

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Uhlíková vlákna a jejich užití v medicíně

Barbora Kučerová

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Barbora Kučerová**
Osobní číslo: **C16096**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Uhlíková vlákna a jejich užití v medicínálních aplikacích**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše zaměřená na přípravu a vlastnosti uhlíkových vláken připravených z polyakrylonitrilu.
2. Literární rešerše zaměřená na přípravu a vlastnosti uhlíkových vláken připravených z mezofázových smol.
3. Literární rešerše zaměřená na využití uhlíkových vláken v medicínálních aplikacích.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marek Bouška, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23. 5. 2019

Barbora Kučerová

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Marku Bouškovi, Ph.D. za skvělou spolupráci, ochotu, rychlé reakce, věcné připomínky a čas strávený při vedení této bakalářské práce.

Anotace

Práce je zaměřena na uhlíková vlákna, jejich rozdělení a užití v medicíně. Nalezneme zde zmínky o vláknech na bázi PAN a mezofázových smol. Je zde také podrobněji rozebrán uhlík a jeho alotropy. Poslední kapitola je zaměřena pouze na užití vláken v medicíně aplikacích.

Klíčová slova

uhlík, uhlíková vlákna, PAN, mezofázové smoly, medicíně aplikace

Title

Carbon fibers in medical applications

Annotation

The work is focused on carbon fibers, their distribution and use in medicine. We find references about PAN and mesophase pitch-based fibers. Carbon and its allotropy are also discussed in more details. The last chapter is focused only on the use on fibers in medical applications.

Keywords

carbon, carbon fibers, PAN, mesophase pitch, medical applications

Obsah

1	ÚVOD	10
2	Uhlík	12
2.1	Význam uhlíku v kompozitech.....	12
2.2	Alotropy uhlíku.....	13
2.2.1	Grafit.....	13
2.2.2	Diamant	15
2.2.3	Diamond-like-carbon (DLC)	16
3	Uhlíková vlákna	18
3.1	Obecná charakteristika	18
3.2	Základní historie	19
3.3	Dělení uhlíkových vláken.....	19
4	Výroba uhlíkových vláken.....	22
4.1	Obecné principy	22
4.2	Stabilizace.....	22
4.3	Karbonizace	23
4.4	Grafitizace	24
5	Uhlíková vlákna z polyakrylonitrilu	26
5.1	Obecná charakteristika	26
5.2	Výhody uhlíkových vláken na bázi PAN.....	26
5.3	Výroba	27
5.4	Využití.....	30
6	Uhlíková vlákna z mezofázových smol	31
6.1	Obecná charakteristika	31
6.2	Vlastnosti.....	31
6.3	Výhody.....	31

6.4	Samotný vznik mezofázové smoly.....	33
6.5	Zpracování	34
6.5.1	Polymerace.....	34
6.5.2	Termosetování a spřádání.....	34
6.5.3	Karbonizace a tepelné zpracování.....	35
6.6	Porovnání uhlíkových vláken na bázi PAN a mezofáze	35
6.7	Využití.....	35
7	Využití uhlíkových vláken v medicíně.....	37
7.1	Využití uhlíku v medicíně.....	39
7.2	Využití DLC v medicíně	39
7.3	Využití PAN v medicíně.....	41
7.4	Využití mezofázových smol v medicíně.....	42
8	Závěr.....	43
	Použitá literatura.....	44

Seznam obrázků

Obrázek 1 Struktura jednotlivých vrstev grafitu	14
Obrázek 2 Struktura diamantu – uspořádání atomů uhlíku uvnitř mřížky	16
Obrázek 3 Změny struktury PAN vlákna během procesu stabilizace	23
Obrázek 4 Změny struktury PAN vlákna během procesu karbonizace	24
Obrázek 5 Změny struktury PAN vlákna během procesu grafitizace	25
Obrázek 6 Výroba uhlíkového vlákna z PAN (odlišné teploty mohou znamenat odlišné vlastnosti)	28
Obrázek 7 Porovnání první (vlevo) a druhé (vpravo) generace PAN uhlíkového vlákna	29
Obrázek 8 Průřezy uhlíkových vláken na bázi mezofázových smol po karbonizaci při 1200 °C	33
Obrázek 9 Průřezy uhlíkových vláken na bázi mezofázových smol po vysokoteplotním zpracování při 3000 °C	33
Obrázek 10 Kompozit protézy nohy/chodidla	38
Obrázek 11 Mikroskopické snímky kompozitu před (a) a po (b) zhojení	41

1 ÚVOD

Uhlíková vlákna by obecně měla ve svém složení obsahovat alespoň 92 % uhlíku v různých modifikacích. Známe vlákna krátká, ale také nekonečně dlouhá, jejichž struktura může být krystalická, amorfní nebo částečně krystalická.

Krystalickou formou uhlíku je grafit, který je tvořen šestičlennými kruhy s sp^2 hybridizovanými atomy uhlíku uspořádanými ve dvourozměrné struktuře voštiny. Tato forma způsobuje extrémní pevnost vlákna. Atomy uhlíku uvnitř vrstev jsou spojeny kovalentními vazbami. Grafit je také dobrým elektrickým a tepelným vodičem. Vrstvy jsou spojeny van der Waalsovou vazbou, takže mohou snadno vzájemně klouzat. Podíl grafitu v uhlíkatých vláknech může být v rozmezí 0 až 100 %. Při vysokém podílu se vlákno již nazývá grafitové a je polykrystalické. ^[1]

Uhlíková vlákna jsou vyráběna z několika výchozích materiálů, včetně umělého hedvábí, PAN¹, smoly a ligninu, přičemž všechny materiály mají různé chemické složení. Vlákna mohou být také produkována z uhlovodíkového prekurzoru chemickou depozicí v plynné fázi. Existuje široká škála syntéz a postupů tepelného zpracování pro přípravu a následnou úpravu vlákna. Z toho také vyplývá široké užití vláken (v závislosti na teplotě, složení, ...). Nejčastěji se s vláknem setkáme v elektrochemickém průmyslu. ^[2]

V medicíně můžeme nalézt mnoho užití těchto vláken. Některé produkty jsou již dostupné, jiné jsou stále ještě klinicky testovány. Z již dostupných je možno uvést například QUANTUM™ Humeral Composite Nailing System vyráběný firmou Invibio, což zahrnuje uhlíková vlákna vyráběná z PEEK² a uhlíková vlákna nebo různá protetika od firmy Ossur (UK) – páteř, končetina, koleno, noha apod.

Studie o užití kompozitů z uhlíkových vláken pro biomedicínské aplikace se datují do roku 1990. Příklady mohou být páteřní implantáty nebo protézy kyčelního kloubu s dlouhou trvanlivostí. Stejně jako u všech biomateriálů je otázkou biokompatibilita (reakce

¹ Polyakrylonitril

² poly(ether-ether-ke-ton)

tkáně na materiál). U kompozitu složeného ze dvou a více materiálů je větší pravděpodobnost nežádoucích účinků. ^[3]

Díky vysoké pevnosti a tuhosti je dosahováno velmi silných intermolekulárních a interatomových vazeb a bez větších vad a kazů. Vlastnosti těchto vláken záleží na mikrostruktuře samotného vlákna, ta je odlišná dle užitého procesu samotného zpracování. Vlákno může být vyráběno ze stejného prekurzoru, ale pokud bude odlišně zpracováno, může mít naprosto odlišné vlastnosti. Změnou samotného prekurzoru samozřejmě dochází také ke změnám vlastností. Samotný proces může být také upraven pro vysoký modul pružnosti či pozměněn z hlediska ekonomiky.

Jak již bylo zmíněno, jsou dnes používány 3 základní druhy prekurzorů pro výrobu uhlíkových vláken. Jedná se o izotropní a kapalně krystalické smoly, polyakrylonitril (PAN) a umělé hedvábí. Nejvyužívanějším prekurzorem je však polyakrylonitril a z něj výroba pomocí procesu karbonizace. Tímto způsobem výroby dochází k přípravě vlákna cibulovité struktury, v případě vlákna na bázi smoly je struktura odlišná a jedná se převážně o svazky či paprsky.

U vláken z PAN prekurzoru lze dosáhnout vysoké pevnosti, u prekurzorů ze smoly je dosahováno vysokého modulu pružnosti. U vláken na bázi hedvábí je hlavní výhodou jejich ekonomičnost a nižší cena, naopak na druhé straně mezi nevýhodami můžeme pozorovat horší zpracování, a tudíž i výkon technologie. ^[4]

2 Uhlík

Uhlík je prvek, který se chemicky označuje symbolem C. Je hlavním prvkem všech organických sloučenin, jelikož není možno nalézt organickou sloučeninu neobsahující uhlík. Má také speciální formu, které se říká aktivní uhlí, a ta se užívá jako pomocná látka v mnoha pracovních procesech, zejména při zpracování potravin a nápojů. [5]

Uhlík se vyskytuje v podobě mnoha alotropů. Ty mají stejné základní stavební bloky, nicméně se liší způsobem skladby těchto bloků. Zjednodušeně se liší svojí krystalickou či molekulární formou – uspořádání jejich atomové struktury. Stejně jako uhlík dokáží i mnohé další prvky tvořit své vlastní alotropy, a tak touto vlastností není uhlík jedinečný. Dalo by se konstatovat, že tuto vlastnost mají všechny prvky ze čtrnácté skupiny, kam se uhlík také řadí. Na druhou stranu je však uhlík jedinečný v množství a rozmanitosti svých alotropů. Vlastnosti vzniklých alotropů se mohou velice razantně lišit.

Mezi neznámější alotropy uhlíku se jednoznačně řadí grafit a diamant. Grafit je označován za jeden z nejměkčích alotropů, je neprůhledný a mimo jiné také za velice dobrý elektrický vodič. Naopak diamant je označován za jeden z nejtvrdějších alotropů uhlíku. Je transparentní pro viditelné světlo a také pravý opak grafitu, z hlediska elektrické vodivosti, kdy je označován za jeden z nejlepších elektrických izolátorů. [6]

2.1 Význam uhlíku v kompozitech

Kromě uhlíkových forem, které jsou tvořeny pouze atomy uhlíku existuje i významná skupina materiálů, které se nazývají uhlíkové kompozity. Jedná se o kompozity na bázi uhlíku, které bývají nejčastěji používány v kombinaci s nejrůznějšími plnivými, jako jsou například saze, koksové částice, uhlíková vlákna a mnoho dalších. Díky těmto různým kombinacím lze velice podstatně měnit vlastnosti kompozitů na bázi uhlíku.

V průmyslu můžeme nalézt mnoho produktů, které jsou složeny z různých uhlíkových složek. Jednou z těchto složek je i samostatný uhlík. Pro kombinované materiály je nutností vzít v potaz tři faktory, a to z jakých materiálů bude výsledný produkt vyroben, jaký má mít tvar a jak by měl vypadat velikostně.

Pro vylepšení funkcí lze u kompozitů na bázi uhlíku rozpoznat hned tři různé případy, kterých lze dosáhnout. Podle různých přísadků může dojít ke zlepšení výkonu uhlíkových materiálů, zisku úplně nových funkcí či k hybridizaci základních funkcí jednotlivých složek.

U tohoto druhu kompozitů je díky uhlíku dosahováno velmi vysoké pevnosti vláken. Uhlík napomáhá také při udržení tvaru jednotlivých vláken nebo dokonce celých svazků. Další výhodou jeho přísadku je jeho výpomoc při přenosu mechanického a tepelného zatížení právě mezi vlákny v kompozitu.

Při změnách struktury či nanotextury matrice uhlíku dochází také ke změnám některých vlastností, jako je pevnost kompozitu, jeho tepelná vodivost, pevnost, či lomové chování. Například k lomu dochází v kompozitu díky trhlinám, které vznikly právě v uhlíkové matici. [7]

2.2 Alotropy uhlíku

Samotný uhlík můžeme v přírodě nalézt v mnoha modifikacích a formách. Ať už se jedná o grafit, diamant, skelný uhlík, fullereny či chaoit. Ve všech těchto a také některých dalších formách můžeme uhlík nalézt v přírodě.

2.2.1 Grafit

Už původem slova grafit, které pochází z řečtiny, je řečeno, k čemu je grafit primárně užíván. Grafit je užíván hlavně ke psaní, nalézt ho můžeme v tužkách. Z jeho úplně základní formy může být vyrobeno množství materiálů – jedná se o některé druhy maziv, plynotěsné bariéry, plynové absorbéry nebo třeba extrémně silná vlákna. Přestože se jedná o naprosto rozdílné materiály, jedno mají společné – jsou postaveny na základní vazbě uhlíku, která je tvořena sp^2 hybridizovanými elektrony.

Grafit je často popisován jako ideální materiál s dokonalou grafitovou strukturou, u něhož nenalezneme absolutně žádné defekty. Je tomu tak však pouze u grafitu samotného, u materiálů z grafitu vyráběných tomu bohužel už tak není.

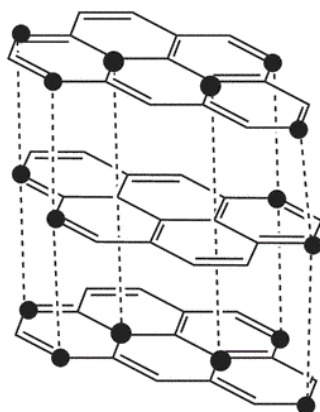
Tyto materiály je dále možno rozdělit na dvě skupiny. První z nich jsou materiály na základě "grafitických uhlíků". Takové materiály jsou tvořeny uhlíky, jež mají grafitovou strukturu, ale zároveň také řadu konstrukčních vad. Druhou skupinou jsou materiály

na základě “negrafitických uhlíků“, což jsou materiály, které jsou tvořeny z atomů uhlíků, jež mají rovinnou šestihrannou síť grafitové struktury, ale postrádají krystalografický řád. To je základním, ale také hlavním rozdílem mezi těmito dvěma druhy materiálů, jež se liší jak svými vlastnostmi, tak i aplikacemi, kde mohou být a jsou používány. [6]

Grafit má velmi anizotropní strukturu. Jeho atomy jsou v rovině spojovány silnou sp^2 vazbou a mezi těmito rovinami se vyskytují relativně slabá elektrostatická interakční spojení. Důsledkem těchto slabých spojení dochází ke snadnému klouzání mezi rovinami, na které působí smyková síla. Díky tomu je ale přírodní grafit mazlavý, a tak může být používán jako mazivo, což je jednou z jeho hlavních aplikací.

Práškový grafit je skvělým mazivem hlavně pro vysokoteplotní aplikace, při kterých by docházelo k odpařování organických sloučenin a také by docházelo ke ztrátě jejich mazivosti. V opačném případě, při nízkoteplotních aplikacích, je grafit také často užíván jako mazivo, ale ve smyslu zvýšení klouzání dílů ve chvíli, kdy je viskozita organické kapaliny příliš vysoká.

Anizotropní vlastnosti grafitu s odezvou na smyk jsou také viníkem další schopnosti grafitu, kterou je jeho schopnost zanechávání stop. Toho si můžeme všimnout například při jeho posouvání po papíře či pergamenu. Této jeho vlastnosti je využíváno již od středověku. [8]



Obrázek 1 Struktura jednotlivých vrstev grafitu

V dřívějších dobách byly zaznamenány některé závažné případy, které poukazyvaly na pneumokoniózu způsobenou právě grafitem. Tato nemoc postihovala hlavně dělníky, kteří pracovali přímo ve výrobě uhlíkových elektrod určených pro metalurgii.

Na rentgenových snímcích těchto dělníků byly zaznamenány jasně viditelné změny expozice, jež byly způsobeny uhlíkem a oxidem křemičitým. K těmto změnám docházelo hlavně při kontaktu grafitu s kůží, očima či při inhalaci. K postižení docházelo především v kardiovaskulárním a respiračním systému.

Mezi příznaky tohoto onemocnění se řadil v první řadě kašel a obecně potíže s dýcháním, snížená funkce plic nebo třeba plicní fibróza. Některé případy byly prokázány i následnou pitvou, některé pak biopsií plic. [9]

Grafitové kompozity našly velmi široké využití v jaderných, leteckých, ale také elektronických aplikacích. Dále se s nimi můžeme setkat v metalurgických procesech, v topných tělesech a svítilkách, která se nacházejí ve vakuových pecích. Dále nejrůznější chemické přístroje a zařízení v extrakční metalurgii, filtry v biochemii či aplikace používané při čištění odpadních vod.

Mezi jeho specializovaná užití se dají zařadit elektrické motorové kartáče, vodní lopatky, různé spínače, ložiska nebo průchodky, vysokoteplotní výměníky tepla nebo třeba nejrůznější ventilk a vysoce výkonná brzdová obložení. [10]

2.2.2 *Diamant*

Diamant je extrémně tvrdý, velmi dobrý tepelný vodič se skvělými izolačními vlastnostmi. Jeho elektrická vodivost je naopak extrémně nízká, proto je považován za velmi dobrý elektrický nevodíč. Díky kombinaci těchto vlastností je diamant považován za jeden z technologicky i vědecky nejzajímavějších, ale také nejhodnotnějších materiálů v přírodě.

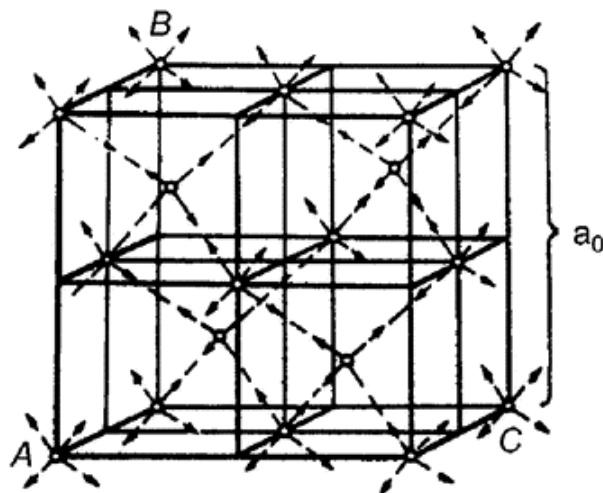
Diamant, který nalezneme v přírodě, je velice vzácný a jeho získání je velmi obtížné. Nalézt ho totiž můžeme pouze ve formě drahokamů o malých velikostech, což je i tak velice finančně náročná záležitost. Právě tento jeho nedostatek a příliš vysoké náklady na jeho získání přiměly výzkumníky k pokusu o napodobení přírodního diamantu, tedy o jeho syntetizování.

Došlo tedy k prohlášení, že diamant je alotropem uhlíku. Bylo také zjištěno, že je diamant termodynamicky mnohem stabilnější než grafit, avšak pouze za vysokého tlaku.

[11]

Po provedení mnoha studií založených na interakci rentgenového záření s diamantem bylo prokázáno, že diamant je vlastně “krychle se stranami” o délce $3,56 \cdot 10^{-8}$ cm. Atomy uhlíku jsou zde umístěny ve vrcholech kubické buňky a také ve středech stran. Navíc jsou uvnitř buňky ještě umístěny 4 atomy uhlíku. Rozmístění atomů uhlíku v diamantu je tetraedrické a každý atom je připoután ke čtyřem dalším atomům uhlíku pomocí silných kovalentních vazeb, díky čemuž je diamant tak tvrdým materiálem. Vzhledem k orientaci tetraedrálních atomů uvnitř struktury diamantu je jeho celková struktura prezentována jako kombinace čtyřstěnů.

Je obecně známo, že neobvyklé fyzikální vlastnosti diamantu souvisí přímo se speciálními konfiguracemi vnitřní struktury buňky. Silné vazby uvnitř buňky, které jsou důsledkem výskytu obyčejných elektronů mezi atomy, způsobují mnoho neobvyklých vlastností diamantu, mezi které se řadí například jeho extrémní tvrdost, vysoká teplotní stabilita i stabilita v tlacích, dále také velice nízká elektrická vodivost a v neposledních řadě zářivý diamantový lesk. ^[12]



Obrázek 2 Struktura diamantu – uspořádání atomů uhlíku uvnitř mřížky

2.2.3 Diamond-like-carbon (DLC)

DLC neboli v doslovném českém překladu “diamantový uhlík”. Jedná se o amorfni (nekrytalickou) formu uhlíku. Je to velice obecný pojem, který obsahuje velmi rozsáhlou

oblast užití. Mezi hlavní užití se řadí amorfní uhlíkové povlaky. Jedná se o uhlíkový povlak, který je svými vlastnostmi podobný diamantu. ^[13]

DLC byl poprvé objeven již v roce 1973. Při jeho výrobě musí být dodržovány určité podmínky, nejdůležitějšími z nich jsou nízká teplota, tedy teplota nižší než při výrobě samotného diamantu, a tlak.

DLC filmy (tenké vrstvy) mají, jak již bylo zmíněno, mnoho vlastností podobných samotnému diamantu. Mezi ty nejvýznamnější se řadí vysoká tvrdost, velmi vysoká tepelná vodivost, nízké tření, či přesný (nezkreslený) přenos obrazu. Těchto vlastností je využíváno například i při nanesení vrstvy DLC povlaku na brýle a další optické čočky. Díky tomu nedochází k tak silnému a častému poškrábání, jako se tomu děje bez přítomnosti této vrstvy. ^[14]

3 Uhlíková vlákna

3.1 Obecná charakteristika

Jedná se o velice moderní vlákna, jež mají mnohem lepší mechanické vlastnosti a jsou lehčí než stejně drahá, ba i dražší vlákna podobných parametrů. Například v porovnání se sklolaminátem jsou sice o něco dražší, ale mají mnohem lepší vlastnosti a výkon.

Uhlíková vlákna jsou velmi kompatibilní. Mezi jejich nejlepší vlastnosti se jednoznačně řadí zvýšená tepelná vodivost, velká odolnost proti opotřebením nebo třeba obrovský rozsah pevnosti. K velmi rychlému šíření třecího tepla dochází hlavně v místech, kde je potřeba chránit matrici před degradací nebo třeba samotná vlákna před delaminací³. Díky tomu nedochází ke ztrátě vlastností, která vlákna mají.

Uhlíková vlákna obecně také napomáhají při dodávání dostatečné mazivosti, a to hlavně díky grafitu, který má vrstevnatou strukturu. Za největší pokrok ve vývoji těchto vláken je považováno jejich užití jako výztuže v polymerních matricích.

Přidání uhlíkového vlákna do polymeru je jednou z mnoha možností zvýšení mechanických vlastností vlákna. Je to vhodná metoda hlavně díky nízké hustotě, vysokému modulu pružnosti, ale také díky velmi vysoké pevnosti samotného vlákna.

Na druhou stranu jsou takto připravená vlákna velmi křehká a během procesu míchání velmi často dochází k jejich rozsáhlému popraskání. Tomu se však dá zabránit přesným dodržováním některých podmínek, jako je třeba viskozita taveniny a mnoho dalších. Takové popraskání vlákna je velmi nebezpečné pro samotný kompozit, jelikož zhoršuje jeho mechanické vlastnosti. ^[16]

Asi 90 % z veškeré výroby uhlíkových vláken je věnováno vláknům na bázi polyakrylonitrilu. Zbývající výroba patří vláknům, kdy je prekurzorem smola či umělé hedvábí. Přesto jsou však všechny tyto prekurzory organickými polymery, takže obsahují velice dlouhé řetězce molekul, které jsou vzájemně propojovány pomocí atomů uhlíků.

³ Porucha, při které dochází k oddělení dvou vrstev, respektive oddělení jedné vrstvy od druhé. ^[15]

V dnešní době jsou již známy tři nejpoužívanější prekurzory, které jsou hojně využívány. Jak bylo již v předchozím odstavci zmíněno, jedná se o prekurzory smoly, polyakrylonitrilu a hedvábí. Největšího využití se dostává polyakrylonitrilovým prekurzorům, které tvoří asi 50 % veškeré hmotnosti vlákna a jsou také ekonomicky nejvýhodnější. Druhými v řadě jsou prekurzory smoly, které obsahují vysoké procento uhlíku a zároveň jsou finančně méně náročné. ^[17]

3.2 Základní historie

První záznam o uhlíkovém vlákně je zaznamenán v roce 1879, kdy bylo vyrobeno Thomasem Alva Edisonem. Ten chtěl svoji bavlněnou nit z karbonizovaného uhlíku použít pro výrobu vlákna do žárovek. Později bohužel zjistil, že jeho snaha nebyla zcela úspěšná, a tak po nějakém čase uhlíkové vlákno stejně nahradil wolframových drátkem.

Většího “boomu” se uhlíková vlákna dočkala až o něco později, přesněji tedy až na konci 50. let 20. století. Tehdy měla svoji chvíli slávy hlavně vlákna z karbonizovaného hedvábí a také tkanina. V dnešní době už není tento typ vláken tak oblíbený, ale i přesto se stála, ač v menší míře, vyrábějí.

Již zmiňovaná vlákna z polyakrylonitrilu byla vyvinuta v následujícím desetiletí, tedy v 60. letech 20. století ve Velké Británii a Japonsku. Ve stejné době byla vyvinuta také vlákna na bázi smoly, a to opět v Japonsku a také v USA. ^[6]

3.3 Dělení uhlíkových vláken

Dostupnost uhlíkového vlákna záleží mimo jiné na jakostní kategorii, ve které se nachází. Podle jakosti se dále odvíjí také cena, takže čím vyšší jakost vlákna, tím vyšší cena. S vyšším a lepším modulem pružnosti roste také křehkost celého vlákna, takže vlákna s nejvyšším modulem se dají označit za nejkřehčí. Obecně uhlíkové vlákno se vyznačuje velmi vysokou pevností v tahu, a právě svým modulem, na druhé straně však mají velmi nízkou rázovou houževnatost. Můžeme je tedy rozdělit takto:

- **HS** – vlákna se standardním modulem, ale s vysokou pevností
- **IM** – vlákna se středním modulem
- **HM** – vlákna vysokým modulem

- **UHM** – vlákna s velmi vysokou intenzitou ^[18]

Mezi další možná rozdělení uhlíkových vláken lze jednoznačně zařadit dělení dle způsobu jejich výroby. Tedy na uhlíková vlákna vyrobená pomocí karbonizace prekurzorových vláken anebo uhlíková vlákna, která byla syntetizována přímo z uhlovodíkového plynu, jako je například methan. Tyto typy vláken mohou mít různou délku a také nacházejí uplatnění v mnoha odlišných aplikacích. V současné době dochází k jejich hojnému rozvoji, užívají se tedy mnohem častěji než dříve.

Uhlíková vlákna, jež byla vyrobena již zmiňovanou karbonizací prekurzorových vláken, se mohou také dále dělit dle typu užitého prekurzoru, a tedy na vlákna:

- **Na bázi smoly** – jsou druhými nejvyužívanějšími uhlíkovými vlákny na světě. Nalézt je můžeme hlavně jako zbytek při koksování v ocelářském průmyslu či jako zbytek v rafinářském průmyslu. Ve srovnání s uhlíkovými vlákny na bázi PAN mají ještě nižší náklady pro vlákna s ultra vysokým modulem a také vyšší modul pružnosti v tahu.
- **Na bázi polyakrylonitrilu (PAN)** – jak již bylo několikrát zmíněno, ve světě patří k jedné z nejrozšířenějších forem uhlíkového vlákna. V oblasti komerčních uhlíkových vláken zaujímá asi 90 % veškeré globální výroby. Jejich největší výhodou, ve srovnání s ostatními, je jejich skvělý poměr výkonu a ceny. Vzhledem k jejich přiměřeně vysokému modulu pružnosti, vysoké pevnosti a mnoha dalším výhodám, mají přiměřenou, až nízkou cenu.
- **Na bázi hedvábí** – se na komerčním trhu nachází velice zřídka, a to hlavně díky jejich nízkému výkonu ve srovnání s ostatními typy vláken. Jejich jedinou výhodnou vlastností je velice malá schopnost přenosu tepla.

Dále se mohou uhlíková vlákna lišit také výkonem svých modulů pružnosti v tahu:

- **Nízký modul v tahu** – menší než 200 GPa
- **Standardní modul v tahu** – přibližně 230 GPa
- **Střední modul v tahu** (někdy také mezilehlý modul) – okolo 300 GPa
- **Vysoký modul v tahu** – vyšší než 350 GPa
- **Ultra vysoký modul v tahu** (někdy se také uvádí pouze vysoký modul a ultra vysoký již není zmiňován) – vyšší než 600 GPa

Uhlíková vlákna s ultra vysokým nebo alespoň vysokým modulem pružnosti v tahu jsou většinou známa pod pojmem grafitová vlákna. Podle užití uhlíkového vlákna se jeho typ volí tak, aby bylo dosaženo co nejlepší rovnováhy mezi jeho výkonem a cenou. ^[19]

4 Výroba uhlíkových vláken

4.1 *Obecné principy*

Jak již bylo mnohokrát zmíněno, v dnešní době se pro výrobu uhlíkových vláken využívají hlavně tři materiály, mezi které se řadí polyakrylonitril (PAN), smola a ve velmi omezené míře také hedvábí. Každý z těchto materiálů obsahuje vysoké procento uhlíku a také může být převeden na grafitový materiál. Také již bylo zmíněno, že každý z procesů výroby má své výhody, ale také svá úskalí, tedy nevýhody.

PAN je relativně snadno dostupné textilní vlákno, často je tedy využíváno jako základní materiál, ze kterého jsou dále vyráběna uhlíková vlákna na bázi PAN. Právě tento typ vláken je ve většině případů vyráběn v jiných zařízeních než ostatní uhlíková vlákna. Často jsou také vyráběna odlišnými výrobci.

Je však za potřebí zmínit, že PAN užívaný pro výrobu uhlíkových vláken se liší od těch, které jsou používány pro výrobu vláken textilních. U textilních vláken se povětšinou jedná pouze o vlákna akrylová, nikoli akrylonitrilová. PAN vlákna jsou složena z mnoha pramenů, které jsou stáčeny do jednoho útvaru, který se nazývá koudel a ten je dále navíjen na cívku.

Smola je potom materiál, který se usazuje na dně destilační věže a je užíván k oddělení složek ropy či uhelného dehtu. V tomto materiálu je velice vysoký podíl volného uhlíku, díky kterému je smola tak výborným a žádaným materiálem pro výrobu uhlíkových vláken. Dále je smola také amorfním materiálem, který je nutno formovat přímo do vláken.

4.2 *Stabilizace*

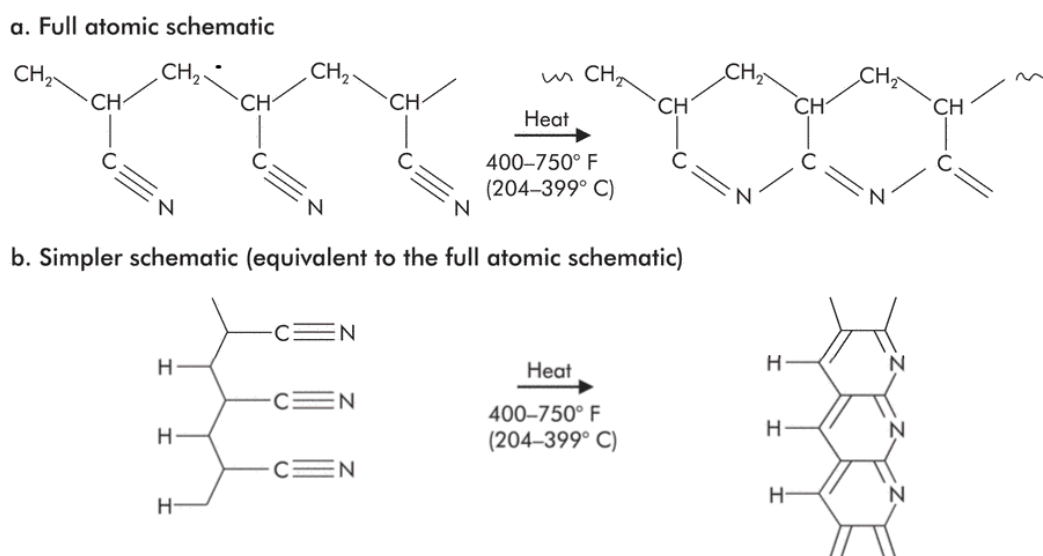
Oba typy vláken (na bázi PAN a smoly) jsou stabilizována termosetem, což znamená, že jsou zesítěna a seskupena tak, aby v následujících krocích nedošlo k jejich roztavení. Tento mezikrok musí však být doprovázen natahováním vláken, aby nedocházelo k jejich přirozenému smršťování, ale udržovala konstantní délku po celou dobu procesu.

Celý proces termosetování musí být prováděn v mírně teplém prostředí a za přítomnosti vzduchu. Během tohoto kroku vznikají určité prstence, které jsou následně velmi nežádoucí při výrobě grafitového vlákna. Koudel tvořené vlákna a cívky, tvořené právě těmito

koudelemi, jsou přivedena do stabilizační pece. V tomto případě jsou nápomocny hřebeny, které po dobu celého procesu udržují koudele vláken odděleny, avšak v těsné blízkosti.

Vlákna dále prochází sklopným válcem, díky kterému dochází k jejich zploštění (rozevření). Díky tomuto rozevření mají všechna vlákna po celou dobu rovnoměrný přístup tepla.

Změny ve struktuře PAN vlákna, ke kterým během procesu stabilizace dochází, je možno si prohlédnout na obrázku číslo 3.



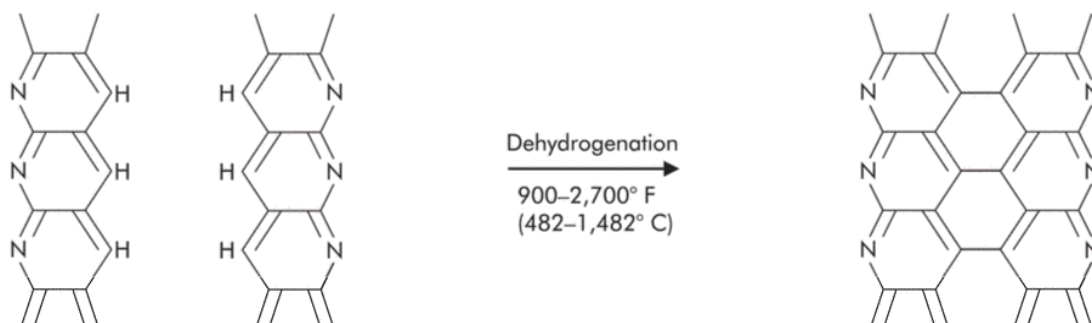
Obrázek 3 Změny struktury PAN vlákna během procesu stabilizace

4.3 Karbonizace

Někdy tento krok také můžeme nalézt pod pojmenováním pyrolizace. Při tomto kroku dochází k zahřívání vláken na velmi vysoké teploty a jejich napětí je po celou dobu konstantně udržováno. K prstencům byly doteď připojeny molekuly vodíku, které jsou právě díky vysoké teplotě odstraněny, následně se díky tomu řetězcy prstenců spojí a vytvoří tak desky.

Dochází tak k natažení a zarovnání molekul uvnitř uhlíkového řetězce. Eliminací vodíku za vyšší teploty a protahovacího tlaku tedy dochází ke spojení molekul. Díky spojení dvou dříve oddělených molekul tedy vzniká nová struktura – vznik dalších šestičlenných kruhů. Následkem těchto spojení je nová deskovitá struktura vlákna.

Uhlíková vlákna po karbonizaci obsahují 80–95 % uhlíku. Vlákno má po tomto procesu poloviční průměr. Děje se tomu tak kvůli ztrátě materiálu a smršťování během celého procesu karbonizace.



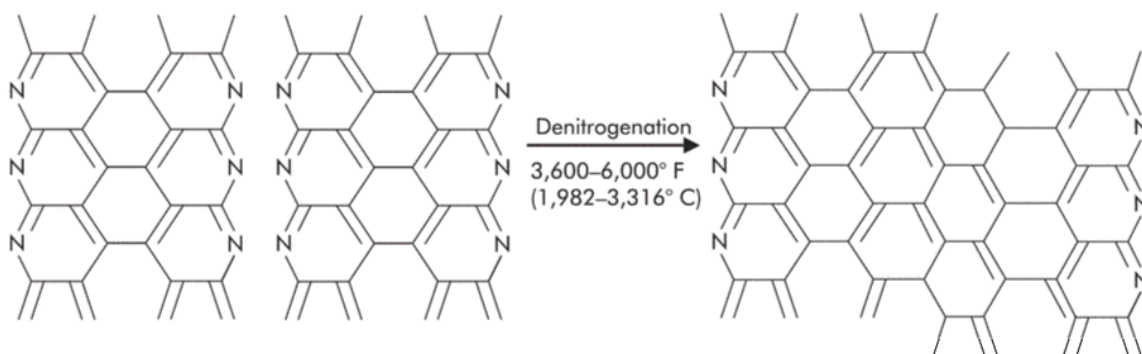
Obrázek 4 Změny struktury PAN vlákna během procesu karbonizace

4.4 Grafitizace

Tento proces slouží k dosažení velmi pevného a tuhého vlákna, které je dnes velice chtěné. Vlákno je v dusíkové atmosféře zahříváno a je udržováno jeho stálé napětí. Atomy dusíku, které jsou zde přítomny v kruzích, jsou eliminovány a kruhová struktura je tak upevněna. Díky eliminaci dusíku tedy dochází ke vzniku nových kruhů, které spojují desky, jež byly dříve odděleny.

Dochází tedy ke vzniku nové, větší desky, která obsahuje pouze několik atomů dusíku, které se vyskytují hlavně na okrajích. V tomto kroku také dochází k nárůstu obsahu uhlíku, který teď již přesahuje 99 %. Modul a pevnost vlákna nelze jednoznačně určit, jelikož závisí ve velké míře na podmínkách během celého procesu.

Vlákna, která mají vyšší modul jsou zpracovávány při vyšších teplotách a delší dobu než ta s modulem nižším.



Obrázek 5 Změny struktury PAN vlákna během procesu grafitizace

Po grafitizace následuje čištění vlákna v elektrolytické lázni, kde dochází k odstranění nečistot, které zde mohly vzniknout během zahřívání. Také zde dochází k oxidaci povrchu vláken. Při oxidaci jsou k uhlíkovému povrchu přidávány různé chemické skupiny, které jsou velmi podstatné pro další povrchové úpravy. ^[34]

5 Uhlíková vlákna z polyakrylonitrilu

5.1 Obecná charakteristika

Polyakrylonitrilová vlákna, která obsahují až 40 % celulóзовých nanokrystalů, byla úspěšně plně stabilizována a karbonizována pro následnou výrobu uhlíkových vláken. V rámci procesu vykazují uhlíková vlákna na bázi PAN⁴/CNC⁵ pevnost v tahu v rozmezí 1,8 a 2,3 GPa a modul pružnosti v tahu⁶ 220-265 GPa, což je srovnatelné s kontrolními uhlíkovými vlákny vyráběných pouze z PAN. Na základě jedné ze studií bylo zjištěno, že ve stabilizovaných a karbonizovaných vláknech jsou rozloženy CNC oblasti samostatně a zároveň mohou být obklopeny PAN maticí. Karbonizovaná vlákna vykazují dvě odlišné karbonizované a stabilizované oblasti. Uhlíková vlákna vykazují nízkou hustotu a vysokou specifickou pevnost a moduly. Díky tomu jsou velmi široce užívány v kompozitních materiálech. [20]

Uhlíková vlákna na bázi PAN se velice často užívají jako výztuže pokročilejších kompozitů a to díky jejich skvělým vlastnostem, mezi které patří vysoký modul pružnosti, měrná pevnost, odolnost vůči vysokým teplotám, porovnání hmotnosti a pevnosti vlákna, elektrická a tepelná vodivost nebo třeba odolnost vůči chemikáliím. [21]

5.2 Výhody uhlíkových vláken na bázi PAN

Mezi uváděné výhody uhlíkových vláken na bázi polyakrylonitrilu se mimo jiné řadí užití modakrylových vláken nebo tavitelných akrylových vláken jako přísad třecího materiálu. Jedná se o metodu, jež je určena ke zlepšení odolnosti daného kompozitu proti jeho opotřebení. Tavitelná vlákna by měla být použita v takové koncentraci, aby nebyla vytvořena příliš silná roztavená vrstva, ale zároveň byla koncentrace dostatečně vysoká pro vytvoření vrstvy odolné proti opotřebení materiálu na povrchu kompozitu, kde dochází ke tření. Proces, při kterém se tvoří vrchní vrstva, je považován za výsledek schopnosti roztaveného polymeru spojit společně části opotřebovaných úlomků a stejně tak pomoci s udržení relativně silné třetí vrstvy těla na jejich rozhraní. [22]

⁴ Polyakrylonitrilová vlákna

⁵ Celulóзовé nanokrystal (cellulose nanocrystals-CNC)

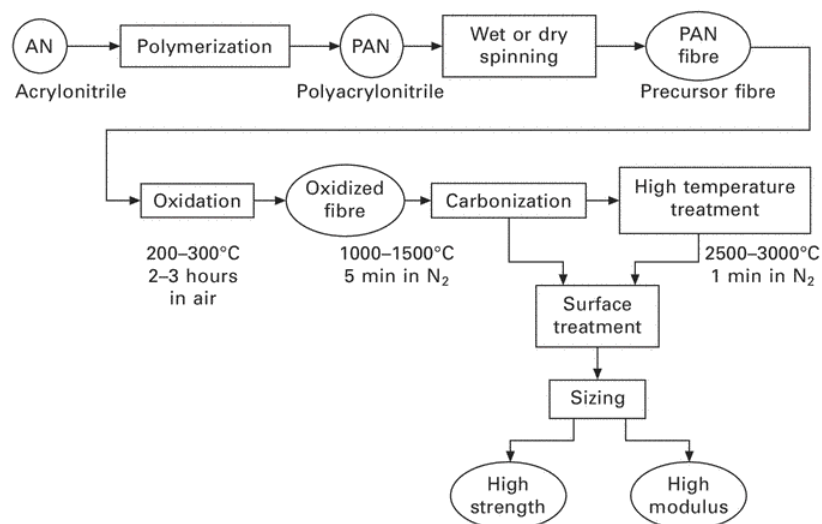
⁶ Také Youngův modul – deformace, jež je vyvolána napětím

5.3 Výroba

Většina uhlíkových vláken je dnes vyráběna procesem, který se úplně poprvé objevil ve Velké Británii zhruba v polovině 60. let. Později (v 70. letech) se výroba přesunula také do Japonska, kde na základě konverze modifikovaného PAN vlákna, dokázali dosáhnout výtěžnosti až okolo 67 %. Molekula PAN má hlavní část složenou z atomů uhlíků spojených do dlouhých lineárních molekul. Při teplotě pohybující se okolo 275 °C začíná vlákno černat a to z důvodu jeho interakce (interakce PAN) s kyslíkem.

Následně je tímto procesem způsobeno zesítnění a tvorba trojrozměrné, avšak nepoužitelné, atomové sítě. Zesítněné vlákno je poté zahříváno v atmosféře dusíku na teplotu překračující 1000 °C. Při tomto procesu působí na vlákno napětí, tím je zamezeno snížení objemu. Bez tahového zatížení vlákna by mohla nastat situace, při které má vlákno špatné strukturní složení na atomové úrovni. Vlastnosti takto vyrobených vláken závisí na teplotě pyrolýzy. Nejpevnější vlákna jsou utvořena při teplotě 1500 °C–1600 °C, nicméně Youngův modul dále roste spolu s teplotou.

Struktura materiálu, jež je vyráběn pyrolýzou, je vysoce anizotropní. Je tvořena skupinami malých destiček uhlíkových atomů, které jsou uspořádány do šestiúhelníků. Dochází ke skládání nedokonalých vrstev a mezivrstev. V radiálním směru může docházet k rotačním poruchám a tím také ke špatnému skládání uhlíkových atomů, díky čemuž nemůže dojít ke tvorbě vlákna. Při teplotě přesahující 1600 °C dochází ke zvětšení základních strukturních jednotek, díky čemuž dojde ke tvorbě kontinuálních pásových struktur. Tato struktura bývá velice podobná struktuře grafitu, nicméně nikdy nedosáhne tak blízkého uspořádání vrstev.

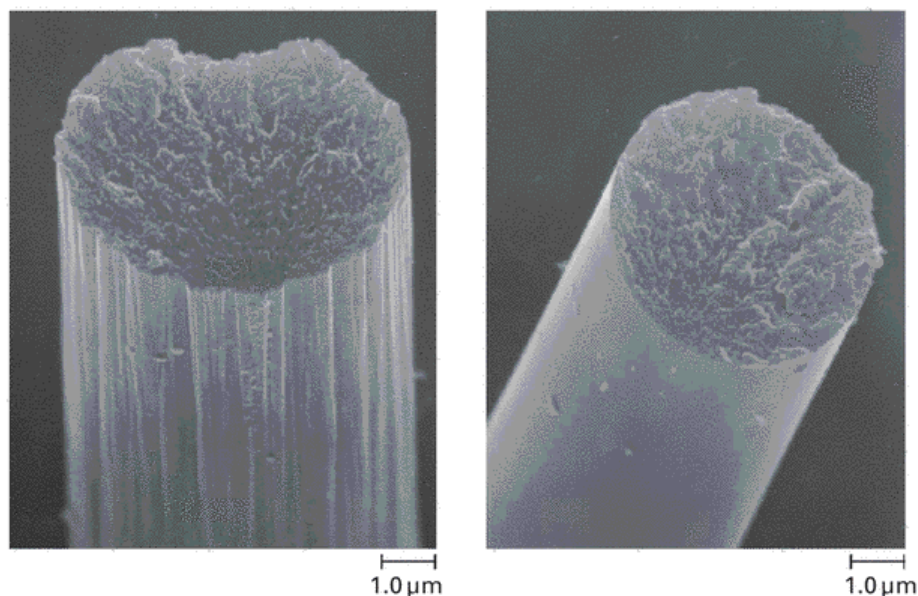


Obrázek 6 Výroba uhlíkového vlákna z PAN (odlišné teploty mohou znamenat odlišné vlastnosti)

Uhlíková vlákna jsou povrchově upravena celou řadou procesů, jako je například oxidace. Díky těmto procesům dochází ke zlepšení reaktivity povrchu samotného vlákna. Je tak zlepšena adheze mezi matricovou pryskyřicí a povrchem vlákna. Po této povrchové úpravě následuje potažení vlákna klíživým činidlem, jež usnadňuje výrobu kompozitů z těchto vláken. Takto upravená vlákna můžeme rozdělit do dvou generací.

První generace je tvořena vlákny o průměru 7 mm a je stále rozšířenější než generace druhá, ta je tvořena vlákny o menším průměru, konkrétně se jedná o průměr 5 mm. Zmenšení průměru má za následek také zmenšení průřezu o celou polovinu, což ve výsledku znamená značné zvýšení pevnosti vlákna oproti původní generaci těchto vláken. Porovnání těchto dvou generací PAN uhlíkových vláken je dobře viditelné na obrázku 7.

V literatuře je uvedeno, že čím menší je objem na jednotku délky, tím nižší je přítomnost defektů oslabujících vlákno. Menší průměr také zlepšuje pravidelnost struktury, což vede ke zvýšení modulu pružnosti. Vlákna druhé generace jsou také vyráběna s větší kontrolou zvláknování, čímž vzniká hladší a díky tomu mnohem pevnější vlákno. Z dalších výhod, které je třeba zmínit, je zlepšení pevnosti v tahu, stlačení a v neposlední řadě také pevnosti v tlaku.



Obrázek 7 Porovnání první (vlevo) a druhé (vpravo) generace PAN uhlíkového vlákna

Jak zde bylo již mnohokrát zmíněno, uhlíková vlákna mohou být rozdělena do čtyř kategorií dle modulu pružnosti. První z nich jsou nízkomodulová (<200 GPa), dále se standardním modulem (okolo 230 GPa), středního modulu (asi 300 GPa) a poslední vysokomodulární uhlíková vlákna (>350 GPa). Vlákna s modulem vyšším než 600 GPa mohou být někdy nazývána jako ultra vysokomolekulární, někdy jsou známa také jako grafitová vlákna. Nejvyšší možná pružnost vlákna vyrobené z PAN je však 700 GPa. [23]

Jednou z dalších možností výroby uhlíkových vláken je radikálová polymerace v roztoku nebo suspenzi. Následuje sušení a další rozpouštění v jiném rozpouštědle, které slouží pro zvláknění za mokra nebo za sucha. Při zvláknění za mokra se hmota protlačuje zvláknovací tryskou do koagulační kapaliny a natahuje se. Při zvláknění za sucha dochází k natlačení zvláknovacího roztoku do komory obsahující horký plyn a také k natahování. Při požadavku velmi pevného vlákna je důležité, aby uvnitř vlákna nedocházelo k tvorbě dutin. Suché zvláknování je typické svým průřezem, který je označován jako průřez "dog bone" a to díky ochlazení povrchu vlákna, při kterém je odstraněna většina rozpouštědla. Dnes používanějším postupem je mokré zvláknění, mezi které se řadí například zvláknění taveniny PAN pomocí plastifikované vody nebo polyethylen glykolem, což však není komerčně zcela popsáno.

Významné zlepšení v pevnosti vlákna došlo při zvlákňování při normálních podmínkách – pokojová teplota. Malé nečistoty by měly být odstraněny, nejlépe mechanicky, vzhledem k jejich nepříznivým vlastnostem, ke kterým řadíme tvorbu trhlin. Dříve byla vlákna na bázi PAN komerčně vyráběna z polymerů vyvinutých pro textilní účely. Později však vědci přišli na to, že tato vlákna nejsou dostatečně tuhá, ani silná. V šedesátých a sedmdesátých letech minulého století docházelo k rozvoji metod založených na odstranění nečistot, které, jak již bylo zmíněno, tolik škodí pevnosti vlákna. [24]

5.4 Využití

Mezi jiné než medicínální využití těchto PAN uhlíkových vláken, jemuž se bude věnovat samostatná kapitola této práce, se řadí také využití ve sportovní oblasti nebo v průmyslových aplikacích. Co se týče sportovní oblasti, tak jejich užití nalezneme také v oblasti rybářství, kde se z nich mohou vyrobit rybářské pruty, které patří v nynější době mezi velmi populární nebo při výrobě jízdních kol nebo tenisových raket. Z průmyslových aplikací jsou tato vlákna využívána například v automobilovém průmyslu.

Největší průmyslové využití však nalezneme v letectví a také kosmickém průmyslu. Zde se ujal kompozit z PAN uhlíkových vláken hlavně jako konstrukční materiál. Mezi letadla známá užitím těchto kompozitů se řadí Boeing 787 nebo Airbus A387, kde je využito přibližně 35 tun plastu, jež je vyztužen právě těmito vlákny. To zajišťuje snížení hmotnosti letounu, a tak dochází ke zvýšení rychlosti.

Dalším z mnoha využití je v energetice, což má za následek snížení emisí skleníkových plynů. Z těchto vláken jsou tvořeny lehké a pevné lopatkové nosníky větrných elektráren, na které jsou instalovány až stometrové lopatky, které tak slouží k čistší a efektivnější výrobě energie.

Toto vlákno je také právě jedním z těch nejlepších materiálů, jež nahrazují konvenční kovy v jejich běžných aplikacích. Tato náhrada vede k vyššímu výkonům a zvýšení rychlosti vozidel a zároveň ke snižování emisí CO₂, produkovaných těmito vozidly. [25]

6 Uhlíková vlákna z mezofázových smol

6.1 *Obecná charakteristika*

Uhlíková vlákna z mezofázové smoly jsou středně pevná, ale jejich modul pružnosti je poměrně vysoký. Mezofázové sloučeniny také obsahují vysoké procento asfaltu. Tento typ vláken je dražší, než vlákna na bázi PAN. ^[19]

Tato uhlíková vlákna jsou také studována díky skvělé grafitizaci, velmi vysokému stupni orientace svých krystalů podél osy samotného vlákna nebo také díky jejich zvýšené tepelné vodivosti. Pro dosažení vysoké tepelné vodivosti jsou zvláště výjimečná pásková uhlíková vlákna na bázi mezofázových smol, a to hlavně kvůli své specifické nanotextuře, kterou zaujímají v příčném průřezu.

Dále bylo také dokázáno, že záleží na teplotě zvlákňování, jež je důležitá pro dosažení vysoké tepelné vodivosti podél osy vlákna, ale také pro dosažení vysokého stupně grafitizace při laboratorní teplotě. Toho bylo dosaženo u vláken ve tvaru pásu na rozdíl od vláken s průřezem ve tvaru kruhu. ^[26]

6.2 *Vlastnosti*

Uhlíková vlákna na bázi mezofázových smol jsou považována za materiál příštího století. Dále se předpokládá i další vylepšení jejich výkonnosti a také snížení nákladů, které jsou v dnešní době ještě poměrně vysoké.

Je také uváděno, že na pevnost v tahu výsledně vzniklého vlákna má mimo jiné vliv také rychlost ohřevu. Nejvyšší pevnosti vlákna bylo dosaženo při optimalizaci stabilizačních a také zvlákňovacích podmínek. Toto zjištění poukazuje na souvislosti mezi optimální výkonností a stabilizačními mechanismy. ^[27]

6.3 *Výhody*

Jako jednu z mnoha výhod uhlíkových vláken na bázi mezofázových smol je možno uvést časté dosažení vysokého stupně orientace hexagonálních vrstev právě zvlákňovaného vlákna. Díky tomu není nutno vlákno během karbonizace ani stabilizace napínat. Tento fakt poukazuje na velký význam celého procesu zvlákňování, díky němuž dochází ke tvorbě velmi pevných uhlíkových vláken. Celá orientace je následnou stabilizací lehce narušena, nicméně

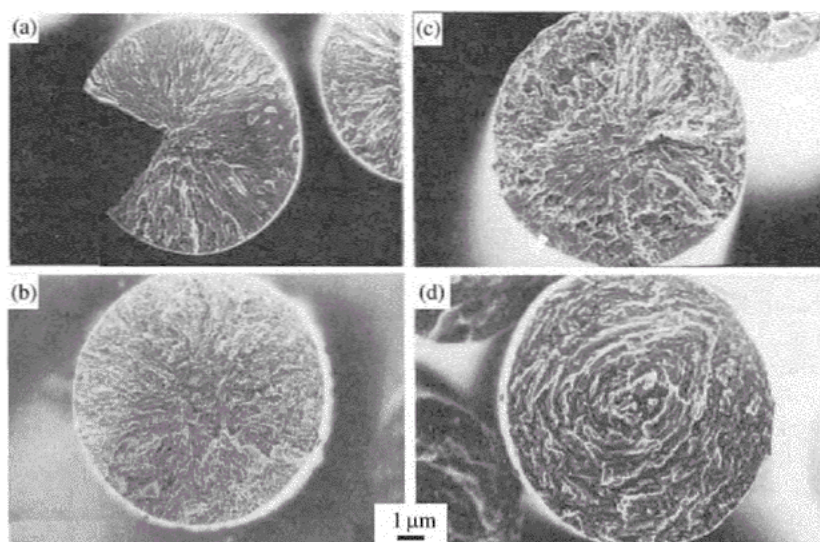
při dalším kroku, tepelném zpracování při velmi vysokých teplotách, je opět zlepšena a upevněna.

Jako další výhodu můžeme uvést například možnost přípravy mnoha různých nanotextur, které je možno pozorovat v příčném řezu vedeném kolmo k ose samotného vlákna. Regulací viskozity samotné smoly je možno dosáhnout nanotextury, která je založena na radiálním uspořádání hexagonálních vrstev uhlíkových vláken, které lze přirovnat k vrstvám cibule.

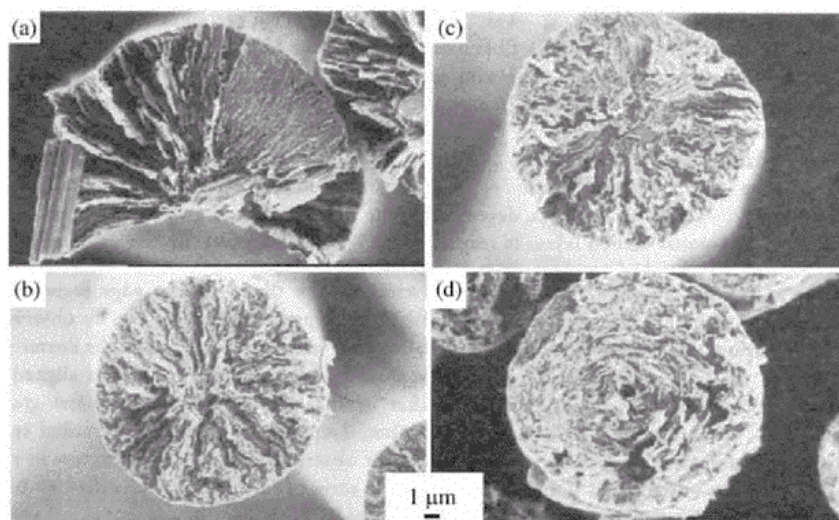
Na následujících obrázcích (obr 8 a 9) jsou znázorněny rozdílné struktury vlákna následkem změny podmínek zvláknování. Změnou nanotextury v průřezu vlákna lze docílit různých vlastností takto připravených vláken a také strukturních změn při zpracování za vysokých teplot.

Obrázek číslo 8 poukazuje na strukturu uhlíkového vlákna po karbonizaci při 1200 °C. Naproti tomu obrázek 9 nám znázorňuje změnu struktury při mnohem vyšší teplotě. Struktura vlákna na obrázku 9 odpovídá karbonizaci při teplotě okolo 3000 °C.

Na obrázku 9 jsou soustředné a radiální struktury vidět lépe a mnohem jasněji, než je tomu v prvním případě. Na radiální struktuře je zřetelně vidět rovnost všech vrstev. U vlákna s radiální strukturou lze také zaznamenat větší otevření při vysokoteplotním zpracování (obrázek 9) než při samotné karbonizaci (obrázek 8). [28]



Obrázek 8 Průřezy uhlíkových vláken na bázi mezofázových smol po karbonizaci při 1200 °C



Obrázek 9 Průřezy uhlíkových vláken na bázi mezofázových smol po vysokoteplotním zpracování při 3000 °C

6.4 Samotný vznik mezofázové smoly

Izotropní smolu je možno převést na smolu anizotropní, a to díky zahřívání při teplotě 350-450 °C, po dobu několika hodin. Samotná anizotropie poukazuje také na optickou anizotropii. Anizotropie je způsobena přítomností fáze, která je kapalně krystalická a je nazývána mezofáze (ta je ve formě drobných kapiček). Kapičky se neustále zvětšují a soustřeďují se do větších celků, které nakonec tvoří rozšířené anizotropní oblasti.

Samotná již zmiňovaná mezofázová smola je heterogenní směsí izotropní smoly a mezofáze. Poměr těchto dvou fází lze, ne však zcela jednoznačně, určit, a to pomocí

extrakce chinolinem či pyridinem. V pyridinu dojde k rozpuštění izotropní frakce, zatímco mezofáze zůstává díky své vysoké molekulové hmotnosti nerozpuštěna. Nízkomolekulární izotropní kapalná fáze má také nižší povrchové napětí než mezofáze.

Při zvyšování podílu mezofáze stoupá také viskozita, takže je pro následné zvlákňování smoly na vlákno nutno použít vyšší teplotu. Mezofáze při zahřívání polymeruje (zvyšuje svoji molekulovou hmotnost) a tak dochází k zesítnění a v závěru se kapalina stává pevným koksem. Poté dochází k procesu zpracování. [29]

6.5 Zpracování

Zpracování těchto vláken je velice podobné procesu zpracování PAN vláken. Celý proces však není tak drahý, a to díky vynechání nejdražšího kroku – napínání při tepelném zpracování, které není zapotřebí. Proces můžeme rozdělit do 4 následných kroků:

1. Polymerace izotropní smoly k výrobě mezofázové smoly
2. Získání "nezralého vlákna", jehož dosáhneme pomocí spřádání mezofázové smoly
3. Termosetování⁷ nezralého vlákna
4. Grafitizace a karbonizace termosetového vlákna, díky čemuž získáme uhlíkové vlákno s vysokým modulem pružnosti.

6.5.1 Polymerace

Smola je zahřívána na teplotu okolo 400 °C a následně transformována z izotropní smoly na smolu mezofázové struktury. Taková struktura je sestavena z velkých polyaromatických molekul s vrstvami, jež jsou orientovány paralelně.

6.5.2 Termosetování a spřádání

Mezofázová smola se zvlákňuje pod tlakem inertního plynu, v monofilamentní nebo multifilamentní zvlákňovací trysce, která zároveň musí být zahřívána na 300-450 °C. V tomto kroku je důležitým faktorem tah. Čím vyšší je tah, tím lepší je orientace struktury vláken a jejich jednotnost. Vlákno je v této fázi termosetové a termoplastické, je tedy důležité předejít spojení vláken a rozvolnění struktury. Tuto operaci je nutno provádět v inertní atmosféře nebo oxidační kapalině při teplotě pohybující se okolo 300 °C. Tím je způsobena

⁷ Pryskyřice, jež je vytvrzena zahříváním při chemické reakci, po vytvrzení nelze ohřevem zpět změkčit. [30]

stabilizace vlákna a jeho oxidační zesíťení. Během tohoto kroku je velice nutné kontrolovat a udržovat vhodnou teplotu. Při příliš vysoké teplotě může dojít k uvolnění materiálu a následnému porušení jeho orientované struktury.

6.5.3 Karbonizace a tepelné zpracování

Termosetová vlákna jsou při teplotách, které se musejí pohybovat do 1000 °C, karbonizována. Celý proces musí být prováděn velice pomalu, aby nedocházelo ke tvorbě bublin či jiným vadám, v důsledku příliš rychlého vývoje plynu. Následným krokem je při 1200-3000 °C tepelná úprava. Na konci této úpravy je zjištěna celková struktura, modul pružnosti a také pevnost vlákna. [6]

6.6 Porovnání uhlíkových vláken na bázi PAN a mezofáze

Uhlíkové vlákno za bázi mezofáze může být v současné době označeno za nejzajímavější a nejoblíbenější novodobý materiál. Mezi země, které ho využívají nejvíce, se řadí hlavně Japonsko. Je užíváno mimo jiné i v energeticky významných odvětvích jako je ocelářský průmysl, textilní průmysl nebo také využívají ropné společnosti, jež spotřebují velké množství uhlí.

Cena vlákna na bázi PAN se za poslední dobu značně snížila, přesto je stále poměrně vysoká oproti.... Pro porovnání dehet nebo smola jsou velice levné, a to díky tomu, že se jsou získávány jako vedlejší produkty při zpracování uhlí či rovnou ropy.

Samotný proces zpracování se také liší. Je možno zmínit karbonizaci, kdy se její účinnost u vláken na bázi PAN pohybuje okolo 50 %, v případě smoly je to však až kolem 80 %. V tomto hledisku lze také uvést výrobní náklady, ty jsou u vláken na báze smoly mnohem nižší než u vláken na bázi PAN. Došlo-li by k ještě značnějšímu snížení ceny u těchto vláken, následovalo by velice významné rozšíření, a to ať už v automobilovém průmyslu či průmyslu ocelářském a ropném. [31]

6.7 Využití

Uhlíková vlákna na bázi mezofázové smoly jsou známa svojí až trojnásobnou tepelnou vodivostí, než je tepelná vodivost mědi. Díky tomu jsou považována za materiál, který je vhodný pro tepelné aplikace, jako jsou například brzdové kotouče u aut, kde je primárním

požadavkem co nejvyšší odvod tepla. Tato extrémně vysoká tepelná vodivost je důsledkem procesu výroby, a to přesněji karbonizace, při které vlákno získává svoji krystalinitu. [32]

Vláken na bázi smoly je využíváno především v Japonsku, kde je po nich velká poptávka pro výrobu zesílených cementových matric. Tyto materiály jsou velmi poptávány hlavně pro svoji odolnost a lehkost. Jsou velmi odolné vůči mrazům, ale na druhé straně také vůči vysokým teplotám, také jsou odolné proti korozi a proti samovolnému odlupování. Díky své nadměrné pevnosti jsou z vláken zhotovovány taky výškové budovy, respektive zdi v nich.

Dalším z mnoha využití je také v pracích, které se provádí hluboko pod vodou, jako je například těžba ropy. Materiály tvořené právě těmito vlákny jsou odolné do hloubky přibližně 1,8 km. Jedná se především o ponorné systémy a napínací plošiny. Díky těmto vlastnostem dochází v posledních letech k velkému rozvoji tohoto typu vláken v průmyslu.

[33]

7 Využití uhlíkových vláken v medicíně

Lidé, kteří mají amputovanou nohu, či jen chodidlo, dostali díky kompozitním materiálům z uhlíkových vláken novou šanci na normální život. Díky protézám mohou dosáhnout větší mobility a lepší životní úrovně, než je tomu u kompozitů z jiných materiálů.

Tyto kompozitní končetiny jsou většinou vyrobeny z uhlíkových vláken v epoxidu. Pro kratší či menší kompozity lze využít také sklolaminát nebo pouze epoxid.

Zařízení, která byla vyrobena z tohoto materiálu jsou většinou plochá a úplného tvaru nohy či chodila, tedy svého zakulacení dosahují zakrytím kompozitní struktury pomocí pružné pěny. Díky tomu také může dojít až ke struktuře, která je na velice podobná struktuře pravé kosti nebo šlachy.

Kompozitní struktura je většinou skládána z 20 až 80 vrstev, podle toho, jestli jde například o prsty či horní část končetiny. Počet vrstev je však zcela individuální, a to v závislosti na hmotnosti, ale také aktivitě pacienta, pro kterého je implantát vyráběn. Pro velmi hubeného člověka je také možno vyhotovit implantát z 15 vrstev ve špičce a 50 vrstev v horní části končetiny.

Základní náhrada je vyráběna v několika standardních velikostech, aby splňovala nejčastější kombinace hmotností a aktivit pacientů. Zbytek implantátu a také přesná velikost, jsou dotvořeny na zakázku, přesně podle parametrů pacienta.

K požadovanému pohodlí a příjemnému pocitu dochází díky vrstvení kompozitu. Celková konstrukce kompozitu musí být dostatečně pružná a zároveň také dostatečně pevná. Dále musí být dosaženo pevnosti v ohybu, ale také odolnosti proti únavě implantátu.

U kompozitů vyrobených z uhlíkových vláken dochází k téměř dokonalému návratu veškeré energie, a to bez jakéhokoli přílišného napětí nebo dokonce deformace. Celkový pohyb, dokonce i skákání, jsou výrazně kvalitnější a pohodlnější, než je tomu u implantátů vyrobených z kovu. Obecně by se dalo říci, že zařízení zhotovená z kovu jsou mnohem těžší a tužší, takže i pohyb je mnohem obtížnější a méně přirozený.

Mezi největší problémy tohoto kompozitního materiálu rozhodně patří interlaminární smyky, týkající se zejména horní části protetického zařízení, které je zde přišroubováno k držáku. Držák je část protézy, respektive zařízení, které propojuje protézu a část končetiny postiženého člověka. Dalším znepokojujícím problémem je únavové selhání protézy, která je neustále zatěžována, a tak trpí hlavně část, díky níž je napojena na končetinu.

Za posledních několik let však došlo k obrovskému pokroku a kvalita i funkčnost protéz byly mnohonásobně zlepšeny. K hlavnímu pokroku došlo hlavně v oblasti sportu, kdy se v dnešní době postižený pacient může docela běžně zapojit do sportovních aktivit zdravých jedinců. S tím také souvisí vylepšení chůze a běhu. Díky těmto vylepšením není na první pohled zcela zřejmé, že je končetina uměle nahrazena, a tak je pacient opět navrácen k docela normálnímu, plnohodnotnému životu. Životnost těchto implantátů se již zvýšila na několik let.



Obrázek 10 Kompozit protézy nohy/chodidla

V dnešní době jsou již vyráběny tak kvalitní kompozity, které mají mechanické vlastnosti uzpůsobeny tak, že jsou téměř totožné s vlastnostmi pravé lidské kosti. Tyto vlastnosti našly zvláště významné ocenění při výrobě “umělých lidských těl” pro výzkum. Na těchto uměle vyrobených lidských tělech jsou zkoumány zejména různé traumatologické úrazy a jejich následné ošetření.

Pro užitečnost náhradních těl nemusíme zacházet hluboko do minulosti. Nedávno došlo díky výzkumu k vyvinutí trupu a jeho základní kosterní struktury, díky čemuž mohou být zlepšeny také vlastnosti neprůstřelných vest. Náhradní tělní části jsou vyrobeny tak, aby bylo zcela zřejmé měřítko postižení a stupeň traumatu, ke kterému dochází při střelbě do neprůstřelných vest. Po těchto zátěžových testech je tedy možnost tělo zpětně rozebrat a zjistit tak míru poškození kostí nebo dokonce jejich případné zlámání. Díky všem těmto testům a srovnatelným vlastnostem kompozitu a kosti jsou tedy odborníci schopni některé ochranné prvky vylepšit na mnohonásobně lepší úroveň, než tomu bylo kdy dříve. [34]

7.1 Využití uhlíku v medicíně

Uhlík je možno hned v několika jeho podobách využít jako výstužné plnivo pro kyselinu polymléčnou (PLA). Jedná se o kompozity připravené z kyseliny polymléčné a uhlíkových nanovláken či nanotrubiček. Modul pevnosti v tahu díky 15% obsahu uhlíkových nanovláken ve výztuži vzrostl téměř o 50 %. Takto připravený PLA kompozit byl vyroben 3D tiskárnou, aby mohl být více prozkoumán. Díky tomu bylo zjištěno, že pevnost v tahu se díky výztuži zvýšila o 13,8 % a pevnost v ohybu dokonce o 164% oproti původním vzorkům, které byly vyztuženy uhlíkovými vlákny.

Uhlíkové nanotrubičky byly zkoumány jako výstužné plnivo, a to hlavně díky jejich vysokému poměru stran, velmi dobré elektrické vodivosti, výborné chemické stabilitě a vynikajícím mechanickým vlastnostem. Díky těmto vlastnostem se odborníci rozhodli začít využívat uhlíkové nanotrubičky jako velmi pokročilé plnivo v nanokompozitech. [35]

7.2 Využití DLC v medicíně

DLC je z chemického hlediska inertní a v kapalinách nerozpustný materiál. Díky těmto vlastnostem může chránit biologické implantáty před korozi a sloužit také jako difúzní bariéra. DLC folie jsou určeny pro užití jako povlaky kovových a polymerních biokomponentů (kompozitů). Zde slouží ke zlepšení jejich kompatibility s tělesnými tekutinami. Biomedicínské aplikace DLC obsahují řady chirurgických protéz, jako jsou například intrakoronární stenty (jedná se o tepennou výztuž) a protetické srdeční chlopně. Právě protetické srdeční chlopně mohou být také vyrobeny z titanové slitiny a potaženy vrstvou

DLC. Dále mohou být využity také v zařízeních, ve kterých dochází ke styku s krví – například rotační krevní pumpy.

Při porovnání umělých polymerních orgánů, jako je například srdce, a polymerů potažených vrstvou DLC byla zjištěno, že polymery potažené vrstvou diamantu vykazují vyšší aktivitu komponentů.

V oblasti ortopedie je možno DLC využívat jako povlaky pro ortopedické pomůcky nebo třeba povlaky v bederních implantátech. Opotřebení tohoto druhu implantátu je výrazně nižší než u implantátů vyrobených pouze z kovu. Stejně tak je tomu u míry koroze, kdy implantát potažený vrstvou DLC prokazuje až 100 000krát nižší míru koroze oproti implantátu bez tenké vrstvy DLC. Potažení povrchu vrstvou DLC také značně snižuje míru opotřebení kostního cementu a také zlepšuje jeho vazbu na implantát.

Dalším oborem medicíny, kde se DLC využívá, je urologie. Hlavní oblastí jsou dialyzační membrány, které jsou potaženy vrstvou DLC. Ty ukázaly jasné zvýšení výkonu elektrolytu. Dále byla ve srovnání s materiály, které jsou pro tyto účely běžně používány, zjištěna také lepší funkčnost jak v orgánové, tak v buněčné kultuře.

DLC je také používán jako aktivní bariéra, která slouží při ochraně před mikroorganismy a proti biodeterioraci⁸ moderních technologických zařízení, které pracují v uzavřených prostorech, jako jsou například ponorky, satelity či letadla. Dále také slouží jako skvělí ochránci proti látkám, jež znečišťují životní prostředí a proti atmosférickému odpadu.

Potažení vrstvou DLC se prokázalo jako velmi výhodné také v oblasti ortopedie. Zde dochází k aplikaci hlavně na kolenní, kyčelní či kloubní implantáty, jež jsou každý den vystavovány velmi silnému tření a tím pádem také k silnému opotřebení. V kombinaci s polyethylenem dochází k pozvolnému uvolňování bolesti u postiženého pacienta. Opět je prokázáno snížení míry opotřebení implantátů, které byly potaženy vrstvou DLC.

V dnešní době je zkoumáno užití DLC povlaku v chirurgii, kde se jedná o velmi drobné chirurgické zákroky. Uvádí se, že je zkoumán vliv povlaku nosiče na bázi hliníkové slitiny

⁸ Nechtěná změna vlastností materiálů, která je způsobena přítomností živých organismů a jejich činností.

pro lehká laparoskopická asistenční zařízení. V tomto ohledu má hliník mnoho výhod oproti nerezové oceli. Hliník je ve větší míře užíván u zařízení, od kterých je očekáváno zatažení, tedy šití.

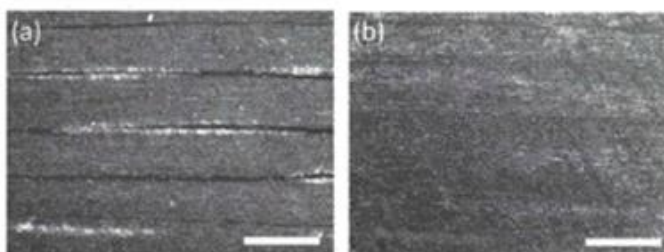
Mnohem lepší výkon je také možno pozorovat u chirurgických procesů, jako je například cholecystektomie (neboli odstranění žlučníku), nebo různé nové techniky pro diagnostiku rakoviny, u čehož se užívá zařízení potažené DLC. [13]

7.3 Využití PAN v medicíně

Povrch vlákna, jenž je vyrobeno elektrostatickým zvlákňováním, je tvořen polyakrylonitrilem. Mikrokapsle, které jsou z tohoto vlákna vyrobeny, jsou velice odolné proti rozpouštědlům a mají velice dobré ochranné vlastnosti a odolnost vůči chemikáliím. Tyto kapsle mají až desetkrát delší životnost než kapsle tvořené pouze čistou polymočovinou. Také přilnavost, mechanická i tepelná stabilita jsou o mnoho lepší.

Kompozit, který byl uložen na 6 měsíců do vody vykazoval stejnou účinnost jako běžný kompozit, který byl uložen pouze na jeden den. U zubního kompozitu je účinnost samo-hojení nyní až na 64-77 %.

Efektivita těchto kompozitů klesá s množstvím jejich užívání. Při prvním cyklu se procento uzdravení pohybuje okolo 85 %, při dalším (druhém) cyklu je to již o více než 10 % méně. Materiál je autonomní, reverzibilně a vnitřně samo-hojící a to bez nutnosti vnějšího zásahu. Dále nepotřebují žádné pomocné léčivé látky a mají schopnost mnohonásobného hojení. [25]



Obrázek 11 Mikroskopické snímky kompozitu před (a) a po (b) zhojení

7.4 Využití mezofázových smol v medicíně

Uhlíkové vlákno má tu výhodu, že oproti ostatním nekovovým vláknům se vyznačuje jako dobrý tepelný, ale také elektrický vodič. Tento typ vlákna je také s velkou oblibou využíván ve zdravotnictví, a to mimo jiné díky své radiotranslucenci – umožnění průchodu paprsků rentgenového záření. Tohoto jevu je čteně využíváno u měděných drátů, později totiž není potřeba se rozhodovat, zda to, co vidíme, je žíla, céva, tepna či měděný drát. Toto vlákno totiž nemůže být zaměněno za nic jiného, protože pod rentgenovými paprsky či při magnetické resonanci není viditelné.

Tato vlákna nahradila vlákna měděná, respektive měděné dráty. Cena zůstala stejná, ale výkon těchto vláken je nesrovnatelně lepší. Implantáty vyrobené z tohoto typu vlákna jsou velmi dobře tvarovatelné a ohýbatelné, což má velký přínos pro splnění veškerých požadavků.^[32]

8 Závěr

Uhlíková vlákna jsou vlákna, jejichž hlavní složkou je uhlík v jeho různých modifikacích či alotropech (grafit, diamant, DLC, fullereny a mnoho dalších). Atomy uhlíku jsou spojovány do krystalů a ty jsou dále orientovány do tvaru vlákna. Díky tomuto krystalickému uspořádání získává vlákno svoji nejlepší vlastnost, kterou je jeho velká pevnost.

Právě pevnost se však u každého vlákna liší. Záleží zde na materiálu, ze kterého je vlákno vyráběno, na postupu výroby vlákna, teplotě při celém procesu a všech ostatních podmínkách, které mohou jen nepatrnou změnou ovlivnit pevnost vlákna.

Uhlíková vlákna jsou v dnešní době vyráběna převážně ze tří prekurzorů – PAN, mezofázové smoly a hedvábí. Nejpoužívanějším prekurzorem je však PAN, a to hlavně díky jeho velmi vysoké pevnosti, odolnosti vůči vysokým teplotám, elektrické a tepelné vodivosti nebo třeba odolnosti vůči chemikáliím. Jeho největší výhodou je poměr hmotnosti a pevnosti vlákna (vlákno je velice tenké, ale velmi pevné).

Vlákna na bázi mezofázových smol jsou tedy méně pevná než vlákna na bázi PAN. Dalším důvodem jejich nižšího využití než vláken na bázi PAN, je jejich vyšší cena. Naopak jsou ale vlákna na bázi mezofázových smol považována za materiál příštího století, s čímž by mělo souviset vylepšení vlastností, ale také snížení ceny.

Hlavní oblast užití nachází uhlíková vlákna především v průmyslu, nicméně čím dál více se objevují v oblasti medicíny a medicínských aplikací. Jak se uvedeno v poslední kapitole, největší míru užití nachází vlákna právě při výrobě implantátů. Nejčastěji vyráběnými implantáty jsou kloubní náhrady, kolenní náhrady, umělé šlachy nebo dokonce celé horní i dolní končetiny.

Vlastnosti těchto implantátů jsou již téměř srovnatelné s vlastnostmi končetin či kloubů zdravého jedince. Pohyblivost a stabilita jsou způsobeny potřebám jedince, jeho věku, váze a zatížením, které bude muset kloub či končetina každý den zvládat.

V budoucnosti by mohla být z uhlíkových vláken vyráběna převážná většina nástrojů pro operace, ale také čím dál více implantátů, které již nyní nacházejí využití v oblasti ortopedie, urologie či při různých drobných chirurgických zákrocích.

Použitá literatura

1. CHUNG, Deborah D. L. Carbon fiber composites. 10. Boston: Butterworth-Heinemann, c1994. ISBN 07-506-9169-7.
2. ZOSKI, Cynthia G. Handbook of electrochemistry. 1. Boston: Elsevier, c2007. ISBN 978-044-4519-580.
3. RATNER, B. D. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 3rd ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-374626-9.
4. Composite materials handbook. 3rd. Warrendale, Pa.: SAE International on behalf of CMH-17, a division of Wichita State University, 2013. ISBN 07-680-7816-4.
5. MORTON, Ian Douglas a Chloe MORTON. Elsevier's dictionary of food science and technology in four languages: English-French-Spanish-German with an index of Latin names. 2nd. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1977. ISBN 978-0-86014-186-0.
6. PIERSON, Hugh O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications. 10. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1993. ISBN 08-155-1339-9.
7. INAGAKI, Michio a Feiyu KANG. Materials science and engineering of carbon: fundamentals. Carbon-Based Composites. Second edition. Waltham, MA: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-800858-4. 389-393
8. SCHOBERT, Harold H. Chemistry of fossil fuels and biofuels. Natural Graphite. New York: Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-0-521-11400-4. 445-446
9. PIONTECK, Jürgen a George WYPYCH. HANDBOOK OF Antistatics. Graphite. 2nd. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-895198-95-9. 417
10. Brazing handbook. Graphite and Carbon-Carbon Composites. 5th ed. Miami, FL: American Welding Society, c2007. ISBN 978-0-87171-046-8. 382
11. LIU, Huimin a David S. DANDY. Diamond chemical vapor deposition: Nucleation and early growth stages. General Introduction. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, c1995. ISBN 08-155-1380-1. 1-7
12. ERLICH, Edward a W. Dan HAUSEL. Diamond deposits: origin, exploration, and history of discovery. General Properties and Internal Structure. Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, c2002. ISBN 978-0-87335-213-0. 33-36

13. GRIESSER, Hans J. Thin film coatings for biomaterials and biomedical applications. Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publishing, [2016]. ISBN 978-1-78242-453-6.
14. SHAW, Milton Clayton. Metal cutting principles. Diamond-Like Carbon (DLC) 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2005. ISBN 01-951-4206-3. 327
15. GORSE, Christopher A., David JOHNSTON a Martin PRITCHARD. A dictionary of construction, surveying, and civil engineering. 10. Oxford: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-953446-3. 108
16. MURALISRINIVASAN, Natamai Subramanian. Polymer blends and composites: chemistry and technology. Carbon Fiber. 10. Beverly, Massachusetts: Scrivener Publishing, 2017. ISBN 978-1-118-11889-4. 222-223
17. Hybrid Polymer Composite Materials: Properties and Characterisation. Carbon Fibers. Duxford: Elsevier, [2017]. ISBN 978-0-08-100787-7. 59
18. GOODSHIP, Vannessa. Design and manufacture of plastic components for multifunctionality: structural composites, injection molding, and 3d printing. Carbon Fibers. Boston, MA: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-323-34061-8. 58-59
19. BUNSELL, A. R. Handbook of tensile properties of textile and technical fibers. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. ISBN 978-1-84569-387-9.
20. TERRONES, Mauricio, ed. Carbon fibers from polyacrylonitrile/cellulose nanocrystal nanocomposite fibers. Carbon. 2019, 2019, 764-771. ISSN 0008-6223.
21. Composites Part B: Engineering: Electrochemical surface modification of polyacrylonitrile-based ultrahighmodulus carbonfibers and its effect on the interfacial properties of UHMCF/EP composites. 2019, 2019. ISSN 1359-8368.
22. COX, Roy L. Engineered tribological composites: the art of friction material development. Warrendale, Pa.: SAE International, c2012. ISBN 978-0-7680-3485-1.
23. BOISSE, Philippe. Composite reinforcements for optimum performance: Carbon fibers from polyakrylonitrile (PAN). 1st Edition. UK: Woodhead Publishing Limited, 2011. 704 s. ISBN 978-1-84569-965-9.
24. HEARLE, J. W. S. High-performance fibres. Cambridge, England: Woodhead Pub., 2001. ISBN 18-557-3539-3.
25. WYPYCH, George. Self-healing materials: Principles & Technology. Toronto: ChemTec Publishing, 2017. ISBN 978-1-927885-23-9.

26. INAGAKI, Michio, Feiyu KANG, Masahiro TOYODA a Hidetaka KONNO. Advanced materials science and engineering of carbon. London: Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 978-0-12-407789-8.
27. MOCHIDA, Isao, Licheng LING a Yozo KORAI. Some factors for the high performances of mesophase pitch based carbon fibre. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. Kluwer Academic Publishers, 1994, 1994(29), 3050-3056. ISSN 0022-2461.
28. INAGAKI, Michio a Feiyu KANG. Materials science and engineering of carbon: fundamentals. Second edition. Waltham, MA: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-800858-4.
29. CHUNG, Deborah, D. L. Carbon Fiber Composites. 10. Newton: Butterworth-Heinemann, 1994. ISBN 0-7506-9169-7.
30. TOMSIC, Joan L. a Robert S. HODDER. Dictionary of materials and testing. 2nd ed. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers, c2000. ISBN 0-7680-053.
31. HONGU, Tatsuya a Glyn, O. PHILLIPS. New Fibers. 2nd. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1997. ISBN 1-85573-334.
32. CHAWLA, Krishan Kumar. Fibrous material. Applications of Carbon Fibers. Second edition. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2016. UNIDO guides to information sources. ISBN 978-1-107-02972-9. 250-252
33. HEARLE, J. W. S. High-performance fibres. Applications. Cambridge, England: Woodhead Pub., 2001. ISBN 1-85573-539-3. 187-188
34. STRONG, A. Brent. Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications. 2nd ed. Dearborn, Mich.: Society of Manufacturing Engineers, c2008. ISBN 978-087263854-9.
35. KOBAYASHI, Takaomi. Applied environmental materials science for sustainability. Carbon-Based Composites. Hershey PA: IGI Global, [2017]. ISBN 9781522519713. 114