2,4 mm. Na vzorky sú prilepené epoxidovým lepidlom príložky z duralového plechu (Obr.1) pre lepšie uchytienie do pneumatických čeľustí trhacieho stroja.



Obr. 1 Rozmery kompozitnej vzorky podľa ASTM D3039

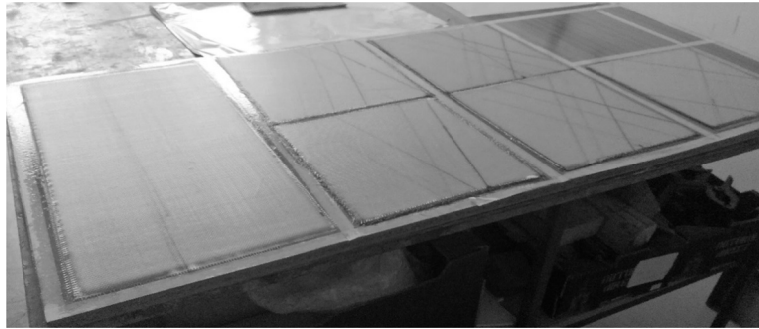
Keďže sme chceli zmerať charakteristiky KM v rôznych smeroch, zvolili sme symetrické skladby s uhlami $\alpha=0^\circ, \pm 15^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 60^\circ, \pm 75^\circ$ a 90° . Tkanina na jednotlivé vzorky bola starostlivo narezaná tak, aby same čo najpresnejšie dodržali smer skladby, pričom smer $\alpha=0^\circ$ bol smer osnovy, smer $\alpha=90^\circ$ bol smer útku. Na tkanine sme si vyznačili farebným pásikom smer osnovy, aby bolo možné čo najpresnejšie zložiť celú skladbu (Obr.2).



Obr. 2 Narezané tkaniny pripravené na výrobu dosiek

Dosky pre výrobu vzoriek boli vyrobené ručným laminovaním na rovnej drevotriekovej doske. Doska bola naseparovaná tromi vrstvami vosku Blue Wax a jednou vrstvou PVA. Živica je nanášaná pomocou maliarskych váľčiek, pričom sme dbali na dôkladné presýtenie každej jednotlivéj vrstvy tkaniny pri čo najmenšom množstve živice, aby sme dosiahli vysoký podiel sklenených vlákien v doskách. Podarilo sa dosiahnuť hodnoty

(65-67) %. Táto hodnota je porovnateľná s doskami zhotovenými pomocou vákuovania a tak sme s ohľadom na jednoduchosť výroby upustili od vákuovania. Celkom sme zhotovili 6 dosiek pre jednotlivé skladby (doska pre skladbu $\alpha=0^\circ$ a 90° bola jedna s dvojnásobnými rozmermi). Základný rozmer dosky bol 300x300 mm, aby okraj čo najmenej ovplyvňoval kvalitu a rovnomernosť samotných vzorkov. Dosky bolo vytvrdené 24 hodín pri izbovej teplote a následne dotvrdené pomocou infra lúčov 6 hodín pri teplote 60°C . Výsledok práce je na Obr.3.



Obr. 3 Hotové sklolaminátové dosky

Ďalším krokom bolo narezanie dosiek na rozmery vzoriek podľa Obr.1. Na rezanie sme použili ručnú vibračnú pílu a kovové príložky. Vzorky boli následne obrúsené jemným šmirgľovým papierom na správnu šírku. Na konce vzoriek boli nalepé duralové príložky pomocou dvojzložkového epoxidového lepidla 324 a tužidla P11.



Obr. 4 Lepenie príložiek na vyrezanú vzorku

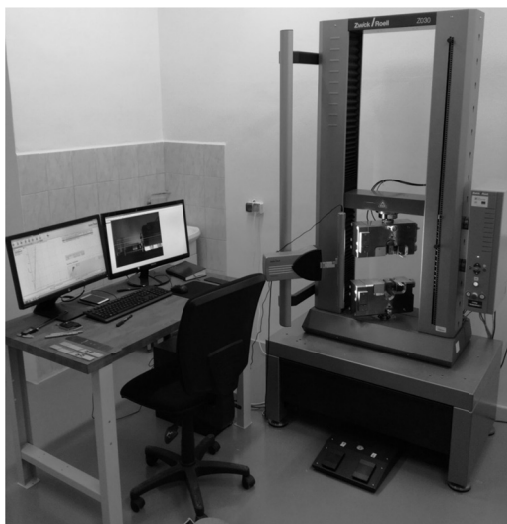
Pre potreby skúšky bolo z každej skladby zhotovených 10 vzoriek, pričom 5 z nich bolo použitých pre prvé meranie pevnostných charakteristík, ostatné boli pripravené ako rezerva a pre ďalšie skúšky. Jednotlivé vzorky boli označené a presne zmerané vždy v 3 miestach pracovnej časti vzoriek. Hodnoty hrúbok sa pohybovali v rozmedzí (2,32 - 2,48) mm, šírka (24,67 – 25,31) mm. Keďže ťhací stroj Zwick Roell Z030 meria deformáciu vzoriek opticky, bola hladšia strana vzoriek nastriekaná tenkou vrstvou bielej farby, na ktorú bola vyznačená základňa 50 mm čiernou fixou.



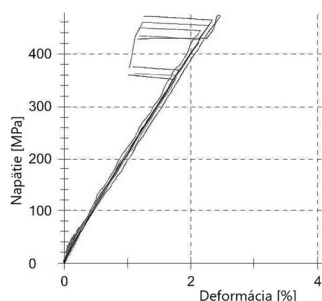
Obr. 5 Vzorky pripravené na meranie

LABORATÓRNE MERANIE VLASTNOSTÍ

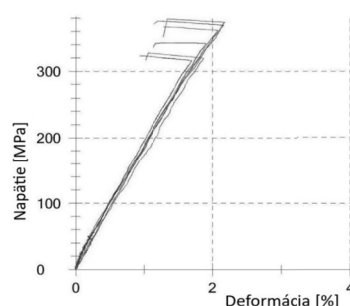
Základné mechanické vlastnosti boli merané skúškou jednoosého ťahu pomocou trhacieho stroja Zwick Roell Z030 s maximálnou silou 30 [kN] na pracovisku FBERG TUKE v Testovacom a verifikačnom pracovisku gumárenských výrobkov. Do čelustí stroja boli upnuté vzorky a stroj vykonal vlastnú skúšku. Pred začiatkom skúšky boli zadané rozmery každého vzorku. Meracie zariadenie zaznamenalo potrebné dáta, výsledkom ktorých bol pracovný diagram vzorku (teda závislosť napätia a pomernej deformácie) a následne softvér vypočítal pevnosť, predĺženie a Youngov modul pružnosti. Všetky dáta boli uložené na pamäťové médium pre ďalšiu prácu.



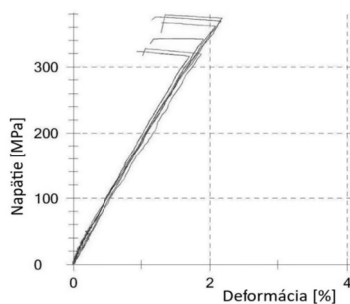
Obr. 6 Trhací stroj Zwick Roell Z030



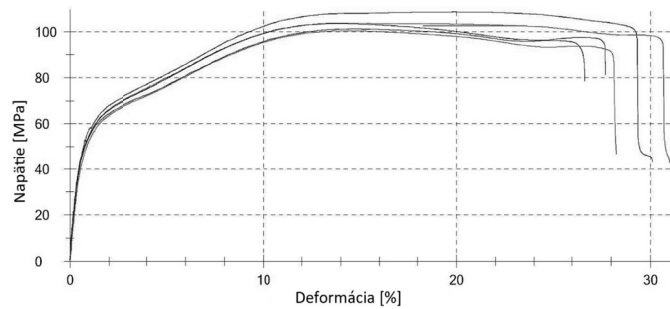
Obr. 7 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = 0^\circ$



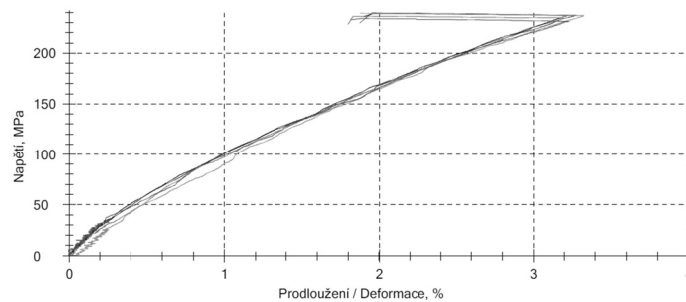
Obr. 8 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = \pm 15^\circ$



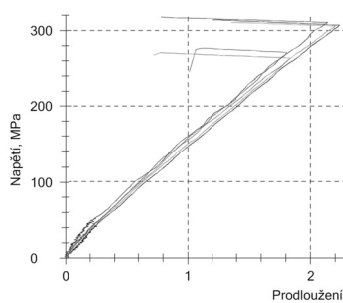
Obr. 9 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = \pm 30^\circ$



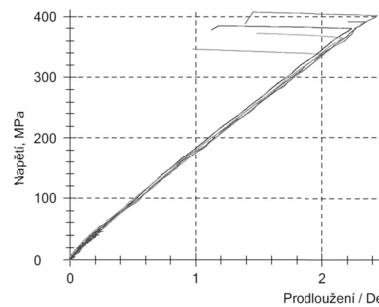
Obr. 10 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = \pm 45^\circ$



Obr. 11 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = \pm 60^\circ$

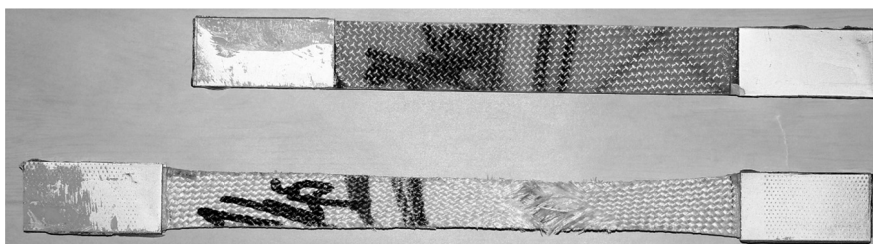


Obr. 12 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = \pm 75^\circ$



Obr. 13 Pracovný diagram vzoriek $\alpha = 90^\circ$

Pracovný diagram pre skladbu $\alpha = \pm 45^\circ$ je už na prvý pohľad zvláštny najmä netypicky veľkou deformáciou. Ako je vidieť na Obr.14, dochádza pri tejto skladbe s ohľadom na malú šírku vzorky (a teda krátkych vlákien) k tečeniu matrice, čo značne skresľuje pracovný diagram a aj z neho vypočítané hodnoty. Ukazuje sa, že pre takúto skladbu je šírka vzorky malá. Bolo by pravdepodobne vhodné použiť vzorky o dvojnásobnej šírke, teda 50 mm, kde by k takému javu už nemalo dochádzať.



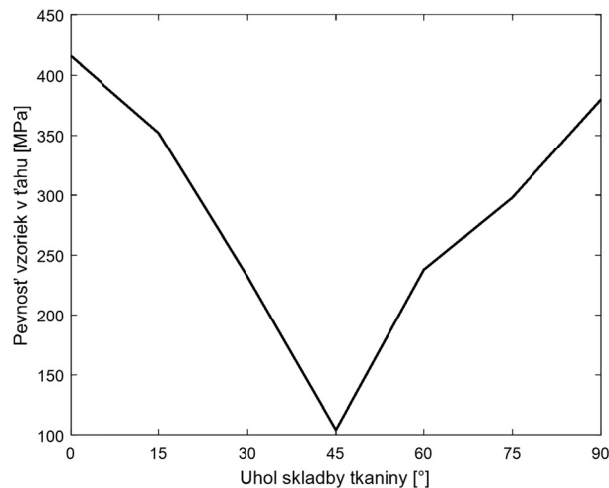
Obr. 14 Vzorka $\pm \alpha = 45^\circ$ pred a po mechanickej skúške ťahom

Priemerné hodnoty z 5 vzoriek rovnakej skladby sú uvedené v tabuľke Tab.1:

Tab. 1 Namerané hodnoty pre jednotlivé skladby KM

Skladba	Napätie [MPa]	Deformácia [%]	Youngov modul [MPa]
$\alpha = 0^\circ$	416	1,2	34 666
$\alpha = \pm 15^\circ$	352	1,2	29 333
$\alpha = \pm 30^\circ$	230	2,2	10 454
$\alpha = \pm 45^\circ$	104	15	693
$\alpha = \pm 60^\circ$	238	1,6	12 526
$\alpha = \pm 75^\circ$	280	1,1	28 000
$\alpha = 90^\circ$	380	1,2	25 333

Hodnoty získané meraním sú zobrazené aj na Obr.15.



Obr. 15 Priebeh maximálneho napätia v ťahu v závislosti od skladby vzorku

ZÁVER

Napriek tomu, že sme takéto meranie robili prvý krát, dá sa povedať, že sa nám vcelku podarilo. Úspešne sme zvládli výrobu dosiek i samotných vzoriek. Menšie problémy s lepením duralových príložiek sa nám podarilo prekonať po odskúšaní na skúšobných vzorkách.

Výsledky meraní nás príjemne prekvapili, pretože sme na začiatku neočakávali tak vysoké hodnoty pevnosti KM so sklenenými vláknami. Napriek rovnakému počtu vlákien v osnove a útku sa prejavil smer útku miernym znížením pevnosti, čo je dané menším zvlnením vlákien v smere osnovy ako dôsledok smeru navíjania pri výrobe tkaniny. Veľmi nízke hodnoty pevnosti v ťahu vzoriek $\alpha = \pm 45^\circ$ a vysoké hodnoty deformácie sa najviac prejavia pri výpočte Youngovho modulu pružnosti v ťahu.

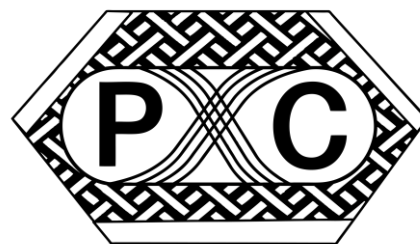
Predpokladáme, že pre získanie presnejšej hodnoty bude potrebné vyrobiť a zmerať vzorky so šírkou 50 mm. Taktiež predpokladáme spresnenie priebehu maximálneho napätia v ťahu v závislosti od skladby vzorku meraním ďalších vzorkov so skladbami $\alpha = \pm 7,5^\circ$, $\pm 22,5^\circ$, $\pm 37,5^\circ$, $\pm 52,5^\circ$, $\pm 67,5^\circ$ a $\pm 82,5^\circ$, pričom vzorky $\alpha = \pm 37,5^\circ$ a $\pm 52,5^\circ$ by boli zhotovené taktiež so šírkou 50 mm.

POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol za podpory projektov KEGA 052TUKE 4/2018, KEGA 058TUKE-4/2018, VEGA 1/0201/16, VEGA 1/0374/17 a APVV-17-0184.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th -16th 2019
CZECH REPUBLIC



EPOXY SYSTEMS FOR ELECTRO APPLICATIONS

EPOXIDOVÉ SYSTÉMY PRO ELEKTRO APLIKACE

FRANTIŠEK SOCHA¹, PAVLA ŠVÍGLEROVÁ², MICHAELA ERBENOVÁ³

Epoxy systems exhibit very good electroinsulating properties. They are used for casting various electrical components such as transformers, insulators and others. By using a suitable combination of epoxy resins, hardeners and other components, especially fillers, "composites" with different mechanical and electrical properties can be prepared. Depending on the size and properties of the resulting composite, it is necessary to select suitable technological process of production.

Epoxidové systémy vykazují velmi dobré elektroisolační vlastnosti. Používají se pro odlévání různých elektrických součástí, jako jsou transformátory, izolátory a další. Vhodnou kombinací epoxidových pryskyřic, tvrdidel a dalších složek, především plniv, lze připravit "kompozity" s různými mechanickými a elektrickými vlastnostmi. Podle velikosti a vlastností výsledného kompozitu je nutné správně zvolit technologický postup výroby.

KEYWORDS

Epoxy system, Electro application, Transformer, Insulator

INTRODUCTION

Epoxidové systémy je možné formulovat a připravovat s různými vlastnostmi. Nachází tak uplatnění v různých průmyslových odvětvích. Velmi zajímavou oblastí je elektro průmysl. Epoxidové systémy zde našly mnoho uplatnění a to jako lepidla, zalévací hmoty nebo jako vlastní konstrukční materiály. Z pohledu konstrukčních materiálů, které můžeme jasně označit jako kompozity, je vyráběno velké množství základních výrobků různými postupy. Od ručních laminátů, přes speciální desky vyráběné například RTM nebo i infuzí, dále navíjené trubky či jiné profily až po pultruzi.

Velmi rozmanitou oblastí jsou zalévací epoxidové hmoty. Používají se systémy s velice nízkou viskozitou pro dokonalé zatečení až po silně viskózní nebo tixotropní kompozice.

¹ Ing. **František Socha**, Ph.D., SYNPO, a. s., S. K. Neumanna 1316, Pardubice Tel +420 728 511 707. Email: frantisek.socha@synpo.cz

² Ing. **Pavla Švíglerová**, Dr., SYNPO, a. s., S. K. Neumanna 1316, Pardubice Tel +420 466 067 170. Email: pavla.sviglerova@synpo.cz

³ Ing. **Michaela Erbenová**, SYNPO, a. s., S. K. Neumanna 1316, Pardubice Tel +420 728 511 707. Email: michaela.erbenova@synpo.cz

Velkou výhodou epoxidových systémů je vynikající přilnavost k různým substrátům. To umožňuje zalévat různé materiály a dosáhnout tak dokonalé těsnosti. Zalévací hmoty můžeme tak rozdělit na systémy zalévací – kdy forma pro zalití je už součástí konečného výrobku a na systémy spíše odlévací, kdy epoxidový systém tvoří podstatnou část výrobku. Prvním typem jsou hmoty spíše houževnaté a mají většinou za cíl chránit vnitřní elektrické součásti. Použití je hlavně v elektronice. Druhým typem jsou spíše hmoty s vynikajícími mechanickými vlastnostmi a podstatná část je naplněna různými plnivými za účelem dosažení vysoké tuhosti, nehořlavosti a dalších vlastností.

Epoxidové zalévací systémy se používají pro různou škálu produktů. Nejvýznamnější jsou suché transformátory. Dále jsou to izolátory, různé průchodky a další elektrické součásti. V takových produktech se pak nachází 60-100% epoxidového systému.

Velmi důležité pro výběr vhodného systému je informace, pro jaké napětí je výsledný produkt určen. Pro napětí do 1 kV, kdy mluvíme o nízkém napětí, se mohou použít systémy vytvrzované jak aminy, tak anhydridy. Do napětí cca 50kV, tak zvané střední napětí, se již vybírají spíše systémy s tvrdidlem na bázi anhydridu. Pro vysoké a velmi vysoké napětí se používají výhradně systémy vytvrzované anhydridem. Důvodem jsou elektrické vlastnosti výsledné kompozice. Systémy vytvrzované aminy mají nižší vnitřní i povrchový odpor a jsou tak horšími izolanty než systémy vytvrzované anhydridy. Pro vlastní technologii zalévání je to klíčové. Systémy s aminy jsou dvousložkové s relativně krátkou dobou zpracovatelnosti a vytvrzování je možné provádět i za pokojové teploty. Systémy s anhydridy mají dlouhou dobu zpracovatelnosti, ale musí se ovšem vytvrzovat za teplot nad 80°C a nutné je i dokonalé dotvrzení, které může být i při teplotách hodně přes 100°C po dobu několik hodin.

Více jak 90% zalévacích epoxidových hmot je právě vytvrzováno anhydridy. V takové epoxidové kompozici je vyloučeno použití nereaktivních ředidel a také vody. Kompletní zalévací systém může obsahovat až 6 základních složek.

Složka A	Epoxidová pryskyřice
Složka B	Tvrdidlo – anhydrid
Složka C	Urychlovač
Složka D	Flexibilizátor
Složka E	Plnivo
Složka F	Pigment, pigmentová pasta

Technologie přípravy takové hmoty musí počítat s dávkováním jednotlivých složek. Lze provést zjednodušení a to spojením složky A a D a také je možné spojit složku B a C. Tyto obě varianty jsou určeny pro výrobu, kdy zpracovatel dávkuje plnivo před zaléváním. U speciálních systémů, kde je třeba míchat více plniv nebo pro malovýroby, je možné použít pouze dvousložkový systém. V takovém případě je připravena směs A ze složky A, D, části plniva a pigmentu. Směs B obsahuje složku B, C a část plniva.

Konečné výrobky jsou určeny do 2 prostředí. V první řadě to jsou produkty, které nejsou vystaveny UV a venkovnímu prostředí. Jedná se tak o vnitřní aplikace. Některé produkty jsou vystaveny slunečnímu záření a jsou určeny do venkovního prostředí – pro venkovní aplikace. Epoxidové zalévací hmoty je možné připravovat pro obě varianty prostředí.

Vnitřní aplikace pokrývá přibližně 70% produkce a je tvořena převážně epoxidovou pryskyřicí na bázi aromátu – bisfenolu A a F. Pro venkovní aplikace se používají

cykloalifatické epoxidové pryskyřice. Dalším rozdílem je použití typu plniv. Standardně se pro vnitřní aplikace používá mikromletý křemičitý písek. Pro venkovní aplikaci je nutné použít silanizovaný mikromletý křemičitý písek. Ostatní složky mohou být stejné.

První zalévací systémy byly na bázi pevných pryskyřic a anhydridů. Používali se pro vnitřní aplikace. Základem byla středněmolekulární epoxidová pryskyřice a pevný ftalanhydrid. Tyto složky se nejdříve natavovaly na 120°C, poté se přidalo plnivo. Takovýto systém bylo potřeba poměrně rychle zpracovat. Tento systém se používá více jak 50 let a ještě je několik vyroben, které takto pracují. V současné době se od této technologie ustupuje a používají se hlavně kapalné zalévací systémy. To bylo umožněno relativně dobrou cenovou dostupností kapalných anhydridů.

Kompletní technologie se skládá z 3 částí:

- Příprava zalévací hmoty. – Jednoduché technologie pracují na prostém smíchání všech složek při teplotách 40-70°C. Podmínkou kvalitní zalévací hmoty je absolutní odvzdušnění. Míchá se proto za silného vakua (1-20 bar). Takto připravená hmota se ihned použije pro zalévání. Životnost záleží na teplotě. (45°C – 8 hodin). Složitější technologie pracují ve 2 oddělených vakuových nádobách, kde v jedné mícháme pryskyřici s částí plniva a v druhé tvrdidlo s druhou částí plniva. Životnost takto připravených složek je několik dní. Tyto složky mohou pak společně krátký čas promíchat v další vakuové nádobě nebo za použití statického směšovače ihned použít pro zalévání.
- Vlastní zalévání. - Pro vlastní zalévání je možné použít 4 typy technologií:
 - APG proces – zalévání za tlaku. Používá se pro sériové výroby elektrických součástí, jako jsou izolátory, průchodky a jednodušší transformátory. Namíchaná směs systému je vstříkována pod tlakem 1-6 bar do vyhřáté formy. Teplota směsi je 45-70°C. Teplota formy je od 110°C až po 170°C. Vše záleží na složitosti odlévaného produktu. Čas odformování se pohybuje od 8 minut u velmi jednoduchých a malých odlitků po 100 minut u velkých složitých produktů.
 - Konvenční vakuové zalévání. Používá se hlavně u složitých velkých odlitků transformátorů nebo jiných elektrických součástí nebo u malosériových produktů. Výhodou je levnější forma, která může být epoxidová nebo z různých kovů. Zalévání probíhá ve vakuové komoře a základem je nižší vakuum než je u zalévací hmoty. Dávkování hmoty může být také přes statický směšovač nebo ze zásobníku kompletně předmíchané hmoty. Teplota směsi je 50-80°C. Teplota forem je obvykle 80-100°C. Po zalití je vhodné několik minut ponechat formu s hmotou ve vakuu, aby došlo k dokonalému odvzdušnění. Forma je pak přemístěna do pece na vytvrzení. Po vytvrzení (85-100°C 1,5-5 hodin) je produkt odformován.
 - Kombinace APG a vakuového zalévání. Používá se u složitých odlitků, kde standardní zalévání za tlaku nebo vakua je nedostatečné. Sestava je složená z formy na tlakové zalévání a ta je uložena ve vakuové komoře. Postup je prakticky stejný jako u APG procesu.
 - Zalévání za atmosférického tlaku. Toto zalévání se používá velmi málo a pouze u jednoduchých odlitků, kde není nutná 100% kvalita. Zalévací systém je připravován standardně pod vakuem s použitím nebo bez použití statického směšovače. Teplota forem a postup je velmi podobný jako u vakuového zalévání.

- Dotvrzování. U většiny odlitků je po dosažení gelace provedeno odformování a to u všech typů zalévání. Pouze u velkých odlitků jako jsou například distribuční trafa, probíhá dotvrzování ve formě. Standardně jsou odlitky po odformování zbaveny přetoků a ostrých hran opracováním. Je nutné odlitky transportovat po odformování co nejrychleji do pece. Takto odformované odlitky se nachází ve velmi nízké reakční konverzi. Částečně zpolymerovaná hmota se nachází v teplotní oblasti nad T_g – v kaučukovité oblasti. Jestliže by došlo k ochlazení pod T_g , mohlo by dojít až k popraskání odlitku, protože hmota nemá ještě dostatečné mechanické vlastnosti. Dotvrzení probíhá při teplotách 120 – 140°C po dobu minimálně 10 hodin. Malé odlitky nebo produkty kde nejsou žádné vnitřní části odlišného materiálu, mohou být po dotvrzení vyndány z pece. Složitější výrobky, které obsahují další materiály jako je železo, měď, hliník nebo další, je nutné ochlazovat pozvolně. Je to dáno rozdílnou teplotní roztažností oproti epoxidové hmotě. Režim chladnutí může trvat až 24 hodin. Velmi často dochází k prasknutí odlitku po vyndání z pece a je nutné upravit právě režim chladnutí. V sortimentu některých dodavatelů zalévacích epoxidových hmot je možné nalézt takzvané NPC systémy – bez nutnosti dotvrzení. To je dáno použitím speciální kombinace urychlovačů. Systémy poměrně v krátkém čase dosáhnou vysoké konverze. Je to možné použít u produktů, kde není nutné dosáhnout vysokých hodnot elektrických vlastností.

Technologický postup zalévání je poměrně složitý a je nutné na každou technologii upravit systém z hlediska zpracovatelských vlastností jako je především viskozita a čas gelace. Velmi důležitá je spolupráce dodavatele epoxidového systému s výrobcem technologie. Nejvýznamnějšími výrobci technologií je firma Hubers a Hedrich. Tyto firmy jsou schopni dodávat technologie ve všech uvedených typech zalévání.

Z pohledu dodavatelů epoxidových systémů je nejvýznamnější firma Huntsman. Na druhé místo lze již dnes zařadit firmu Spolchemie. Tato firma společně se svojí dceřinou společností SYNPO dodávají velmi bohatý sortiment zalévacích systémů a dalších potřebných produktů pro výrobu elektrotechnických součástek.

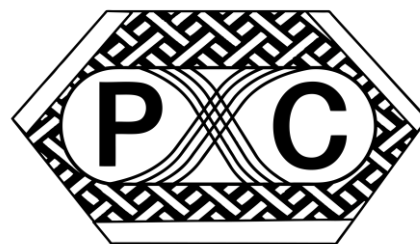
Hlavním produktem jsou neplněné epoxidové systémy pod názvem CHS-EPODUR. V sortimentu jsou systémy jak pro vnitřní, tak venkovní použití v rozsahu T_g od 0°C do 170°C. Jsou dodávány ve 2, 3 nebo 4 složkových variantách. Druhou řadou produktů jsou již předplněné dvousložkové epoxidové systémy pod označením SADURIT, určených také pro vnitřní nebo venkovní použití s T_g od 0°C do 170°C. V systémech jsou použita různá plniva, která dodávají systémům například vysokou odolnost k praskání až do teplot -60°C. Další typy plniv umožňují systémům dosáhnout velmi vysokou nehořlavost podle UL 94 až V0 nebo ISO 45545 HL2 a HL3. Dalšími spíše doplňkovými produkty jsou pigmentové pasty, které jsou speciálně určeny pro elektro výrobky, pod označením E-pasta a to ve variantách jak pro vnitřní tak venkovní použití. V sortimentu se nachází dále produkty pod označením Veropal. Jedná se o opravárenské hmoty, které mohou být dodávány v různých barevných variantách a také lepidla. V poslední době byl sortiment doplněn i o separátory určené pro formy na tlakové i vakuové zalévání.

Poslední velmi zajímavou novinkou jsou jednosložkové epoxidové zalévací systémy. Jsou připraveny již předplněné různými plnivami, podle požadovaných vlastností. Použití je zatím směřováno pro menší odlitky postupem APG – za tlaku. Výrazným přínosem je hlavně podstatné zjednodušení technologie přípravy zalévací hmoty. Tento systém se rozmíchá, zbaví vzduchu pod vakuem a je možno zalévat. Životnost hmoty do 30°C je minimálně 6 měsíců. Podstatně se také prodloužila životnost hmoty při 60°C. U více složkových systémů je to maximálně do 3-4 hodin. U jednosložkového systému je to 24 hodin i více. Vytvrzování

je nutné provádět od teploty 110°C, proto jsou tyto systémy určeny především pro APG. Jednosložkové systémy byly již otestovány na některých produktech u zákazníků a výsledky jsou velice dobré. Připravené systémy mají Tg od 110 do 140°C a jsou směřovány na izolátory a různé průchodky. Další vývoj je směřován k systémům se zvýšenou houževnatostí v oblasti Tg 50 -110°C pro tvarově náročné produkty.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



TIME TO FAILURE OF THERMOSET POLYMERS USED IN STRUCTURAL ENGINEERING

JAN VOREL¹, KREŠIMIR NINČEVIĆ², IOANNIS BOUMAKIS³ AND ROMAN WAN-
WENDNER⁴

It is a very challenging task to predict the time to failure (TTF) of thermoset polymers, used in structural engineering, under sustained load since different material types are involved, i.e. concrete, composites, steel, etc. The paper presents a list of available approaches often utilized for polymers or metals and the possible application to thermoset polymers used in structural engineering for rehabilitation, bonded anchors, etc.

Stanovení doby poruchy reaktoplastů používaných ve stavebnictví je velmi náročné z důvodu komplexního vzájemného působení různých materiálů, např. betonu, kompozitů, oceli. Článek se zabývá dostupnými metodami, často využívaných pro polymery a kovy, a jejich možným použitím pro zmíněné reaktoplasty.

KEYWORDS

Time to failure, fracture, creep, thermoset polymers, structures

INTRODUCTION

Nowadays there is a wide range of thermoset polymer applications, e.g., bonded anchor systems which are typically used to connect various structural parts; or a rehabilitation and a strengthening of structures. The systems usually consist of bonded agent, steel, composite materials and a base material. The most commonly used materials for the bonding agent are polymers (more specifically thermoset polymers) or cement based materials in some cases. The former is studied in this paper.

¹ doc. Ing. **Jan Vorel**, Ph.D., Department of Mechanics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague. Thákurova 7, Praha 6, Czech Republic. Tel.: +420 224 354 375. Email: jan.vorel@fsv.cvut.cz

² **Krešimir Ninčević**, Christian Doppler Laboratory, University of Natural Resources and Life Sciences Vienna. Peter Jordan Straße 82, A-1190 Vienna, Austria. Tel.: +43 1 47654 87521. Email: kresimir.nincevic@boku.ac.at

³ **Ioannis Boumakis**, Christian Doppler Laboratory, University of Natural Resources and Life Sciences Vienna. Peter Jordan Straße 82, A-1190 Vienna, Austria. Tel.: +43 1 47654 87521. Email: ioannis.boumakis@boku.ac.at

⁴ Prof. Dr. **Roman Wan-Wendner**, Department of Structural Engineering, Ghent University. Tech Lane Ghent Science Park - Campus A, Technologiepark-Zwijnaarde 60, 9052 Gent, Belgium. Tel +32 9 264 5470. Email: roman.wanwendner@ugent.be

In general, the short-term or the long-term behavior, in other words short-term and sustained-load strength, of these structural elements lies in the forefront of research and also design interest. Moreover, the sustained-load testing is a time demanding procedure, e.g., according to the design codes for bonded anchors, it takes about 1000-2000 hours (i.e., 42-84 days). The ASTM standard for bonded anchors [1] requires a minimum of three confined or unconfined tests to be conducted per creep test series. Afterwards, a logarithmic trendline of the displacement versus time is projected out to 600 days using a least square method through data points. The ACI standard for bonded anchors [2] is using a similar testing procedure as the ASTM code. The displacement data are then projected using the last 20 days (minimum of 20 data points) from the creep test using the Findley power law.

However, the significant sensitivity of the abovementioned approaches [3] calls for a significant improvement in the current procedures used to determine the time to failure (TTF) of various structural elements involving thermoset polymers, e.g., bonded anchors. Therefore, the approaches often used for the prediction of TTF of polymers are reviewed in this paper.

REVIEW OF TIME-DEPENDENT RUPTURE METHODS FOR POLYMERS

Different approaches for the determination of time to failure can be found in the literature. They differ in a complexity, number of material parameters (constants) and the theory used to derive them. Three basic groups will be distinguished in the paper:

- empirical relations,
- relations based on the fracture mechanics,
- energy-based relations.

Empirical relations were created to capture the experimental data without any theoretical background. One of the most often mentioned approaches is the Monkman-Grant relationship relating the minimum creep rate $\dot{\epsilon}_{\min}^p$ and time to failure t_f through

$$t_f \dot{\epsilon}_{\min}^p = C, \quad (1)$$

where p and C are constants. The constant p is usually set equal to one. The modified Monkman-Grant relation taking into account total failure strain ϵ_f was proposed by Dobeš and Milička [3] and takes the form

$$t_f \dot{\epsilon}_{\min}^p / \epsilon_f = c, \quad (2)$$

where c stands for the constant.

Another correlation has been observed to exist for many materials between the applied stress σ_a and the Larson–Miller parameter λ_{LM} [4]

$$\lambda_{LM} = T (K + \log t_f), \quad (3)$$

where K is a constant and T represents the temperature. Another well-known relation utilizes the Orr-Sherby-Dorn parameter λ_{OSD} which is correlated with the applied stress

$$\lambda_{OSD} = Q_0 / (2.303RT) - \log t_f, \quad (4)$$

where Q_0 is the activation energy and R stands for the gas constant. The simple model similar to the Norton-Bailey law for creep was used at the beginning of studies focused on the failure time predictions for polymers

$$t_f = A \sigma_a^q, \quad (5)$$

where A and q are material dependent constants.

The **relation based on the fracture** can be derived from the kinetics of molecular flow and bond rupture [5]. This approach provides the prediction of failure times, based on the Eyring's reaction rate theory, in terms of constant stress level as

$$t_f = t_0 \exp[(Q_0 - \sigma_a V)/kT], \quad (6)$$

where k is the Boltzmann constant, t_0 represents the material constant and V is a material parameter characterizing the activation volume. Another fracture based predictions were presented by Christensen [6,7] who employed a kinetic crack formulation.

Energy-based relations estimate the failure times with respect to the limit of the stored energy. This concept can be considered an extension of the material strength theory for elastic materials. There are various criteria following this type of approach, e.g., Reiner-Weissenberg criterion, maximum work stress criterion, maximum strain criterion, etc.

CONCLUSION

An extensive review of various approaches for the determination of time to failure is presented in this paper. These approaches vary in both the complexity and theoretical base. The preliminary results verify the validity of the Monkman-Grant relationship for different materials and structural elements. Even more, this criterion does not require too much experimental data to determine unknown material constants. Further studies and validations of the presented approaches are needed and are currently under investigation.

ACKNOWLEDGMENT

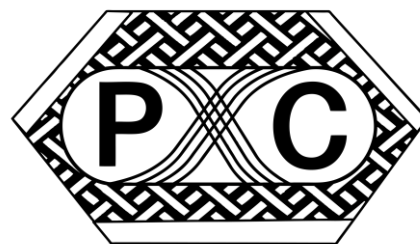
The financial support provided by the Czech Grant Agency, project No. 19-15666S, is gratefully acknowledged.

LITERATURE

1. ASTM E1512. Standard test methods for testing bond performance of adhesive bonded anchors. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2001.
2. ACI 355.4M-11. Qualification of Post-Installed Adhesive Anchors in Concrete, American Concrete Institute, 2011.
3. Dobeš, F. and Milička, K. The relation between minimum creep rate and time to fracture. *Metal Science*, 1976, 10(11), 382-384.
4. Dunand, D.C., Han, B.Q. and Jansen, A.M. Monkman-grant analysis of creep fracture in dispersion-strengthened and particulate-reinforced aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30(3), 829-838.
5. Guedes, R.M. Lifetime predictions of polymer matrix composites under constant or monotonic load. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(5), 703-715.
6. Christensen, R.M. Lifetime predictions for polymers and composites under constant load. *Journal of Rheology*, 1981, 25(5), 517-528.
7. Christensen, R.M. An evaluation of linear cumulative damage (Miner's Law) using kinetic crack growth theory. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2002, 6(4), 363-377.

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



THE INFLUENCE OF CYCLIC pH CHANGES ON ION EXCHANGE MEMBRANES GEOMETRY AND FUNCTIONAL PROPERTIES

VLIV CYKlickÝCH ZMĚN pH NA GEOMETRII A FUNKČNÍ VLASTNOSTI IONTOVĚ VÝMĚNNÝCH MEMBRÁN

KRISTÝNA WEINERTOVÁ¹, ZBYŠEK MELOUN²

Presented article deals with comparison of the influence of ion exchange membranes (IEMs) composition on their dimensional changes and electrochemical properties. Mainly the influence of chemical stability of reinforcing fabric was investigated. It was proved that by minimizing the dimensional changes of IEMs longer stability of area and specific resistance and ion exchange capacity was obtained.

KEYWORDS

Ion exchange membrane, reinforcing fabric, degradation, pH

ÚVOD

Membránové procesy jsou dnes běžně využívány pro úpravu pitné vody či odpadních vod. Stále častěji se uplatňují jako součást chemických výroby, v potravinářství, automobilovém průmyslu, energetice a dalších odvětvích. Pokud je hybnou silou membránového procesu gradient elektrického pole, jsou využívány iontově výměnné membrány (IM). Tyto membrány jsou téměř výhradně tvořeny polymerními materiály [1]. V případě tzv. heterogenních IM se jedná o polymerní kompozit. Základní složkou heterogenních IM je pryskyřice nesoucí ionizovatelné funkční skupiny - ionex. Částice ionexu jsou dispergovány v termoplastické matici, díky které mohou být IM vyráběny vytlačováním jako folie, dutá vlákna nebo tubulární membrány. Membrány ve formě folií bývají z důvodu zlepšení mechanických vlastností armovány polymerní tkaninou. V pracovním stavu navíc obsahují IM desítky hmotnostních procent vody, která umožňuje bobtnání částic ionexu, vyplňuje póry a dutiny přítomné ve struktuře a působí jako změkčovadlo. Dle typu funkčních skupin ionexu jsou rozlišovány anexové membrány (AM), které propouštějí přednostně

¹ Ing. **Kristýna Weinertová**, Oddělení membrán, MemBrain s.r.o. Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem, Česká republika. Tel +420 487 80 52 59. Email: kristyna.weinertova@membrain.cz

² Ing. **Zbyšek Meloun**, Oddělení membrán, MemBrain s.r.o. Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem, Česká republika. Tel +420 487 80 52 61. Email: zbysek.meloun@membrain.cz

anionty a zadržují kationty a katexové membrány (CM), které propouštějí kationty a brání průchodu aniontů.

IM je třeba před použitím zbotnat, zpravidla v demineralizované vodě. Následně mohou být užity v příslušné technologii, např. elektrodialýze, difuzní dialýze nebo kataforéze. Na základě provozních podmínek dané technologie pak dochází k postupnému vývoji vlastností IM, které souvisejí se změnami mikrostruktury. V některých případech je výrobcí doporučováno IM před vlastním provozem aktivovat pomocí expozice v různých chemických činidlech. Aktivace IM je pak obvyklým způsobem předúpravy před charakterizací elektrochemických vlastností. Jejím cílem je zpřístupnění částic ionexu. V důsledku objemových změn ionexu daných hydratačními tlaky a změnou iontové formy dochází k rozvolnění matrice a vzniku sítě vodivých kanálků napříč IM [2]. K aktivaci IM před charakterizací, ale také k čištění IM v technologiích (*clean in place*) se běžně používají roztoky kyselin a zásad [3].

V této práci byly membrány opakovaně vystaveny působení roztoků HCl a NaOH. Cílem bylo vyhodnocení účinku cyklických změn pH na základě charakterizace geometrie a funkčních vlastností membrán. K charakterizaci byly vybrány tři typy heterogenních IM; komerčně dostupné IM(H)-PES-Ralex (MEGA a.s., ČR) a dva výzkumné vzorky s označením IM-PES a IM-PPS. Tyto membrány obsahovaly stejný typ a hmotnostní procento ionexu, jako IM(H)-PES-Ralex. Lišily se však složením termoplastické matrice a armující tkaniny. Polyesterová (PES) tkanina je náchylná k degradaci v alkalickém prostředí, což ovlivňuje propagaci degradace takto armovaných IM. Druhá tkanina byla tvořena vlákny z polyfenylsulfidu (PPS), který má ve srovnání s PES vyšší chemickou odolnost. Obě tkaniny byly vyrobeny z monofilu o průměru 55 μm a měly shodnou konstrukci dostavy. Charakterizované IM měly v suchém stavu tloušťku v rozmezí 350-450 μm .

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Membrány byly botnány při pokojové teplotě 24 h v demineralizované vodě. Následně z nich byly vyseknuty vzorky o rozměrech 2,5 x 20 cm. Od každé IM byly ihned odebrány vzorky, které nebyly před svou charakterizací vystaveny cyklickým změnám pH. Tyto vzorky sloužily jako referenční materiál. Jejich vlastnosti poskytují informace o vlastnostech IM bezprostředně po jejich výrobě (před aktivací), tj. pouze s nutnou předúpravou vyžadovanou k analýze elektrochemických vlastností. Zbývající vzorky byly vloženy do PE vzorkovnic a přelity 500 ml příslušného roztoku, AM roztokem NaOH (1 mol l^{-1}), CM roztokem HCl (1 mol l^{-1}). Po jednom dni byly roztoky odstraněny a membrány byly vymyty demineralizovanou vodou do neutrálního pH výluhu. Následně byly AM přelity roztokem HCl a CM roztokem NaOH, v roztocích setrvaly den. Poté byly IM opět vymyty demineralizovanou vodou do neutrálního pH. Tímto proběhl jeden aktivační cyklus. Pro AM představuje tento cyklus změnu iontové formy $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$, analogicky pro CM jde o přechod $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$. Membrány prošly celkem devíti cykly. Po každém cyklu byly charakterizovány rozměrové a hmotnostní změny na trojici vzorků a byl odebrán jeden vzorek ke stanovení iontovýmenné kapacity (IEC, mekv $\text{g}_{\text{suš}}^{-1}$). Po 3., 6. a 9. cyklu byly odebrány vzorky pro charakterizaci plošného (R_A , $\Omega \text{ cm}^2$) a specifického (R_S , $\Omega \text{ cm}$) odporu.

Rozměrové a hmotnostní změny (Δx , %) byly vypočteny dle rovnice (1):

$$\Delta x = 100 \% (x_s - x_d)/x_d \quad (1)$$

ve které x_s a x_d představují hodnotu parametru (hmotnost m , délka l , šířka w , tloušťka h) ve zbotnalém a v suchém stavu. Přičemž rozměry a hmotnost membrán v suchém stavu byly vypočteny na základě znalosti botnacích změn po 24 h v demineralizované vodě pokojové teploty.

Plošný a specifický odpor byly stanoveny po 24 h ekvilibrace membrán v roztoku NaCl ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$). Měření probíhalo potenciometrickou kompenzační metodou při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, konstrukce elektrochemické cely je uvedena v ref. [1]. Plošný a specifický odpor byly vypočteny dle rovnic (2) a (3):

$$R_A = S (U_{\text{IM}+\text{sol}} - U_{\text{sol}})/I \quad (2)$$

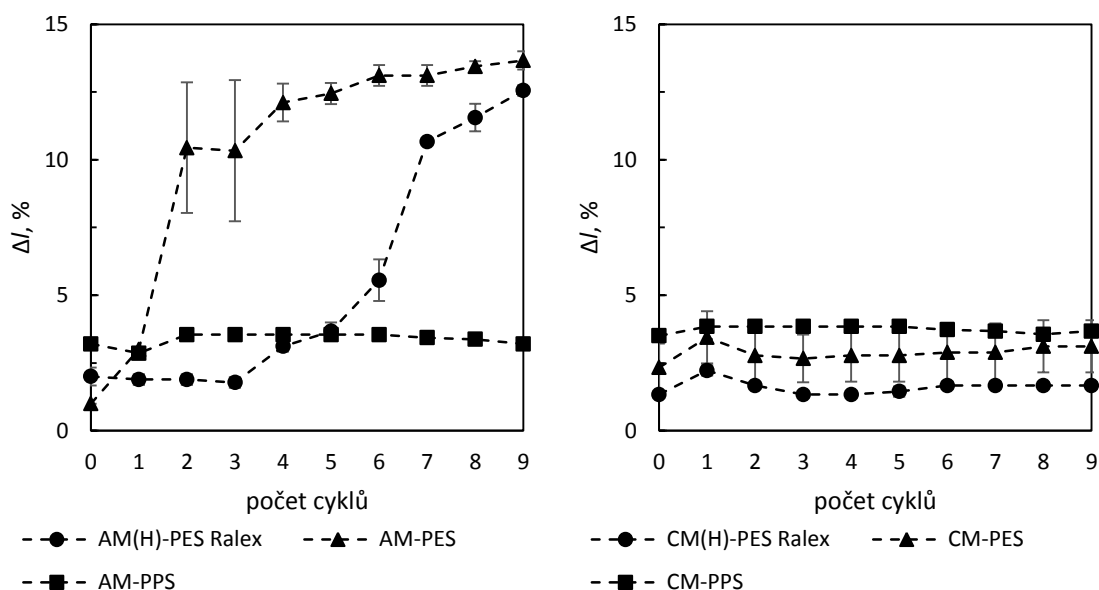
$$R_S = R_A/h \quad (3)$$

ve kterých je $S \text{ (cm}^2\text{)}$ efektivní plocha membrány, $U_{\text{IM}+\text{sol}}$ a U_{sol} (mV) potenciál cely obsahující elektrolyt a membránu nebo samotný elektrolyt, I (mA) vložený stejnosměrný proud a h (cm) tloušťka membrány.

Iontovými kapacita byla stanovena titračně dle ref. [1,4] pomocí titroprocesoru Metrohm 682 (Gemini BV), chyba stanovení IEC byla nižší než 1 %.

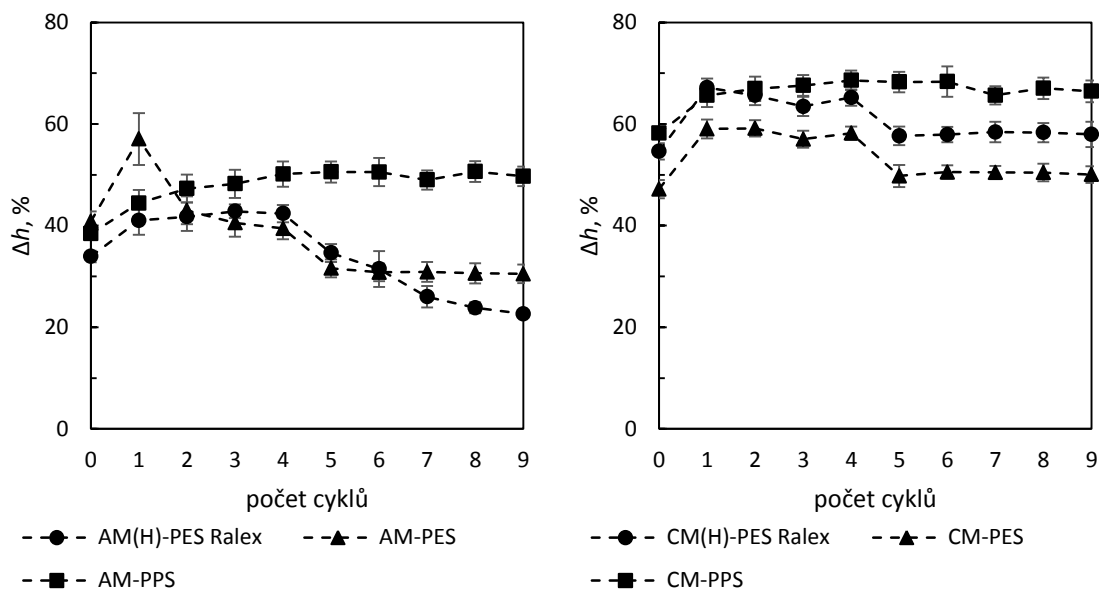
VÝSLEDKY A DISKUZE

Rozměrové změny IM související s botnáním nebo změnou iontové formy jsou zásadně ovlivňovány přítomností armující tkaniny. Obecně platí, že armované heterogenní IM botnají přednostně ve směru tloušťky, zatímco plošné změny jsou armováním minimalizovány. Na Obr. 1 je znázorněn dopad cyklických změn pH na délku AM a CM. Je zřejmé, že CM odolávají střídavému působení roztoků HCl a NaOH více než AM. Odolnost CM vůči změnám pH je dána odlišným mechanismem působení roztoků na AM a CM. Jelikož CM zadržují anionty, nemohou ionty OH^- pronikat do jejich struktury a napadat armující tkaninu [2,5]. Roztok NaOH působí převážně na povrch CM, přičemž armující tkanina je při laminaci vtlačována pod povrch membrán. AM anionty propouštějí, ionty OH^- působí degradaci PES tkaniny zevnitř membrány. Z Obr. 1 je patrné, že v případě AM-PES dochází po třetím cyklu ke skokovému nárůstu délky, u AM(H)-PES Ralex roste délka významně zhruba po pátém cyklu změn pH. Při použití stejného typu a obsahu ionexu a stejné tkaniny je AM(H)-PES Ralex za uvedených podmínek zhruba dvakrát odolnější vůči nástupu degradace tkaniny než AM-PES. Při použití IM v technologických celcích je vyžadována co nejvyšší rozměrová stabilita. Z tohoto důvodu je pro použití v alkalickém prostředí vhodnou alternativou PPS tkanina. Mezi PES a PPS tkaninou byl pozorován rozdíl již po samotném zbotnání membrán (0. cyklus). PPS tkanina umožňovala vyšší nárůst délky, nicméně pro AM i CM byla $\Delta l < 4 \%$.



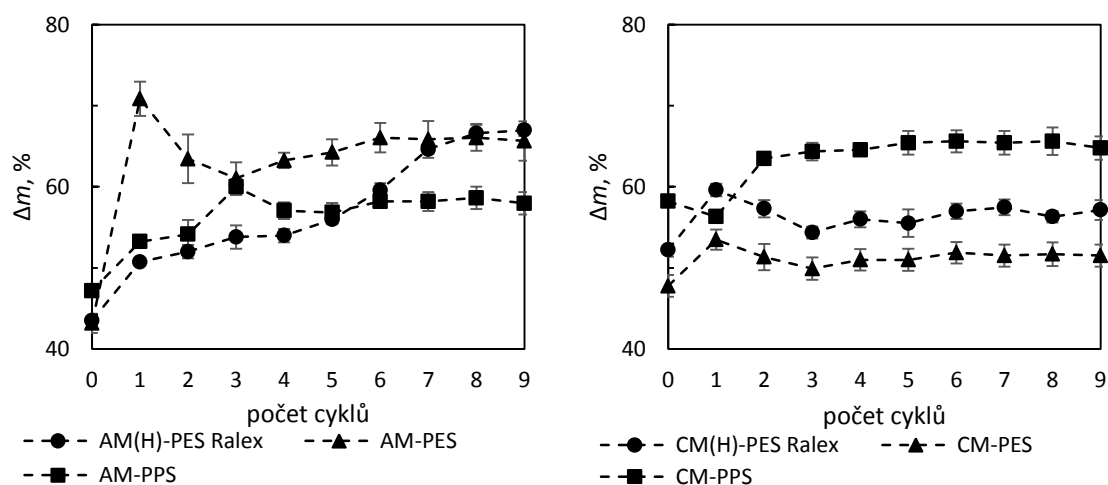
Obr. 1 Závislost změny délky AM (vlevo) a CM (vpravo) na počtu aktivačních cyklů

Změny délky a šířky IM závisejí na počtu osnovních a útkových nití tkaniny i na způsobu jejich fixace. PES i PPS tkaniny měly obdobnou konstrukci dostavy. Rozměrové změny ve směru šířky proto u všech studovaných IM odpovídaly trendům změn délky, ačkoli byla pozorována mírná anizotropie. Anizotropie se u tkanin vyskytuje v důsledku nestejného napětí vláken osnovy a útku během tkaní [6]. PPS tkanina umožňovala vyšší nárůst šířky než PES tkanina, pro AM i CM do 9 %.



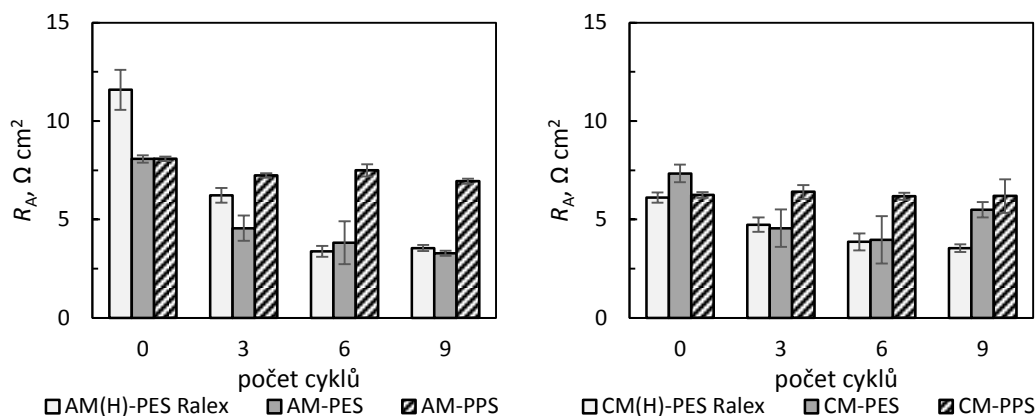
Obr. 2 Závislost změny tloušťky AM (vlevo) a CM (vpravo) na počtu aktivačních cyklů

Nárůst tlouštěk IM po botnání (0. cyklus) se pohyboval mezi 40-45 % pro AM a 59-68 % pro CM. Z Obr. 2 je na příkladu AM(H)-PES Ralex a AM-PES patrný vzájemný vztah rozměrových změn. Zatímco délka (Obr. 1) a šířka těchto AM s počtem cyklů rostla, tloušťka klesala. Nejméně ovlivněny změnami pH byly IM-PPS. U CM(H)-PES Ralex a CM-PES došlo při 5. aktivačním cyklu ke skokovému poklesu změny tloušťky, kterému však neodpovídají stabilní šířka a délka. Nárůst tloušťky u CM je vyšší než u AM. Intenzivním botnáním v směru tloušťky je matrice CM namáhána více než v případě AM. Při velkém rozvolnění matrice dochází až k vymývání částic ionexu do okolního roztoku. Nižší obsah ionexu mohl mít vliv na snížení botnavosti IM ve směru tloušťky bez většího vlivu na plošné rozměrové změny.

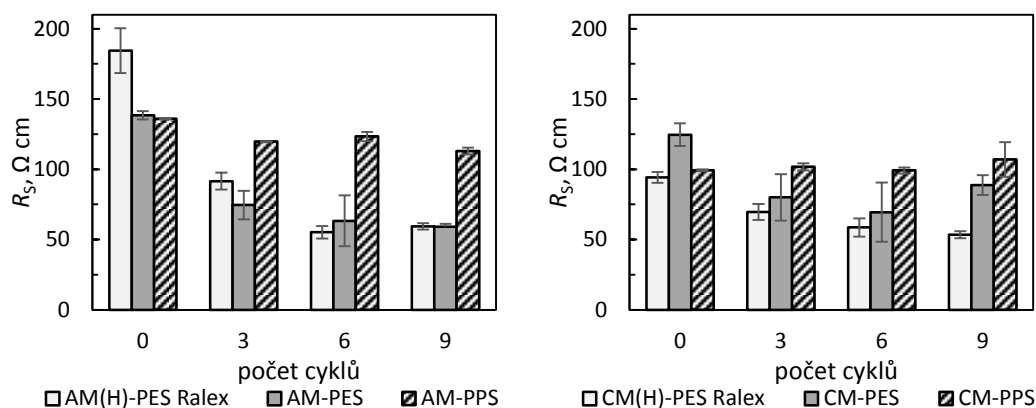


Obr. 3 Závislost změny hmotnosti AM (vlevo) a CM (vpravo) na počtu aktivačních cyklů

Závislost změny hmotnosti IM na Obr. 3 je zásadní pro porozumění vývoje porozity v membránové struktuře v průběhu cyklických změn pH. Po zbotnění IM (0. cyklus) dochází ke vzniku sítě vodivých kanálků, které se s dalším provozem či expozicí membrán ve vodném prostředí dále vyvíjejí. Čím agresivnějším prostředí jsou IM vystaveny, tím rychleji roste jejich porozita, dochází k vymývání částic ionexu a klesá soudržnost matrice [2]. Porézní struktura je vyplňována okolním roztokem a zpravidla je pozorován nárůst hmotnosti IM [7], jako v případě AM(H)-PES Ralex a AM-PES. U této dvojice membrán byl nejvyšší předpoklad alkalické hydrolyzy PES tkaniny. S postupnou degradací PES vláken docházelo k vyplňování vzniklého prostoru roztoky HCl a NaOH, respektive demineralizovanou vodou, proto byl pozorován nárůst Δm .



Obr. 4 Závislost plošného odporu AM (vlevo) a CM (vpravo) na počtu aktivačních cyklů



Obr. 5 Závislost specifického odporu AM (vlevo) a CM (vpravo) na počtu aktivačních cyklů

Odpor membrán, ať již plošný, či specifický, je měřítkem energetické náročnosti membránového procesu. Od IM je požadován co nejnižší odpor, čímž je intenzifikován transport iontů, respektive zvyšována kapacita technologie nebo snížen čas potřebný k úpravě jedné vsádky. Před stanovením odporů IM se běžně využívá předúprava vzorků v rozsahu 1-2 aktivačních cyklů. Zde byly IM charakterizovány bez této předúpravy (0. cyklus), aby byl patrný její význam pro aktivaci membrán. Jak bylo zmíněno v úvodu, aktivací membrány dochází k rozvoji vodivých kanálků napříč IM, čímž klesá odpor vůči přenosu iontů, jak je patrné z Obr. 4 a Obr. 5. Metoda stanovení odporů je destruktivní, proto bylo každé měření realizováno na odlišném vzorku. K poklesu odporu IM nedochází jen v důsledku zpřístupnění vyššího počtu částic ionexu. Vedlejším efektem nárůstu porozity je vznik trhlin a kavit v matrici, které obecně zvyšují propustnost membrány pro oba typy iontů bez ohledu na funkční skupiny ionexu. Důsledkem je pokles selektivity AM vůči aniontům a CM vůči kationtům.

Schopnost IM přenášet ionty lze kvantifikovat pomocí iontovýmenné kapacity. IEC byla stanovena po každém aktivačním cyklu. Výsledky je třeba interpretovat s ohledem na vývoj mikrostruktury IM. K hodnotě naměřené IEC přispívají pouze částice, ke kterým může difundovat roztok, ve kterém je IM exponována. Pokud je některá částice ionexu zcela enkapsulovaná matricí, pak k výsledné hodnotě IEC nepřispívá. S probíhající aktivací struktury IM dochází ke zpřístupnění vyššího počtu částic ionexu, čímž by mělo docházet k nárůstu IEC. Současně však s rostoucí porozitou dochází k vymývání jemnějších částic ionexu a tím k poklesu IEC. Výsledná hodnota IEC pak zohledňuje všechny tyto vlivy. Nalezené hodnoty IEC pro AM i CM byly v průběhu cyklických změn pH velmi stabilní. U AM byla nejvyšší IEC nalezena pro AM-PPS, u všech dílčích vzorků odpovídala $1,9 \pm 0,0$ mekv $g_{suš}^{-1}$. Hodnoty IEC AM(H)-PES Ralex a AM-PES odpovídaly $1,7 \pm 0,2$ mekv $g_{suš}^{-1}$. Všechny CM měly IEC v rozmezí $2,3 \pm 0,2$ mekv $g_{suš}^{-1}$. Hodnota IEC všech dílčích vzorků CM-PPS odpovídala $2,5 \pm 0,0$ mekv $g_{suš}^{-1}$. Autoři práce [5] hodnotili dlouhodobý vliv NaOH (5-15% roztok) na heterogenní IM. Ačkoli v průběhu expozice IM nepozorovali změnu IEC, došlo k poklesu odporů. Příčinou byla degradace PES tkaniny a s ní související rozměrové změny IM vedoucí k nárůstu porozity.

ZÁVĚR

Z dat pro porovnávané IM armované PES a PPS tkaninou vyplývá, že použití chemicky odolnější PPS tkaniny mělo pozitivní vliv na minimalizaci rozměrových změn. Čím více IM odolává objemovým změnám souvisejícím s botnáním a změnami iontové formy, tím pomaleji roste její porozita. Je minimalizováno vymývání částic ionexu a pronikání okolního roztoku do rostoucích pórů a kavit, které vznikají i při degradaci PES tkaniny v alkalickém prostředí. PPS tkanina měla prokazatelně pozitivní vliv na stabilizaci elektrochemických vlastností IM.

PODĚKOVÁNÍ

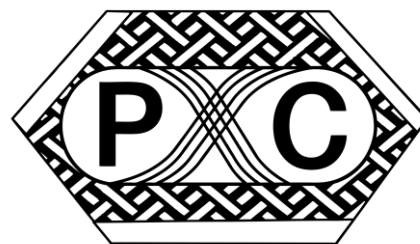
Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

LITERATURA

1. Stránská E. et al. Optimalizace přípravy heterogenní kationvýmenné membrány s využitím různé distribuce velikostí částic iontovýmenné pryskyřice. Chemické Listy, 2015, 109, 9 (701-709).
2. Bulejko P. et al. Electrochemical and mechanical stability of ion-exchange membranes in alkaline solution. Chemical Papers, 2017, 71 (1303-1309).
3. Brožová L. et al. The influence of activation of heterogeneous ion-exchange membranes on their electrochemical properties. Desalination and Water Treatment, 2014, 56, 12 (3228-3232).
4. Weinertová K. et al. Optimalizace přípravy heterogenní aniontově výměnné membrány na bázi polypropylenu. Chemické Listy, 2018, 112, 7 (440-445).
5. Bulejko P. et al. Properties and structure of heterogeneous ion-exchange membranes after exposure to chemical agents. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21 (111-124).
6. Stránská E. et al. Anizotropie mechanických vlastností heterogenních iontovýmenných membrán. Chemické Listy, 2016, 110, 7 (498-503).
7. Ghalloussi R. et al. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation. Journal of Membrane Science, 2013, 436 (68-78).

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



THIN COMPOSITE MEMBRANES

TENKÉ KOMPOZITNÍ MEMBRÁNY

JAKUB WIENER¹

Classic composit structures are developed as a materials wit excellent ratio between weigt and mechanical properties. In tghis study is observed possibility of preparation of very thin nanostructural meterils for construction of membranes with extremly quicly transportion procesesand hihg selectivity of transport. These structures presented also high lewel barrier properties. Mambrnes contains fibers are reinforsemen component and polymer matrix with total areal density below 5 g/m2.

Běžné kompozitní struktury jsou vyvíjeny jako materiály s výborným poměrem hmotnosti a mechanických vlastností. V této studii je sledována možnost přípravy velmi tenkých nanostrukturních materiálů pro konstrukci membrány s velmi rychlými transportními ději a vysokou selektivitou transportu. Tyto struktury vykazují také velmi dobré bariérové vlastnosti. Membrány obsahují vlákennou výztuž a polymerní matici při celkové plošné hmotnosti pod 5 g/m2.

KEYWORDS

membrane, nanofibers, composite

ÚVOD

Na oděvní textilie jsou často kladeny protichůdné nároky, jako je extrémní odolnost proti průniku kapalné vody a vysoká paropropustnost. Tyto nároky jsou často tak přísné, že splnit je s běžnými textiliemi s hydrofobní úpravou nebo zátěrem je nemožné. V tomto případě pak zbývá pouze využívat membránových systémů. V oblasti membránových materiálů se v posledních letech projevuje výrazný vliv legislativních tlaků minimalizujících používání flourovaných uhlovodíků v průmyslových aplikacích z ekologických důvodů. Tento tlak na jednu stranu staví výrobce textilií do na první pohled neřešitelné situace, ale na druhou stranu je podnětem k hlubší analýze problému a hledání jiných řešení. V rámci této studie jsou naznačeny možné trendy vývoje oděvních membrán.

¹ Prof. Ing. **Jakub Wiener**, Ph.D., Department of material engineering, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Czech Republic. Tel +420 485353469. Email: jakub.wiener@tul.cz

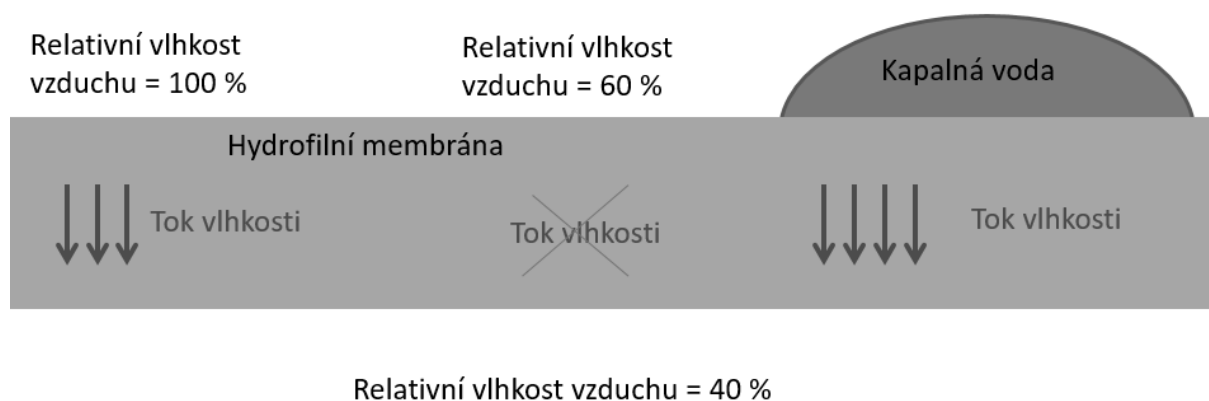
MEMBRÁNOVÉ SYSTÉMY PRO ODĚVNÍ APLIKACE

Membrána je plošná tenká struktura nebo materiál. Klíčová je schopnost membrány oddělovat (zabraňuje průniku alespoň jedné komponenty, která se může vyskytnout v okolí). Běžná je u membrán schopnost transportovat alespoň jednu složku svého okolí. Pokud je tato propustnost selektivní, pak mluvíme o polopropustné membráně. Membrána často tvoří rozhraní mezi prostředími, která navzájem odděluje. Celkově lze tedy říci, že membrána odděluje a současně spojuje, je tenká a plošná.

Pro transport vody (resp. vodní páry) a současně i pro ochranu před průnikem vody kapalně jsou v oděvních strukturách používány membrány laminované s běžnými textilními materiály. V oděvních aplikacích je využíváno dvou druhů membrán: membrán hydrofilních a membrán hydrofobních. Obytýp membrán jsou vyráběny komerčně v tloušťkách řádu desítek mikrometrů – čím tenčí membrána je, tím vyšší je gradient vlhkosti a tím je transport vlhkosti skrz membránu rychlejší. Limitem jsou mechanické vlastnosti membrány, neumožňující snížit dostatečně tloušťku membrány.

V případě hydrofobních membrán je transport vodní páry realizován porozitou nesmáčivě membrány, přičemž rozměry pórů jsou ve stovkách nanometrů. Tento přístup umožňuje snadný transport ostatních plynných hmot a je aktivován nejen gradientem vlhkosti v membráně, ale i prouděním vzduchu skrz membránu. Zásadní nevýhodou hydrofobních membrán jsou používané polymery na bázi perfluoralkanů, což je z ekologického hlediska více než diskutabilní.

V případě hydrofilních membrán je transport vodní páry zajišťován absorpcí vody do hmoty membrány a její desorpce z membrány v případě nízké vlhkosti okolního vzduchu. Hydrofobní membrána transportuje vodní páru pouze, pokud je sama dodatečně navlhá, což ale bývá v oděvních materiálech obvykle splněno. Viz obr. 1.



Obr. 1 Transport vodní páry hydrofilní membránou za různých podmínek

Transport vodní páry je podstatou velkého množství metod a norem, jak je například ČSN EN ISO 11092 (800819). Hlavní rozdíly v těchto testačních metodách jsou v rychlosti pohybu okolního vzduchu a vlhkočním gradientu v membráně při testu. Řada těchto metod je vyvíjena i na Technické univerzitě v Liberci.

EXPERIMENTY

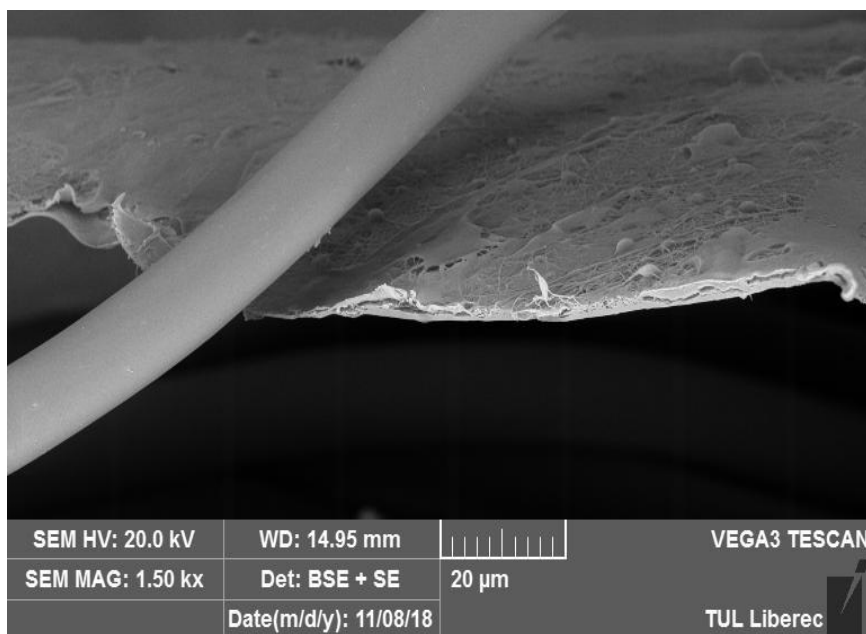
V rámci experimentu jsou připravovány kompozitní struktury s maticí ze směsi hydrofilních polymerů a vláknou vyztuží v podobě nanovláken. Konkrétně jsou používána polyamidová nanovlákná (polyamid 6) v podobě nanovlákně vrstvy připravené

v laboratořích Technické univerzity v Liberci. Použitá nanovlákná mají malý průměr cca 150 nm. Plošná hmotnost vrstvy nanovláknenného prekurzoru je 3,5 g/m².

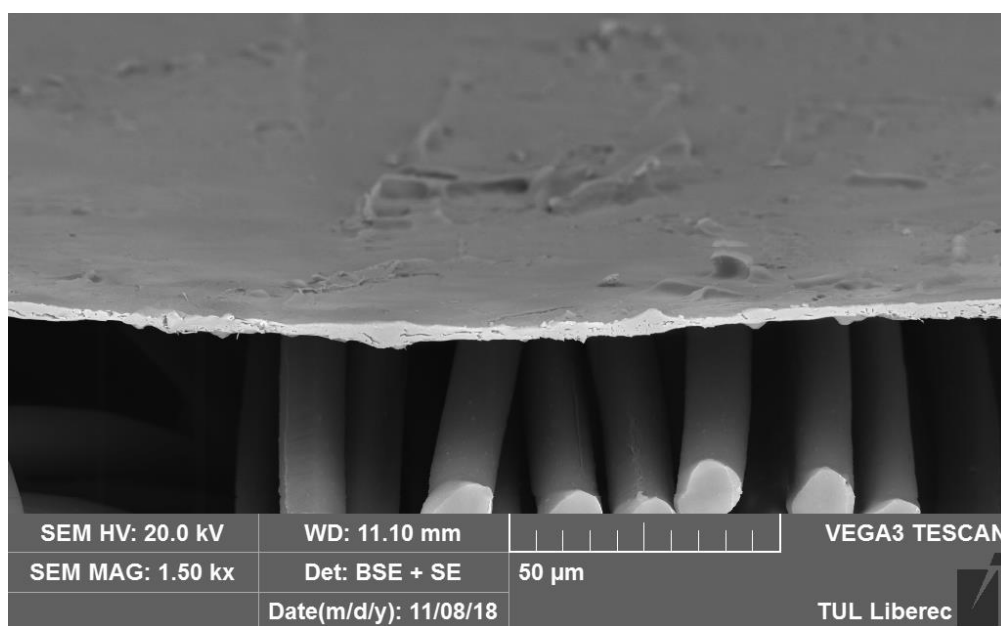
Připravená membrána je laminována vysokoteplotním postupem na polyamidovou tkaninu s předem nanesenými fixačními body.

VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

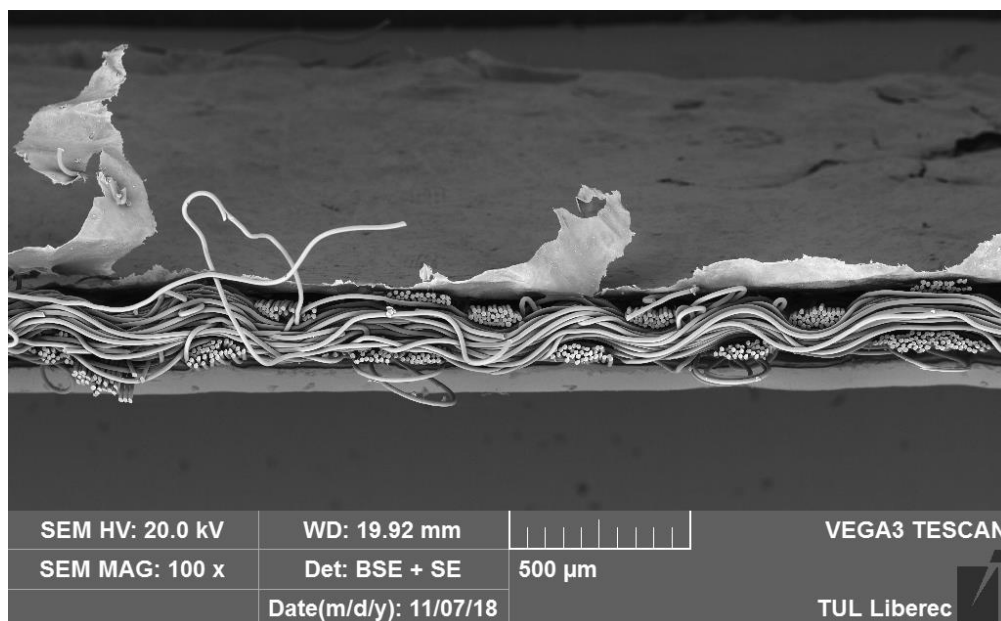
Připravené hydrofilní membrány jsou velmi tenké – lze dosáhnout tloušťky blízké 1 mikrometru, ale přijatelné aplikační vlastnosti mají membrány o tloušťce okolo 5 mikrometrů. Tloušťka membrány a její aplikovatelnost na textil je patrná z obr. 2, 3 a 4.



Obr. 2 Připravená hydrofilní membrána v kontaktu s polyesterovým vláknem běžné textilie



Obr. 3 Detailní pohled na hydrofilní membránu laminovanou na polyamidovou tkaninu



Obr. 4 Celkový pohled na hydrofilní membránu laminovanou na polyamidovou tkaninu

Vlastnosti získaného oděvního materiálu (laminát nanovláknenné vrstvy a polyamidové tkaniny) má plošnou hmotnost RET 2,5 a relativní paropropustnost: 83%.

ZÁVĚR

Experimentálně byly v rámci této studie nově vyvinutým postupem připraveny kompozitní hydrofilní membrány. Mezi jejich perspektivní vlastnosti patří velmi malá tloušťka a výborná paropropustností. Tyto bariérové membrány jsou potenciálně vhodné pro oděvní aplikace. Experimentálně byla prokázána možnost využití nanovláknenné výztuže pro přípravu velmi tenkých kompozit se zajímavými transportními a bariérovými vlastnostmi.

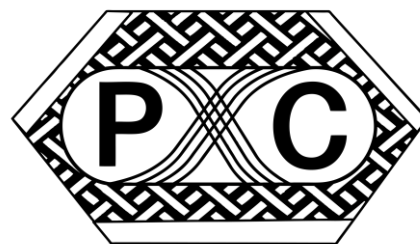
PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropskou unií - Evropskými strukturálními a investičními fondy v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání - projekt Hybridní materiály pro hierarchické struktury (HyHi, registrační číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000843).

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union - European Structural and Investment Funds in the frames of Operational Programme Research, Development and Education - project Hybrid Materials for Hierarchical Structures (HyHi, Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000843).

POLYMER COMPOSITES 2019

Tábor, May 15th-16th 2019
CZECH REPUBLIC



COMPOSITES PROFILES IN AIRCRAFT CONSTRUCTIONS

KOMPOZITNÍ PROFILY V LETECKÉ KONSTRUKCI

TEREZA ZÁMEČNÍKOVÁ¹, ZDENĚK PADOVEC², RADEK SEDLÁČEK³, JOSEF KŘENA⁴

Presented article deals with analysis of two composite constructions used in aircraft construction. First case is replacement of titanium bracket used for connecting beam to floor panel and fuselage mantel. Second case is analysis of four Omega shaped profiles for aircraft door reinforcement.

Příspěvek se zabývá analýzou dvou kompozitních profilů v letecké konstrukci. Prvním případem je náhrada titanového profilu spojujícího žebro s potahem trupu. Zde byly analyzovány dvě kompozitní varianty. Druhým případem je analýza čtyř různých profilů Omega sloužících jako výztuž dveří.

KEYWORDS

Composite, Finite Element Method, Aircraft construction

ÚVOD

V rámci řešení projektu MPO FV 30033 s firmou Latecoere Czech Republic s.r.o. byly řešeny dva hlavní kompozitní konstrukční prvky. První z nich byl současná varianta titanového profilu, která přenáší zatížení z žebra do potahu. Titan je zde použit proto, že ocel není vhodná ke spojování kompozitů kvůli elektrochemické korozi. Titanový profil musí být obroben z bloku, takže zde vzniká velké množství odpadu a celý proces je málo efektivní. Proto byly navrženy dva kompozitní profily různé geometrie vyrobené metodou termoformingu z C/PPS (uhlíkem vyztužená polyfenylsulfidová matrice) tkaniny s atlasovou

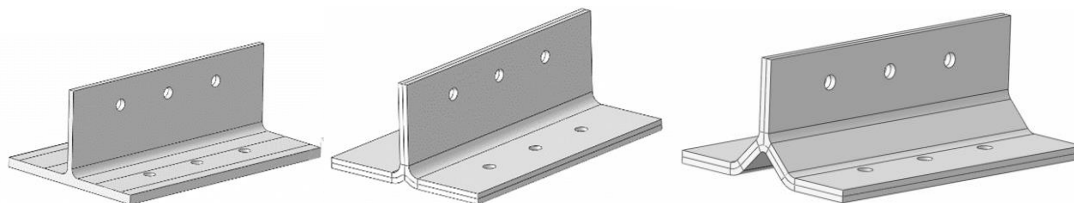
¹ Ing. **Tereza Zámečnicková**, Department of Mechanics, Biomechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague. Technická 4, Praha 6, Česká Republika. Tel +420 224 35 25 23. Email: tereza.zamecnikova@fs.cvut.cz

² Ing. **Zdeněk Padovec**, Ph.D., Department of Mechanics, Biomechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague. Technická 4, Praha 6, Česká Republika. Tel +420 224 35 25 19. Email: zdenek.padovec@fs.cvut.cz

³ Ing. **Radek Sedláček**, Ph.D., Department of Mechanics, Biomechanics and Mechatronics, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague. Technická 4, Praha 6, Česká Republika. Tel +420 224 35 26 53. Email: radek.sedlacek@fs.cvut.cz

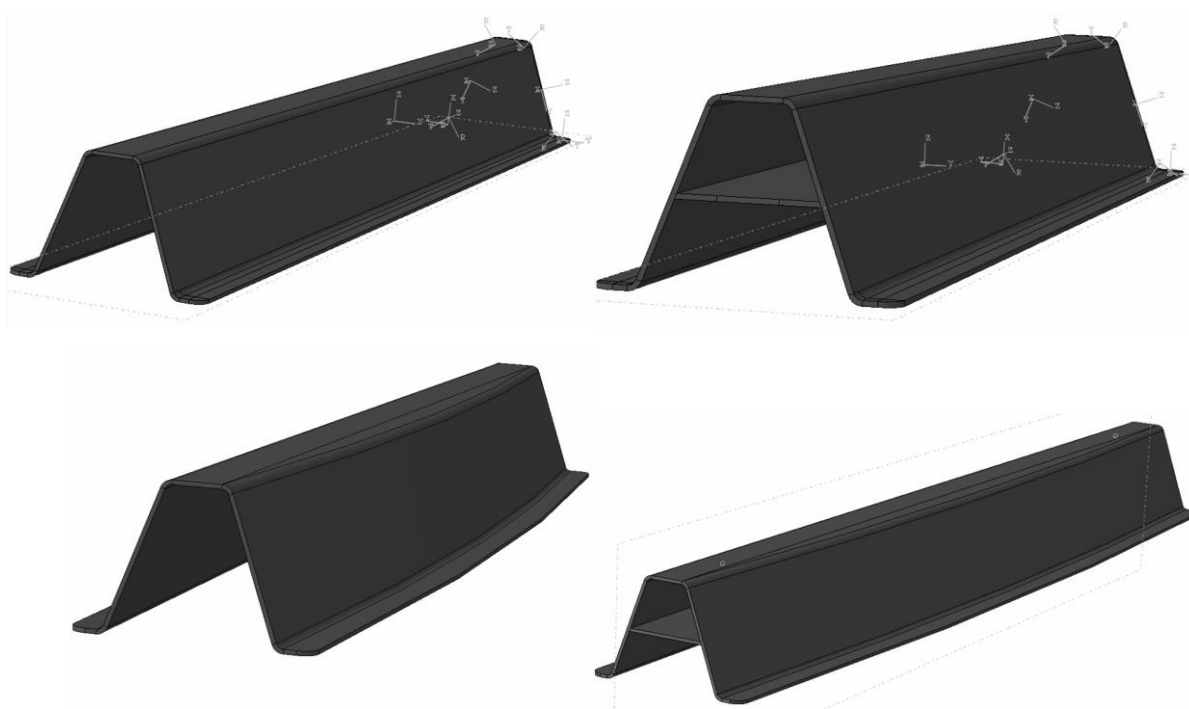
⁴ Ing. **Josef Křena**, Latecoere Czech Republic s.r.o., Beranových 65, Praha 9, Česká Republika. Tel +420 225 51 20 81. Email: josef.krena@latecoere.aero

vazbou typu 5H. Tyto navržené profily byly analyzovány pomocí metody konečných prvků (MKP), zda přenesou stejné zatížení jako původní titanová varianta. Všechny typy profilů jsou patrné na Obr. 1.



Obr. 1 Tři variant analyzované konzole – Ti, C/PPS 1 a C/PPS2

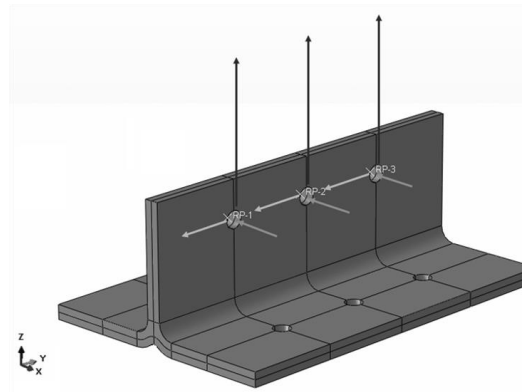
Druhým analyzovaným profilem byl vybrán nejvíce zatížený nosník ze sestavy dveří. Na tomto nosníku spojeném s částí potahu byla provedena analýza různých typů kompozitních profilů (prismatický profil omega, prismatický profil omega s příčkou, neprismatický profil omega a neprismatický profil omega s příčkou) vyrobených stejnou technologií a ze stejného materiálu jako výše zmíněná konzole a vliv jejich geometrie na celkový průhyb analyzované sestavy. Analyzované profily jsou patrné na Obr. 2.



Obr. 2 Čtyři varianty analyzovaného omega profilu

ANALÝZA KOMPOZITNÍCH PROFILŮ

Pro analýzu obou případů byl využit komerční MKP program Abaqus. Profily byly diskretizovány pomocí prvků SC8R (typ continuum shell), které umožňují vrstvení kompozitu. Skladba T profilů obou variant byla složena ze tří desek o skladbě $[[(0,90) / (\pm 45)]_2]_s$. Profil je v oblasti děr na pásnici spojena „tie“ vazbou s poddajnou (modelována přes efektivní mechanické vlastnosti) nebo absolutně tuhous deskou. Ostatní plochy nosníku, které jsou v kontaktu s deskou jsou svázány vazbou „surface to surface contact“. Dále jsou do středů děr v stojině umístěny referenční body, které jsou přes vazbu „kinematic coupling“ svázány s plochami otvorů. Do těchto referenčních bodů jsou následně umístěny příslušné síly do jednotlivých směrů x , y a z (viz Obr. 3).



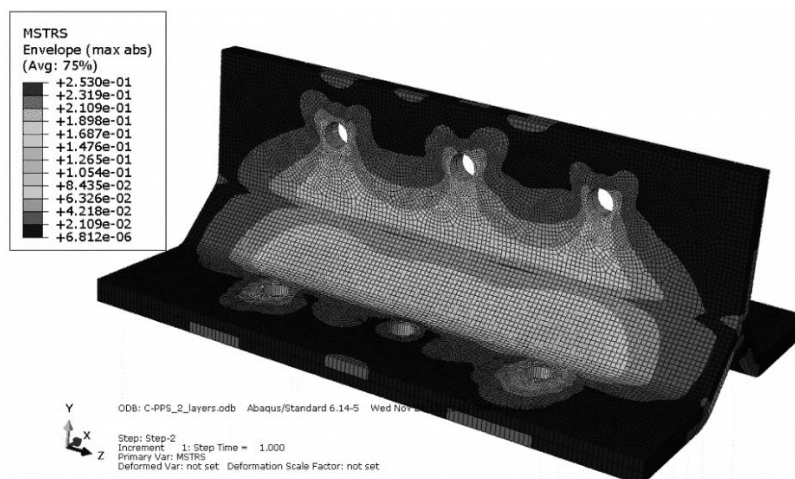
Obr. 3 Reálné zatížení profilu

S původní titanovou variantou byly porovnány posuvy do jednotlivých směrů, ale především bylo provedeno vyhodnocení kompozitních konzolí dle jednotlivých kritérií porušení, které jsou implementovány v Abaqusu (kritérium maximálního napětí, Tsai – Hill, Tsai – Wu a Azzi – Tsai – Hill) – více viz [1]. Srovnání posuvů pro jednotlivé kombinace typu konzole a použité desky je vidět v Tab. 1. Z té je patrné, že tužší, než titanová varianta vychází C/PPS 2 pro oba typy spojení s deskou.

Tab. 1 Srovnání velikostí posuvů pro jednotlivé typy konzole a použité desky

	U_magnitude poddajná [mm]	U_magnitude abs. tuhá [mm]
Ti	0,684	0,397
C_PPS_1	0,821	0,378
C/PPS_2	0,620	0,174

Dalším krokem bylo pevnostní srovnání. Na Obr. 4 je ukázán průběh indexu porušení pro kritérium maximálního napětí na C/PPS 2 spojené s poddajnou deskou. Pokud je index porušení < 1 znamená to, že k porušení nedošlo, pokud je > 1 , k porušení došlo. V Tab. 2 je vidět srovnání indexů porušení pro jednotlivá kritéria a jednotlivé typy konzole a použité desky. Z tabulky dále vyplývá, že nikde v konzoli není překročena hodnota 1, tudíž k porušení nedojde a oba typy konzolí mohou přenést stejné zatížení, jako konzole titanová.



Obr. 4 Index porušení dle teorie maximálního napětí pro C/PPS 2 spojené s poddajnou deskou

Tab.2 Srovnání hodnot maximálního indexu porušení pro jednotlivá kritéria a kombinace variant konzole/použité desky

	MSTRS	TSAIH	TSAIW	AZZIT
C_PPS_1_poddajná	0,325	0,403	0,349	0,334
C/PPS_1_abs_tuhá	0,955	0,975	0,953	0,975
C/PPS_2_poddajná	0,253	0,370	0,296	0,223
C/PPS_2_abs_tuhá	0,678	0,682	0,675	0,682

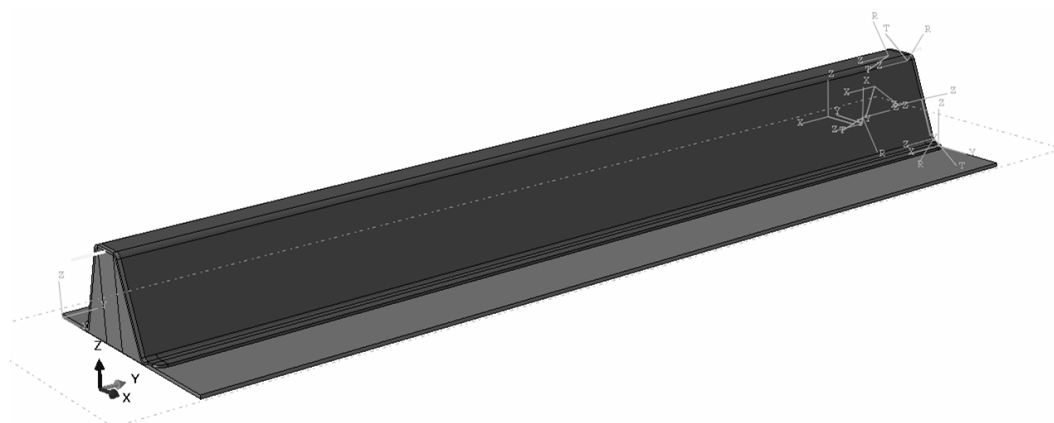
Posledním krokem bylo srovnání z hlediska hmotností jednotlivých konzolí. To je patrné v Tab. 3. Z té je vidět, že rozdíl mezi Ti a C/PPS 2, kde C/PPS je o 58,8 % lehčí.

Tab. 3 Srovnání hmotností jednotlivých variant

	Hmotnost (kg)
Titan	0,308
C/PPS 1	0,129
C/PPS 2	0,127

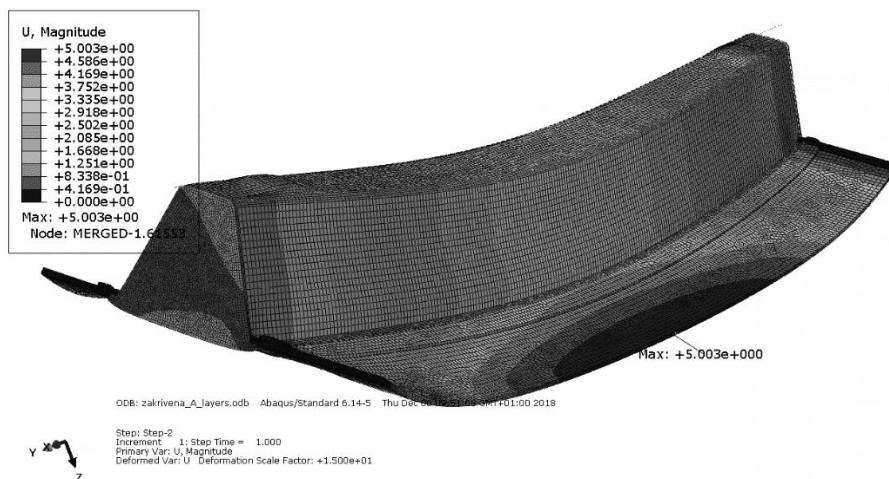
ANALÝZA KOMPOZITNÍCH PROFILŮ TYPU OMEGA

Zjednodušený model analyzované sestavy je patrný na Obr. 5. Deska, ke které je profil svázan je kompozitní (modelována opět přes efektivní mechanické vlastnosti). Ta reprezentuje potah dveří letadla a bude zatížena vnitřním přetlakem 0,1826 MPa. K čelům profilu je připevněna záslepka o stejné tloušťce a mechanických vlastnostech jako kompozitní deska. Pro porovnání přínosů aplikace kompozitu byl analyzován profil stejné geometrie vyrobený z titanu. V reálné konstrukci dveří se profil nachází mezi dvěma vertikálními rámy dveří. Profil byl na obou koncích opatřen čelou, která uzavírala dutiny na jeho koncích a simulovala tak jeho připojení k rámcům dveří. Síť desky a čel profilu byla vytvořena prvky C3D8R, které byly vrstveny tři po tloušťce, aby byl správně zachycen ohyb, vlastní profil byl opět síťován pomocí SC8R. Síť Ti nosníků byla vytvořena prvky B31.



Obr. 5 Analyzována sestava s omega profilem

První analýza profilů byla provedena s cílem najít maximální průhyb konstrukce. Ten je patrný na Obr. 6. V Tab. 5 je potom vidět porovnání jednotlivých hodnot průhybu, ale i hmotností jednotlivých profilů.



Obr.6 Průhyb potahu spojeného s neprizmatickým Omega profilem

Tab. 5 Srovnání velikostí posuvů pro jednotlivé typy profilu a použité desky

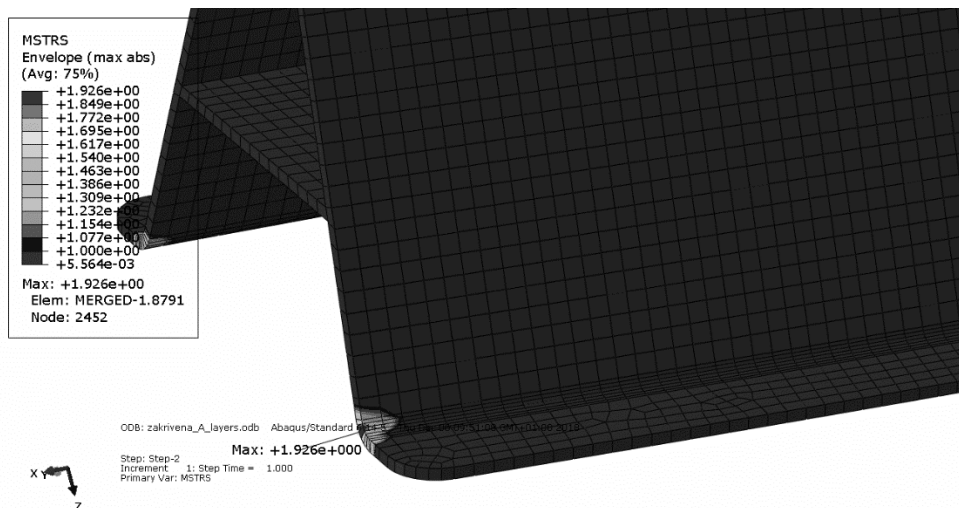
	U_magnitude [mm]	Hmotnost (kg)
Omega profil	7,288	1,69
Omega profil s přepážkou	6,734	2,13
Neprizmatický profil omega	5,100	1,77
Neprizmatický profil omega s přepážkou	4,996	2,27

Analogicky jako v případě konzole byl analyzován i index porušení pro jednotlivé varianty dle příslušných pevnostních kritérií. To je vidět v Tab. 6.

Tab. 6 Srovnání hodnot maximální indexu porušení pro jednotlivá kritéria a profily

	MSTRS	TSAIH	TSAIW	AZZIT
Omega profil	0,748	0,891	0,7527	0,738
Omega profil s přepážkou	0,752	0,870	0,757	0,737
Neprizmatický profil omega	1,548	1,691	1,563	1,472
Neprizmatický profil omega s přepážkou	1,926	1,999	1,912	1,868

Pro neprizmatický profil omega a neprizmatický profil omega s přepážkou vyšly všechny indexy porušení >1 , což by tedy znamenalo poruchu. Elementy, kde je index porušení větší nebo roven 1, jsou vidět na Obr. 7. Z obrázku vyplývá, že oblast, kde je index porušení ≥ 1 je velmi malá. Jedná se o oblast, kde dochází ke styku profilu a záslepky (vazba tie) s potahem a elementy zde jsou značně deformované. Ve zbytku profilu je potom index porušení <1 a jeho hodnoty se blíží k prizmatickým variantám.



Obr.7 Detail oblasti s indexem porušení větším než 1 pro nesymetrický omega profil s přepážkou

Mimo tuhostní analýzy, která byla prováděna pro zatížení tlakem 0,182 MPa, byla provedena ještě analýza vzhledem k možné ztrátě stability konstrukce. V Abaqusu se ztráta stability řeší následujícím způsobem. V menu Step je zvolena záložka Linear perturbation a následně mód Buckle. Dále je nutné vybrat počet vlastních tvarů, které chceme vypočítat (v našem případě nás zajímají první 3) a dále počet iterací, které má software provést, aby bylo docíleno konvergence. Výsledkem jsou vlastní čísla matice tuhosti a vlastní tvary ztráty stability konstrukce – více v [2]. Dále je výhodné v menu Load změnit zatížení z 0,182 MPa na 1 MPa, jelikož potom vlastní čísla budou odpovídat přímo velikosti kritického tlaku, který je nutný pro ztrátu stability. Pokud bychom zatížení nenormalizovali, je nutné vlastní číslo vynásobit právě hodnotou zatížení, abychom dostali velikost kritického tlaku, který je nutný pro ztrátu stability.

V našem případě vycházejí všechny hodnoty vlastních čísel záporné. To dle [2] znamená, že konstrukce ztratí stabilitu, pokud bude zatížení aplikováno v opačném směru. Takže naše konstrukce by ztratila stabilitu tehdy, byl by namísto vnitřního přetlaku aplikován přetlak vnější. Závěrem tedy je, že pro řešené zatížení (vnitřní přetlak) konstrukce stabilitu neztratí.

ZÁVĚR

Prezentovaná práce ukazuje možnosti použití kompozitních profilů vyrobených metodou termoformingu v letecké konstrukci a dále jejich modelování v MKP softwaru Abaqus. Pro oba analyzované případy je provedeno tuhostní, pevnostní a hmotnostní srovnání mezi sebou a v případě profilu i s původní kovovou (Ti) variantou.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena projektem FV30033 Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky a grantem číslo SGS18/175/OHK2/3T/12 studentské grantové soutěže Českého Vysokého Učení Technického v Praze

LITERATURA

1. <https://classes.engineering.wustl.edu/2009/spring/mase5513/abaqus/docs/v6.6/books/usb/default.htm?startat=pt05ch17s02abm04.html>
2. <http://130.149.89.49:2080/v6.8/books/usb/default.htm?startat=pt03ch06s02at02.html>

Title: POLYMER COMPOSITES 2019 – Proceedings

**Editors: Zdeněk Padovec
Jana Vondrová
Radek Sedláček**

Copyright © 2019

**Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering,
Department of Mechanics, Biomechanics and Mechatronics
Technická 4, 166 07 Prague 6**

Phone: +420 2 2435 2655

All papers were printed without linguistic or editor's proofreading.



meet your new,
old friend

derakane™ signia™

ashland.com / efficacy usability allure integrity profitability™

Ashland™
always solving

get acquainted with derakane™ signia™

Introducing derakane™ signia™, Ashland's new signature formula, incorporating the best features of our legacy resins while continuing to elevate the industry through signia™'s modern list of features and benefits. derakane™ signia™ brings something for everyone... everywhere.

in the shop

- **improved shop efficiency** — formulated to provide an **easy prep** surface, increased secondary bonding and **reduced gassing** for faster consolidation and less process time
- **low styrene emission** — prepared with an innovative styrene suppressant system to reduce emissions, extend permits, and provide a low odor environment
- **longer shelf life** — delivered with extended shelf life to maintain processing characteristics

in the field

- **identical backbone** — built with unchanged polymer chemistry to deliver the same corrosion properties, mechanical properties and better processing
- **verifiable identification** — unique, proprietary detection system to now verify the integrity of your design wherever corrosion-resistant fiberglass reinforced plastic (FRP) pipes and tanks are specified

with the same science, support and solvers behind the brand you trust — original, true, and trusted just became undeniable and verifiable — derakane™ signia™

We are always solving™.
www.ashland.com/derakane-signia

Ashland™
always solving

© Registered trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries
™ Trademark, Ashland or its subsidiaries, registered in various countries
© 2018, Ashland / COM18-117.1