

# Míra degradace polymerů plněných sklem vlivem opakovaného zpracování

Bc. Juraj Žilinčík

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Juraj Žilinčík**

Osobní číslo: **T14480**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Míra degradace polymerů plněných sklem vlivem opakovaného zpracování**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma založenou na zdrojích z impaktovaných i neimpaktovaných zahraničních i tuzemských časopisů. Na základě získaných znalostí vypracujte plán přípravy a hodnocení vzorků. Výsledky zpracujte a proveďte jejich diskuzi.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího

Schnabel, Wolfram, Polymer degradation : principles and practical applications

Handbook of polymer degradation / edited by S. Halim Hamid

Polymer durability : degradation, stabilization, and lifetime prediction / Roger L. Clough

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: ŽILINČÍK JURA

Obor: Inženýrství polymerů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 11.5.2016



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

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

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

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

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

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

<sup>10</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá zmenami mechanických vlastností polymérnych kompozitov na báze polyamidu 6 (PA6) a polyamidu 6.6 (PA 6.6) vystužených skleneným vláknom na základe opakovaného spracovania. Počas procesu recyklácie sú polyméry vystavované vysokým teplotám a mechanickým namáhaniam, ktoré spôsobujú pokles vlastností v reologických, mechanických a tepelných oblastiach. Z tohto dôvodu vznikla potreba uskutočniť kvantitatívny výskum so zameraním na vyhodnocovanie a analýzu zníženia mechanických vlastností. Metódy použité ku štúdiu boli termogravimetrická analýza (TGA), index toku taveniny (ITT) a statická skúška ťahom. Výsledné zhodnotenie pojednáva o rozsahu škôd spôsobených recykláciou skúmaných materiálov.

Kľúčové slová:

Polyamid 6, polyamid 66, kompozit, sklenené vlákno, degradácia, extrúzia.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with changes in the mechanical properties of fiberglass reinforced polymer composites based on polyamide 6 (PA6) and polyamide 6.6 (PA 6.6) subjected to reprocessing. During the recycling process, the polymers are exposed to high temperatures and mechanical stresses that cause decrease properties in rheological, mechanical and thermal areas. There was the need to carry out quantitative research with a focus on evaluation and analysis of the reduction in mechanical properties. Methods used to study was, thermogravimetric analysis (TGA), melt flow rate (MFR) and tensile testing. The final assessment deals with the extent of damage caused by recycling materials studied.

Keywords:

Polyamide 6, polyamide 66, composite, glass fiber, degradation at the extrusion.

Chcem poďakovať vedúcej diplomovej práce pani doc. Ing. Dagmar Měřínskej, Ph.D. za odborné vedenie, pomoc a možnosť pracovať na diplomovej práci pod jej vedením. Ďalej chcem poďakovať Ing. Alici Tesaříkovej a Ing. Ondřejovi Krejčímu, Ph.D. za podporu a pomoc v laboratóriách a počas riešenia niektorých problémov. Na záver by som chcel poďakovať mojej rodine za ich dôveru a veľmi dôležitú podporu.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 KOMPOZITY</b> .....	<b>12</b>
1.1 ŠTRUKTÚRA .....	12
1.1.1 Matrica .....	12
1.1.2 Vlákňová výstuž.....	12
1.2 KLASIFIKÁCIA KOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV .....	13
1.2.1 Rozdelenie podľa matrice .....	13
1.2.2 Rozdelenie podľa výstuže .....	13
1.2.3 Rozdelenie podľa geometrickej charakteristiky disperznej fázy .....	14
1.2.4 Krátkovláknové a dlhovláknové kompozity .....	15
1.3 PARADOXY KOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV .....	15
1.3.1 Paradox pevného materiálu .....	15
1.3.2 Paradox vláknitej štruktúry .....	16
1.3.3 Paradox dĺžky zaťaženia .....	16
1.3.4 Paradox kompozitného materiálu.....	16
1.4 KRÁTKO-VLÁKNOVÉ KOMPOZITY .....	16
<b>2 DEGRADAČNÉ PROCESY MATRICE</b> .....	<b>19</b>
2.1 TERMO-DEGRADÁCIA .....	20
2.2 MECHANICKÁ DEGRADÁCIA .....	21
2.3 ZMENY NADMOLEKULÁRNEJ ŠTRUKTÚRY .....	22
<b>3 KRÁTKO-VLÁKNITÁ VÝSTUŽ</b> .....	<b>23</b>
3.1 ÚČINKY KRÁTKYCH VLÁKIEN.....	23
3.2 PORUŠOVANIE VLÁKNOVÝCH KOMPOZITOV .....	23
3.2.1 Trhanie vlákien.....	24
3.2.2 Pretváranie a vytváranie defektov v matrici.....	24
3.2.3 Separácia vlákien .....	24
3.2.4 Vyťahovanie vlákien .....	25
3.2.5 Delaminácia.....	25
3.3 DISTRIBÚCIA DĹŽKY VLÁKNA [FIBER LENGTH DISTRIBUTION (FLD)].....	25
3.4 PREKLENOVACIE ROZLOŽENIE NAPÄTÍ .....	27
3.5 PRIEMERNÉ NAPÄTIE VLÁKIEN V JEDNOOSÍCH KOMPOZITOCH .....	29
3.6 PEVNOSŤ SFRP .....	32
3.6.1 Metóda I. ....	32
3.6.2 Metóda II.....	34
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>4 PRÍPRAVA TESTOVANÝCH VZORIEK</b> .....	<b>37</b>
4.1 MATERIÁLY .....	37
4.1.1 Akulon K240-HPG3-GF10 [PA6 10% gf.].....	37
4.1.2 Akulon K240-HPG3-GF15 [PA6 15% gf.].....	37
4.1.3 Ultramid® B3WGM24 20% Glass Filled PA6 [PA66 20% gf.] .....	37
4.1.4 Ultramid® A3WG7 35% Glass Filled PA66 [PA66 35% gf.].....	38



4.2	PRÍPRAVA VZORIEK .....	38
4.2.1	Sušenie .....	39
4.2.2	Vytlačovanie .....	39
4.2.3	Granulovanie .....	40
4.2.4	Skúšobné telieska .....	41
4.2.5	Výsledný produkt .....	42
4.3	SKÚŠKY .....	42
4.3.1	Index toku taveniny (ČSN EN ISO 1 133).....	42
4.3.2	Statická skúška ťahom (ČSN EN ISO 527) .....	43
4.3.3	Termo-gravimetrická analýza (ČSN EN ISO 11 358) .....	44
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY .....</b>	<b>45</b>
5.1	INDEX TOKU TAVENINY .....	45
5.2	TERMO-GRAVIMETRICKÁ ANALÝZA .....	46
5.3	STATICKÁ SKÚŠKA ŤAHOM .....	50
5.3.1	Modul pružnosti v ťahu .....	50
5.3.2	Medz pevnosti .....	52
5.3.3	Pomerné predĺženie .....	55
<b>6</b>	<b>DISKUSIA VÝSLEDKOV .....</b>	<b>58</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>60</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>69</b>
	<b>ZOZNAM GRAFOV .....</b>	<b>70</b>

## ÚVOD

V súčasnosti je známe obrovské portfólio polymérnych materiálov používaných ako v komerčnom sektore tak v technických aplikáciách. Práve v druhom spomenutom odvetví je možné sa stretnúť s problémom priamo spätým s obmedzenou škálou vlastností poskytovaných týmito látkami. Z toho dôvodu sa začali polymérne materiály plniť sekundárnymi zložkami za účelom zlepšiť ich vlastnosti v určitých smeroch ako ku príkladu pevnosť v ťahu, bariérové vlastnosti a mnoho ďalších.

Spolu s technologickým procesom spracovania polymérnych kompozitov je rovnako ako počas spracovania klasických polymérov spojená produkcia odpadov a to v značnej miere. Ako najčastejší prípad možno uviesť pretoky ale tiež rôzne časti odstraňované z profilov počas výroby alebo prípadných nepodarkov. Na tieto problémy priamo navezuje ekonomika daného podniku, kedy je zaťažovaný zabezpečením likvidácie tohto materiálu. Vďaka týmto faktorom vznikla myšlienka recyklovania daných odpadov v rámci prevádzky vo zmysle použitia týchto odpadov ako vstupnú komoditu.

Počas realizácie daného postupu vzniká logicky ďalší problém. Polymérne kompozity rovnako ako iné materiály podliehajú procesu degradácie. Tento proces často nastáva už počas samotného spracovania, čo do istej miery ovplyvňuje životnosť a vlastnosti získaných výrobkov. Degradácia polyméru sa obvykle dokazuje zmenami molekulovej hmotnosti v dôsledku vystavenia polyméru vysokej teplote spracovania a s týmto procesom spojeného mechanického namáhania.

Táto diplomová práca bude pojednávať o mechanických, tepelných a štrukturálnych vlastnostiach polyamidu 6 (PA6), polyamidu 6.6 (PA 6.6) a ich ekvivalentov kompozitných materiálov so skleneným vláknom na základe opakovaného spracovania.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KOMPOZITY

Kompozity sa radia do skupiny heterogénnych materiálov, v ktorom sú špecifickým spôsobom kombinované dva a viac komponentov alebo fáz s výrazne sa líšiacimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Výsledné vlastnosti takto zostaveného kompozitného materiálu sú za správnych podmienok omnoho lepšie než je tomu u čistých oddelených materiálov použitých v kompozite. Preto možno tento materiál pomenovať taktiež ako synergický. Samotná výhoda kompozitného materiálu vspočíva vspočíva v maximalizácii špecifických vlastností získaných minimálnym energetickým vkladom. Niektoré vlastnosti kompozitov nemožno vysvetliť jednoduchým súčtom vlastností zložiek, ale závisí na ich vzájomných interakciách a geometrickom rozložení. [1,2].

### 1.1 Štruktúra

#### 1.1.1 Matrica

Ide o spojitú fázu, ktorá má funkciu spojiva, presycuje systém vlákňovou alebo partikulárnou výstužou. Jej úlohou je zaručenie geometrickej polohy vlákien a tvarovej stálosti výrobku. Zabezpečuje prenos síl na vlákna pri zaťažení a prenos síl medzi vláknami navzájom. Úlohou matrice je tiež chrániť výstuž pred vonkajšími vplyvmi, preto matrica musí byť dostatočne odolná proti širokému spektru chemikálií.

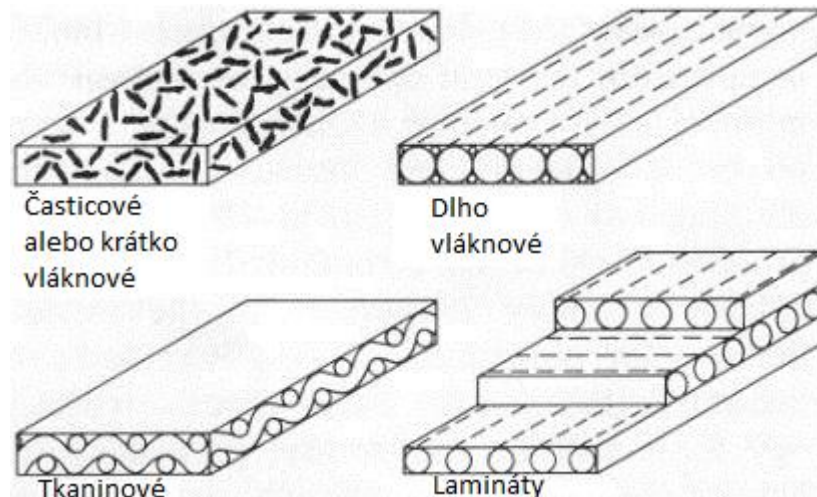
Základným parametrom pevnosti kompozitu je adhézia medzi matricou a časticami komponentov. Matrica musí mať vhodnú viskozitu a povrchové napätie, aby vlákno zmáčala bez defektov [3].

#### 1.1.2 Vlákňová výstuž

Diskontinuitne fázy v kompozite sa nazývajú výstuž. Na rozdiel od matrice je oveľa pevnejšia a tuhšia a má lepšie mechanické vlastnosti. Nevýhodou je jej náchylnosť k poškodeniu v agresívnom prostredí a krehkosť. Problém vzniká tiež udržaním vlákňovej výstuže v požadovanom priestorovom usporiadaní. Významným ukazovateľom vlastností je koncentrácia výstuže, ktorá sa udáva objemovým podielom alebo hmotnostným podielom zložiek [1,3,4].

## 1.2 Klasifikácia kompozitných materiálov

Kompozity môžeme rozdeliť niekoľkými spôsobmi, napríklad podľa vlastností výstuže alebo druhu matrice. Ako kritérium sa tiež používa geometrický tvar, veľkosť, orientácia a rozmery vystužujúcich častíc [4].



Obr. 1 Rozdelenie vláknových kompozitov

### 1.2.1 Rozdelenie podľa matrice

Podľa druhu použitej matrice ako spojitkej fázy možno rozdeliť kompozitné materiály do rôznych skupín ako kovové, alebo keramické či anorganické. Ďalšou možnosťou je matrica na báze polyméru a to jednak z termosetu, termoplastu alebo elastoméru [2].

Významnou prednosťou kompozitov s organickou matricou je synergická kombinácia ľahkej tvarovateľnosti polyméru s pevnosťou a tuhosťou vyztužujúceho vlákna či častice. Nevýhodou u neplnených matric je nízka pevnosť, nízky modul pružnosti, malá creepové odolnosť a značná krehkosť [4].

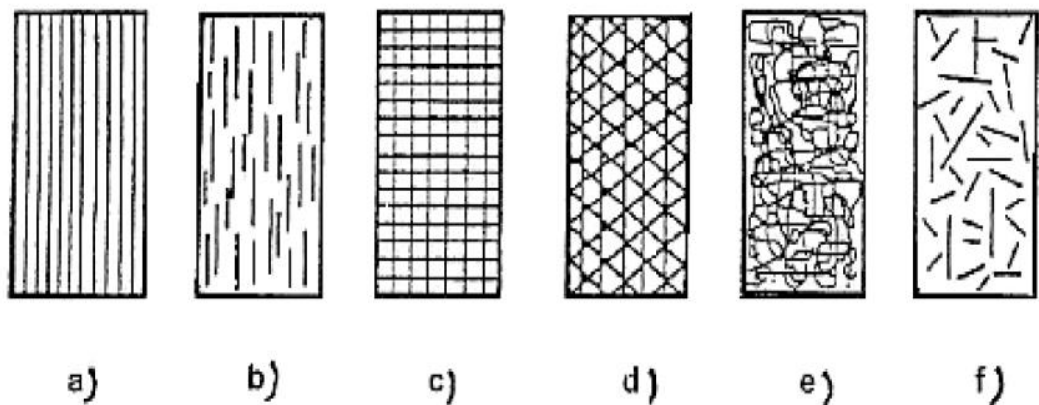
### 1.2.2 Rozdelenie podľa výstuže

Výstuže možno rozdeliť do dvoch skupín a to časticové a vláknové. Materiály vystužené vláknami sú typické tým, že jeden rozmer produktu je výrazne väčší než zvyšné dva. Naopak u časticových kompozitov sa tvary výrazne neodlišujú. Samotná výstuž zlepšuje prenos napätia, ovplyvňuje tuhosť alebo tepelnú odolnosť.

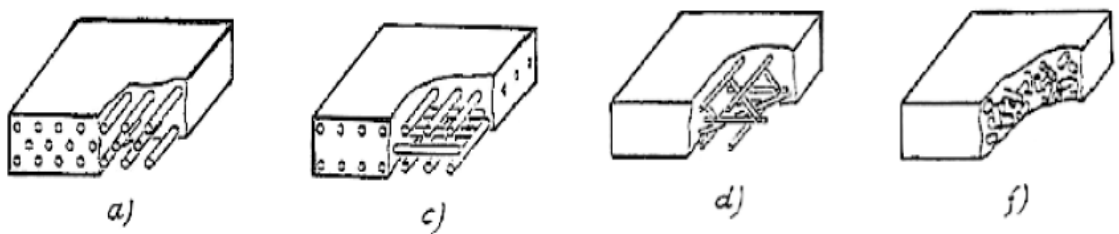
### 1.2.3 Rozdelenie podľa geometrickej charakteristiky disperznej fázy

Na základe tvaru použitých výstužných častíc možno kompozity rozčleniť na časticové s pravidelným a nepravidelným tvarom častice a na vláknové kompozity. Tie ďalej delíme na dlhovláknové, krátkovláknové, pri čom ich možno ďalej deliť na materiály s usporiadanou alebo neusporiadanou orientáciou vlákna. Vláknové kompozity sa ďalej delia na jednovrstvové a mnohovrstvové [3].

Vláknitý výstužný materiál sa ako samostatný konštrukčný prvok používa zriedka. V technických aplikáciách sa vlákna využívajú ako výstuž, kedy vláknové kompozity majú o jeden až dva rády vyššiu pevnosť a tuhosť v porovnaní s nevystuženým polymérom. Pri vonkajšom namáhaní sa vlákna deformujú menej, než polymérna matrica [3,5].



Obr. 2 Rozdelenie vláknových výstuží



Obr. 3 Priestorové usporiadanie vlákien v kompozite

Pre hlavné typy vláknových výstuží kompozitov sa používajú nasledujúce pomenovania:

- a) Jednosmerné dlhé vlákna
- b) Jednosmerné krátke vlákna
- c) Dvojsmerné vystuženie
- d) Viac-smerové vystuženie
- e) Náhodne orientované krátke vlákna [6]

#### **1.2.4 Krátkovláknové a dlhovláknové kompozity**

Za krátkovláknové kompozity možno považovať materiály vystužené vláknami kratšími než je sto-násobok priemeru jedného vlákna. V krátkovláknových kompozitoch vystužených diskontinuitnými vláknami sa prejavuje vplyv koncov vlákien, preto sú vlastnosti závislé na dĺžke vlákna. Ak je dĺžka vlákien stokrát väčšia ako jeho priemer, označujeme také materiály ako dlhovláknové kompozity, tiež nazývané jednosmerné alebo pramencové. Vyznačujú sa vysokou pevnosťou vo smere vlákien a nízkou pevnosťou v smere kolmom na vlákna.

Polymérne materiály možno taktiež vystužovať tkanými alebo splietanými vláknami posilňujúcimi kompozit vo dvoch smeroch. Takto pripravené kompozity sa vyznačujú zvýšenou húčvnatosťou a zabraňujú šíreniu trhlin. Tkané vlákna dávajú materiálu ortotropné vlastnosti v rovine. Ak sa dosiahne náhodnej orientácie, mechanické vlastnosti sú vo všetkých smeroch rovnaké. Takýto kompozit sa nazýva izotropný (trojrozmerný) [3].

### **1.3 Paradoxy kompozitných materiálov**

#### **1.3.1 Paradox pevného materiálu**

Teoretické výpočty spojené s charakteristikami pevnosti kompozitného materiálu sú značne odlišné s reálnymi experimentálne nameranými dátami na rozdiel od nevystužených materiálov, kedy sa takto stanovené parametre takmer nelíšia.

"Skutočná pevnosť materiálu je podstatne nižšia ako pevnosť vypočítaná teoreticky."  
(Zwicky)

### 1.3.2 Paradox vláknitej štruktúry

Z medicínskeho hľadiska, vlákna vyrábané o veľkosti menšej ako cca 14  $\mu\text{m}$  sú nazývané ako karcinogénne. Naopak vlákna s väčšími veľkosťami lepšie odolávajú tlakovému namáhaniu.

"Materiál vo forme vlákna má mnohonásobne vyššiu pevnosť než materiál vo forme kompaktnej hmoty. Čím tenšie je vlákno, tým vyššia je pevnosť." (Griffith)

### 1.3.3 Paradox dĺžky zaťaženia

Skracovaním vlákna a zmenšovaním jeho priemeru sa prispieva ku pevnosti kompozitného materiálu. Tento jav možno vysvetliť prítomnosťou náhodných porúch v štruktúre výstuže.

"Čím kratšia je zaťažovaná časť jednotlivého vlákna, tým vyššia je jeho nameraná pevnosť."

### 1.3.4 Paradox kompozitného materiálu

Tento paradox je spätý so zaťažením kompozitu ťahom. Z tohto dôvodu je neplatný, ak je materiál zaťažovaný tlakom, šmykom alebo ohybom. Je to spôsobené nemožnosťou zachovania geometrie usporiadania a teda obmedzením podieľania sa na prenose síl naprieč materiálom [5,40].

"Kompozitný materiál ako celok môže prevziať napätie, ktoré by jeho slabšie zložku porušilo. Od pevnejšie zložky kompozitu môže prevziať vyšší podiel jej teoretickej pevnosti, než keby bola namáhaná samostatne." (Slyater)

## 1.4 Krátko-vláknové kompozity

Skupina krátkovlákných kompozitov vyplňa medzeru medzi dlhovláknovými kompozitmi a nevystuženými polymérmí [2].

Od kompozitov so spojitou dlhovláknovou výstužou sa líšia faktom, že zaťaženie pôsobiace na kompozit sa rozdeľuje medzi vlákna a maticu. Časť týchto síl sa prenáša tiež



na rozhranie matrica-vláknno. Pri cyklickom zaťažovaní krátkovláknového kompozitu musí matrice znášať väčšie zaťaženie a vznikajú v nej lokálnej poruchy. Z tohto dôvodu sú krátkovláknové kompozity oveľa menej odolné proti únavovému poškodeniu. Únavové poškodenia vznikajú prevažne stratou adhézie medzi vláknom a matricou, zatým čo rozvoj únavových trhlín je riadený tuhosťou materiálu matrice. Dôležitým zdrojom poškodenia vo vystužených polyméroch je tepelná degradácia teplom uvoľneným v materiáli počas cyklu v dôsledku hysteréznej straty a nízkej tepelnej vodivosti [7].

Medzi výhody krátkovláknových kompozitov patrí odolnosť proti starnutiu, nízky creep a pomerne dobrá rozmerová stabilita [7, 8].

Materiály s náhodnou orientáciou vlákien môžu dosahovať takmer izotropných vlastností, teda ich vlastnosti sa buď nejak výrazne alebo vôbec nemenia na základe smeru pôsobenia napätia. Vďaka tejto schopnosti sa vo veľkej miere využívajú v aplikáciách, so špecifickým zámerom. Voľbou konštrukčných premenných a procesných parametrov možno modelovať vlastnosti výstupu v širokom spektre. [9]

Skelné vlákno rovnako ako priemyselné sklo možno vyrábať v rôznych variantách ako vysoko-pevnostné sklo, chemicky odolné sklo alebo odolné voči pôsobeniu teplôt. Ako vláknitá výstuž sa najčastejšie využíva E-sklo, ktoré dosahuje tahových pevností v škále 2 až 3,5 GPa. Príprava kompozitného materiálu vspočíva v zamiešavaní skelných vlákien do polymérnej taveniny. [7, 8]

Ďalej možno použiť štandardné typy uhlíkových vlákien, vedúich elektrický prúd,, krátke keramické vlákna, monokryštalických vlákien a mikrovlákná nie sú zatiaľ v komerčných krátkovláknových kompozitoch s termoplastickou matricou bežne používané. Zvýšenie húževnatosti krehkého kompozitu možno dosiahnuť pridaním húževnatých vlákien, kedy dochádza k vetveniu trhlín. Naopak pridaním húževnatých vlákien do húževnatej matrice sa zmenší schopnosť natiahnutia matrice, a tým sa zníži húževnatosť. [7,10].

Tieto materiály možno spracovávať rovnako ako ich čisté ekvivalenty. Najčastejšie vstrekaním, pretlačovaním, prípadne lisovaním u výrobkov, kde sa nedbá na orientáciu vlákna. Samotná orientácia je silne závislá na hrúbke produktu, technike spracovania, teda na základe reologie, tokových parametrov vyplývajúcich z prevádzkových podmienok. [9]

Význačnou vlastnosťou kompozitných konštrukčných materiálov je ich Youngov modul v ťahu, pevnosť, húževnatosť a rozmerová stabilita pri dlhodobom mechanickom

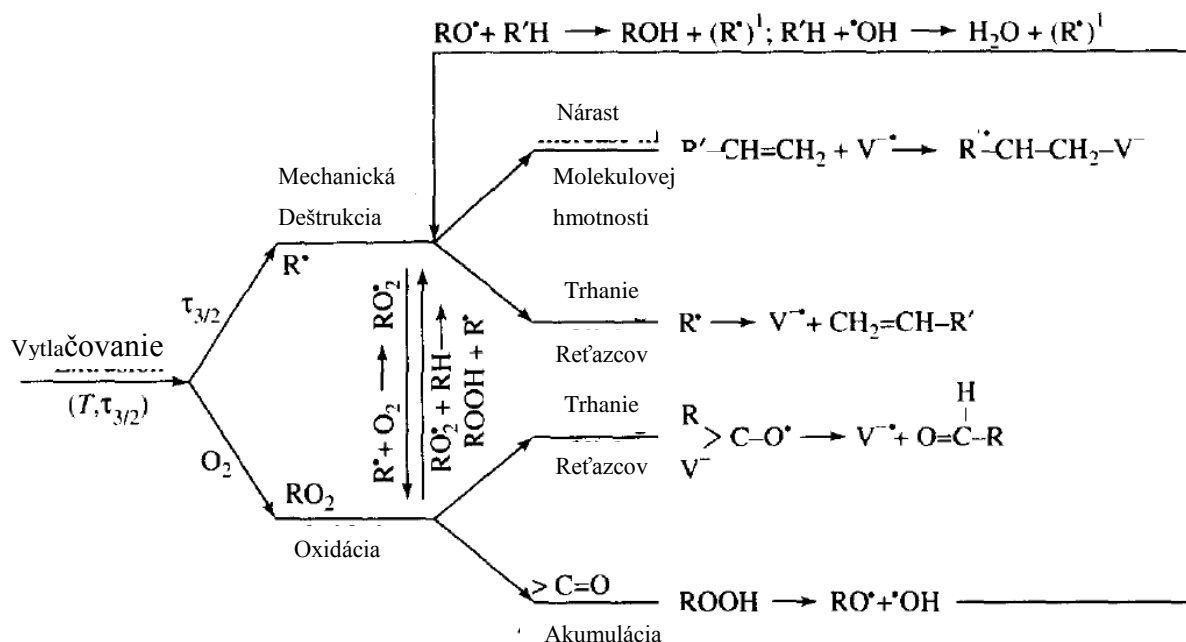
namáhání. Ako u všetkých materiálov, sú tieto parametre ovplyvňované radou podmienok ako teplota, doba pôsobenia síl, prípadne prostredie v ktorom sa nachádzajú. Správanie kompozitu závisí na druhu, orientácii, dĺžke, množstva vlákien a druhu polymérnej matrice. Ďalšími parametrami môžu byť adhézia medzi vláknami a matricou či defekty mikroštruktúry [11].

Vo výsledku sú krátkovláknové kompozity všeobecne pokladané za zosilnené náhrady plastov a ich vlastnosti sú porovnané s vlastnosťami nevystužených plastov alebo kovov [2].

## 2 DEGRADAČNÉ PROCESY MATRICE

Polymérne materiály vystavené spracovateľským procesom, vonkajším vplyvom, prípadne používaní, vykazujú zmeny v štruktúre. Tieto procesy rozdeľujeme do niekoľkých základných skupín ako termodegradácia, fotodegradácia, mechanická degradácia a biodegradácia. Ak je počas procesu tepelnej, alebo svetelnej iniciácie prítomný kyslík, možno hovoriť o termooxidácii a fotooxidácii. [12]

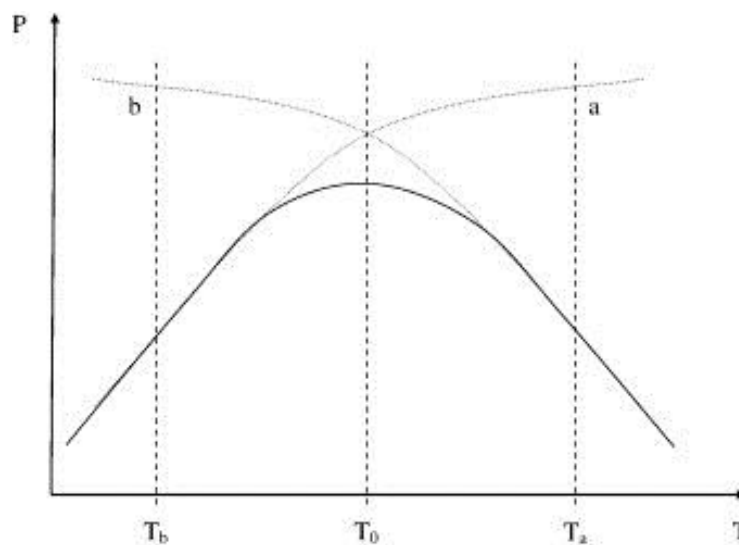
Mechanizmus zmeny molekulovej hmotnosti pri spracovaní polymérov bol preukázaný a overený vedcami Gol'dberg a Zaikov (Obr. 4). Výsledky tejto práce ukazujú, že kinetika chemických premien, ktoré sa objavujú počas spracovania polymérov môžu byť označené obvyklým systémom tepelnej oxidácie, v ktorom je trhanie polymérnych reťazcov popísané iniciačnou rýchlosťou  $W_0$ . Gol'dberg a Zaikov analyzovali niektoré deje, a dospeli k záveru, že  $W_0$  nemá priamy vplyv na znižovanie molekulárnej hmotnosti, a udáva len počet voľných radikálov zapojených do oboch procesov. Je zrejmé, že  $W_0$  je funkcia teplota, reologických parametrov a molekulárnej hmotnosti. Podľa schémy makromolekuly transformácie uvedené dve (Obr. 4) [12, 13]



Obr. 4 Transformácia makromolekuly počas procesu vytlačovania [12]

## 2.1 Termo-degradácia

Jeden z hlavných zdrojov problémov, počas spracovania polymérnych materiálov, pochádza z vysokej viskozity taveniny polymérov. Väčšina priemyselných termoplastických polymérov, sú spracovávané v teplotnom intervale 400 - 650 K. Je zrejmé, že spracovanie v intervale 800-1000 K, kde sa očakáva, že viskozita je zvyčajne 10 až 1000 - krát nižšia, by minimalizovala veľa dôležitých technologických a ekonomických obmedzení. Bohužiaľ, to nie je možné, pretože polyméry sú pri týchto teplotách tepelne nestabilné. Spracovateľské činnosti sú vždy vykonávané v teplotných oblastiach, kde viskozita taveniny je pomerne vysoká, tesne pod  $t_0$ , čo možno taktiež nazývať maximálnou teplotou, pri ktorej je materiál ešte stabilný (TSC). Podstatným kritériom je však difúzna hranica: nie je presne stanovený diskretný prah degradačných procesov. To znamená, že optimálne podmienky spracovania sa týkajú všeobecne malej časti štrukturálnej integrity makromolekúl, ako je znázornené na obrázku 5. [15, 13]



Obr. 5 Znáznornenie vplyvu teploty spracovania (doba spracovania sa predpokladá konštantná) na spracovateľnosť. (A) Vplyv fyzikálnych parametrov. (B) Vplyv tepelnej degradácii. [14]

Pôsobením nízkej teploty ( $T_b$ ), majú za následok vysokú viskozitu, teda obmedzenie spracovateľnosti a vystavenie materiálu mechanickej degradácii.

Naopak pôsobením vysokej teploty ( $T_a$ ), je spracovateľská časť obmedzená tepelným stárnutím. Tento jav môže ovplyvniť vlastnosti materiálu v mnohých ohľadoch, ako v molekulárnej zmene hmotnosti, ale tieto účinky sú zvyčajne zanedbávané v procesoch tvárnenia. Zodpovedajúce štrukturálne zmeny však môžu mať vplyv na dlhodobé vlastnosti. [14,15]

Tepelným účinkom vyvolaný rozpad polyméru v inertnej atmosfére alebo vákuu. V priebehu tohto procesu dochádza ku vzniku prchavých produktov a nedefinovateľného uhlíkového zvyšku. Dôvodom skúmania termodegradácie je samotné spracovanie materiálov, kedy sa často dosahujú teploty v rozmedzí od 200 °C do 300 °C. Samotný rozklad sa počas tohto procesu nemusí nejako výrazne prejavovať, no vznikajú poruchové centrá, ktoré sú príčinou následných reakcií. [16]

Pod pojmom tepelné stárnutie možno vnímať proces prebiehajúci počas výrazne nižších teplôt ako pri tepelnom rozklade. Ide o dlhodobý proces, počas ktorého nastávajú zmeny ako na molekulárnej úrovni, tak na nadmolekulárnej štruktúre. Tepelná odolnosť polymérov je z veľkej časti úzko spätá s pevnosťou väzieb nachádzajúcich sa v polyméry. Od-búravanje môže prebiehať dvoma spôsobmi. [16,18,15]

- **Štatistické štiepenie** – Sled jednotlivých štiepných reakcií na rôznych miestach reťazca
- **Depolymerácia** – Rozklad makromolekúl, pri ktorom dochádza vo veľkej miere ku vzniku monomérov. Tento typ rozpadu prebieha len u malej skupiny materiálov.

## 2.2 Mechanická degradácia

Spôsobuje zmenu molekulárnej a nadmolekulárnej štruktúry, čím ovplyvňuje vlastnosti polyméru. K štiepeniu dochádza v momente, keď sa v hmote nahromadí vyššie napätie než pevnosť kovalentnej väzby. Degradáčnemu mechanizmu podliehajú pevné materiály napríklad počas mletia, tiež však nastáva u tavenín počas bežného spracovania polymérov a v roztokoch počas miešania alebo prietokom roztoku kapilármi. [18,19, 13]

V momente, keď sa poruší väzba C-C vzniká voľný radikál. Najviac štiepných reakcií nastáva za znížených teplôt, so stúpajúcou teplotou ich množstvo klesá z dôvodu vyššej ohybnosti reťazcov a poklesu šmykových síl. Ako prvé degradujú dlhšie reťazce a trhanie

prebieha, dokiaľ nie je ich dĺžka kritická. U semikryštalických polymérov sa trhajú prednostne reťazce v amorfnej fáze. V prvej fáze vznikajú radikály v mieste prerušenia makromolekuly. Vzhľadom na svoju reaktivitu reagujú so susedným reťazcom za vzniku nového radikálu, ktorý sa teraz už nachádza na reťazci. [19,21]

### 2.3 Zmeny nadmolekulárnej štruktúry

Počas degradačných procesov dochádza ku zmene mechanických vlastností, rozpustnosti, teploty tavenia, k tvarovým a rozmerovým zmenám, a v niektorých prípadoch ku zmene spracovateľnosti. Pod teplotou tavenia kryštalického podielu sú polyméry s pravidelným usporiadaním reťazcov schopné kryštalizácie. Jej rýchlosť priamo závisí na teplote a množstve nepravidelností reťazcov, prípadne nečistôt nachádzajúcich sa n polyméry. Tieto závady spôsobujú zníženie  $T_m$  a tiež spôsobujú zníženie podielu kryštalickej fázy. Vznik kryštalizačných zárodkov je priamo spätý s mechanizmom, kinetike kryštalizácie a v značnej miere na priebehu chladenia.

Z reálnej praxe je zrejmé, že úplnej kryštalizácie sa u žiadneho polyméru nedá dosiahnuť. Samotný kryštalizačný proces možno rozdeliť na dve fázy

- **Primárna** – je definovaná rovnovážnym stavom hustoty  $\rho$ .
- **Sekundárna** – prejavuje sa v prípadoch, kedy sa počas primárnej fázy nedosiahne konečnej hranice a kryštalizácia prebieha ďalej, čo je charakterizované zvýšením hustoty. Stárnutie materiálu, u ktorého prebieha tento proces je závislé na jeho rýchlosti, ktorá je asi o dva rády nižšia ako rýchlosť primárnej kryštalizácie. Zapríčiňuje fyzikálne, tvarové zmeny a vznik trhlín. [18,21]

### 3 KRÁTKO-VLÁKNITÁ VÝSTUŽ

#### 3.1 Účinky krátkych vláknien

Vystužením vláknami dochádza ku nárastu pevnosti a tuhosti v dôsledku zabudovania výstužného materiálu do matrice polyméru. Platí tuná podmienka, že výstužné vlákna sú pevnejšie než samotná matrica. Kompozitné materiály sa vyznačujú tým, že napätie pôsobiace na materiál je prenášané skrz matricu na výstuž a toto pôsobenie je prenášané na konce vláknien prípadne na ich plochu, ktorá sa nachádza v blízkosti koncov. [5,17]

Pôsobením zaťaženia ťahom na matricu a teda priamo vlákna, sa vlákno snaží predĺžiť, no vplyvom vyššieho modulu pružnosti sa vlákno predĺži menej než matrica. Toto je zdrojom medzifázového šmykového napätia, ktoré sa zvyšuje od stredu, kde sa limitne blíži nule ku koncom vlákna. Tento jav je tiež závislý vzdialenosťou plochy od stredu vlákna. [7]

Schopnosť absorbovať napätia z matrice je obmedzená adhéziou koncov vlákna s polymérom. Z toho vyplýva, že na týchto koncoch vzniká najväčšie šmykové napätie a teda dochádza ku preklzu. Pri dosiahnutí kritického napätia môže nastať situácia, kedy sa vlákno z matrice vytrhne. Ak k tomuto javu nastane, je potrebné voliť výstuž dlhších vláknien. Z tohto dôvodu sa zaviedol pojem kritická dĺžka vlákna. Je to vlastne minimálna dĺžka vlákna, ktorá je ešte schopná za predpokladu kvalitnej adhézie zotrvať v matrici a absorbovať pôsobiace napätie. [5,15]

Účinnosť krátkych vláknien v spočíva v brzdení vzniku a rastu počiatočných trhlin pôsobiacich kolmo. [9, 17]

#### 3.2 Porušovanie vláknových kompozitov

Pôsobením napätia spôsobovaného buď staticky alebo rázovo je kompozitný materiál schopný absorbovať energiu dvoma spôsobmi:

- **Pretvorenie materiálu** nastáva ako prvé. Táto vlastnosť je silne spätá s odolnosťou materiálu. U krehkých materiálov sa takto absorbuje málo energie. Naopak u húževnatých materiálov takto dochádza ku veľkým plastickým pretvoreniam a teda ku vysokej absorpcii energie.

- **Tvorba nových povrchov** nasleduje za pretvorením v momente, kedy napätie dosiahne kritickej hodnoty a začne dochádzať ku trhaniu matrice. Je možné predpokladať, že kompozitné materiály podliehajú tomuto mechanizmu rovnako ako sa to vyskytuje u iných materiálov ako napríklad zlomenými vláknami, chybami v matrici, či uvoľnením adhezívnych fáz vlákno/matrica.

Počas procesu porušovania ku absorbovaniu energie prispievajú rôzne mechanizmy, ktoré pri kombinácii správnej matrice so správnym druhom výstuže budú vytvárať synergický efekt [19].

### 3.2.1 Trhanie vlákien

Rozvoj trhliny v kolmom smere na vlákna spôsobí to, že sa jednotlivé vlákna začnú pretŕhať. Tento jav je podmienený dosiahnutím medze pretvorenia vlákien. Aj napriek svojim vysokým odolnostiam voči napätiam, nemožno veškeré vlastnosti pripisovať len vláknam. Tie totiž dokážu absorbovať len určitú časť pôsobiaceho napätia.

### 3.2.2 Pretváranie a vytváranie defektov v matrici

Ku dosiahnutiu úplnej deštrukcii kompozitného materiálu musí dôjsť nie len ku zlyhaniu vlákna ale aj ku pretrhnutiu matrice. Absorbovaná energia potrebná tomuto deju je priamo úmerná násobku povrchovej energie a novo vzniknutej lomovej plochy. Na základe charakteru trhliny možno hovoriť o veľkosti lomovej energie. Malá plocha sa rovná malej energii. Ak však ide o rozvetvenú lomovú plochu, energia je mnohonásobne vyššia a teda aj samotná húževnatosť materiálu narastá [19].

### 3.2.3 Separácia vlákien

Ak sa trhliny v matrici šíria vo smere vlákien, môže nastať situácia, že sa vlákna vďaka trhlíne oddelia od matrice. Tento dej je spôsobovaný prerušovaním chemických, prípadne sekundárnych väzieb na rozhraní vlákno/matrica. Ak sa tak stane je možné hovoriť, že sú síce vlákna pevné ale adhézia k matrici je veľmi nízka. Z týchto tvrdení vyplývajú dva závery. Ak sa vlákna oddeľujú ale tento proces sa realizuje na rozsiahlejšom okolí, lomová energia narastá. Naopak znížením adhézie narastá rázová energia, ktorá vedie ku delaminácii.



### 3.2.4 Vytáhovanie vlákien

Ku tomuto deju nadchádza v prípadoch, keď sa do húževnatej matrice vloží krehké alebo diskontinuitné vlákno. Pôsobením napätia na takto pripravený materiál dochádza k prenosu energie na vlákno a zvyšovaním jeho koncentrácie sa redukuje klz matrice. Výsledný dej môže prebiehať až v zmysle vytáhovania zlomených vlákien z matrice za sprievodu pretvárania matrice.

### 3.2.5 Delaminácia

Trhliny vytvorené týmto dejom sa zaslujú za absorpciu veľkého množstva lomovej energie. Najčastejšie vznikajú pri skúšaní v ohybe alebo rázových testoch Charpy, prípadne Izod. [5]

## 3.3 Distribúcia dĺžky vlákna [fiber length distribution (FLD)]

Počas procesu extrúzie a injekčného vstrekovania je polymérny kompozit vystavovaný vysokým šmykovým napätiam pôsobením závitú vytlačacej skrutky alebo piestu. Za týchto podmienok dochádza ku lámaniu vlákien a vo finále nastáva narúšanie symetrickosti distribúcie dĺžok výstužných vlákien. Mechanické vlastnosti SFRP sú nepochybne späté s touto vlastnosťou. Distribúcia dĺžky vlákien môže byť popísaná funkciou hustoty pravdepodobnosti. Definujme dĺžku vlákna funkciou hustoty pravdepodobnosti  $f(L)$ , takže  $f(L)dL$  a  $F(L)$  sú hustotou pravdepodobnosti hovoriacej, že dĺžka vlákna je medzi  $L$  a  $L+dL$  a pravdepodobnosť, že dĺžka vlákna je menšia, alebo rovná  $L$ : [36,37,22,28,37]

$$F(L) = \int_0^L f(x)dx \quad a \quad \int_0^{\infty} f(x)dx = 1$$

(1)

Dva parametre Weibull-ovej distribučnej funkcie boli navrhnuté za účelom popísania distribúcie dĺžky výstužného vlákna a bolo preukázané, že tento prístup je účinný pri popise rozdelení hustoty pre polymérne kompozity vystužené krátkym skleneným vláknom: [22]

$$f(L) = \left(\frac{m}{n}\right) * \left(\frac{L}{n}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{L}{n}\right)^m\right] \quad \text{pre } L > 0 \quad (2)$$

Kde  $m$  a  $n$  sú tvarové parametre. Ďalšia forma Weibullovhého rozdelenia, taktiež nazývaná Tung-ova distribúcia bola daná: [28]

$$f(L) = abL^{b-1} \exp(-aL^b) \quad \text{pre } L > 0 \quad (3)$$

Kde  $a$  a  $b$  sú parametre rozmeru a tvaru. Ak sa do rovnice (2) vloží  $b = m$  a  $a = n-m$ , dosiahne sa rovnakého výsledku ako u rovnice (2). Rovnica (3), sa úspešne používa pre popis dĺžok vlákien u krátko-vlánitých sklenených kompozitov polyamidu. Kumulatívna distribučná funkcia  $F(L)$ , môže byť získaná kombináciou výrazov (1) a (3): [28]

$$F(L) = 1 - \exp(-aL^b) \quad \text{pre } L > 0 \quad (4a)$$

Z toho vyplýva, že percentuálne zastúpenia vlákien kratších než  $L_c$ , môžu byť vyjadrené vzťahom:

$$\alpha = 1 - \exp(-aL_c^b) \quad (4b)$$

Zo vzťahu (8) možno predpokladať, že dĺžka vlákna je približne rovnaká než priemer počtu daných vlákien:

$$L_{mean} = \int_0^{\infty} Lf(L)dL = a^{-\frac{1}{b}}\Gamma\left(\frac{1}{b} + 1\right) \quad (5)$$

kde  $\Gamma(x)$  je funkciou gamy. Najpravdepodobnejšia dĺžka (režim dĺžky),  $L_{mod}$ , môže byť získaná rozlišovaním funkcie (3), a postavenia výslednej rovnice nule:

$$L_{mod} = \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{ab}\right]^{1/b} \quad (6)$$

### 3.4 Preklenovacie rozloženie napätí

Ak je na krátko-vláknitý polymér použité zaťaženie, bude medzifázové šmykové napätie medzi vláknami a matricou rásť s nárastom aplikovaného napätia. Aby bolo možné odhadnúť silu potrebnú k prerušeniu kompozitu na nejakom náhodnom priereze, je potrebné vyhodnotiť namáhanie vlákien v lomovej rovine, a prioritne vysvetliť lomovú mechaniku jedného vlákna. [29,23]

Keď sa vlákna krížia s rovinu trhliny a vlákna sú orientované rovnobežne s normálou roviny trhliny alebo v smere zaťaženia,  $F$  (pozri obr. 6 (a)), potom preklenovacie napätie  $\sigma_f$  vlákna cez trhlinu je popísané ako:

$$\sigma_f = \frac{L_s 2\pi r_f \tau_i}{\pi r_f^2} = \frac{2L_s \tau_i}{r_i} \quad \text{pre} \quad L_s < \frac{L_c}{2} \quad (7)$$

$$\sigma_f = \sigma_{fu} \quad \text{pre} \quad L_s \geq \frac{L_c}{2}$$

Kde  $L_s$  je dĺžka kratšieho vloženého vláknitého segmentu a  $\tau_i$  označuje medzifázové šmykové napätie, ktoré sa pokladá za konštantné. Avšak, keď vlákno prechádza šikmo rovinou trhliny (vid' obr. 6 (b)), potom preklenovacie napätie  $\sigma_{f\theta}$  možno vyjadriť ako: [31-35]

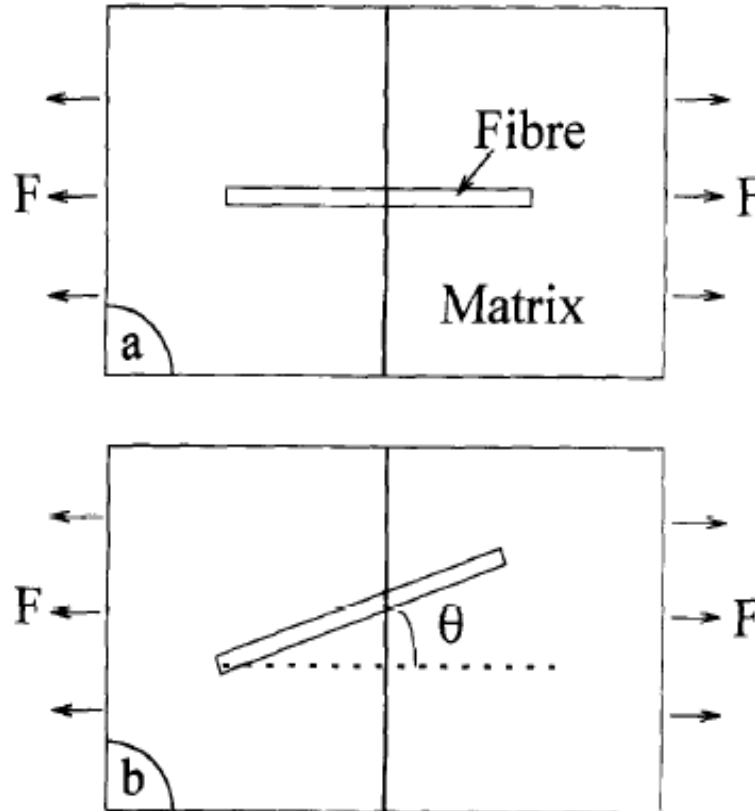
$$\sigma_{f\theta} = 2L_s \left( \frac{\tau_i}{r_f} \right) \exp(\mu\theta) \quad \text{pre} \quad L_s < \frac{L_{c\theta}}{2} \quad (8)$$

$\theta$  znázorňuje uhol medzi vláknom a normálou roviny trhliny;  $\mu$  je koeficient trenia medzi vláknom a matricou, v mieste kríženia; a  $L_{c\theta}$  označuje kritickú dĺžku vlákna pre šikmo prekrížené vlákna. Ak  $L_s \geq L_{c\theta}/2$ , preklenovacie napätie šikmého vlákna je potom dané: [23,24,30,32]

$$\sigma_{f\theta} = \sigma_{fu\theta} \quad \text{pre} \quad L_s \geq \frac{L_{c\theta}}{2} \quad (9)$$

Kde  $\sigma_{fu\theta}$  označuje namáhanie pri lome šikmých vlákien, to jest šikmá pevnosť v ťahu vlákien. Vzhľadom na to, že ohybové namáhanie spôsobuje zdanlivú stratu pevnosti vlákien, vo výsledku sa znižuje sila potrebná ku prelomeniu šikmého vlákna. [23,24 ,26]

Z daných tvrdení vyplýva, že šikmá pevnosť v ťahu šikmých vlákien je výrazne nižšia a klesá s nárastom uhla sklonu.



Obr. 6 Schematické znázornenie vlákna na rovine lomu: (a) vlákno je orientované paralelne s normálou roviny trhliny; (b) vlákno pootočené o uhol  $\theta$  k normále roviny lomu.[22]

Takže zavedenie šikmej pevnosti v ťahu vlákien môže nepochybne pomôcť predpovedať lepšie mechanické správanie kompozitov s krátkymi vláknami. V prípade, že vlákna sú krehké (napríklad sklenené vlákna, atď.), potom  $\sigma_{fu\theta}$  môže byť vyjadrené podľa nasledujúceho vzorca: [23,24]

$$\sigma_{fu\theta} = \sigma_{fu}[1 - A \cdot \tan(\theta)]$$

(10)

Kde  $A$  je konštanta pre špecifický systém vlákno/matrica. Je zrejmé, že v tomto mieste bude maximálny uhol orientácie vlákien pre  $\sigma_{fu\theta} \geq 0$ :

$$\theta_{max} = \arctan\left(\frac{1}{A}\right) \quad (11)$$

Ak  $\theta \geq \theta_{max}$ , potom  $\sigma_{fu\theta} = 0$ . S prihliadnutím na frikčný efekt a vlákna namáhané v ohybe, kritickú dĺžku vlákien možno odvodiť z rovníc (8)-(10):

$$L_{c\theta} L_c [1 - A \cdot \tan(\theta)] / \exp(\mu\theta) \quad (12)$$

V prípade, že zanedbáme účinky trenia,  $\mu = 0$  potom rovnica (12) sa zjednoduší na tvar:

$$L_{c\theta} = L_c [1 - A \cdot \tan(\theta)] \quad (13a)$$

V prípade, zanedbania ohybového efektu,  $A = 0$  sa rovnica (12) zredukuje na tvar: [17]

$$L_{c\theta} = L_c / \exp(\mu\theta) \quad (13b)$$

Nakoniec po zanedbaní trecích účinkov a ohýbania vlákna pod napätím,  $\mu = 0$  a  $A = 0$ , redukuje rovnicu (12) na tvar: [37,38]

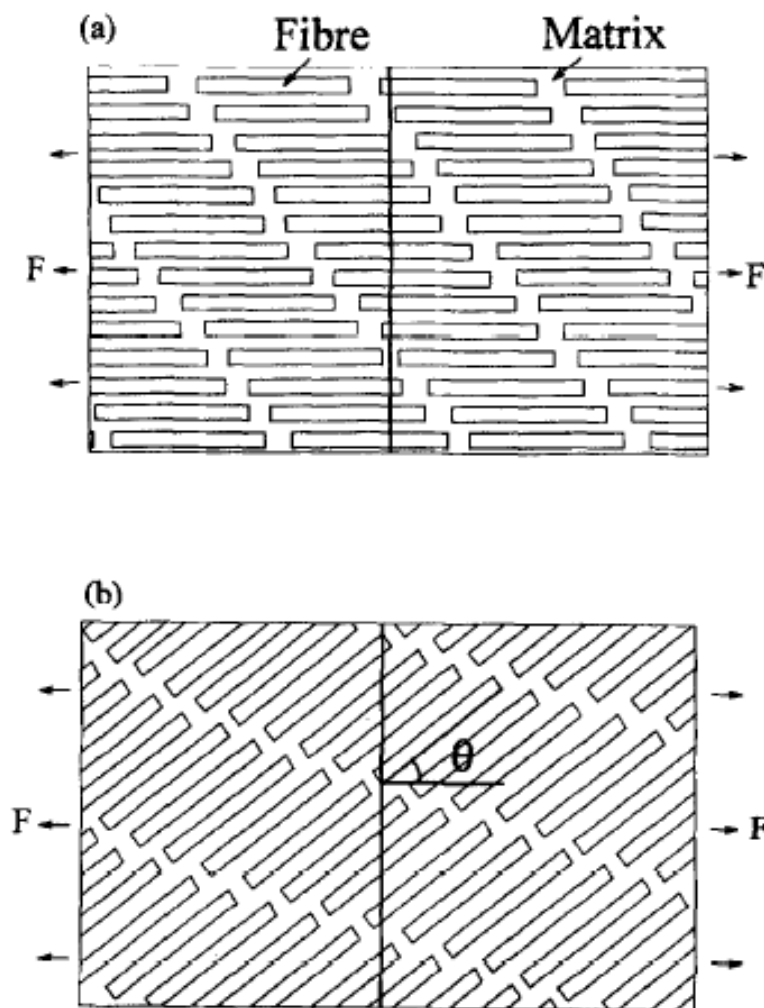
$$L_{c\theta} = L_c \quad (13c)$$

### 3.5 Priemerné napätie vlákien v jednoosých kompozitoch

Za podmienku sa predpokladá fakt, že budú výstužné vlákna orientované len v jednej osi. Vlákna majú rovnakú dĺžku,  $L$  a priemer  $d$ , a sú dokonale vyrovnané v smere pôsobiaceho zaťaženia,  $F$ . Predpokladá sa, že tieto vlákna sú rozdelené rovnomerne. Bude odhadované napätie potrebné ku prerušeniu kompozitu na nejakom náhodnom priereze, ako je znázornené na obr. 7 (a). Dĺžka vlákna v mieste lomovej roviny sa pohybuje v rozmedzí od 0

do  $L/2$ . Ak je dĺžka tohto vlákna menšia ako  $L/2$ , potom nastáva úplné oddelenie vlákna od matrice, teda vlákno sa vytiahne. V opačnom prípade sa vlákno zlomí.

Ak dĺžka vlákna,  $L$ , je menšia, než je kritická dĺžka vlákna,  $L_c$  potom sa bude vlákno vyťahovať aj napriek faktu, že dĺžka vlákna na kratšom úseku je rozhodne menšia ako  $L_c/2$ . Dĺžka vlákna v matrici v mieste prechodu trhliny sa pohybuje od 0 do  $L/2$  a priemerná dĺžka vlákna kratšieho segmentu cez rovinu trhliny je  $L/4$ , pretože sa predpokladá, že sa vlákna rozdeľujú v matrici rovnomerne. [22]



Obr. 7 Schematické znázornenie trhliny prechádzajúcej cez vlákna: (a) vlákna sú vo smere pôsobenia sily a trhlina prechádza priečne; (b) vlákna sú usporiadané pod uhlom  $\theta$  ku normále roviny trhliny.[22]

Potom priemerné premost'ujúce namáhanie vlákien cez rovinu trhliny je:

$$\sigma_f = \frac{\left(\frac{L}{4}\right) 2\pi r_f \tau_i}{\pi r_f^2} = L\tau_i/d \quad (14)$$

$$\sigma_f = \sigma_{fu}L/(2L_c) \quad (15)$$

$$\sigma_{fu} = L_c\tau_i/r_f \quad (16)$$

Ak je dĺžka vlákien,  $L$ , väčšia ako  $L_c$  potom bude kratší úsek vlákna vytiahnutý. Ak je kratšia dĺžka segmentu menšia ako  $L_c/2$ , a kratšia dĺžka segmentu sa bude pohybovať od 0 do  $L_c/2$ . To znamená, že priemerná dĺžka kratších úsekov je  $L_c/4$  a zodpovedajúci podiel vlákien je  $L_c/L$ . V prípade, že kratšia dĺžka segmentu vlákien je väčšia než  $L_c/2$ , potom sa vlákno nebude vyťahovať a zlomí sa. Pri zlyhaní kompozitu a frakcia vlákien je  $1 - L_c/L$ . Takže priemerné premost'ujúce napätia vlákien s dĺžkou väčšou ako  $L_c$  môžu byť dané:

$$\sigma_f = \frac{\left[\left(\frac{L_c}{L}\right)\left(\frac{L_c}{4}\right) 2\pi r_f \tau_i + \left(1 - \frac{L_c}{L}\right) \pi r_f^2 \sigma_{fu}\right]}{\pi r_f^2} = \sigma_{fu}\left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \quad (17)$$

Vo vyššie uvedenom odvodení, sa pre jednoduchosť zanedbáva namáhanie cez konce vlákna. [23]

Po druhé sa predpokladá, že kompozity s vláknami orientovanými šikmo v uhle  $\theta$  s rovinou trhliny, ako je znázornené na obr. 7 (b). Podobne ako u vyššie uvedených odvodení, možno dosiahnuť priemerné preklenovacieho napätia: [22]

$$\sigma_{f\theta} = \frac{\left(\frac{L}{4}\right) 2\pi r_f \tau_i \exp(\mu\theta)}{\pi r_f^2} = \frac{\sigma_{fu\theta} L \exp(\mu\theta)}{2L_c} \quad \text{pre } L < L_{c\theta}$$
(18)

$$\begin{aligned} \sigma_{f\theta} &= \left(\frac{L_{c\theta}}{L}\right) \left(\frac{L_{c\theta}}{4}\right) 2\pi r_f \tau_i \exp(\mu\theta) + \frac{\left(1 - \frac{L_{c\theta}}{L}\right) \sigma_{fu\theta} \pi r_f^2}{\pi r_f^2} \\ &= \sigma_{fu\theta} \left(1 - \frac{L_{c\theta}}{2L}\right) \quad \text{pre } L \geq L_{c\theta} \end{aligned}$$
(19)

### 3.6 Pevnosť SFRP

Na základe uvedenej diskusie je možné odvodiť silu SFRP. Pevnosť kompozitu môže byť hodnotená dvoma rôznymi spôsobmi.

#### 3.6.1 Metóda I.

Predpokladáme, že sú vlákna rovnomerne distribuované. Potom sila potrebná ku zlyhaniu akéhokoľvek prierezu z kompozite môže predstavovať pevnosť kompozitu. Ak  $N$  označuje celkový počet vlákien v kompozite,  $N_i$  je počet vlákien s dĺžkou od  $L$  do  $L+dL$  a orientované v uhle od  $\theta$  do  $\theta+d\theta$ .  $f(L)$  a  $g(\theta)$  sú funkcie distribúcie dĺžok vlákien a rozloženie orientácie vlákien v danom poradí, ak sú  $f(L)$  a  $g(\theta)$  nezávislé. potom:

$$\frac{N_i}{N} = f(L)g(\theta)dLd\theta$$
(20)

Objem subfrakcie,  $V_i$ , vlákien s dĺžkou od  $L$  do  $L+dL$  a ich orientáciou v uhle od  $\theta$  do  $d\theta$  možno získať:

$$\sigma_{cu} \sum_{\theta=\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sum_{L=L_{min}}^{L_{max}} V_i \sigma_{\theta} + \sigma_m V_m$$
(21)



Kde  $V_f$  je objemový podiel vláken v kompozite a  $L_{mean}$  je stredná dĺžka vlákna zo všetkých vláken v kompozite. Pevnosť kompozitu je príspevok všetkých vláken o dĺžke od  $L_{min}$  do  $L_{max}$  a orientačného uhla od  $\theta_{min}$  do  $\theta_{max}$  a maticou: [27]

$$\sigma_{cu} = \sum_{\theta=\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sum_{L=L_{min}}^{L_{max}} V_i \sigma_{f\theta} + \sigma_m V_m \quad (22)$$

Kombinovanie rovníc (20) - (22) so zahrnutím celých škál  $\theta$  a  $L$  dostaneme:

$$\sigma_{cu} = V_f \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \int_{L_{min}}^{L_{max}} f(L)g(\theta)(L/L_{mean})\sigma_{f\theta}dLd\theta + \sigma_m V_m \quad (23)$$

Následným nahradením rovnicami (10), (12), (18) a (19) do rovnice (23), dostaneme silu CFRP:[29]

$$\sigma_{cu} = \chi_1 \chi_2 V_f \sigma_{fu} + \sigma_m V_m \quad (24)$$

Čím väčšia je hodnota  $\chi_1$  a  $\chi_2$ , tým vyššia je pevnosť kompozitu. Ak  $\theta=0$ ,  $\chi_1$  by malo byť rovné 1, a to je prípad jednosmerne usporiadaného kompozitu s krátkymi vláknami. Potom faktorom dĺžky vlákna je:

$$\chi_2 = \int_{L_{min}}^{L_c} \left[ \frac{L^2}{2L_c L_{mean}} \right] \int_{L_c}^{L_{max}} \left( \frac{L}{L_{mean}} \right) \left[ 1 - \frac{L_c}{2L} \right] f(L) dL \quad (25)$$

### 3.6.2 Metóda II.

Predpokladá sa obdĺžniková vzorka s dĺžkou troch navzájom kolmých hrán označovaných ako  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Os  $c$  je rovnobežná so smerom zaťaženia. Objem vzorky je: [27]

$$V = abc \quad (26)$$

V súlade s definíciou, objemový podiel vlákien je daný vzťahom:

$$V_f = NA_f L_{mean}/V \quad (27)$$

$A_f$  je plocha priečneho prierezu vlákna. Dĺžka priemetu vlákna s dĺžkou  $L$ , uhol  $\theta$  vzhľadom ku orientácii je:

$$L_p = L \cos(\theta) \quad (28)$$

Teda priemerný počet vlákien s dĺžkou od  $L$  do  $L+dL$  a uhlom od  $\theta$  do  $\theta+d\theta$ , ktoré prekračujú ľubovoľný bod vo vzorke, môže byť daný:

$$N_c = N_i L_p / c \quad (29)$$

Ak  $N_i$  je hodnota dĺžky vlákna od  $L$  do  $L+dL$  a uhol od  $\theta$  do  $\theta+d\theta$  ako je dané rovnicou (20). Potom tuhosť kompozitu môžeme vyjadriť:

$$\sigma_{cu} = \left(\frac{1}{A_c}\right) \sum_{\theta=\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sum_{L=L_{min}}^{L_{max}} N_c \sigma_{f\theta} A_{f\theta} + \sigma_m V_m \quad (30)$$

Kde  $A_c$  je prierezová plocha vzorky v rovine ab;  $A_{f\theta}$  je plocha šikmých vlákien pod uhlom  $\theta$  vzhľadom k osi prierezu a je vyjadruje  $A_f/\cos(\theta)$ . Náhradou rovníc (20) (28) - (31) za rovnicu (32) a náhrady súčtov integráciami, bolo nakoniec získané:

$$\sigma_{cu} = V_r \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \int_{L_{min}}^{L_{max}} f(L)g(\theta) \left( \frac{L}{L_{mean}} \right) \sigma_{f\theta} dL d\theta + \sigma_m V_m \quad (31)$$

Je vidieť, že rovnice (23) a (33) sú rovnaké, a preto poskytujú rovnaké výsledky.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 PRÍPRAVA TESTOVANÝCH VZORIEK

### 4.1 Materiály

#### 4.1.1 Akulon K240-HPG3-GF10 [PA6 10% gf.]

Polyamid 6 vystužený 10%-ami sklenených vlákien navrhnutý tak, aby ho bolo možné použiť pre rôzne techniky spracovania, zodpovedajúci norme ISO 1043 PA6-I-GF10. Používa sa vo výtlačných aplikáciách vrátane profilovaných trubiek a monofilamentných produktov. Ide o polyamid vhodný pre filmové vytlačovanie, používa sa na rôzne vstrekovacie a vyfukovacie aplikácie. Najčastejšie aplikácie tohto materiálu sú v automobilovom priemysle a to v sacom potrubí, motora, pohonných jednotkách, airbagoch, vonkajších obloženiach, vnútorných obloženiach, elektrických súčiastiach a konektoroch. Špeciálna charakteristika tohto materiálu je vysoká odolnosť voči a tepelná stabilita.

Tab. 1 Materiálové parametre – Akulon K240-HPG3-GF10

Parameter	Index toku taveniny	Teplota tavenia	Navíhavosť	Hustota
Jednotka	g/10min	°C	%	kg/m <sup>3</sup>
Hodnota	36	220	6,8	1 100

#### 4.1.2 Akulon K240-HPG3-GF15 [PA6 15% gf.]

Polyamid 6 vystužený 15%-ami sklenených vlákien. Výroba a využitie sa zhoduje s materiálom Akulon K240-HPG3-GF10.

Tab. 2 Materiálové parametre – Akulon K240-HPG3-GF15

Parameter	Index toku taveniny	Teplota tavenia	Navíhavosť	Hustota
Jednotka	g/10min	°C	%	kg/m <sup>3</sup>
Hodnota	49	220	6,8	1 200

#### 4.1.3 Ultramid® B3WGM24 20% Glass Filled PA6 [PA66 20% gf.]

Polyamid 6.6 tepelne stabilizovaný, odolný voči nárazu. Vyznačuje sa vysokou viskozitou, vysokou homogenitou taveniny, vynikajúcou tepelnou odolnosťou a vyššou životnosťou v zmysle tepelného starnutia. Ponúka vynikajúcu dlhodobú odolnosť voči teplu, a je vhodný pre prácu v prostredí, ktoré sa vyznačujú veľmi vysokými teplotami.

Vďaka svojej vysokej homogenite taveniny, tento produkt môže byť použitý na výrobu dutých telies, technológiou sacieho vyfukovania, ako sú nádrže alebo potrubia. Typickými aplikáciami sú turbo vzduchové kanály, najmä vstupné kanály do 200 ° C.

*Tab. 3 Materiálové parametre – Ultramid® B3WGM24 20% Glass Filled PA6*

Parameter	Index toku taveniny	Teplota tavenia	Navíhavosť	Hustota
Jednotka	g/10min	°C	%	kg/m <sup>3</sup>
Hodnota	41	240	7,1	1 370

#### 4.1.4 Ultramid® A3WG7 35% Glass Filled PA66 [PA66 35% gf.]

Polyamid 6.6 s obsahom 35% sklenených vlákien s tepelnou odolnosťou vhodnou pre technológiu vstrekovania. Typické aplikácie zahŕňajú ozubené kolesá, elektromagne-tický ventil skrine, káblové prílohy, automobilových distribútorov pohonných hmôt a komponenty pre automobilový radiacej páky.

*Tab. 4 Materiálové parametre - Ultramid® A3WG7 35% Glass Filled PA66*

Parameter	Index toku taveniny	Teplota tavenia	Navíhavosť	Hustota
Jednotka	g/10min	°C	%	kg/m <sup>3</sup>
Hodnota	49,3	260	5,3	1410

## 4.2 Príprava vzoriek

Skúšané materiály boli spracovávané v súlade s predpísanými podmienkami v materiálových listoch. Keďže skúmané materiály boli radené do skupiny polyamidov, neoddeliteľnou súčasťou procesu prípravy bolo vysušenie vzoriek z dôvodu vysokej absorpcie vzdušnej vlhkosti do štruktúry materiálu. Tento jav by ďalej zapríčiňoval tvorbu chýb v štruktúre,

degradáciu materiálu počas spracovania a vo výsledku hrubé ovplyvnenie výsledných zisťovaných parametrov.

#### 4.2.1 Sušenie

Proces sušenia prebiehal za použitia zariadenia opatreného termostatom a cirkuláciou média odvádzajúceho vlhkosť. Sušenie bolo prevádzané v súlade s predpismi pre dané materiály. Táto operácia sa opakovala vždy pred každým ďalším spracovaním, aby sa dosiahlo simulovania, čo najvernejších podmienok, ktorým je materiál reálne počas procesu spracovania na regranulát a následného použitia ako náhrada určitej percentuálnej časti vstupného materiálu. Podmienky sušenia pre dané materiály sú zhrnuté v tabuľke 5.

Tab. 5 Podmienky sušenia

Materiál	Teplota [°C]	Doba [h]
PA6 10% gf.	70	18
PA6 15% gf.	75	20
PA66 20% gf.	85	24
PA66 35% gf.	90	24

#### 4.2.2 Vytlačovanie

Správne vysušené materiály boli ďalej prepracovávané. Za účelom skúmania starnutia materiálu počas spracovania je tento proces pilierom daného skúmania, teda bolo dbané na správnosť a presnosť dodržania daných podmienok. Počas tohto procesu boli pozorované materiálové zmeny v podobe zmeny tlaku vo vytlačovacej hlave avšak tieto parametre boli len orientačné. Materiály boli podrobené procesu vytlačovania deväť krát z dôvodu čo najviac zvýrazniť pokles materiálových charakteristík. Podmienky počas spracovania jednotlivých materiálov boli na konštantnej úrovni. Výsledný materiál bol vo forme struny avšak s vysokou tendenciou k tečeniu, preto ho bolo potrebné efektívne chladiť, k čomu bola použitá cirkulácia vzduchu v okolí vytlačovacej hlavy vďaka ventilátoru. Takto čiastočne schladený materiál bol odťahovaný rýchlosťou 0,6 kilometra za hodinu.



Obr. 8 Jednošnekový vytlačovací stroj COLLIN E 20 P. L/D = 25

Tab. 6 Podmienky vytlačovania

Materiál	Zóna 1 [°C]	Zóna 2 [°C]	Zóna 3 [°C]	Zóna 4 [°C]	Otáčky [UPM]
PA6 10% gf.	230	240	250	260	50
PA6 15% gf.	230	240	260	270	50
PA66 20% gf.	230	250	270	285	55
PA66 35% gf.	250	270	295	290	55

Počas tohto procesu boli postupne izolované jednotlivé šarže v poradí tri, šesť a deväť. Tieto boli ďalej použité ako zdroj skúšobného materiálu a tvorbu skúšobných teliesok.

#### 4.2.3 Granulovanie

Materiál získaný z extrúzie bol vo forme nekonečnej struny. Preto ho bolo potrebné po každom procese previesť na spracovateľnú formu. V tomto prípade granulát o veľkosti 2 až 4 milimetre. Proces prebiehal na nožovom granulovacom zariadení, kedy materiál vchádzal do komory s rotujúcim hriadeľom opatreným valcovým nožom.



#### 4.2.4 Skúšobné telieska

Ako finálny proces prípravy materiálu na samotné testovanie bol príprava skúšobných vzoriek konkrétne obojstranných lopatiek určených pre statické ťahové skúšky. Tieto boli zhotovované na zariadení DEMAG ergotech 50-200 systems. Jednotlivé materiály boli opätovne sušené, ako je popisované v tabuľke 5. Ako oddelujúce preplachovacie médium boli použité čisté nedegradované materiály jednotlivých druhov, aby nedošlo ku skresľovaniu a ovplyvňovaniu výsledkov medzi jednotlivými materiálmi.



Obr. 9 Vstrekovací lis DEMAG ergotech 50-200 systems

Tab. 7 Podmienky vstrekovania vzoriek

Materiál	Zóna [°C]				Tlak [MPa]	
	1	2	3	4	Vstrek.	Dotlak
PA6 10% gf.	250	260	265	270	100	70
PA6 15% gf.	255	270	275	280	100	70
PA66 20% gf.	265	280	285	290	120	75
PA66 35% gf.	270	285	290	295	120	75

Podmienky vstrekovania boli nastavované experimentálne z dôvodu prítomnosti sklenej výstuže a už samotného degradovaného materiálu, tak aby boli zhodné pre všetky skúmané frakcie. Ďalšie parametre, ktoré je nutné pripomenúť sú teplota formy, ktorá bola konštantne nastavená na 220 °C z dôvodu vysokých teplôt taveniny a nebezpečia tvorby napäťových špičiek v materiáli, povrchovým vadám, zamrznutia napätí, prípadne samotných tva-

rových nedostatkov, doba chladenia 20 sekúnd. Čas dotlaku bol zvolený na 20 sekúnd z dôvodu eliminácie zmrštení a dosiahnutia čo najmenších prepadlín na výrobkoch. Vďaka tomuto faktu nemusela byť doba chladenia príliš dlhá.

#### 4.2.5 Výsledný produkt

Vstrekovaným produktom boli skúšobné telesá, využívané pre mechanickú analýzu statickým ťahom a a skúšku vrubovej húževnatosti. Veľkú časť hmotnosti výrobku zaujíma vtokový kanál. Je dobré dodať, že hmotnosť jedného skúšobného telesa sa pohybovala v rozmedzí 14 až 15 gramov v závislosti na materiáli a hmotnosť vtokových kanálov medzi 10 až 11 gramov. To tvorí v priemere 25 až 26 gramov materiálu na teliesko.

### 4.3 Skúšky

#### 4.3.1 Index toku taveniny (ČSN EN ISO 1 133)

Technologická skúška určená ku posudzovaniu polymérnych materiálov v zmysle pozorovania množstva polymérnej taveniny v gramoch alebo v  $\text{cm}^3$ , ktoré pretečie tryskou definovaných rozmerov, pri daných podmienkach. Toto množstvo sa ďalej prepočítava na časový interval desať minút. V závislosti na rýchlosti toku taveniny možno určovať viskozitu a taktiež molekulovú hmotnosť danej látky. Nízka hodnota ITT znamená vysokú viskozitu a vysokú molekulovú hmotnosť, zatiaľ čo vysoká hodnota ITT znamená nízku viskozitu a nízku molekulovú hmotnosť. Ku skúmaniu tokových charakteristík materiálov bol využitý kapilárny reometer v laboratóriu U1/122.



Obr. 10 Vytlačovací plastometer

#### 4.3.2 Statická skúška ťahom (ČSN EN ISO 527)

Mechanické vlastnosti materiálu v ťahu sú jedny z najdôležitejších materiálových charakteristík pre navrhovanie konštrukčných dielov. Skúška ťahom umožňuje stanoviť pevnosť v ťahu (Youngov modul pružnosti  $E$  a iné materiálové mechanické vlastnosti, ako je sklz  $\sigma_y$  alebo deformácia na medzi sklzu  $\epsilon_y$ , kde dochádza k prvému makroskopickému plastickému zdeformovaniu, pevnosť materiálu a napätie pri pretrhnutí). Tieto mechanické vlastnosti sú ďalej používané ako ukazateľ použiteľnosti materiálu pre konkrétnu aplikáciu.



Obr. 11 Galdabini s označením QUASAR 25

Ako meracie zariadenie bol použitý prístroj Galdabini s označením QUASAR 25. Skúška ťahom bola vykonaná v súlade s EN ISO 527. Ku získaniu dát bolo meraných 10 skúšobných telies. Z týchto skupín boli ďalej selektované vzorky v zmysle rozptylu hodnôt a dôrazom dosiahnuť čo najužšej distribúcie hodnôt.

### 4.3.3 Termo-gravimetrická analýza (ČSN EN ISO 11 358)

Z dôvodu skúmania objemu frakcie výstužného vlákna v jednotlivých šaržiach materiálov a samotným testovaním správnosti použitých materiálov bola použitá termo-gravimetrická analýza (TGA). Pomocou TGA je možnosť zaznamenať zmeny hmotnosti vzorky ako funkciu teploty a času za stanovených podmienok (typ atmosféry, teplota, rýchlosť ohrevu). Pre analýzu bolo použité zariadenie Termogravimetrický analyzátor TA TGA Q500. Podmienky počas merania boli nastavené pre všetky merania konštantne ako je znázornené v tabuľke.



Obr. 12 Termogravimetrický analyzátor TA TGA Q500

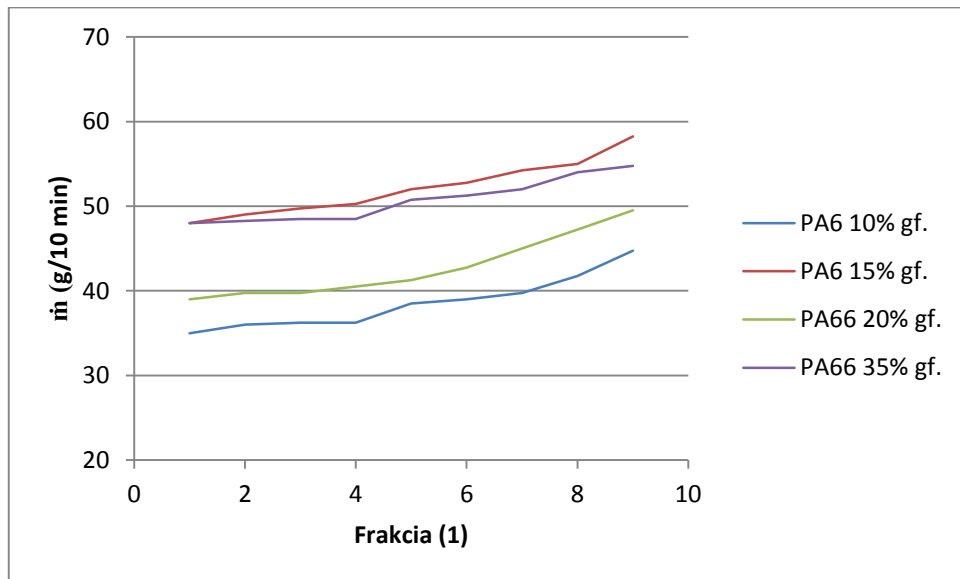
Tab. 8 Metóda merania termo-gravimetrickej analýzy

Kelínok	Prostredie			Teplota [°C]		Teplotný gradient [°C/min]
	Plyn	Prietok plynu [ml/min]		Min.	Max.	
		Zrovnací	Vzorka			
Hliník	Dusík	40	60	30	600	10

## 5 VÝSLEDKY

### 5.1 Index toku taveniny

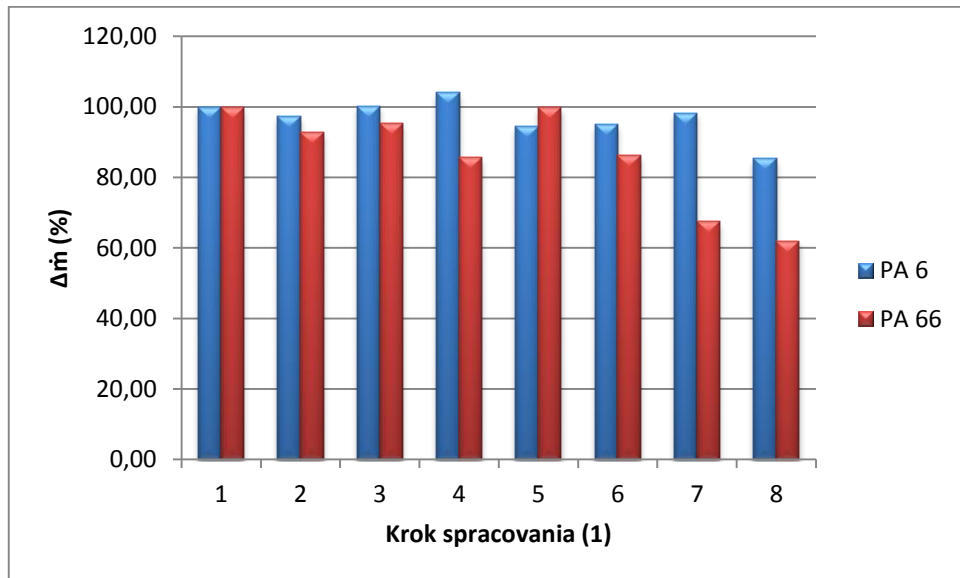
Počas spracovania boli z jednotlivých frakcií materiálov odoberané vzorky granulátu za účelom sledovania tokových vlastností pomocou kapilárneho reometra (tab. Reometer).



Graf 1 Zmena hmotnostného prietoku na počet cyklov vytlačovania

Bolo zistené, že skúmané polyamidové kompozity vystužené skleneným vláknom podliehajú vplyvom tepelného a šmykového namáhania. Ich reakcia na tieto javy súvisí s tokovými vlastnosťami. Z diagramu je zrejmé, že materiály s vyšším plnením tečú lepšie. U polyamidu 6 plneného skleneným vláknom v objeme 10 a 15 percent krivka stúpa podľa predpokladu a v závislosti na reálnych tokových parametroch, kedy počas degradácie dochádza ku skracovaniu reťazcov polymérnych materiálov a teda k nárastu rýchlosti toku za zaťaženia. Počas procesu extrúzie boli pre oba materiály nastavené rovnaké podmienky, teda možno predpokladať, že sklenená výstuž bude poškodená buď v rovnakej miere alebo aspoň v čo najmenšom intervale distribúcie, teda rozdiely v toku z veľkej miery súvisia s poškodením matrice. Táto zmena bola vyhodnocovaná v zmysle zhodnej matrice ako zmena rozdielu hmotnostného prietoku jednotlivých materiálov medzi krokmi degradácie. Táto závislosť je vynesená v grafe 2, kde 100% predstavuje rozdiel ITT pre dvojice rovnakých materiálov s rovnakým plnením na krok spracovania. Z týchto závislostí je zrejmé, že polymérne matrice

vykazujú exponenciálne narastajúci index toku taveniny, teda podliehajú degradácii exponenciálnou radou a zvyšovaním zastúpenia výstužnej zložky vzrastá odolnosť voči tomuto javu.



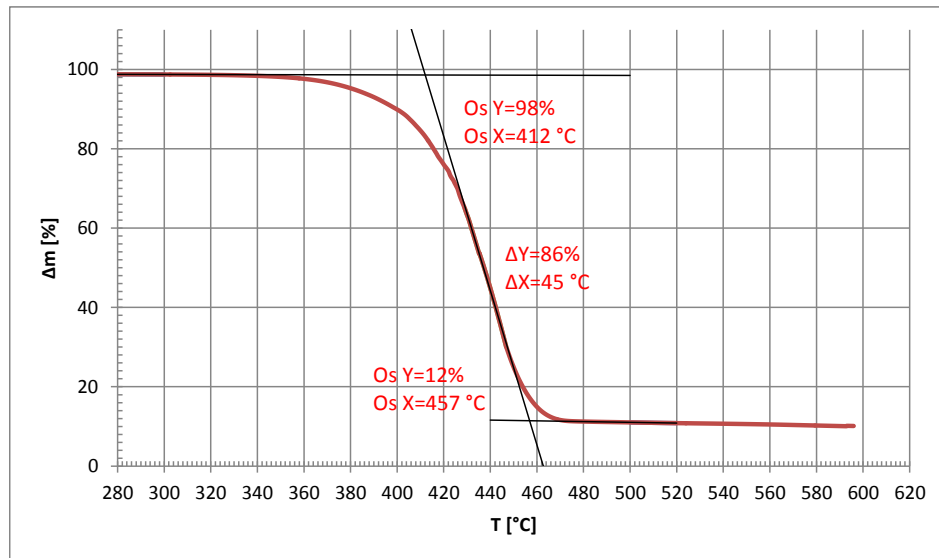
*Graf 2 Percentuálna zmena hmotnostného pietoku medzi jednotlivými spracovaniami pre rôzne vystuženia*

## 5.2 Termo-gravimetrická analýza

Vzorky granulátu rady 0, 3, 6 a 9 boli ďalej podrobené testovaniu tepelnej odolnosti za sledovania úbytku hmotnosti vzorky s úmyslom sledovania hmotnostnej zložky sklenej vláknovej výstuže. Toto meranie potvrdilo, že počas spracovania nedošlo ku stratám výstužného materiálu, čo dokazuje zhodná hodnota pre každý materiál v závere merania.

Ďalej možno z vývoja kriviek tvrdiť, že materiály počas jednotlivých spracovávaní menia svoju štruktúru. Toto je možné podložiť čiastočnou stratou tepelnej odolnosti, čo vyplýva zo zlomov na krivkách, kedy viackrát prepracované materiály vykazujú pokles pri nižších teplotách ako pôvodný nedegradovaný materiál. Tiež tu možno pozorovať rozdielny charakter poklesu, kedy nedegradovaný materiál vykazuje mierne strmší pokles než nedegradovaný materiál.

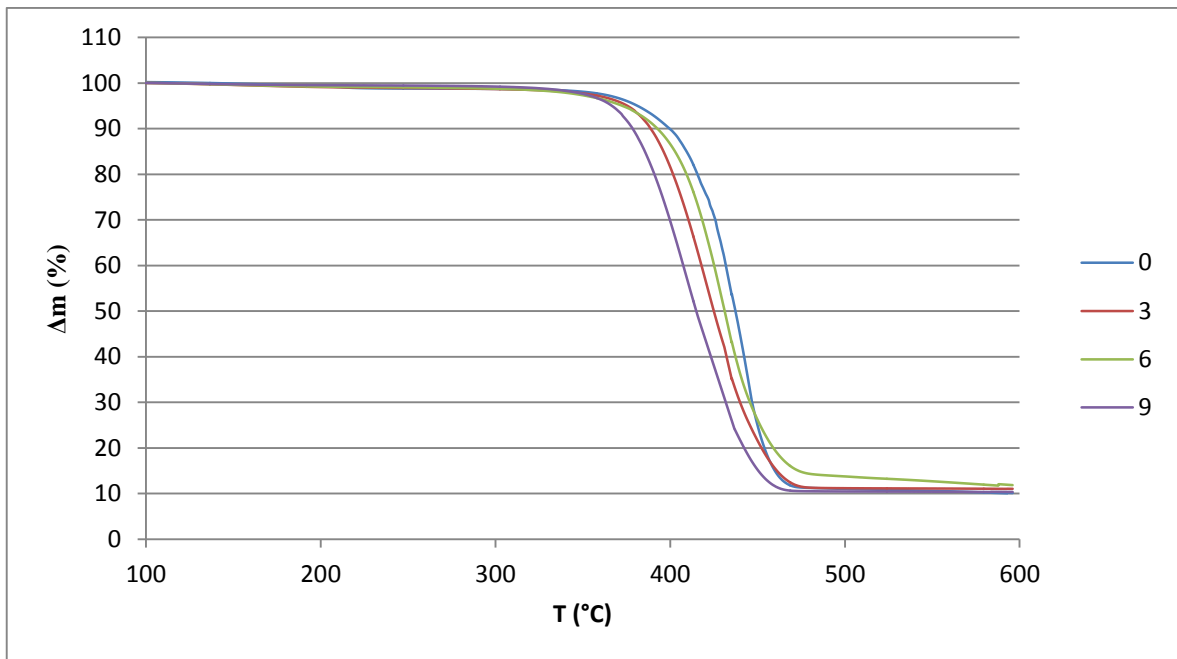
Z kriviek boli jednotlivé zlomy graficky analyzované s úmyslom stanoviť strednú teplotu zmeny charakteru funkcie. Jednotlivé získané údaje sú zhrnuté v tabuľke 9. Na závislosti (Obr. 13) je ukážka danej analýzy pre polyamid 6 vystužený 10%-ami.



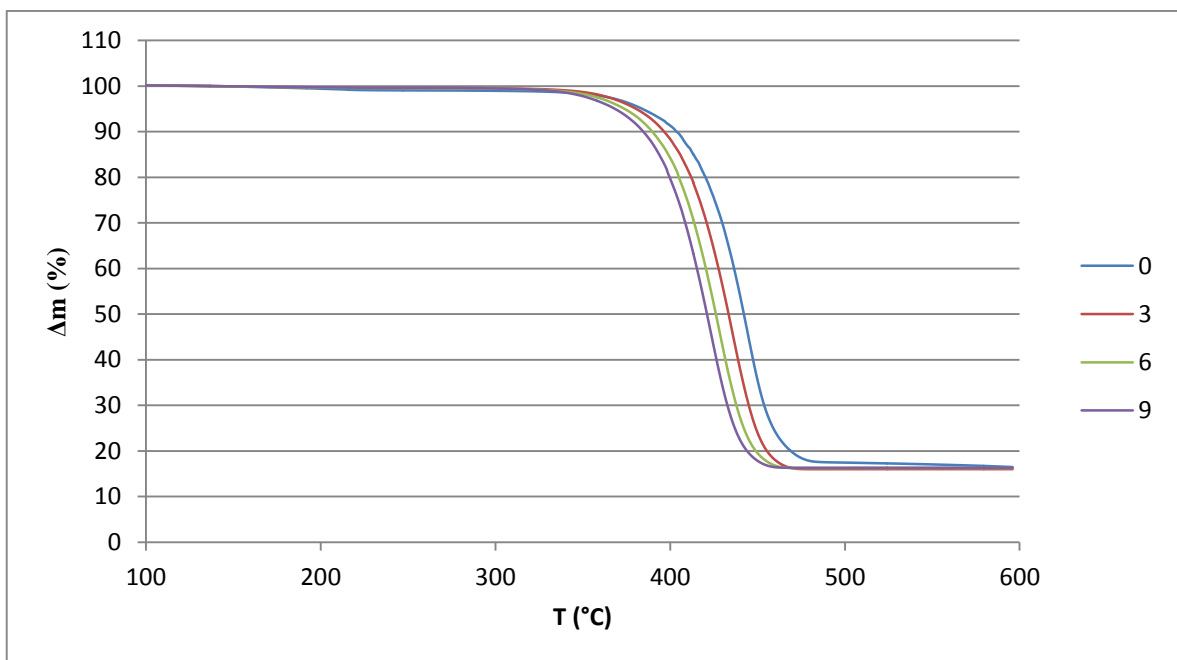
Obr. 13 Vzor odčítania parametrov pre TG analýzu

Tab. 9 Hodnoty teplôt v mieste zlomu pre skúmané materiály

Materiál	Stupeň spracovania	Teplota [°C]		
		Začiatok	Koniec	Úsek poklesu
PA6 10% gf.	0	412	457	45
	3	390	453	63
	6	399	455	56
	9	379	448	69
PA6 15% gf.	0	415	459	44
	3	405	453	48
	6	397	446	49
	9	393	440	47
PA66 20% gf.	0	417	469	52
	3	402	463	61
	6	396	458	62
	9	395	457	62
PA66 35% gf.	0	392	444	52
	3	391	441	50
	6	389	441	52
	9	381	435	54

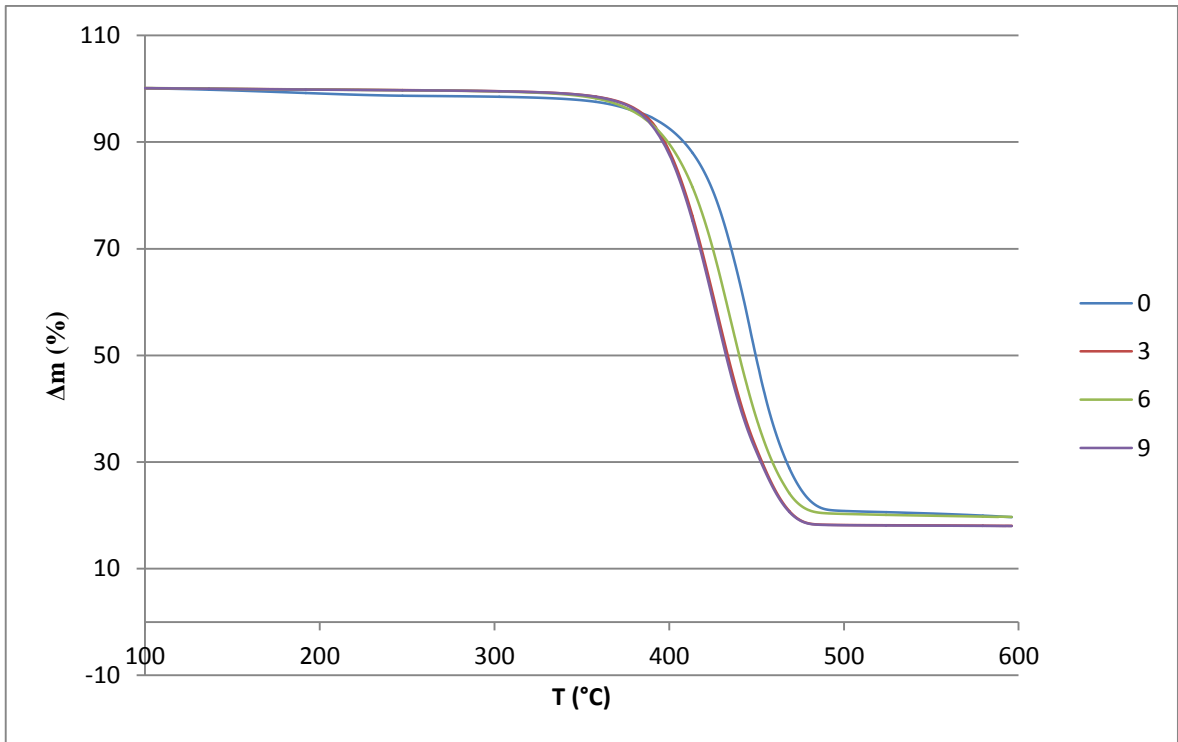


Graf 3 TGA závislost' vybraných frakcií PA6 10% gf.

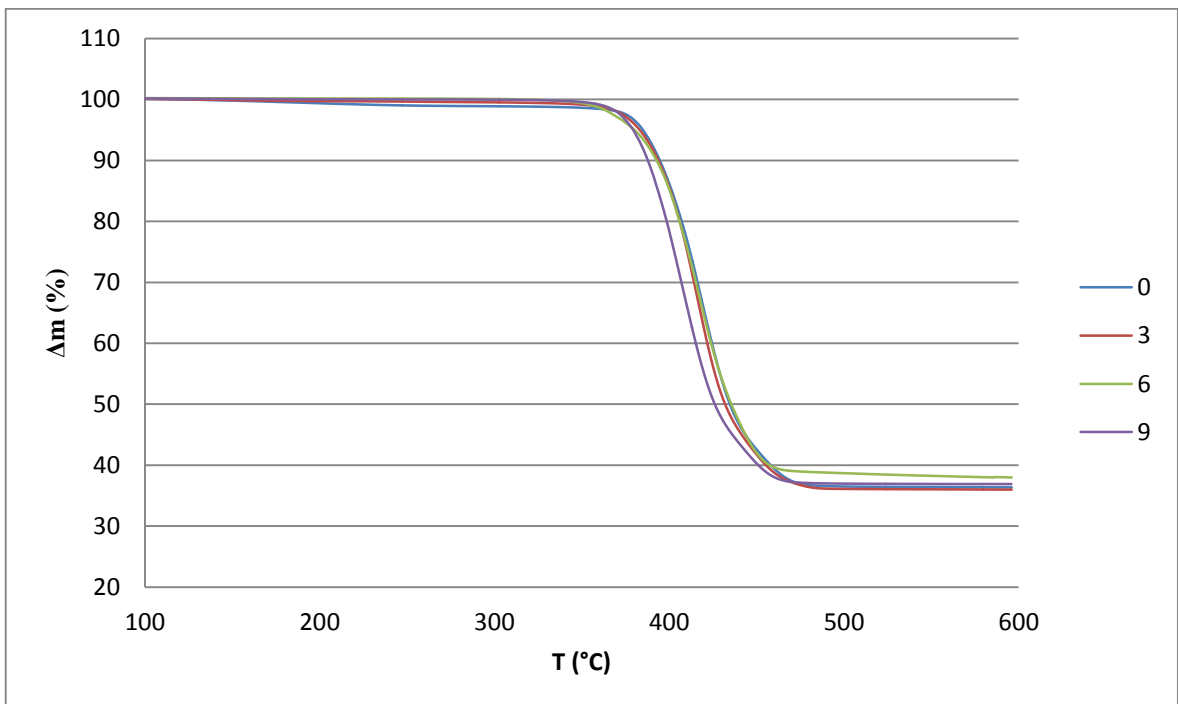


Graf 4 TGA závislost' vybraných frakcií PA6 15% gf.





Graf 5 TGA závislost' vybraných frakcií PA66 20% gf.



Graf 6 TGA závislost' vybraných frakcií PA66 35% gf.

### 5.3 Statická skúška ťahom

Na záver boli materiály podrobené jedno-osému statickému namáhaniu na trhacom zariadení. Skúšané boli obojstranné lopatky o rozmeroch zodpovedajúcimi norme ČSN EN ISO 527. Počas tohto testu boli skúmané tri hlavné materiálové charakteristiky a ich zmena v súvislosti s frakciou vzoriek.

#### 5.3.1 Modul pružnosti v ťahu

Každá zo vzoriek materiálov bola podrobená desiatim meraniam z dôvodu presnosti nameraných dát a eliminácie možných nepresností. V tabuľkách 10 a 11 sú zhrnuté aritmetické priemery jednotlivých meraní v závislosti na stupeň degradácie spolu so smerodatnými odchýlkami.

Tab. 10 Moduly pružnosti pre materiály na báze PA6

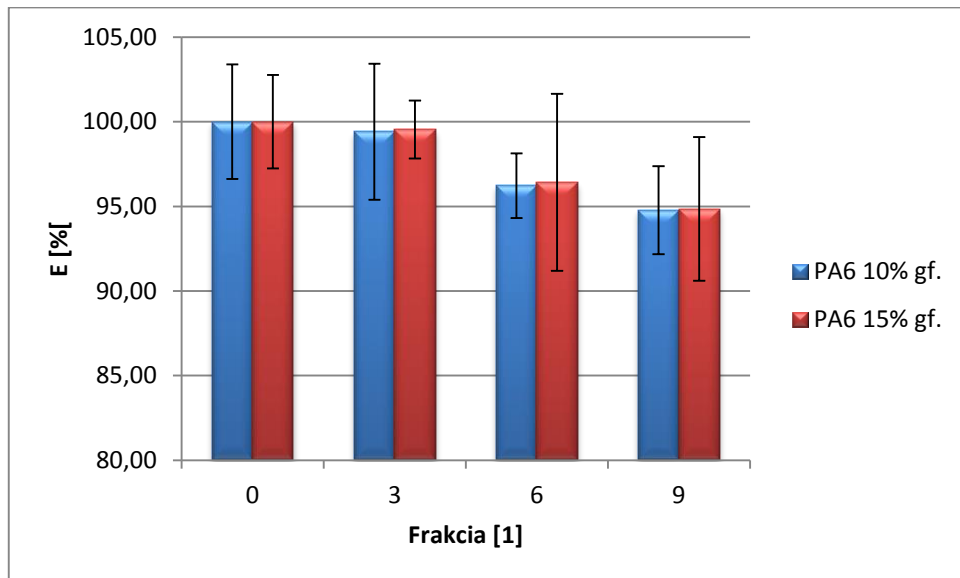
Materiál	Modul pružnosti				
	Nedegradovaný [Mpa]	Degradovaný 3x [Mpa]	Degradovaný 6x [Mpa]	Degradovaný 9x [Mpa]	
PA 6	10% sklených vlákien				
	$\phi$	1423,57	1415,11	1369,77	1349,24
	S	96,34	113,84	52,12	70,27
	15% sklených vlákien				
	$\phi$	1308,39	1314,49	1267,39	1246,85
	S	44,77	72,42	132,47	105,94

Tab. 11 Moduly pružnosti pre materiály na báze PA66

Materiál	Modul pružnosti				
	Nedegradovaný [Mpa]	Degradovaný 3x [Mpa]	Degradovaný 6x [Mpa]	Degradovaný 9x [Mpa]	
PA 66	20% sklených vlákien				
	$\phi$	1713,38	1578,49	1498,81	1474,53
	S	92,24	28,75	45,04	79,06
	35% sklených vlákien				
	$\phi$	2801,6	2736,84	2519,75	2501,34
	S	160,27	44,16	104,48	135,35

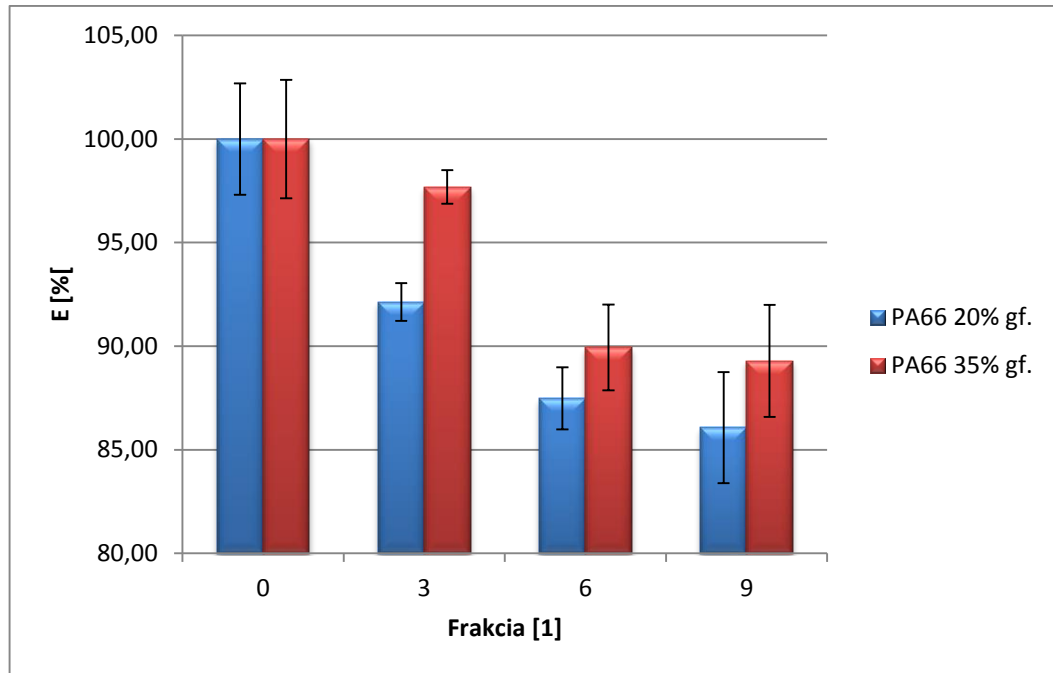
Výsledky meraní sú spracované do stĺpcových diagramov, kedy pre každý druh materiálu bol vytvorený diagram spolu so smerodatnými odchýlkami merania. Tieto údaje sú prevedené do percentuálneho tvaru. Jednotlivé frakcie boli zlúčené tak, aby boli čo najlepšie

badateľné rozdiely v ich moduloch pružnosti. Hodnoty modulu pružnosti nedegradovaných materiálov predstavujú 100% a ďalšie parametre sa od tejto nominálnej hodnoty odvíjajú.



*Graf 7 Percentuálne porovnanie zmeny E-modulu materiálov na báze PA6*

Zo závislosti (Graf 6) je zrejmé, že modul pružnosti pre vystužené polyamidy 6 klesá súmerne ako pre 10% sklených vlákien tak pre 15%. Rozdiel medzi nedegradovanými a degradovanými vzorkami predstavoval 5,3%.



Graf 8 Percentuálne porovnanie zmeny E-modulu materiálov na báze PA66

Závislosť pre polyamid 66 (Graf 8) poukazuje na dve rôzne závislosti, kedy materiál vystužený 20% skleneného vlákna stráca počas spracovania Youngov modul rádovo 1,5-krát rýchlejšie než vzorka plnená 35%-ami. Rozdiel v závere spracovania tvoril 11% pre polyamid 66 vystužený 20% skleneného vlákna voči nedegradovanému materiálu a 14% pre materiál plnený 15% vlákien.

### 5.3.2 Medz pevnosti

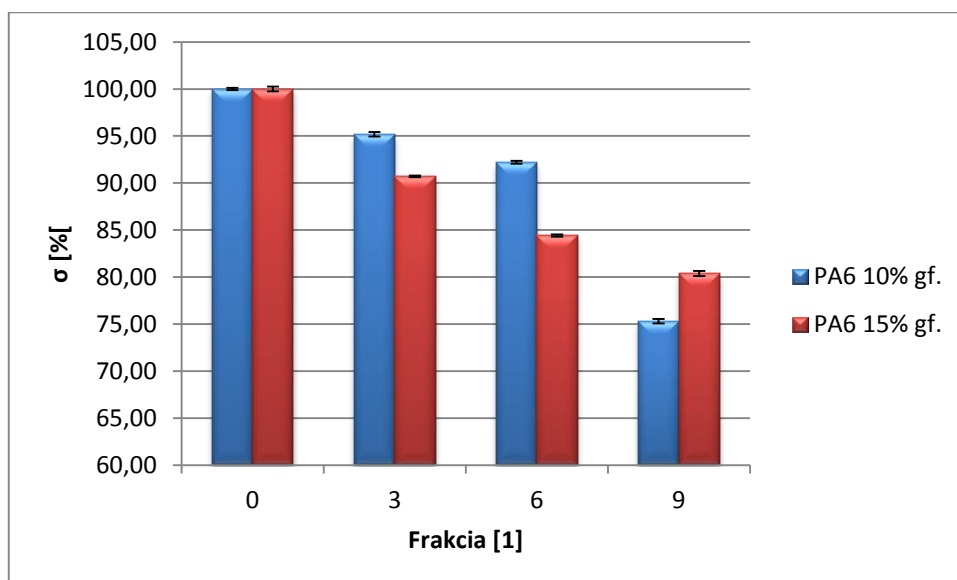
Každá zo vzoriek bola podrobená desiatim meraniam, ktorých priemerné výsledky spolu s odchýlkami meraní zahŕňajú tabuľky 12 a 13. Grafy boli zhotovené za účelom lepšie priblížiť zmenu vlastností, a teda boli hodnoty prepočítané na percentuálnu zmenu vzťahnutú na nominálnu hodnotu medze pevnosti, ktorá vyjadruje 100%:

Tab. 12 Medza pevnosti pre materiály na báze PA6

Materiál	Medz pevnosti			
PA 6	Nedegradovaný [Mpa]	Degradovaný 3x [Mpa]	Degradovaný 6x [Mpa]	Degradovaný 9x [Mpa]
10% sklených vlákien				
$\phi$	98,36	93,62	90,69	74,04
$\delta$	0,25	0,46	0,27	0,36
15% sklených vlákien				
$\phi$	99,38	90,15	83,9	79,88
$\delta$	0,52	0,17	0,2	0,41

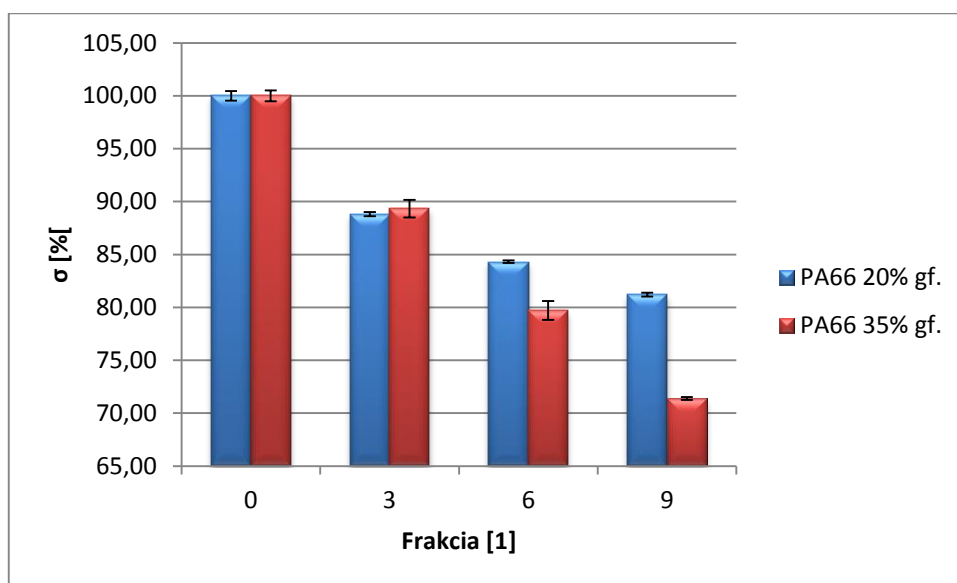
Tab. 13 Medza pevnosti pre materiály na báze PA66

Materiál	Modul pružnosti			
PA 66	Nedegradovaný [Mpa]	Degradovaný 3x [Mpa]	Degradovaný 6x [Mpa]	Degradovaný 9x [Mpa]
20% sklených vlákien				
$\phi$	103,94	92,24	87,56	84,32
$S$	0,93	0,37	0,22	0,29
35% sklených vlákien				
$\phi$	224,35	200,41	178,81	160,17
$S$	2,26	3,32	3,17	0,43



Graf 9 Percentuálne porovnanie zmeny medze pevnosti materiálov na báze PA6

Z diagramu je zřejmý očekávaný pokles napätia na medzi sklzu. Možno konštatovať, že polyamid 6 plnený 10%-ami skleneného vlákna stráca svoje vlastnosti pozvoľnejšie no môžeme pozorovať náhly pokles na úrovni deviateho spracovania a to rádovo 3-násobne voči predošlému vývoju. Materiál vystužený 15%-ami vlákien vykazuje strmší pokles napätia no na rozdiel od predošlej vzorky klesá plynule. Zmena vlastnosti voči nominálnym hodnotám bola v závere 15% pre 10% vlákien a 20% pre 15 vlákien.



Graf 10 Percentuálne porovnanie zmeny medze pevnosti materiálov na báze PA66

Diagram poukazuje na výrazný rozdiel medzi jednotlivými materiálmi. Tento jav bol očakávaný z pohľadu na objemnosť výstuží. Je zřejmé, že materiál s nižším objemovým zastúpením sklenej výstuže stráca odolnosť voči pôsobeniu jedno-osému ťahu pomalšie než je tomu u polyamidu 66 vystuženom 35% vlákien. Rozdiel v poklese nastáva až na hranici troch spracovaní, V závere pozorovania sa vyznačujú materiály poklesom 19% pre polyamid 66 vystužený 20% a 29% pre materiál s obsahom 35% skleneného vlákna.

### 5.3.3 Pomerné predĺženie

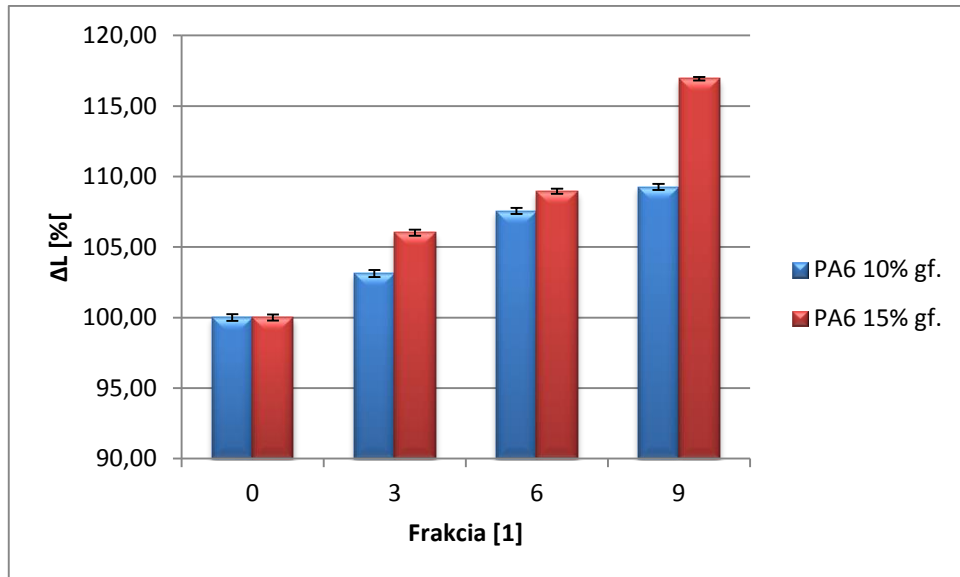
Ako vyplynulo z predošlých meraní, každá vzorka bola podrobená desiatim meraniam. Zistené dáta pomerného predĺženia boli prepočítané na priemerné hodnoty spolu s odchýlkami merania a zhrnuté d tabuliek 14 a 15. Grafická závislosť poukazuje na percentuálne zmeny voči nominálnym hodnotám nedegradovaných vzoriek znázornených ako 100%.

Tab. 14 Pomerné predĺženie pre materiály na báze PA6

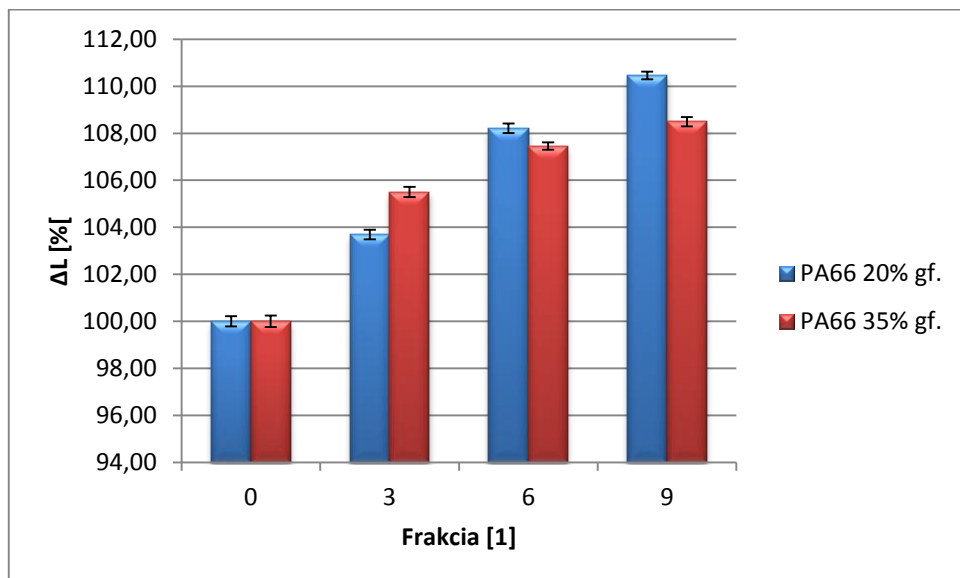
Materiál	Pomerné predĺženie			
	Nedegradovaný [%]	Degradovaný 3x [%]	Degradovaný 6x [%]	Degradovaný 9x [%]
PA 6				
	10% sklených vlákien			
$\phi$	8,21	8,47	8,83	8,97
S	0,04	0,04	0,04	0,04
	15% sklených vlákien			
$\phi$	8,03	8,52	8,75	9,39
S	0,03	0,04	0,03	0,02

Tab. 15 Pomerné predĺženie pre materiály na báze PA66

Materiál	Pomerné predĺženie			
	Nedegradovaný [%]	Degradovaný 3x [%]	Degradovaný 6x [%]	Degradovaný 9x [%]
PA 66				
	20% sklených vlákien			
$\phi$	7,3	7,59	7,93	8,09
S	0,03	0,03	0,03	0,03
	35% sklených vlákien			
$\phi$	8,36	8,81	8,98	9,06
S	0,04	0,04	0,03	0,03



Graf 11 Percentuálne porovnanie zmeny predĺženia materiálov na báze PA6



Graf 12 Percentuálne porovnanie zmeny predĺženia materiálov na báze PA66

Z diagramov je zrejmé, že skúmané materiály nadobúdajú počas opakovaného prepracovania schopnosť prenášať mechanické namáhanie na nevratné štrukturálne zmeny, čo má za následok zvyšovanie hodnoty maximálneho predĺženia vo smere ťahu. Vzorka polyamidu 6 vystužená 15%-ami vykazuje najvyššie hodnoty (až 17%) v závere testovania, kedy na rozmedzí šiestich a deviatich spracovaní zvýši schopnosť predĺženia až o dvojnásobok, než tomu bolo v predošlom vývoji. Ďalšou dôležitou skutočnosťou je vývoj pre jednotlivé



skupiny materiálů, kedy u polyamidu 6 je trend vyššieho nárastu spätý s viac plneným materiálom, u polyamidu 66 je tento trend opačný a vzorka vystužená 20%-ami sa predlžovala o 1,5% viac.

## 6 DISKUSIA VÝSLEDKOV

Vzorky boli podrobené celkom trom skúškam:

- Skúške indexu toku taveniny (ITT)
- Termo-gravimetrickej analýze (TGA)
- Ťahovej skúške

Ako prvá prevádzaná skúška bola index toku taveniny. U tejto skúšky boli vyhodnotené tokové charakteristiky pre všetky skupiny prepracovávaných materiálov. Hmotnosť vytečenej taveniny v gramoch za 10 minút bola každým krokom spracovania vyššia než u predošlého materiálu, čo dokazuje starnutie materiálu počas extrúzie. Tento parameter je spätý s molekulovou hmotnosťou, teda bolo dokázané, že dochádza ku štiepeniu polyamidových reťazcov. Porovnaním zmeny charakteru kriviek pre jednotlivé materiály PA6 a PA66 bolo dokázané, že zvyšovaním objemového zastúpenia výstuže podliehajú materiály počas spracovania degradačným procesom menej, čo vyplýva zo znižovania rozdielu medzi jednotlivými závislosťami. Samotný nárast indexu toku sa dá prirovnať k exponenciálnemu stúpaniu.

Druhou skúškou bola termo-gravimetrická analýza. Touto skúškou bolo vyhodnocované percentuálne zastúpenie vláknitej sklenej výstuže. Bolo dokázané, že počas spracovania nedošlo ku strate daného komponentu. Hlavný výsledok merania však spočíva v charakteroch jednotlivých kriviek. Počas spracovania dochádza u materiálov ku zmene molekulárnej hmotnosti, teda aj tepelnej stability. Tento jav je jasne viditeľný na tendry jednotlivých kriviek u všetkých skúmaných materiálov. Postupom spracovania krivky vykazujú strmší pokles hmotnosti pôsobením vysokých teplôt než u pôvodného materiálu, pokles nastáva vždy o niečo skôr než u predošlého materiálu a tento pokles má limitný charakter.

Poslednou skúškou bola statická skúška ťahom. Boli tuná hodnotené tri hlavné materiálové charakteristiky. Youngov modul pružnosti podľa logického predpokladu rádo klesá so spracovaním. Počas merania boli pozorované rozdiely medzi charakteru poklesu týchto parametrov, preto sú hodnotené zvlášť a následne porovnané. Kompozity na báze polyamidu 6 vykazujú súmerný pokles hodnôt s čiastočne pozorovateľným rozdielom medzi materiálom s 10%-ným a 15%-ným obsahom výstuže ale možno tvrdiť, že s rastúcim zastúpením výstuže narastá odolnosť materiálu voči stratám modulu pružnosti. Po deviatich spracovaniach bol modul PA6 15% gf. na hodnote  $1\,246,85 \pm 105,94$  MPa, čo predstavuje o 0,1% stabilnejší materiál než PA6 10% gf. Závislosť pre polyamid 66 popisuje názornejší rozdiel

medzi vzorkami. PA66 20% gf. vykazuje limitný pokles s hodnotou po deviatich spracovaniach  $1474,38 \pm 79,06$  MPa, čo je o 3,2% väčší rozdiel voči východzej hodnote než u viac vystuženého ekvivalentu. Modul pružnosti PA66 35% gf. klesá plytšie avšak tiež limitne. Z týchto vlastností možno usúdiť, že materiály na báze PA6 strácajú modul pružnosti pozvoľne avšak exponenciálnou závislosťou, naopak od kompozitov PA66, ktoré stratia svoje vlastnosti rýchlo a postupne sa ustáľujú k limite.

Medza klzu klesá na rozdiel od Youngovho modulu u menej vystužených materiálov pomalšie takmer lineárnou radou. Kompozity na báze PA6 vykazovali po ukončení procesom o 20% (PA6 15% gf.) a 25% (PA6 10% gf.) pokles voči základným hodnotám. U druhého menovaného je v závere strmý spád, ktorý nekorešponduje s vývojom predošlých hodnôt, teda možno uvažovať buď nad kritickou hodnotou cyklického spracovania, kedy je poškodená štruktúra v takej miere, že spadá prudkou exponenciálnou funkciou alebo ide o chybu merania. Každopádne PA6 15% gf. tento charakter nevykazuje a po ukončení experimentu mu bola nameraná hodnoty napätia na medzi klzu  $79,04 \pm 0,41$  Po zhodnotení materiálov navzájom možno konštatovať, že s nárastom objemového zastúpenia výstuže vzorky počas opakovaného spracovania strácajú pevnosť na medzi klzu rýchlejšie.

Hodnoty pomerného predĺženia jasne poukazujú na rastúci trend počas opakovaného prepracovania. Jednotlivé druhy materiálov sa od seba líšia charakterom tohto nárastu, budú teda hodnotené osobitne. Vzorky na báze polyamidu 6 sa s nárastom obsahu výstuže predlžovali viac a to u PA6 15% gf. v závere až o 17%, naopak u polyamidu 66 s rastom obsahu výstuže sa na hranici troch a šiestich spracovaní vytvoril zlom. Od tohto miesta vykazoval väčšie predĺženia PA66 20% gf. a to až na hodnotu  $9,06 \pm 0,06\%$  pomerného predĺženia.

Po celkovom zhodnotení možno povedať, že vzorky na báze polyamidu 6 sú odolnejšie voči spracovacím cyklom než materiály polyamidu 66, ktoré degradovali približne 1x rýchlejšie. Je vysoko pravdepodobné, že postupom ďalšieho prepracovania vzoriek by bolo dosiahnutých kritických hodnôt, ktoré by vytvorili hranice použiteľnosti materiálu. Toto skúmanie by bolo však časovo a finančne veľmi náročné.

## ZÁVĚR

Cieľom diplomovej práce bolo skúmanie vplyvov opakovaného spracovania na mechanické vlastnosti daných skupín materiálov. Pred samotnou praktickou časťou predchádzala teoretická časť, ktorá má priblížiť čitateľovi problematiku daného skúmania a oboznámiť so štruktúrou a teoretickými vlastnosťami skupiny polymérnych materiálov pod názvom kompozitné materiály. V prvej časti bolo vysvetlené, čo sú to kompozitné materiály, ako vyzerá ich štruktúra, skupiny, do ktorých sa členia a na akom základe. Ďalej bolo krátko pojednávané o degradačných procesoch vplyvujúcich na polyméry počas spracovania v zmysle polymérnej matrice. Nasledovala časť približujúca matematický základ pre riešenie problematiky krátko-vláknitých kompozitných materiálov a v závere teoretickej časti bol popísaný proces vytlačovania a jeho negatívne vplyvy na vlastnosti skúmanej skupiny materiálov.

Praktická časť bola predmetom skúmania postavená na skúmaní mechanických vlastností vybraných polymérnych kompozitov vystužených skleným vláknom. Vzorky boli zhotovené z polyamidu 6 a 66, pričom z každej skupiny boli vybrané dva typy s rozličným vystužením. Na týchto materiáloch boli prevedené skúšky ako index toku taveniny (ITT), termo-gravimetrická analýza (TGA) a statická ťahová skúška. Pre skúšky boli zhotovené štyri sady vzoriek z každého materiálu ako nedegradované, tri, šesť a deväť krát degradované.

Výsledky jednotlivých meraní boli spracované graficky a to do stĺpcových grafov znázorňujúcich percentuálnu zmenu vlastností a diagramov závislostí TGA analýzy.

Zo získaných dát je jasne viditeľný nielen očakávaný pokles vlastností ale hlavne charakter samotnej zmeny. Bolo zistené, že kompozitné materiály vystužené krátkym skleným vláknom na báze polyamidu 6 odolávajú degradačným procesom počas opakovaného procesu vytlačovania lepšie než polyamidy 66. Ďalej bolo zistené, že s rastúcim obsahom sklenej výstuže narastá odolnosť materiálov a vplyvom týchto procesov strácajú Youngov modul pružnosti pomalšie. Naopak napätie na medzi klzu u vystuženejších materiálov klesalo rýchlejšie. TGA analýzou bol objavený posun tepelnej stability materiálov a metódou sledovania indexu toku taveniny zmena reologických vlastností v zmysle trhania molekúl reťazca a teda znižovanie odporu materiálu voči toku.

Z celkového zhodnotenia získaných parametrov je zrejmé, že materiály u ktorých sa vyskytuje pravdepodobnosť viacnásobného spracovania alebo recyklácie možno očakávať

prítomnosť štrukturálnych defektov a poklesu očakávaných mechanických alebo tepelných parametrov výsledných výrobkov. Toto tvrdenie silne závisí na množstve použitých regranulovaných materiálov použitých spätne vo výrobe a teda štatistickej pravdepodobnosti opätovného prepracovania toho istého materiálu. Vo výsledku táto štúdia poukazuje na fakt, že u výrobkov, ktoré sú mechanicky alebo tepelne namáhané by sa malo s procesom využívania regranulátu ako časti vstupnej suroviny pracovať opatrne. Naopak u takto nenamáhaných výrobkov, u ktorých sa nedbá na striktne predpísané parametre je za účelom znižovania nákladov regranuláty možné používať vo väčšej miere, avšak tiež s opatrnosťou.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Agarwal, Bhagwan D, Sodomka, Lubomír and Broutman, Lawrence J, 1987, *Vláknové kompozity*. Praha : SNTL.
- [2] BAREŠ, A., Richard, 1988, *Kompozitní materiály*. Praha : SNTL.
- [3] Jančář, Josef, 2003, *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno : Vysoké učení technické v Brně.
- [4] BERTHELOT, Jean-Marie, 1999 *Composite materials: Mechanical behavior and structural analysis*. New York: Springer,. 645 p. ISBN 0387984267.
- [5] CHUNG, D. D. L, 2010, *Composite materials: Science and applications. 2, illustrated edition*. London: Springer,. 349 p. ISBN 1848828306.
- [6] EHRENSTEIN, Gottfried W., 2009 *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 351 s. ISBN 978-808-6960-296.
- [7] Šuba, Oldřich, 2011, *Mechanika polymerů a kompozitů*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] DE, S. K.; WHITE, J. R., 1996, *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing. ISBN 1855732203. 260 p.
- [9] Unal, H., 2004, *Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives*. *Materials & Design*. 2004. Vol. 25, no. 6, p. 483-487. DOI 10.1016/j.matdes.2004.01.007. Elsevier BV
- [10] MALLICK, P.K., 2000, *Particulate and Short Fiber Reinforced Polymer Composites*. *Comprehensive Composite Materials*. 2000. P. 291-331. DOI 10.1016/b0-08-042993-9/00085-1. Elsevier BV
- [11] ING. ZDENĚK KOŘÍNEK, CSc. *Kompozity* [online]. 2005 [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/> 62
- [12] Agarwal, Bhagwan D, Sodomka, Lubomír and Broutman, Lawrence J, 1987, *Vláknové kompozity*. Praha : SNTL
- [13] MLEZIVA, Josef., 1993, *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 525 s. ISBN 80-901-5704-1.
- [14] Capone, C., Di Landro, L., Inzoli, F., Penco, M. and Sartore, L., 2007, *Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing*. *Polym. Eng. Sci.*. 2007. Vol. 47, no. 11, p. 1813-1819. DOI 10.1002/pen.20882. Wiley-Blackwell
- [15] HAGEN, Vladislav, 1981, *Únava a stárnutí materiálu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně.

- [16] Rudzinski, S., Häussler, L., Harnisch, Ch., Mäder, E. and Heinrich, G., 2011, *Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 42, no. 2, p. 157-164. DOI 10.1016/j.compositesa.2010.10.018. Elsevier BV
- [17] Mileiko, S. T., 1969, The tensile strength and ductility of continuous fibre composites. *J Mater Sci*. 1969. Vol. 4, no. 11, p. 974-977. DOI 10.1007/bf00555312. Springer Science + Business Media
- [18] Hassan, A., Yahya, R., Yahaya, A. H., Tahir, A. R. M. and Hornsby, P. R., 2004, *Tensile, Impact and Fiber Length Properties of Injection-Molded Short and Long Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Composites*. *J reinf plast comp*. Vol. 23, no. 9, p. 969-986. DOI 10.1177/0731684404033960. SAGE Publications
- [19] COLIN, Xavier a Jacques VERDU. *Polymer degradation during processing. Comptes Rendus Chimie*. vol. 9, 11-12, s. 1380-1395. DOI: 10.1016/j.crci.2006.06.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074806000889>
- [20] Sato, Norio, Kurauchi, Toshio, Sato, Shigeyuki and Kamigaito, Osami, 1984, *Mechanism of fracture of short glass fibre-reinforced polyamide thermoplastic*. *J Mater Sci*. Vol. 19, no. 4, p. 1145-1152. DOI 10.1007/bf01120023. Springer Science + Business Media
- [21] DA COSTA, Helson M., Valéria D. RAMOS a Márcia G. DE OLIVEIRA. *Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance*. *Polymer Testing*. Vol. 26, issue 5, s. 676-684. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.04.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941807000591>
- [22] EL'DAROV, E.G., F.V. MAMEDOV, V.M. GOL'DBERG a G.E. ZAIKOV. *A kinetic model of polymer degradation during extrusion*. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 51, issue 3, s. 271-279. DOI: 10.1016/0141-3910(95)00160-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391095001603>
- [23] Fu, S, 1996, *Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers*. *Composites Science and Technology*. Vol. 56, no. 10, p. 1179-1190. DOI 10.1016/s0266-3538(96)00072-3. Elsevier BV

- [24] Chin, Wei-Kuo, Liu, Hsin-Tzu and Lee, Yu-Der, 1988, Effects of fiber length and orientation distribution on the elastic modulus of short fiber reinforced thermoplastics. *Polymer Composites*. 1988. Vol. 9, no. 1, p. 27-35. DOI 10.1002/pc.750090105. Wiley-Blackwell
- [25] Piggott, M. R. Short fibre polymer composites: A fracture-based theory of fibre reinforcement. *J. Comp. Mater.*, 28 (1994) 588-606.
- [26] Piggott, M.R., 1974, Toughness in obliquely-stressed fibrous composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1974. Vol. 22, no. 6, p. 457-458. DOI 10.1016/0022-5096(74)90028-3. Elsevier BV
- [27] Bartos, P.J.M. and Duris, M., 1994, Inclined tensile strength of steel fibres in a cement-based composite. *Composites*. 1994. Vol. 25, no. 10, p. 945-952. DOI 10.1016/0010-4361(94)90110-4. Elsevier BV
- [28] Ularych, F., Sova, M., Vokrouhlec, J. and Turčič, B., 1993, Empirical relations of the mechanical properties of polyamide 6 reinforced with short glass fibers. *Polymer Composites*. 1993. Vol. 14, no. 3, p. 229-237. DOI 10.1002/pc.750140308. Wiley-Blackwell
- [29] Mittal, R. K. and Gupta, V. B., 1982, The strength of the fibre-polymer interface in short glass fibre-reinforced polypropylene. *J Mater Sci*. 1982. Vol. 17, no. 11, p. 3179-3188. DOI 10.1007/bf01203481. Springer Science + Business Media
- [30] Li, V.C., Wang, Y. and Backer, S., 1990, Effect of inclining angle, bundling and surface treatment on synthetic fibre pull-out from a cement matrix. *Composites*. 1990. Vol. 21, no. 2, p. 132-140. DOI 10.1016/0010-4361(90)90005-h. Elsevier BV
- [31] Fu, S. Y., Zhou, B. L. & Lung, C. W. On the pull-out of fibers with fractal-tree structure and the inference of strength and fracture toughness of composites. *Smart Mater. Struct.*, 1(1992) 180-185.
- [32] Fu, S.Y., Li, S.H., Li, S.X., He, G.H., Zhou, B.L. and Lung, C.W., 1993, A study on branched structure fiber-reinforced composites. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 29, no. 12, p. 1541-1546. DOI 10.1016/0956-716x(93)90274-v. Elsevier BV
- [33] Wetherhold, Robert C. and Jain, Lalit K., 1992, The toughness of brittle matrix composites reinforced with discontinuous fibers. *Materials Science and Engineering: A*. 1992. Vol. 151, no. 2, p. 169-177. DOI 10.1016/0921-5093(92)90205-f. Elsevier BV



- [34] Jain, L.K. and Wetherhold, R.C., 1992, Effect of fiber orientation on the fracture toughness of brittle matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992. Vol. 40, no. 6, p. 1135-1143. DOI 10.1016/0956-7151(92)90412-8. Elsevier BV
- [35] Gupta, V. B., Mittal, R. K., Sharma, P. K., Mennig, G. and Wolters, J., 1989, Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part I: Reduction in fiber length during processing. *Polymer Composites*. 1989. Vol. 10, no. 1, p. 8-15. DOI 10.1002/pc.750100103. Wiley-Blackwell
- [36] Xia, M., Hamada, H. and Maekawa, Z., 1995, Flexural Stiffness of Injection Molded Glass Fiber Reinforced Thermoplastics. *International Polymer Processing*. 1995. Vol. 10, no. 1, p. 74-81. DOI 10.3139/217.950074. Carl Hanser Verlag
- [37] Takahashi, Kiyoshi and Choi, Nak-Sam, 1991, Influence of fibre weight fraction on failure mechanisms of poly(ethylene terephthalate) reinforced by short-glass-fibres. *J Mater Sci*. 1991. Vol. 26, no. 17, p. 4648-4656. DOI 10.1007/bf00612401. Springer Science + Business Media
- [38] van den Heuvel, P.W.J., Hogeweg, B. and Peijs, T., 1997, An experimental and numerical investigation into the single-fibre fragmentation test: stress transfer by a locally yielding matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1997. Vol. 28, no. 3, p. 237-249. DOI 10.1016/s1359-835x(96)00114-5. Elsevier BV
- [39] Karger-Kocsis, J. and Friedrich, K., 1988, Fracture behavior of injection-molded short and long glass fiber—polyamide 6.6 composites. *Composites Science and Technology*. 1988. Vol. 32, no. 4, p. 293-325. DOI 10.1016/0266-3538(88)90067-x. Elsevier BV
- [40] Beg, M.D.H. and Pickering, K.L., 2008, Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008. Vol. 39, no. 11, p. 1748-1755. DOI 10.1016/j.compositesa.2008.08.003. Elsevier BV

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
TGA	Termo-gravimetrická analýza
ITT	Index toku taveniny
SFRP	Krátko-vláknitý kompozit
F(L)	Hustota pravdepodobnosti dĺžky vlákna
L	Dĺžka vlákna
$L_c$	Kritická dĺžka vlákna
$L_{mean}$	Približná dĺžka vlákna
$L_{mod}$	Najpravdepodobnejšia dĺžka vlákna
$\sigma_f$	Preklenovacie napätie
$\tau_i$	Medzifázové šmykové napätie
$\theta$	Uhol vlákno/normála roviny trhliny
$\mu$	Koeficient trenia vlákno/matrica
$L_{c\theta}$	Kritická dĺžka šikmo krížených vlákien
$\sigma_{fu\theta}$	Napätie pri lome šikmo usporiadaných vlákien
$N_i$	Počet vlákien
$g(\theta)$	Funkcia distribúcie dĺžok vlákien
$V_i$	Objem subfrakcie vlákien
$V_f$	Objemový podiel vlákien
$\chi_1, \chi_2$	Faktory orientácie a dĺžky vlákna
$A_f$	Plocha priečneho prierezu vlákna
$N_c$	Priemerný počet vlákien s určitou dĺžkou
$A_c$	Prierezová plocha vzorky

---

PA6 10% gf.	Akulon K240-HPG3-GF10
PA6 15% gf.	Akulon K240-HPG3-GF15
PA66 20% gf.	Ultramid® B3WGM24 20% Glass Filled PA6
PA66 35% gf.	Ultramid® A3WG7 35% Glass Filled PA66
$\dot{m}$	Hmotnostný prietok
$m$	Hmotnosť
$T$	Teplota
$E$	Youngov modul pružnosti
$\sigma$	Napätie

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1 Rozdelenie vláknových kompozitov .....</i>	<i>13</i>
<i>Obr. 2 Rozdelenie vláknových výstuží.....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 3 Priestorové usporiadanie vlákien v kompozite.....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 4 Transformácia makromolekuly počas procesu vytlačovania [12] .....</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 5 Znážornenie vplyvu teploty spracovania (doba spracovania sa predpokladá konštantná) na spracovateľnosť. (A) Vplyv fyzikálnych parametrov. (B) Vplyv tepelnej degradácii. [14] .....</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 6 Schematické znázornenie vlákna na rovine lomu: (a) vlákno je orientované paralelne s normálou roviny trhliny; (b) vlákno pootočené o uhol <math>\theta</math> k normále roviny lomu.[22].....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 7 Schematické znázornenie trhliny prechádzajúcej cez vlákna: (a) vlákna sú vo smere pôsobenia sily a trhlina prechádza priečne; (b) vlákna sú usporiadané pod uhlom <math>\theta</math> ku normále roviny trhliny.[22] .....</i>	<i>30</i>
<i>Obr. 8 Jednošnekový vytlačovací stroj COLLIN E 20 P. L/D = 25 .....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 9 Vstrekovací lis DEMAG ergotech 50-200 systems.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 10 Vytlačovací plastometer .....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 11 Galdabini s označením QUASAR 25 .....</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 12 Termogravimetrický analyzátor TA TGA Q500 .....</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 13Vzor odčítania parametrov pre TG analýzu.....</i>	<i>47</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1 Materiálové parametre – Akulon K240-HPG3-GF10</i> .....	37
<i>Tab. 2 Materiálové parametre – Akulon K240-HPG3-GF15</i> .....	37
<i>Tab. 3 Materiálové parametre – Ultramid® B3WGM24 20% Glass Filled PA6</i> .....	38
<i>Tab. 4 Materiálové parametre - Ultramid® A3WG7 35% Glass Filled PA66</i> .....	38
<i>Tab. 5 Podmienky sušenia</i> .....	39
<i>Tab. 6 Podmienky vytlačovania</i> .....	40
<i>Tab. 7 Podmienky vstrekovania vzoriek</i> .....	41
<i>Tab. 8 Metóda merania termo-gravimetrickej analýzy</i> .....	44
<i>Tab. 9 Hodnoty teplôt v mieste zlomu pre skúmané materiály</i> .....	47
<i>Tab. 10 Moduly pružnosti pre materiály na báze PA6</i> .....	50
<i>Tab. 11 Moduly pružnosti pre materiály na báze PA66</i> .....	50
<i>Tab. 12 Medza pevnosti pre materiály na báze PA6</i> .....	53
<i>Tab. 13 Medza pevnosti pre materiály na báze PA66</i> .....	53
<i>Tab. 14 Pomerné predĺženie pre materiály na báze PA6</i> .....	55
<i>Tab. 15 Pomerné predĺženie pre materiály na báze PA66</i> .....	55

**ZOZNAM GRAFOV**

<i>Graf 1 Zmena hmotnostného prietoku na počet cyklov vytlačovania .....</i>	<i>45</i>
<i>Graf 2 Percentuálna zmena hmotnostného prietoku medzi jednotlivými spracovaniami pre rôzne vystuženia .....</i>	<i>46</i>
<i>Graf 3 TGA závislosť vybraných frakcií PA6 10% gf. ....</i>	<i>48</i>
<i>Graf 4 TGA závislosť vybraných frakcií PA6 15% gf. ....</i>	<i>48</i>
<i>Graf 5 TGA závislosť vybraných frakcií PA66 20% gf. ....</i>	<i>49</i>
<i>Graf 6 TGA závislosť vybraných frakcií PA66 35% gf. ....</i>	<i>49</i>
<i>Graf 7 Percentuálne porovnanie zmeny E-modulu materiálov na báze PA6 .....</i>	<i>51</i>
<i>Graf 8 Percentuálne porovnanie zmeny E-modulu materiálov na báze PA66 .....</i>	<i>52</i>
<i>Graf 9 Percentuálne porovnanie zmeny medze pevnosti materiálov na báze PA6 ...</i>	<i>53</i>
<i>Graf 10 Percentuálne porovnanie zmeny medze pevnosti materiálov na báze PA6654</i>	
<i>Graf 11 Percentuálne porovnanie zmeny predĺženia materiálov na báze PA6 .....</i>	<i>56</i>
<i>Graf 12 Percentuálne porovnanie zmeny predĺženia materiálov na báze PA66 .....</i>	<i>56</i>