

Studium skin-core efektu u vstřikovaných dílů semikrystalických termoplastů

Bc. Petra Pavelová

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Pavelová**
Osobní číslo: **T12508**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Studium skin-core efektu u vstřikovaných dílů semikrystalických termoplastů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Připravte vstřikovaná zkušební tělíska
3. Sledujte vliv krystalické struktury na zkušebních tělískách v řezech kolmých na tok a v různých vzdálenostech od vtoku
4. Vyhodnoťte naměřené výsledky

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. MEISSNER, Bohumil, ZILVAR, Václav. Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: SNTL/ALFA, 1987.
2. STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I. FT UTB, 2005.
3. ZEMAN, L. Vstřikování plastů: úvod do vstřikování termoplastů. 1.vyd. Praha: BEN-technická literatura, 2009.
4. Časopické a knižní zdroje dostupné prostřednictvím knihovny UTB ve Zlíně

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Eva Hnátková
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ... PAVELOVA PETRA

Obor: RJ

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12.5. 2014

..... Pavlova P

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

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

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

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

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-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 jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na studium skin-core efektu, který vzniká ochlazováním polymeru v dutině formy při vstřikování a ve fázi tuhnutí dochází ke vzniku tří různých morfologických složek v průřezu tloušťky výrobku. Poměrné zastoupení v tloušťce a struktura těchto složek mohou ovlivňovat významným způsobem mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů. Teoretická část nastiňuje rozdělení polymerů, jejich krystalizaci, technologii vstřikování a metody studia morfologie polymerů. V praktické části práce byla vstřikováním vyrobena zkušební tělíska, na nichž byla zkoumána tloušťka povrchové vrstvy v závislosti na procesních parametrech, jako je teplota taveniny polymeru, vstřikovací rychlost a teplota formy, pomocí polarizačního mikroskopu a byla provedena tahová zkouška a zkouška tvrdosti. Výsledky ukázaly vliv procesních parametrů na vývoj krystalické struktury.

Klíčová slova: Skin-core efekt, nadmolekulární struktura, vstřikování, polarizační mikroskopie

ABSTRACT

This work is focused on the study of skin-core effect, which occurs with cooling of polymer in the mold cavity during the injection holding. The phase of solidification leads to the formation of three different morphological layers in the cross-sectional thickness of the product. Proportional representation in thickness and the structure of these elements can have influence on important mechanical properties of injection molded parts. The theoretical part explains the division of polymers, their crystallization, injection molding and methods of studying the morphology of polymers. The practical part deal with manufacturing of tensile samples by injection molding, on which the thickness of the skin layer as a function of process parameters, which is the polymer melt temperature, injection speed and mold temperature, were investigated using polarized light optical microscopy and the tensile test and hardness test were done. Results showed the influence of process parameters on the development of the crystalline structure.

Keywords: Skin-core effect, morphological structure, injection molding, polarized light optical microscopy

Chtěla bych poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Evě Hnátkové za odborné vedení a poskytnutí cenných rad při vypracování této diplomové práce a za čas, který mi věnovala.

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

Ve Zlíně 12. 5. 2014

.....

Petra Pavelová

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY, PLASTY A JEJICH ROZDĚLENÍ	12
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	12
1.2 DĚLENÍ POLYMERŮ.....	13
1.2.1 Dělení polymerů dle tepelného chování.....	13
1.2.2 Dělení polymerů dle molekulární struktury	14
1.2.3 Dělení polymerů dle nadmolekulární struktury	16
1.3 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA TERMOPLASTŮ.....	17
1.3.1 Amorfni struktura.....	17
1.3.2 Krystalická struktura	18
1.3.3 Struktura při krystalizaci z taveniny polymeru	19
2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	21
2.1 STRUKTURNÍ A TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY KRYSTALIZACE	21
2.1.1 Strukturní předpoklady.....	21
2.1.2 Velikost mezimolekulárních sil.....	21
2.1.3 Termodynamické a kinetické podmínky	21
2.2 VÝVOJ KRYSTALICKÉ STRUKTURY	22
2.2.1 Nukleace.....	22
2.2.2 Růst krystalitů	23
2.2.3 Ukončení růstu krystalitů	23
3 TECHNOLOGIE VSTŘIKOVÁNÍ	24
3.1 VSTŘIKOVACÍ STROJ.....	24
3.2 VSTŘIKOVACÍ CYKLUS	25
3.2.1 Vstřikování.....	27
3.2.2 Dotlak.....	28
3.2.3 Chlazení.....	28
3.3 VLIV PROCESNÍCH PARAMETRŮ BĚHEM CHLAZENÍ A DOTLAKU	28
4 METODY STUDIA MORFOLOGIE POLYMERŮ	31
4.1 STANOVENÍ HUSTOTY	31
4.2 TERMICKÁ ANALÝZA.....	32
4.3 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	33
4.4 RENTGENOGRAFIE.....	34
5 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	37
7 VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	38
7.1 MATERIÁL.....	38
7.2 ZKUŠEBNÍ TĚLÍSKA.....	39
7.3 VSTŘIKOVÁNÍ.....	40
8 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	42

9	ZKOUMÁNÍ STRUKTURY	43
10	MECHANICKÉ ZKOUŠKY.....	51
10.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	51
10.1.1	Zkušební tělísko A	51
10.1.2	Zkušební tělísko B.....	54
10.2	ZKOUŠKA MIKROTVRDOSTI	57
	ZÁVĚR	60
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	62
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

V dnešní době jsou polymery nedílnou součástí našeho života, díky svým vlastnostem nahrazují některé konstrukční materiály a nacházejí stále větší uplatnění v různých průmyslových odvětvích jako je automobilový průmysl, zdravotnictví, elektronika a elektrotechnika, potravinářský průmysl a další. Jednou z nejpoužívanějších technologií pro zpracování polymerů je vstřikování, které umožňuje výrobu velkého množství tenkostěnných výrobků. Znakem vstřikovaných výrobků je tvarová přesnost, vysoká reprodukovatelnost mechanických i fyzikálních vlastností a dobrá povrchová úprava.

Při samotném vstřikování se roztavený materiál vstříkne do tvarové dutiny formy a při plnění dutiny taveninou vzniká tzv. fontánkový tok. Při tomto jevu se tavenina začne ochlazovat na stěně uvnitř formy, kde zamrzá a uprostřed zůstává tekutý polymer. To je příčinou vzniku odlišné morfologické struktury uvnitř vstřikovaného výrobku. Zpracovatelské parametry (teplota formy, teplota taveniny, vstřikovací rychlost, následný dotlak a chlazení) mohou ovlivnit strukturu (tj. orientaci, krystalizaci a vnitřní pnutí) a také kvalitu povrchu výstřiku. Konečná struktura tedy závisí na technologických podmínkách vstřikovacího procesu a udává vlastnosti vstřikovaného výrobku.

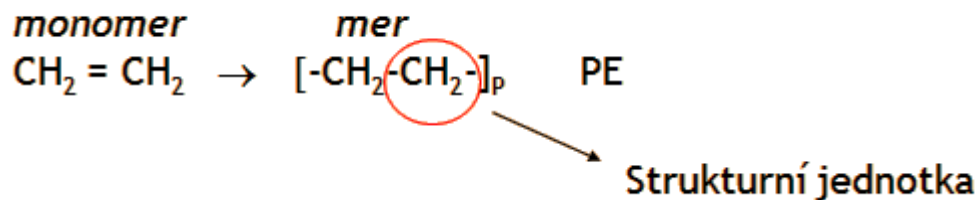
Cílem diplomové práce je studium skin-core efektu, který vzniká při nerovnovážném ochlazení taveniny v dutině formy. Skin je zamrzlá povrchová vrstva a core je struktura uvnitř samotného výrobku, která je ochlazována pomaleji. Nejprve budou vstřikováním při různých procesních parametrech vyrobeny dva druhy zkušebních tělísek o různých tloušťkách, ze kterých se připraví vzorky pro zkoumání struktury pomocí polarizačního mikroskopu. Na vzorcích bude sledována tloušťka jejich povrchové vrstvy, která se mění v závislosti na procesních parametrech. Pro zjištění mechanických vlastností zkušebních tělísek s různou tloušťkou povrchové vrstvy bude použita tahová zkouška a zkouška mikrotvrdomosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY, PLASTY A JEJICH ROZDĚLENÍ

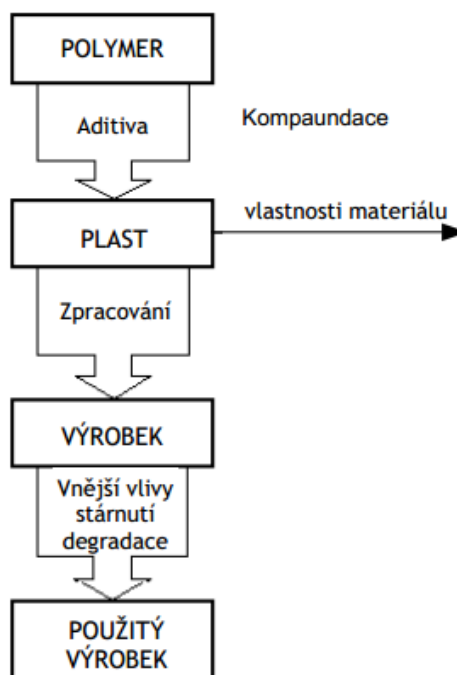
1.1 Základní pojmy

Polymery jsou látky, jejichž strukturu tvoří dlouhé řetězce (makromolekuly), ve kterých se mnohonásobně opakuje jedna nebo více základních jednotek, tzv. merů (Obr. 1). Počet merů v řetězci se označuje jako polymerační stupeň a charakterizuje délku řetězce. Polymery vznikají polymerací, polykondenzací nebo polyadící, kde jednotlivé molekuly obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, často i dusíku, chloru i jiných prvků. Jejich chemické složení bude mít vliv na velkou škálu vlastností. [1, 2]



Obr. 1. Makromolekula PE

Plasty jsou materiály, jejichž podstatná část je tvořena polymery, avšak kromě nich obsahují přísady (tzv. aditiva). Účelem aditiv je specifická úprava zejména zpracovatelských vlastností. [3]



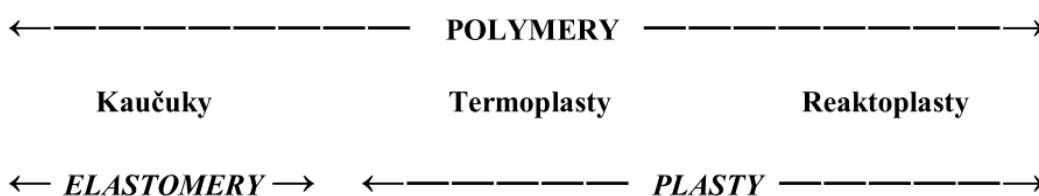
Obr. 2. Polymery, plasty

1.2 Dělení polymerů

Podle původu výchozích látek se polymery dělí na přírodní a syntetické, ale lze je rozdělit i podle dalších hledisek. [4]

1.2.1 Dělení polymerů dle tepelného chování

Vlastnosti polymerního materiálu jsou zásadně ovlivněny tvarem a délkou makromolekuly, zejména při zvýšené teplotě a současném působení vnější síly. [3] Dělení polymerů z hlediska jejich chování v závislosti na teplotě zachycuje Obr. 3.



Obr. 3. Klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty [1]

Termoplasty

Termoplasty mají makromolekuly vzájemně poutány jen fyzikálními vazbami (tzn., že molekuly jsou k sobě přitahovány mezimolekulárními silami), z toho důvodu při zvýšené teplotě postupně měknou a přecházejí do taveniny, při následném ochlazení tuhnou. Termoplasty lze převést do taveniny opakovaně, jedná se o materiály tvárné teplem a výhodou je možnost opětovného použití tohoto materiálu. Termoplasty jsou chemicky rozpustné. [5]

Reaktoplasty

Reaktoplasty mohou mít lineární i rozvětvené makromolekuly, avšak působením tepla dochází k zesíťování a řetězce makromolekul jsou příčně propojeny chemickými vazbami. Vzniká propojená hustá 3D síť a proto po vytvrzení se jejich tvar už teplem nemění, tato změna je nevratná, nelze je tedy znovu převést do plastického stavu. Při dost vysoké teplotě reaktoplasty degradují. Reaktoplasty jsou oproti termoplastům tužší, tvrdší, odolnější vůči korozi a zvýšeným teplotám, ale zhoršuje se jejich tažnost. Mezi reaktoplasty patří například fenoplasty, aminoplasty, epoxidové pryskyřice. [5, 6]

Elastomery

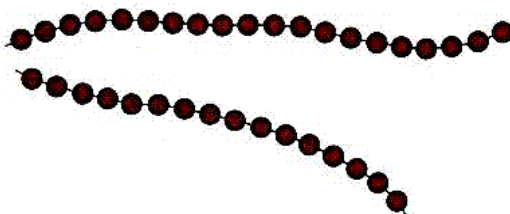
Elastomery jsou směsí amorfních polymerů a dalších přísad, z nichž vulkanizací vzniká pryž. Kaučukovitě elastické chování je podmíněno řídkým síťováním polymeru, proto jsou vysoce elastické. Za běžných podmínek je lze malou silou značně deformovat, aniž by došlo k jejich porušení. Tato deformace je převážně vratná. V tlaku a smyku vykazují relativně vysokou pevnost. Vulkanizace kaučukové směsi je fyzikálně-chemický proces, během kterého za působení fyzikálních sil (teploty a tlaku) po určitý čas dojde k chemickým změnám a látka změní svůj charakter na převážně elastický. Látka si zachová tvar, ve kterém proběhl proces vulkanizace. [7]

1.2.2 Dělení polymerů dle molekulární struktury

Makromolekuly polymerů mohou být lineární, rozvětvené nebo zesíťované. [2] Tvar makromolekul je dán funkcí monomerů, což rozhoduje o možnosti vzniku makromolekul lineárních nebo rozvětvených. Na vznik lineárních či rozvětvených polymerů mají vliv také reakční podmínky, jako je tlak a teplota. Zesíťované makromolekuly vznikají spojováním lineárních nebo mírně rozvětvených makromolekul. [8]

Lineární makromolekuly

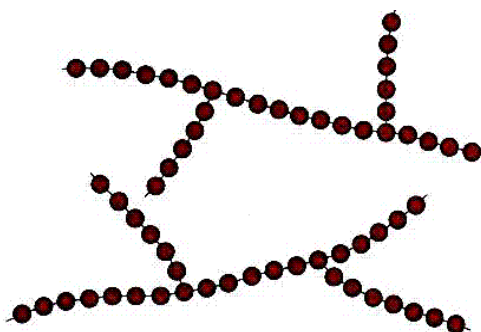
Lineární makromolekuly vznikají řazením jedné monomerní molekuly vedle druhé. Z prostorových důvodů se mohou více přiblížit jedna k druhé a tak vyplnit kompaktnější prostor, potom polymery mají vyšší hustotu. Tyto polymery snáze vytvářejí prostorově pravidelné shluky krystalických struktur, mají vyšší obsah krystalických podílů. Plasty s lineárními makromolekulami jsou charakteristické dobrou rozpustností a tavitelností, důvodem je dobrá pohyblivost makromolekul, v tuhém stavu jsou houževnaté a ve formě taveniny jsou dobře zpracovatelné. [9]



Obr. 4. Lineární makromolekuly

Rozvětvené makromolekuly

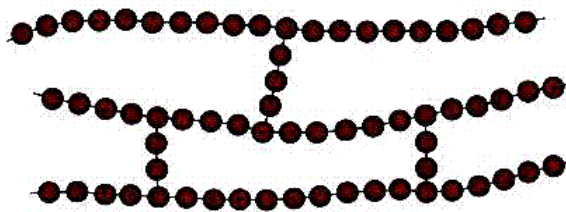
Znakem rozvětvených makromolekul je to, že mají boční větve na základním řetězci. Z toho důvodu se makromolekuly nemohou dostatečně přiblížit jedna k druhé, jak tomu bylo u lineárních makromolekul, mají nižší hustotu. Uspořádanost shluků je nízká, proto hůře krystalizují a mají nižší stupeň krystalinity. Rozvětvením je zhoršena i pohyblivost makromolekul, takže i tekutost v roztaveném stavu. Pokles mezimolekulárních sil a zhoršení většiny mechanických vlastností jsou následkem bočních řetězců, které způsobují oddálení sousedních makromolekul. [9]



Obr. 5. Rozvětvené makromolekuly

Zesíťované makromolekuly

Jsou charakterizovány hustotou sítě a délkou řetězců mezi místy zesíťování. Několik přímých nebo rozvětvených makromolekulárních řetězců je mezi sebou propojeno vazbami, vytvářejí jednu nekonečnou makromolekulu – prostorovou síť. Síť vede ke ztrátě tavitelnosti a rozpustnosti polymeru. Síť mohou být řídké, což je charakteristické pro elastomerní kaučukovité polymery, nebo husté u reaktoplastů. [9]



Obr. 6. Zesíťované makromolekuly

1.2.3 Dělení polymerů dle nadmolekulární struktury

Studiem nadmolekulární struktury se zabývá morfologie. Nadmolekulární struktura polymerů je uspořádanost makromolekul na nadmolekulární úrovni a zahrnuje tyto faktory:

- stupeň krystalizace,
- tvar krystalitů,
- jejich velikost,
- orientaci, apod. [10]

V závislosti na molekulární struktuře polymery vytvářejí strukturu amorfni nebo strukturu krystalickou. Některé polymery nejsou schopny vytvořit krystalickou strukturu, např. z důvodu prostorového uspořádání, a proto vytvářejí pouze strukturu amorfni. Tyto dvě struktury se odlišují mechanickými a jinými vlastnostmi. [11]

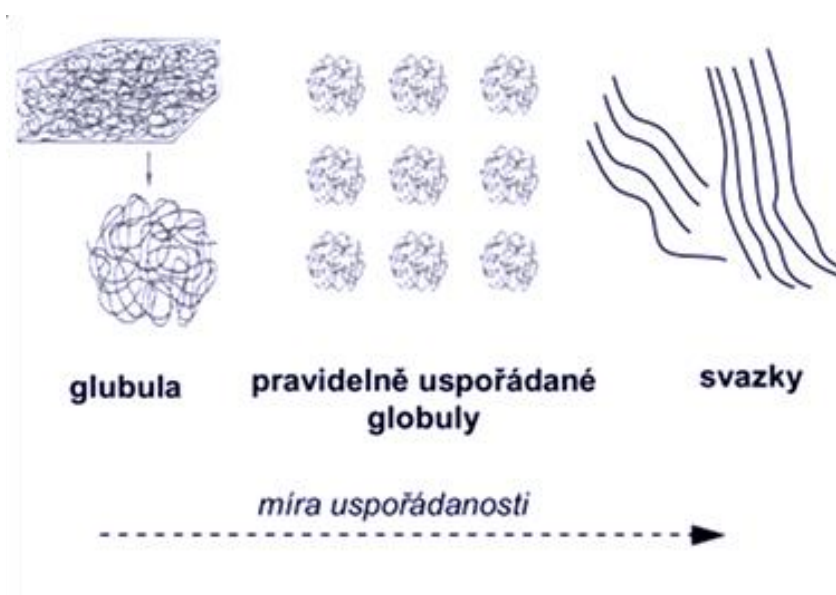
1.3 Nadmolekulární struktura termoplastů

Termoplasty podle nadmolekulární struktury lze rozdělit na amorfnní a semikrystalické.

- Amorfnní – molekuly zaujímají náhodnou pozici. Jsou charakterizovány tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností, modulem pružnosti a z důvodu nízkého indexu lomu jsou transparentní. Jsou použitelné do T_g . Příkladem amorfnních termoplastů jsou PS, PMMA, PC.
- Semikrystalické – vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Jsou charakterizovány houževnatostí materiálu, pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Jsou mléčně zakalené. Použitelnost semikrystalických plastů je do teploty tání T_m . Patří sem například PE, PP, PA, PTFE, POM.

1.3.1 Amorfnní struktura

V amorfnní struktuře jsou makromolekuly staticky neuspořádané (orientované a jejich vzájemné vzdálenosti nejsou pravidelně rozděleny). Amorfnní polymery vytváří z chaoticky stočených makromolekul útvary zvané globuly (klubíčka), jejichž velikost je 10 – 30 nm. Globuly mohou být vzájemně uspořádané do pravidelnějších útvarů, ale každé klubíčko si zachovává individuální charakter. Působením vnějších sil dochází k orientaci makromolekul, ty mohou vytvářet vyšší formu uspořádanosti – rozvinuté a paralelně sdružené svazky jevící náznaky krystalizace a připomínající nepravé krystality. [10, 11]



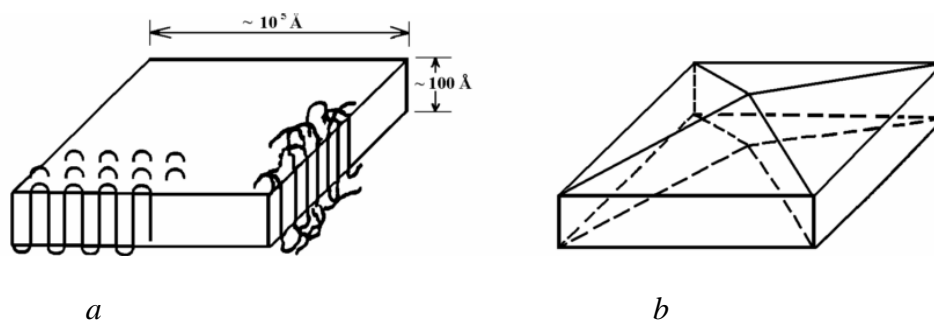
Obr. 7. Morfologické útvary amorfnních polymerů [10]

Taveniny polymerů

Makromolekuly polymerů jsou v roztaveném stavu uspořádány nahodile, vytvářejí klubka (glubuly), tzn. vykazují amorfní strukturu. [10]

1.3.2 Krystalická struktura

Krystalické polymery vykazují určitý stupeň uspořádanosti, který je označován jako stupeň krystalinity. Základním morfologickým útvarem krystalických polymerů jsou lamely (destičkovité útvary) o tloušťce 10 nm, mohou být pyramidálně prohnuté. Monokrystalické řetězce jsou uloženy téměř kolmo na rovinu lamel. Z důvodu větší délky než je tloušťka lamel, musí řetězec na jejich povrchu tvořit ohyb o 180°, poté se antiparalelně vrací do lamely, což se mnohokrát opakuje. [10, 12]



Obr. 8. Schematické znázornění lamely a) plošné, b) pyramidálně prohnuté [6]

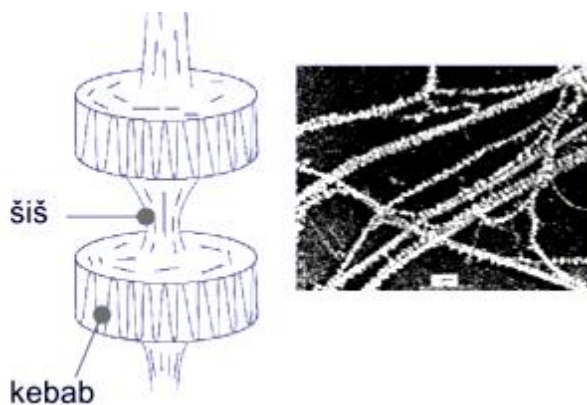
Krystalické polymery (monokrystalaly)

Vznikají pouze při krystalizaci ze zředěného roztoku v laboratořích. Při vyšší koncentraci roztoku je v oblastech s větším zakřivením růst rychlejší a důsledkem je vznik dendridů (stroměčkovitě rozvětvených útvarů). Pokud je roztok při krystalizaci vystaven smykovému namáhání, vznikají útvary zvané fibrily. [10]



Obr. 9. Morfologické útvary krystalických polymerů

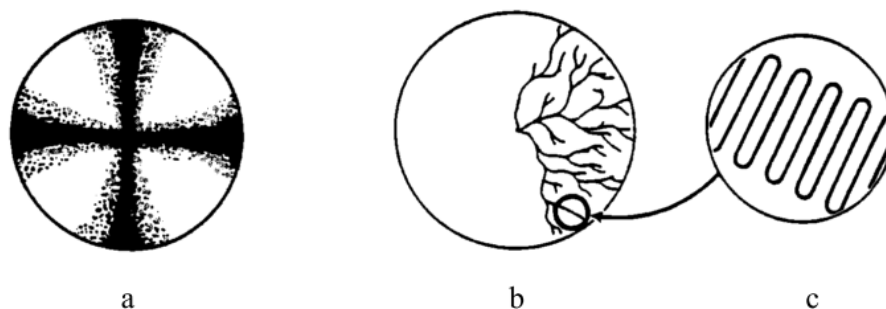
Při krystalizaci z roztoku za současného působení smykového pole mohou vznikat úvary, které jsou kombinované, tyto útvary se nazývají šiš-kebab (ražniči). Jádru (šiš) je vláknité struktury, obsahuje značný podíl řetězců, které jsou napřímené. Na jádru jsou narostlé lamely (kebab). Ty jsou tvořené skládanými řetězci. [10]



Obr. 10. Struktura šiš-kebab u PE [10]

1.3.3 Struktura při krystalizaci z taveniny polymeru

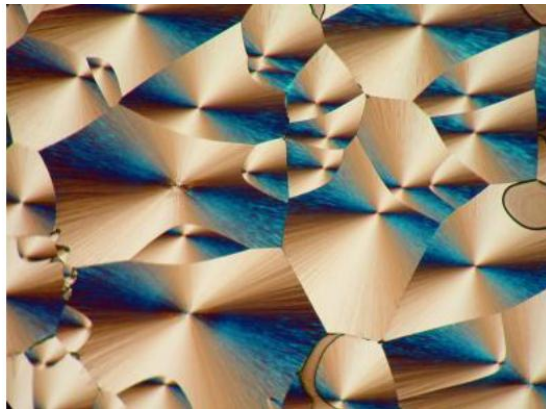
Neexistuje polymer se 100 % krystalinitou, jedná se tedy o částečně krystalický polymer. Při krystalizaci z polymerní taveniny nejsou podmínky pro vznik lamel příznivé, ale i přesto se řetězce polymerů při krystalizaci v jistém stupni skládají, vytvářejí lamelární útvary. Krystalické lamely vzniklé ze společného zárodku se rozrůstají v polykrystalickém útvaru – sférolitu. [6, 10]



Obr. 11. Sférolitická struktura polymeru, a) struktura v polarizačním mikroskopu, b) schématické znázornění růstu sférolitů, c) schématické znázornění makromolekuly ve sférolitu. [6]

Sférolity

Jsou morfologické útvary semikrystalických polymerů, lze je charakterizovat jako větší agregáty krystalických struktur, které se rozměrově pohybují od několika mikrometrů až do velikostí milimetrů. Velikost sférolitů může být ovlivněna buď záměrně dodanými nukleačními činidly, nebo prudkým zchlazením taveniny polymeru, čímž se zvyšuje rychlost nukleace, tím pádem vznikají menší sférolity. Velké sférolity mohou být příčinou křehkosti polymeru. [10]



Obr. 12. Sférolitická struktura polymeru ve světelném mikroskopu s polarizačním světlem [13]

2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Krystalizace (růst krystalitů) je označení pro vytváření pravidelné struktury. Je to druh fázové přeměny, při které dochází k pravidelnému uspořádání částic do krystalické mřížky.

2.1 Strukturní a termodynamické předpoklady krystalizace

Vznik krystalické struktury ovlivňují určité faktory. Jedná se o strukturní předpoklady, velikost mezimolekulárních sil, termodynamické a kinetické podmínky. [12]

2.1.1 Strukturní předpoklady

Krystalická struktura vzniká snadněji, pokud má makromolekula symetrickou stavbu, pravidelný, hladký řetězec a lineární tvar. Předpokladem je také dostatečná pohyblivost (konformace). Polymery s nepravidelnými makromolekulami v důsledku bočních substituentů, statistické kopolymery stericky rozdílných monomerů, nekrytalizují vůbec (např. PS, PMMA) Zesíťované polymery v důsledku nepohyblivosti řetězců též nekrytalizují. [10]

2.1.2 Velikost mezimolekulárních sil

Předpoklady ke krystalizaci rostou se zvyšováním mezimolekulárních sil, které mohou být dipólové, indukované, disperzní nebo vodíkový můstek. Struktura má však vliv větší. [10]

2.1.3 Termodynamické a kinetické podmínky

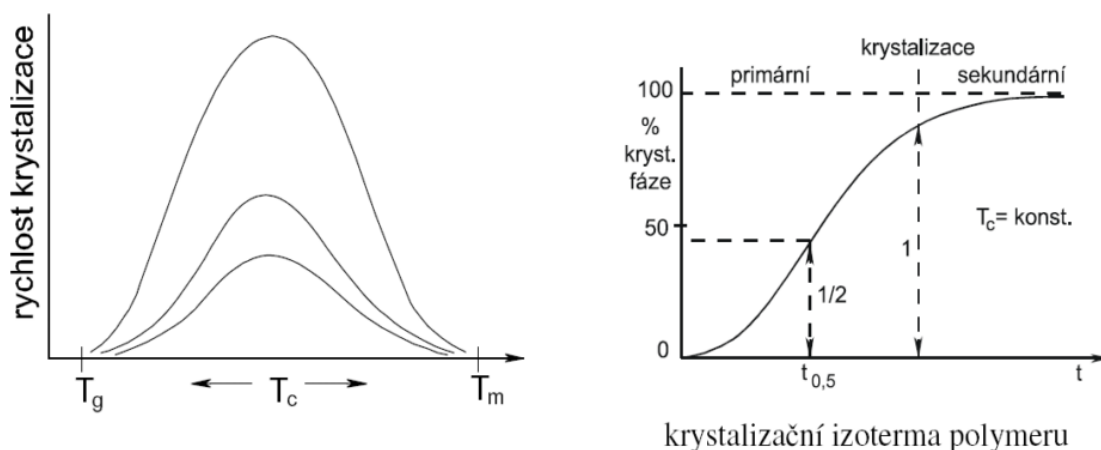
Krystalizace polymerů probíhá znatelnou rychlostí až při značném podchlazení taveniny na teplotu nižší, než je teplota tání. Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů. Při pomalém ochlazování se vytvoří malé množství zárodků a vznikají velké krystality. K dosažení jemné struktury musí krystalizace probíhat při teplotě, kdy vzniká velké množství zárodků. [10]

2.2 Vývoj krystalické struktury

Proces krystalizace se skládá z několika částí. Jedná se o nukleaci, růst krystalitů a ukončení růstu krystalitů.

2.2.1 Nukleace

Nukleací rozumíme tvorbu krystalizačních zárodků, na kterých dochází k růstu krystalitů. K nukleaci dochází, když je tavenina ochlazena pod T_m . Se snižující se teplotou rychlost nukleace roste, maximální rychlost se nachází přibližně uprostřed mezi T_g a T_m (Obr. 13). Nukleace se snižuje směrem k T_g , což je následkem snižující se pohyblivosti makromolekul. K nukleaci nedochází pod T_g a nad T_m . [10, 13]



Obr. 13. Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě

- Homogenní (termální nukleace) – bez přítomnosti předem vytvořených zárodků. Nadmolekulární útvary se vyskytují v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci se nevyskytují stejné útvary na stejném místě. [14]
- Heterogenní (atermální, predeterminovaná) nukleace – ke krystalizujícím polymerům jsou přidávány heterogenní zárodky, účelem je zvýšení rychlosti jejich solidifikace během zpracování. Nukleanty působí jako nukleační centra, urychlují vznik krystalických oblastí a zjemňují sférolitickou strukturu (usnadňují počátek krystalizace). Nukleanty jsou malé, pevné částice, jejichž rozměry jsou 1 – 10 mikrometrů (nejběžněji minerální plniva). V systému je jejich koncentrace kolem 0,5 %. [13, 14]

2.2.2 Růst krystalitů

K růstu krystalitů dochází lineárně s časem, rostou po vrstvách, vzniká lamela, jejíž tloušťka závisí na teplotě krystalizace. [10, 13]

2.2.3 Ukončení růstu krystalitů

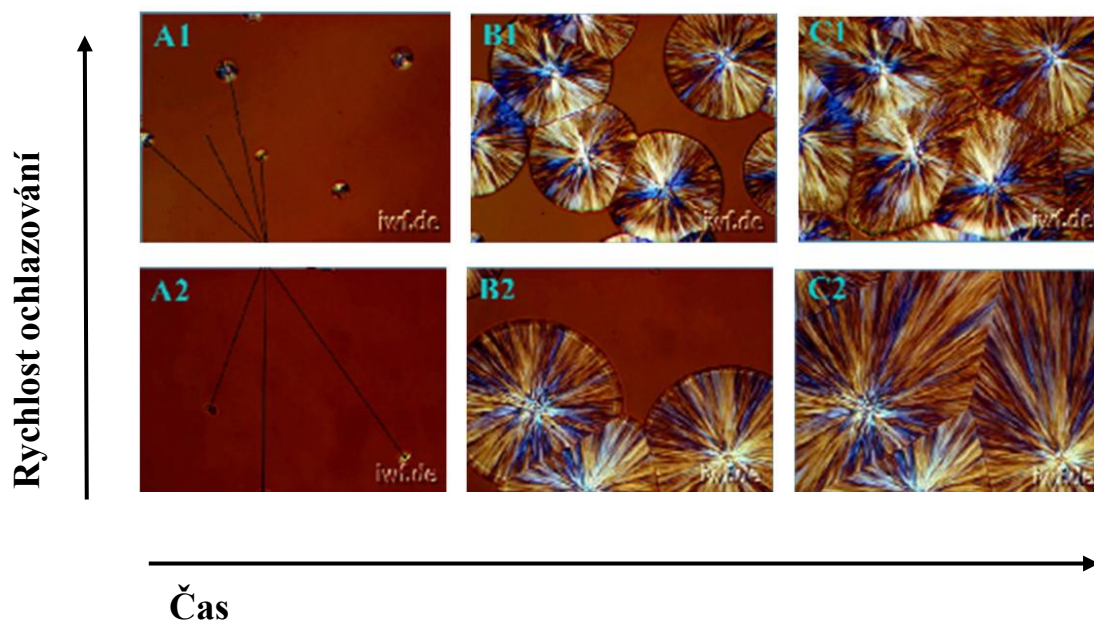
K tomu dochází, když do sebe krystaly vzájemně narazí a nemohou už dále růst.

T_g – **teplota skelného přechodu** – pod touto teplotou ustane tepelný pohyb segmentů v důsledku převahy mezimolekulárních sil.

T_m – **teplota tání** – nad touto teplotou je pohyb segmentů velmi intenzivní, proto se řetězce neudrží ve stabilní poloze.

Rychlost růstu sférolitů

Pomalým ochlazováním se vytvoří tzv. hrubozrnná struktura, což je zapříčiněno vznikem malého množství krystalizačních zárodků, na nichž později dojde k růstu rozměrově větších prvků nadmolekulární struktury. Při rychlejší ochlazování vzniká větší množství zárodků, které tvoří jemnozrnnější strukturu. Pro získání co nejlepších mechanických vlastností výrobku je nutné řídit krystalizaci tak, aby bylo dosaženo co nejvyššího stupně krystalinity a zároveň jemnozrnné struktury. Konečná nadmolekulární strukturu bude dána dobou tuhnutí. [10]



Obr. 14. Průběh krystalizace v závislosti na rychlosti ochlazování [15]

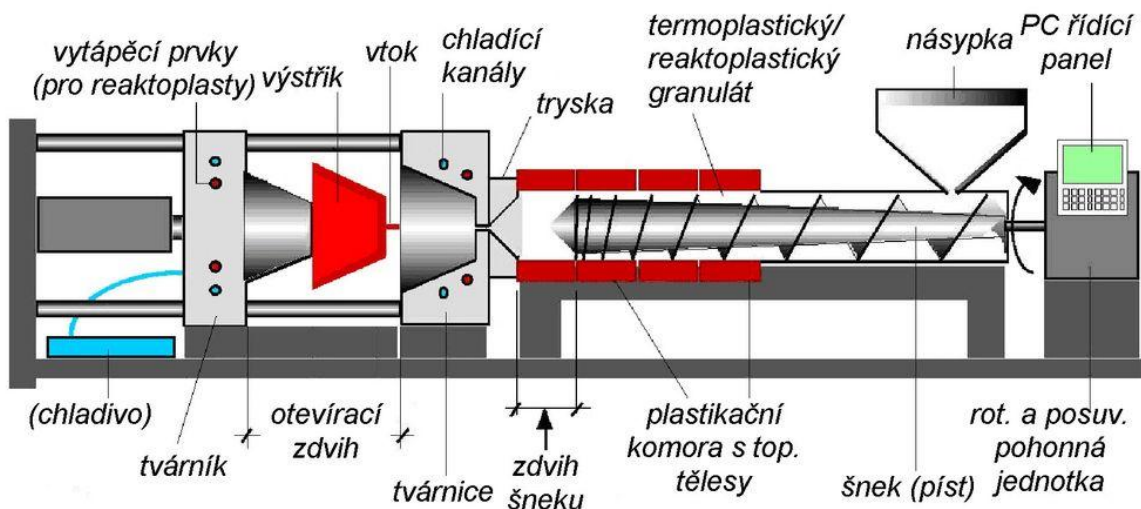
3 TECHNOLOGIE VSTŘIKOVÁNÍ

Vstřikování je jednou z nejrozšířenějších technologií na zpracování plastů. Touto technologií se vyrábí výrobky, které mají charakter hotového výrobku nebo polotovaru připraveného k dalším operacím. Výhodou této technologie je, že lze zhotovit výrobky velmi členitých tvarů. Výrobky se vyznačují rozměrovou i tvarovou přesností a vysokou reprodukovatelností mechanických i fyzikálních vlastností. Další výhody vstřikování jsou krátký čas cyklu, schopnost vyrábět výrobky s velmi dobrou povrchovou úpravou, ale i konstrukční flexibilita, která umožňuje odstranění konečných úprav povrchu a montážních operací. Hlavní nevýhodou v porovnání s ostatními metodami zpracování plastů jsou vysoké investiční náklady, dlouhé doby nutné pro výrobu forem a potřeba používat strojní zařízení, které je neúměrně velké v porovnání s vyráběným dílem. Vstřikování plastů je termodynamický cyklický tvářecí proces. [9, 16]

3.1 Vstřikovací stroj

Technologie vstřikování probíhá na vstřikovacím stroji. Z důvodu finanční náročnosti vstřikovacího stroje i vstřikovací formy je tato technologie vhodná pro velkosériovou a hromadnou výrobu. [9, 16]

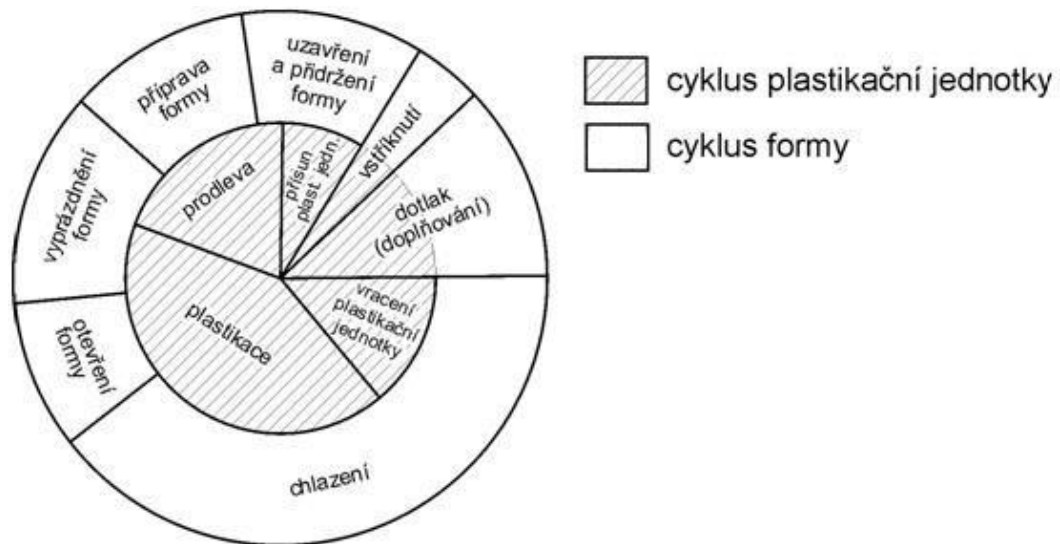
Vstřikovací stroj se skládá ze vstřikovací jednotky, uzavírací jednotky a z řízení a regulace. Schéma vstřikovacího stroje je na (Obr. 15).



Obr. 15. Schéma vstřikovacího stroje [9]

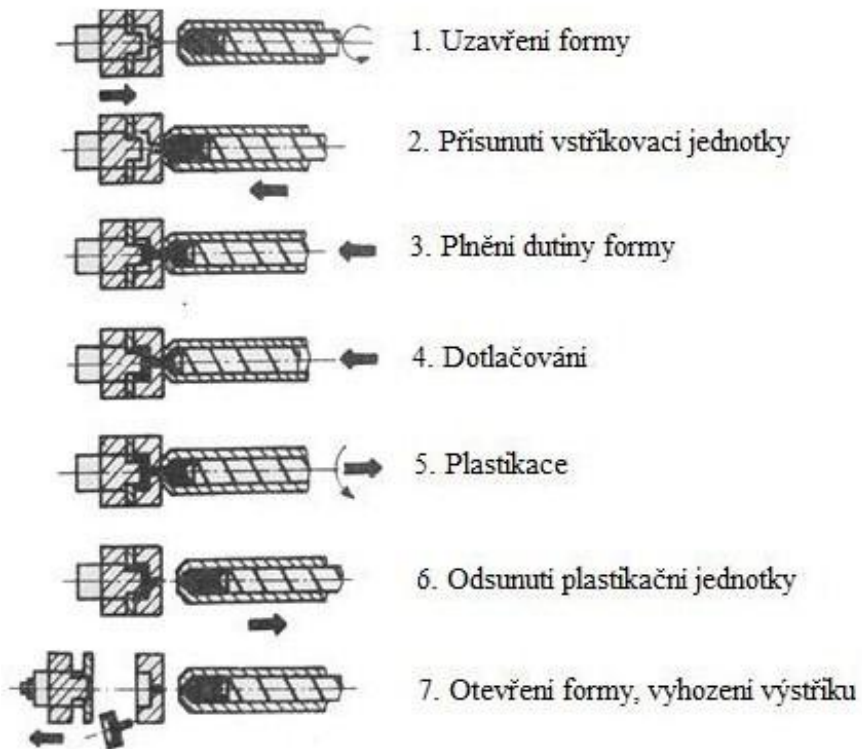
3.2 Vstřikovací cyklus

Vstřikovací cyklus tvoří sled úkonů, které vedou k výrobě výstřiku. Skládá se z cyklu plastikační jednotky a cyklu formy, jak je znázorněno na (Obr. 16). Plastikační jednotka je pístová nebo šneková.



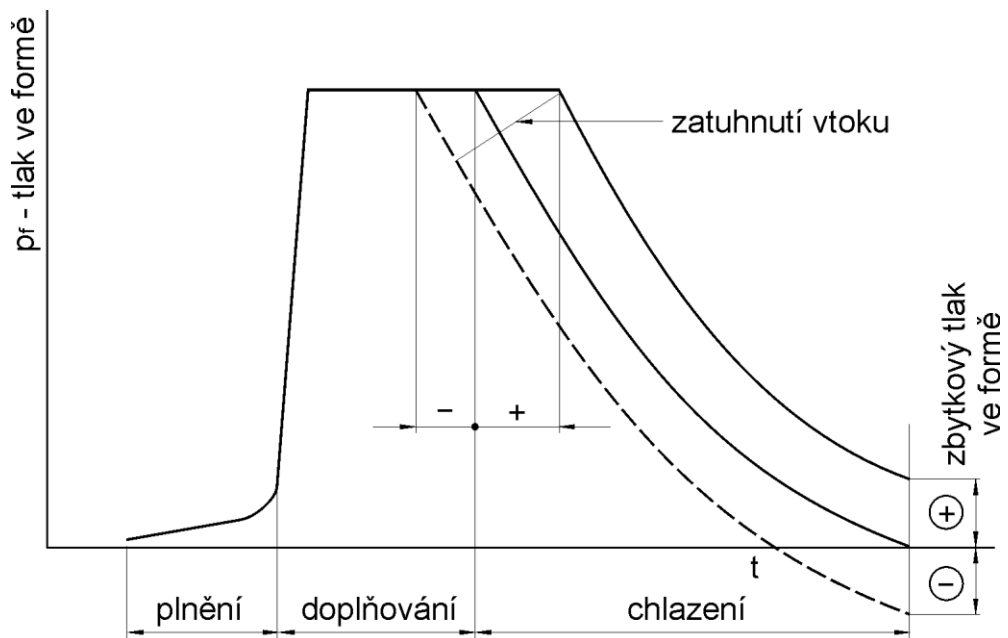
Obr. 16. Schéma vstřikovacího cyklu pro plastikační jednotku a formu [17]

Prvním krokem cyklu je uzavření formy, kdy se pohyblivá část formy přisune k pevné části malou přisouvací silou, poté se forma zavře a uzamkne vyšší uzavírací silou. Musí být zaručeno, že nedojde k otevření formy vlivem tlaku taveniny při vstřikování. Po uzavření formy se vstřikovací jednotka přisune k formě a začíná samotné vstřikování taveniny do dutiny formy. K plnění dutiny vstřikovací formy dochází axiálním pohybem šneku směrem k formě. Doba plnění je závislá na rychlosti vstřikování a technologických podmínkách, jako je vstřikovací tlak a teplota taveniny. Po naplnění formy dojde v dutině ještě ke stlačení, kdy tlak dosáhne maximální hodnoty. V době, kdy tavenina začíná plnit dutinu formy, začíná hned předávat teplo formě a tak i chladnout. Chlazení trvá až do doby, kdy je forma otevřena a vyjmut výstřik. Během chlazení se hmota smršťuje a zmenšuje svůj objem. Zmenšování objemu je kompenzováno tzv. dotlakem – dodatečným dotlačením taveniny do dutiny formy, což zamezuje vzniku propadlin a staženin. Velikost dotlaku může být po celou dobu stejně vysoká jako maximální tlak nebo se po několika sekundách může snížit a chladnutí bude probíhat při sníženém tlaku. Po dotlaku začíná plastikace nové dávky plastu. [9, 16]



Obr. 17. Vstřikovací cyklus

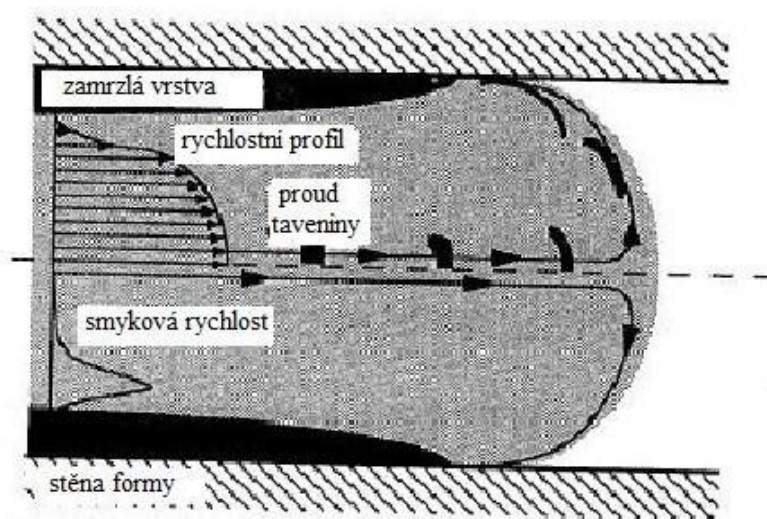
Průběh tlaku a teploty ve formě během vstřikovacího cyklu je znázorněno na (Obr. 18).



Obr. 18. Průběh tlaku a teploty ve formě [17]

3.2.1 Vstříkování

Plasty jsou pro vstříkování dodávány ve formě granulátu. Plastový granulát, který je zbarven vlhkosti, postupuje z násypky do plastifikační jednotky, která je pístová nebo šneková, kde je zahříván na požadovanou vstříkovací teplotu. Po zahřátí v plastifikační jednotce je tavenina vstříknuta vysokou rychlostí do uzavřené, temperované dutiny vstříkovací formy. Temperační systém ovlivňuje plnění dutiny formy, kvalitu výstřiku a také zajišťuje optimální tuhnutí a chlazení polymeru odvodem tepla z tvarových částí formy. Vstříkování se děje přímočarým pohybem pístu nebo šnekem, který svým pohybem vpřed tlačí taveninu vtokovými kanálky až do dutiny formy. Doba, kdy dochází k zaplňování dutiny formy taveninou, se nazývá doba plnění. Plnění musí proběhnout velmi rychle, aby nedošlo k předčasnému chladnutí a tuhnutí hmoty. Při vstříkování je nutné zajistit, aby z nástroje včas unikly všechny plyny a dovolily zaplnění formy hmotou. Pro odvodu plynu by měly stačit vůle, které se nachází v pohyblivých částech nástroje a dělicích rovinách, v opačném případě je třeba vyrobít zvláštní odvodu plynu. Když tavenina začne plnit formu, začne se ochlazovat na stěně dutiny formy. Na příčném řezu dutinou vznikají odlišné oblasti. První je zamrzlá vrstva, kde polymer už nemůže dále téct. Druhou oblastí uvnitř této vrstvy je tekutý polymer. V blízkosti zamrzlé vrstvy vzniká vysoká smyková rychlost. Vysokou smykovou viskozitu má polymerní tavenina na rozhraní obou vrstev. Ztuhlá vrstva způsobí zúžení profilu toku taveniny, což způsobí to, že je v této oblasti maximální rychlost taveniny vyšší než na čele taveniny. Rychlostní maxima na čele vedou ke vzniku kolmého toku taveniny na stěnu dutiny formy. Tento jev se nazývá fontánkový tok a je znázorněn na (Obr. 19). [9, 16]



Obr. 19. Fontánkový tok

V průběhu vstřikování dochází v termoplastech působením tlaku a teploty k uvolnění mezimolekulárních sil, molekuly se volně pohybují, mění si vzájemně pozice. Během dotlaku a chlazení jsou molekuly ochlazovány v nových pozicích, dojde k obnovení mezimolekulárních vazeb v novém tvaru výstřiku. [5]

3.2.2 Dotlak

Po naplnění tvarové dutiny formy taveninou dochází vlivem chladnutí ke smršťování výstřiku. Tento úbytek hmoty musí být nahrazen dotlačením dalšího množství taveniny do dutiny formy. Průběh dotlaku významně ovlivňuje vlastnosti a také strukturu výstřiku. Výše a doba dotlaku by měly odpovídat průběhu smršťování ve formě. Optimální doba dotlaku je do ztuhnutí hmoty v ústí toku. V případě dřívějšího ukončení dotlaku se zvyšuje riziko vzniku propadlin nebo dutin i zpětného toku materiálu. Působení dotlaku i po ztuhnutí vtoku je bezúčelné a prodlužuje se tím pracovní cyklus. [9]

3.2.3 Chlazení

Proces chlazení začíná už při plnění dutiny formy, ale při zpracování se za počátek chlazení považuje okamžik ukončení vstřikovací fáze. Během chlazení se v závislosti na čase mění stavové veličiny polymeru, tj. tlak p , měrný objem v a teplota T . Průběh těchto veličin je v různých místech výstřiku různý a závisí na tvaru výrobku, tloušťce stěn výrobku, na vstřikovací rychlosti a dalších faktorech. Rychlé časové změny stavových veličin p , v , T jsou příčinou nerovnovážného stavu hmoty ve většině oblastí výstřiku i po dokonalém zchladnutí. Nerovnovážný stav struktury výstřiku je dán podstatou procesu vstřikování a nelze mu zabránit, ale lze jej udržet v přijatelných mezích pomocí určitých opatření, která zaručí reprodukovatelnost výstřiků z jednotlivých cyklů. Příkladem nerovnovážnosti struktury je skin-core efekt. Fáze chlazení končí otevřením formy. [9, 18]

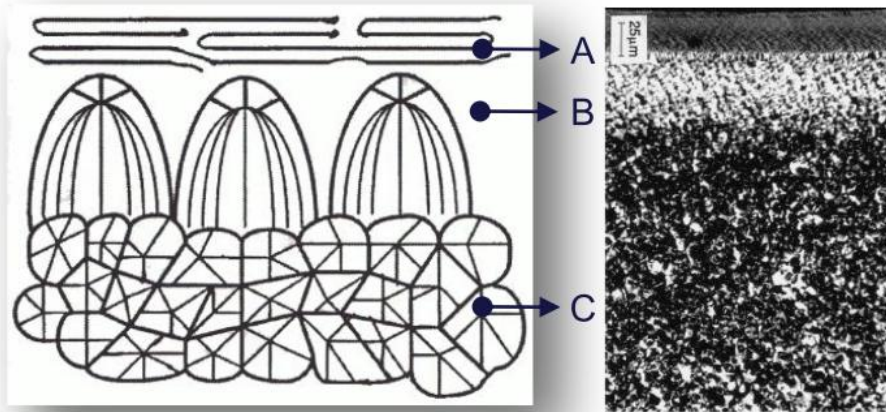
3.3 Vliv procesních parametrů během chlazení a dotlaku

Skin-core efekt

Ochlazování polymeru v podmínkách zpracování dochází ve fázi tuhnutí ke vzniku tří složek průřezu tloušťky výrobku. Poměrné zastoupení v tloušťce a struktura těchto složek ovlivňují významným způsobem mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů.

První složkou je povrchová vrstva, která vzniká v oblasti přiléhající k povrchu dutiny formy, kde dochází k rychlému ochlazení taveniny v krátké době po styku s formou.

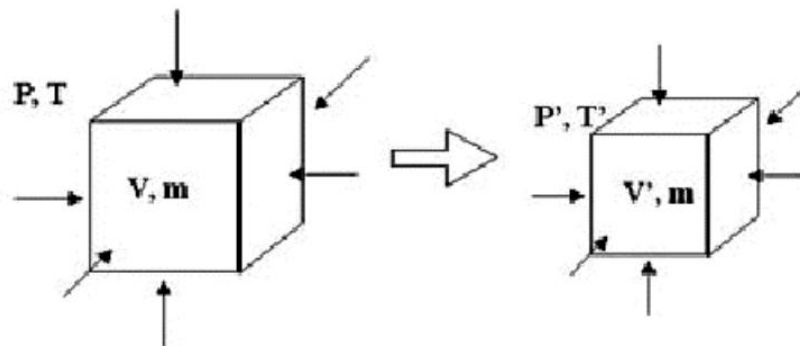
Druhou složku tvoří přechodová vrstva, na kterou působí rychlý odvod tepla z povrchové vrstvy průřezu tloušťky a pomalejší odvod tepla z části bližší ke středu tloušťky. Jedná se tedy o strukturní přechod mezi vrstvou jádra a povrchovou vrstvou. Třetí složkou je jádro, kde dochází k pomalejšímu ochlazení taveniny díky snižování intenzity odvodu tepla směrem ke středu tloušťky. [10]



Obr. 20. Morfologická struktura výstřiku, A – povrchová vrstva, B- přechodová vrstva, C – sférolitické jádro [19]

Diagramy pV,T

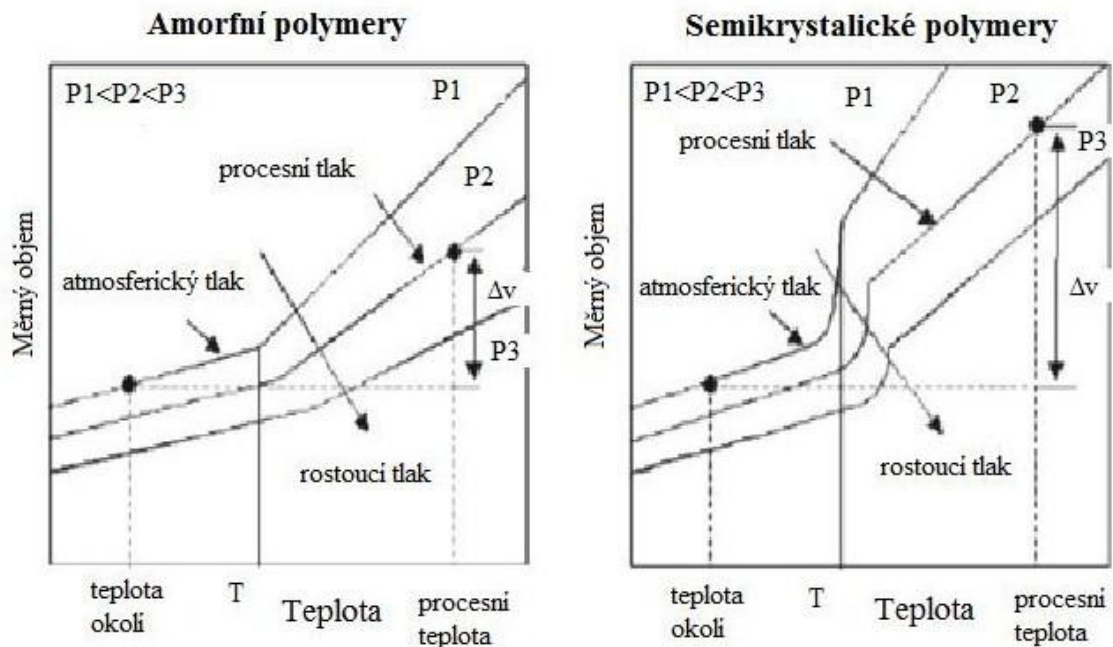
Při dotlaku a chlazení dochází k výrazným změnám tlaku a teploty v dutině formy. Následkem jsou objemové změny výstřiku (smrštění). Tyto změny jsou zachyceny pV,T diagramem, který znázorňuje závislost měrného objemu polymeru na teplotě a tlaku v dutině formy.



Obr. 21. Stavová změna systému pV,T [20]

Měrný objem je definován jako objem vztažený na jednotku hmotnosti. Z (Obr. 21) je vidět, jak se tlak a teplota změni z tlaku p a teploty T na p' a T' a systém o stejné hmotnosti m změni měrný objem z v na v' . [20]

PVT chování materiálů hraje důležitou úlohu související s výrobou a konečným tvarem výrobku. Změna objemu výstřiku, který je měřen při procesní teplotě a teplotě okolí může, přestavovat až 20% změnu. Semikrystalické polymery se smršťují více než amorfni z důvodu uspořádání a skládání řetězců pod bodem zatuhnutí, což vede k větším rozdílům ve specifickém objemu V mezi fází taveniny a tuhé fáze semikrystalických polymerů. [20]



Obr. 22. $p-vT$ diagramy pro amorfni a semikrystalické polymery [20]

Obr. 22 popisuje měrný objem v jako funkci teploty T a tlaku p pro dva typy polymerů. Pro amorfni polymery je křivka strmější nad teplotou skelného přechodu T_g . K většímu smrštění dochází nad teplotou T_g . U semikrystalických polymerů se skokově měni měrný objem v v bodu tání a tento pokles představuje větší smrštění oproti amorfni polymerům. Další změna strmosti křivky specifického objemu semikrystalických polymerů nastává pod bodem tání. Měrný objem je také ovlivněn tlakem – rozdílné tlakové podmínky způsobují posuv křivky $T-v$. S rostoucím tlakem měrný objemu klesá a teplota skelného přechodu T_g mírně roste. Horní křivka znázorňuje závislost při atmosférickém tlaku. [20]

4 METODY STUDIA MORFOLOGIE POLYMERŮ

Metody, které se používají pro hodnocení nadmolekulární struktury polymerů, jsou přímé a nepřímé. Studium morfologie termoplastů pomocí přímých metod spočívá v hodnocení především stupně krystalizace (míry uspořádanosti makromolekul), tvaru krystalitů, jejich velikosti, orientace atd. Pomocí nepřímých metod lze zjistit vlastnosti polymerů, ze kterých lze usuzovat strukturní stav polymeru. [10]

4.1 Stanovení hustoty

Stanovení stupně krystalinity z hustoty je experimentálně nenáročná, rychlá, ale velmi citlivá metoda. Využívá rozdílné fyzikální projevy krystalické a amorfni fáze. V průmyslové praxi je standardní metodou, která umožňuje kontrolu nastavení technologických parametrů a sledování nežádoucích změn výstřiku v důsledku utváření nadmolekulární struktury během fáze tuhnutí. [10]

Hustota vzorku:

$$\rho = \frac{m}{m - m_{ik}} \cdot \rho_{ik} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (1)$$

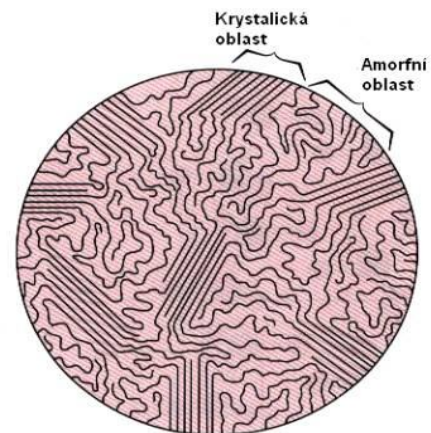
Hmotnostní podíl krystalické fáze:

$$X_{cm} = \frac{m_c}{m} = \frac{m_c}{m_c + m_a} = \frac{\rho_c \cdot V_c}{\rho_c \cdot V_c + \rho_a \cdot V_a} = \dots \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad (2)$$

Objemový podíl krystalické fáze V_c/V :

$$X_{CV} = \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad (3)$$

m	hmotnost vzorku (kg)
m_{ik}	hmotnost vzorku v imerzní kapalině (kg)
m_c	hmotnost krystalické fáze (kg)
m_a	hmotnost amorfni fáze (kg)
V	objem vzorku (m^3)
V_c	objem krystalické fáze (m^3)
V_a	objem amorfni fáze (m^3)
ρ	hustota vzorku (kg/m^3)
ρ_{ik}	hustota imerzní kapaliny (kg/m^3)
ρ_c	hustota krystalické fáze (kg/m^3)
ρ_a	hustota amorfni fáze (kg/m^3)



Obr. 23. Semikrystalická struktura [10]

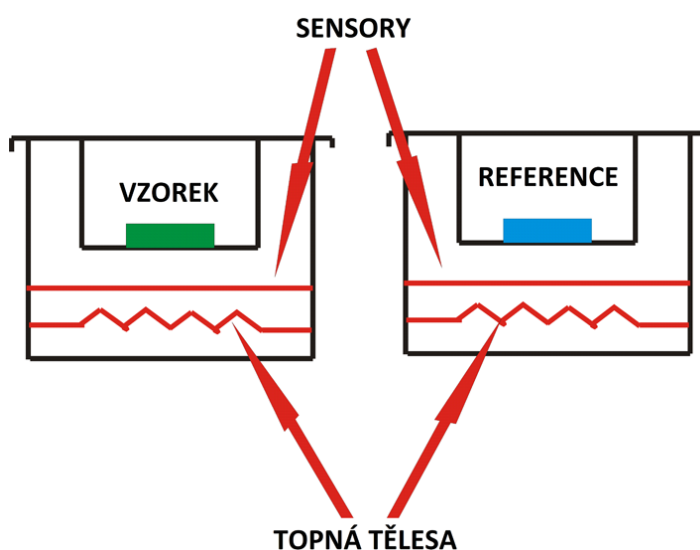
4.2 Termická analýza

Je založena na registraci uvolňovaného nebo pohlcovaného tepla při fázové přeměně. Zahrnuje několik metod, ale metodicky nejvýhodnější a v praxi často používanou je metoda diferenční snímací kalorimetrie (DSC), která umožňuje stanovit stupeň krystalizace na základě entalpie tání polymeru a další veličiny charakteristické pro daný materiál. [10, 15]

Metoda DSC

Při této metodě jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystaveného teplotnímu programu. Je měřena energie (elektrický příkon) potřebná k udržování stejné teploty měřeného a referenčního vzorku. Oba vzorky jsou ohřívány nebo chlazeny konstantní rychlostí a rozdíl jejich tepelných příkonů, kterého je zapotřebí k udržení nulového teplotního rozdílu $d\Delta H/dt$ (J/s) se registruje. Měří se entalpie přeměn, které probíhají v zahříváném vzorku. Výsledkem měření je křivka znázorňující závislost změny entalpie ΔH v závislosti na teplotě. Ta podává informace o teplotě skelného přechodu T_g , krystalizace T_c , tání T_m , rozkladu T_r , závislosti c_p na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn (plocha pod maximem). Porovnáním výsledné entalpie tání částečně krystalického polymeru měřeného vzorku ($\Delta H_m - \Delta H_c$) a teoretické entalpie tání plně krystalického polymeru ΔH_m je získán hmotnostní podíl krystalitů ve výchozím vzorku χ_{cm} . [15, 21]

$$\chi_{cm} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^*} \quad (4)$$



Obr. 24. Princip DSC s kompenzací výkonu Perkin Elmer [22]

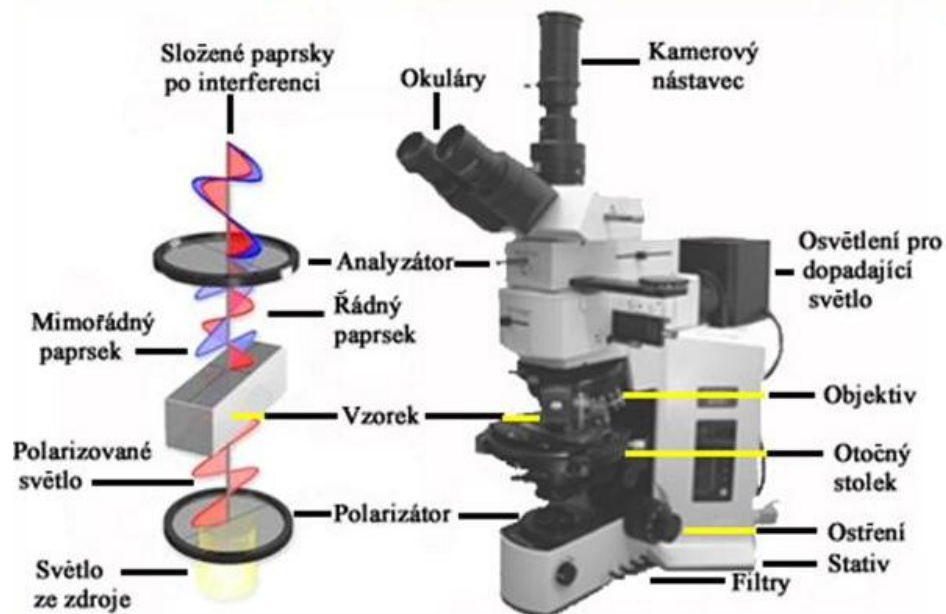
Konstrukce zařízení

Měřicí zařízení se skládá ze dvou nádob s vlastním zdrojem tepla. Nádobky jsou od okolí tepelně odizolovány. Do jedné nádoby se vkládá měřený vzorek, druhá nádoba obsahuje referenční vzorek, u něhož je teplotní závislost specifické tepelné kapacity známá. Nádobky jsou zahřívány nastavenou rychlostí, což vede k rovnoměrnému růstu teplot obou vzorků. Podléhá-li analyzovaný vzorek fázové přeměně, dochází k absorpci nebo uvolnění energie. Teplota se kalibruje podle teploty tání T_m vysoce čistých materiálů (In, Sn), kalibrace tepelného toku se provádí cyklem se vzorkem a prázdnou nádobkou. Nádobky, do kterých se vkládají vzorky ve formě kapslí, jsou nejčastěji zhotoveny z Al, Au, Ag, Pt nebo nerez oceli. Volba materiálu je závislá na teplotě použití, materiál nádoby nesmí reagovat se vzorkem. [10, 15]

4.3 Polarizační mikroskopie

Je metoda umožňující přímé zobrazení a analýzu morfologie polymerů při využití lineárně polarizovaného světla. Polarizace se uskutečňuje filtry, které jsou v optické ose mikroskopu. Pokud jsou filtry zkřížené, zorné pole mikroskopu je temné. Jednolomné látky zůstávají při zkřížených filtrech temné a nejsou tudíž zobrazeny. Naopak dvojlomné látky (krystalické) mění rovinu kmitu procházejícího světla, a proto jsou při zkřížených filtrech zobrazeny světle na temném pozadí. [10, 12]

Polarizační mikroskop se skládá z optické a mechanické části. Optická část zahrnuje objektiv, okulár a osvětlovací zařízení. Objektiv a okulár tvoří soustava čoček, které jsou spojeny tak, aby byly korigovány tzv. optické vady. Objektiv vytváří převrácený reálný a zvětšený obraz. Okulár tento obraz zvětšuje tak, aby byly dobře rozlišitelné všechny detaily zobrazené objektivem. Součin zvětšení objektivu a zvětšení okuláru udává celkové zvětšení mikroskopu. Polarizační mikroskop umožňuje sledování vzniku a růstu sférolitů při krystalizaci a charakteristické rozdíly mezi povrchem a jádrem polymerního výrobku. Růstu sférolitů je ukončen dotykem sousedních sférolitů a na jejich styčné ploše dochází k prorůstání lamel. Prostor sférolitu je zcela vyplněn a stupeň krystalizace uvnitř sférolitu se shoduje s průměrným stupněm krystalizace vzorku jako celku. [10, 12]



Obr. 25. Polarizační mikroskop [23]

4.4 Rentgenografie

Rentgenové difrakční metody umožňují nejdokonalejší popis krystalické struktury polymerů. Při dopadu paprsků X na soustavu atomů dochází k rozptýlu a interferenci paprsků rozptýleného záření. Pokud je uspořádání atomů pravidelné, je intenzita rozptýleného záření specificky rozložena v různých směrech. Rozložení této intenzity v prostoru zachycuje difraktogram a z něj je možné odvodit prostorové uspořádání atomů. Paprsky záření X, které prochází uspořádanou soustavou atomů, se odráží na krystalických rovinách a odchyľují se při tom od původního směru. V případě, že je splněna Braggova podmínka, dojde ke vzájemnému interferenčnímu zesílení paprsků a v ostatních směrech dojde k interferenčnímu zeslabení. Difrakce záření X umožňuje získat informace o obsahu krystalického podílu X_c , uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry, hustotě krystalické fáze, velikosti krystalů a stupni orientace. [12]

5 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V první kapitole teoretické části byly stručně objasněny základní pojmy, rozdělení polymerů a byla popsána jejich nadmolekulární struktura. Druhá kapitola se věnovala krystalizaci polymerů, popisovala strukturní a termodynamické předpoklady krystalizace a vývoj krystalické struktury. Další kapitola byla zaměřena na technologii vstřikování polymerů. Obsahem této kapitoly byl popis této technologie, vstřikovacího stroje a vstřikovacího cyklu s detailnějším objasněním některých fází cyklu. Dále byl zmíněn vliv procesních parametrů během chlazení a dotlaku. Poslední kapitola se zabývala metodami, které se používají pro studium morfologie polymerů, z nichž stěžejní pro praktickou část práce je polarizační mikroskopie.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

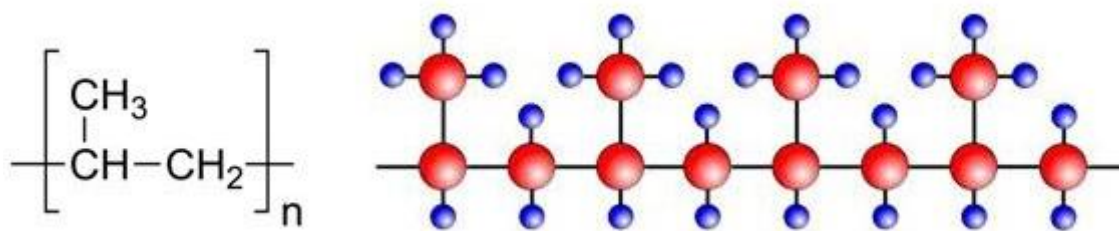
Dle zadání diplomové práce byly pro experimentální část stanoveny následující cíle:

- Výroba zkušebních tělísek technologií vstřikování při různých procesních parametrech.
- Ze vstřikovaných tělísek odebrat mikrovzorky řezané kolmo na tok.
- Pomocí polarizačního mikroskopu sledovat vliv procesních parametrů na krystalickou strukturu a to i v různých vzdálenostech od vtoku.
- Testování mechanických vlastností vzorků pomocí tahové zkoušky a mikrotvrdomosti.
- Vyhodnocení výsledků.

7 VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

7.1 Materiál

Materiál zvolený pro studium vlivu skin-core efektu byl izotaktický polypropylen s obchodním názvem PP HD 601 do firmy Borealis. Jedná se o lineární termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Jeho strukturní vzorec s prostorovým modelem jeho makromolekul je na (Obr. 26).



Obr. 26. Izotaktický PP

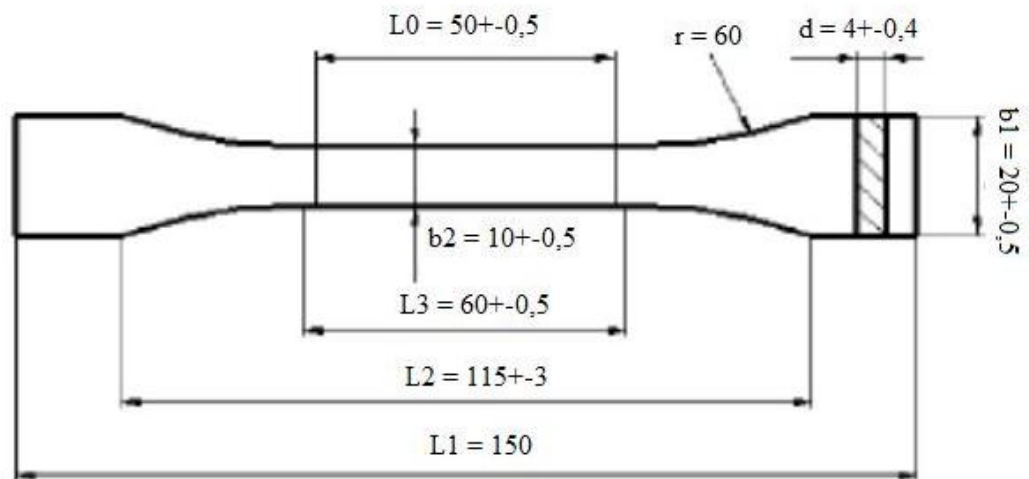
Polypropylen vyniká svou dobrou chemickou a mechanickou odolností. Vlastnosti jsou určeny použitou polymerací a katalyzátory. Charakteristická je pro něj metylová skupina (-CH₃). Z hlediska orientace těchto skupin vůči hlavnímu uhlíkovému -C-C- řetězci rozeznáváme PP ataktický, izotaktický a syndiotaktický. Vzájemná uspořádanost metylových skupin (tzv. takticita) vede k růstu stupně krystalinity, teploty tání, pevnosti a tvrdosti. Vzhledem k prostorovému uspořádání má pro technickou praxi nejvyšší význam izotaktický PP, PP ataktický je amorfni a vůbec nekrytaizuje. Polypropylen je bez zápachu, chuťově neutrální, fyziologicky nezávadný, lze jej snadno recyklovat. Je používán v různých průmyslových odvětvích. Výrobce uvádí hustotu 0,9 do 0,91 (g·cm⁻³) a teplotu tání 162 až 166 °C. Další obecné vlastnosti jsou v následující tabulce.

Tabulka I. Obecné vlastnosti PP

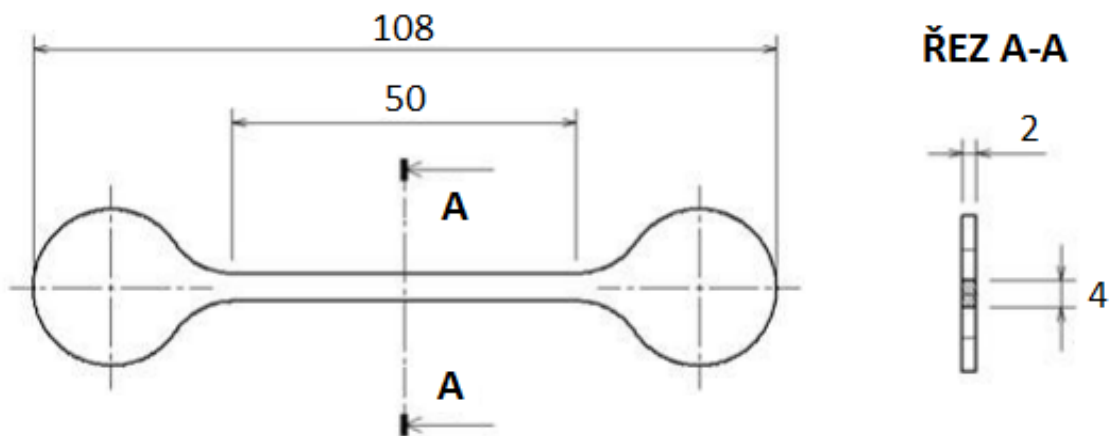
Vlastnosti	Hodnota	Jednotka
Krystalinita	60 až 70	%
Hustota	0,9 až 0,91	g*cm ⁻³
Teplota tání	160 až 170	°C
Modul pružnosti E	110 až 1500	MPa
Pevnost v tahu	34 až 38	MPa
Tažnost	120 až 700	%
Houževnatost	10 až 15	KJ/m ²
Navlhavost	0,1	%

7.2 Zkušební tělíska

Vstřikováním byly vyrobeny dva druhy zkušebních tělísek ve formě oboustranných lopatek o různých tloušťkách. Zkušební tělísko A (Obr. 27) má tloušťku 4 mm a tloušťka zkušebního tělíska B (Obr. 28) je 2 mm.



Obr. 27. Zkušební tělísko A



Obr. 28. Zkušební tělísko B

7.3 Vstřikování

Vstřikování tělísek A a B probíhalo na dvou různých vstřikovacích strojích. Vstřikování tělísek A probíhalo na elektrickém vstřikovacím stroji Mitsubishi 180Met2 od Japonské firmy (Obr. 29) a tělíska B byla vstřikována na německém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 370S (Obr. 30).

Při vstřikování byl granulát PP roztaven a následně vstříknut do temperované dutiny formy, přičemž teplota formy byla nižší než teplota taveniny. Ve formě se polymer pod tlakem ochladil a nechal ztuhnout. Takto byly vyrobeny oba druhy zkušebních těles vstřikovaných v několika sériích o rozdílných vstřikovacích parametrech. Zvolená zkušební tělesa jsou vhodná pro tahové zkoušky a pro řezání vzorků pro mikroskopické zkoumání.



Obr. 29. Vstřikovací stroj Mitsubishi 180Met2



Obr. 30. Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 370S

Nastavení parametrů vstřikovacího stroje

Mechanické a fyzikální vlastnosti výstřiku a jeho kvalita jsou určeny druhem polymeru, technologickými parametry, konstrukcí formy a volbou stroje. Technologické parametry, které výrazně ovlivňují jednotlivé fáze vstřikovacího cyklu a vlastnosti výstřiku jsou:

- Vstřikovací tlak, který ovlivňuje rychlost plnění, uzavírací sílu, smrštění, orientaci (tj. narovnání makromolekul do směru toku).
- Teplota taveniny závisí na druhu polymeru a ovlivňuje jeho tekutost, vstřikovací tlak, dobu chlazení, smrštění, dotlak, atd.
- Teplota formy také závisí na druhu polymeru a ovlivňuje tekutost polymeru, rychlost plnění, dobu chlazení, povrch výrobku, teplotu taveniny, dotlak, vnitřní pnutí, smrštění, atd.
- Rychlost plnění.
- Výše a doba dotlaku ovlivňují obzvláště rozměry výrobku, smrštění a vnitřní pnutí.

Pro vstřikování zkušebních tělísek byly nastaveny parametry uvedené v tabulce (Tabulka II a III).

Tabulka II. Vstřikovací parametry pro výrobu zkušebních těles A

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny (na trysce)	220	°C
Teplota formy	Série A ₁	20
	Série A ₂	50
	Série A ₃	80
Vstřikovací rychlost	40	mm/s
Vstřikovací tlak	55	Mpa
Dotlak	45	MPa
Čas dotlaku	5	s

Tabulka III. Vstřikovací parametry pro výrobu zkušebních těles B

Parametr	Hodnota	Hodnota
Teplota taveniny (na trysce)	190, 220	°C
Teplota formy	Série B ₁	20
	Série B ₂	90
Vstřikovací rychlost	10, 60, 150	mm/s
Vstřikovací tlak	55	MPa
Dotlak	45	MPa
Čas dotlaku	5	s

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO POLARIZAČNÍ MIKROSKOP

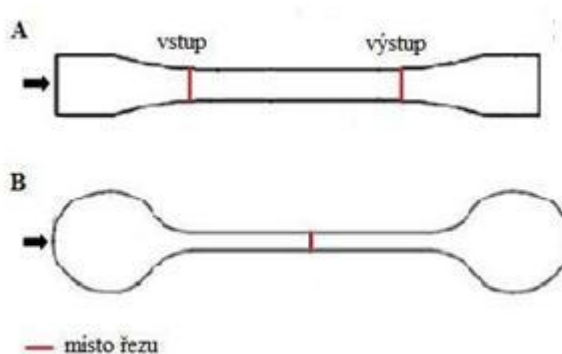
Aby bylo možné zkoumat strukturu vstřikovaných zkušebních tělísek, musely být nejdříve připraveny mikrovzorky.

Pro přípravu vzorků byl použit rotační mikrotom Leica RM2255 (Obr. 31). Je to plně automatizovaný mikrotom s motorizovanou rotací, má samostatný ovládací panel, je určen pro krájení tenkých preparátů ze vzorků s měnící se tvrdostí. Krájení lze zvolit ruční nebo automatické. Použití je vhodné v případech, kdy je třeba přesného řezu.



Obr. 31. Rotační mikrotom Leica RM2255

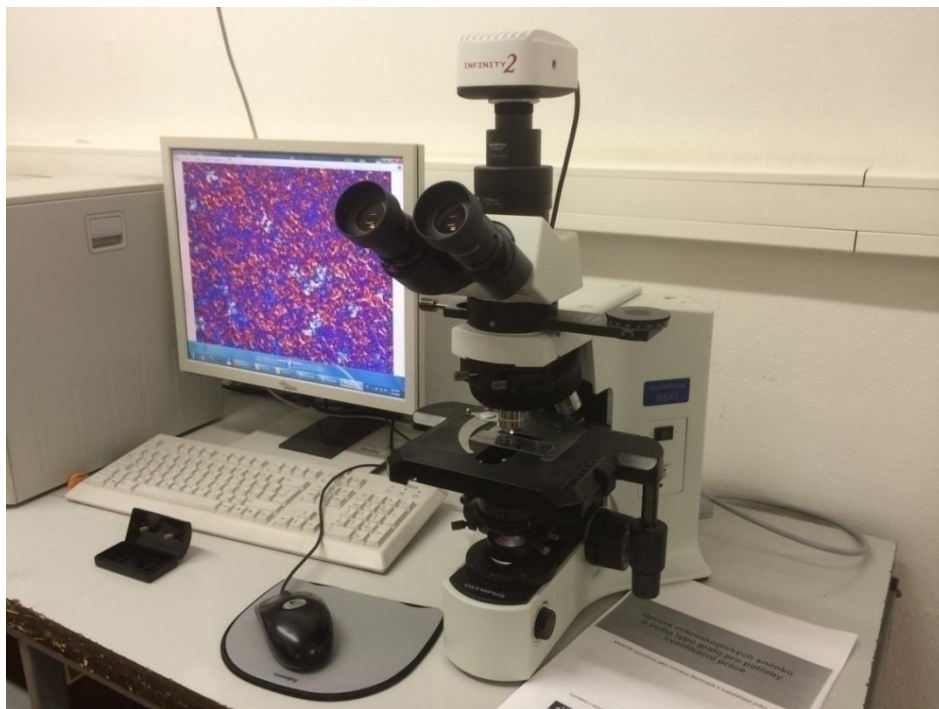
Vzorky pro polarizační mikroskop byly řezány ze zkušebních tělísek A ze dvou míst, a to na vstupu a výstupu. Ze zkušebních tělísek B byly vzorky řezány pouze z jednoho místa. Místa řezu jsou znázorněna na Obr. 32. Zvolili jsme tloušťku vzorku 35 μm a ruční krájení. Takto nařezané vzorky jsme pomocí pinzety přemístily na, čistým lihem vyčištěné, skleněné podložky. Následovalo překrytí vzorku skleněným víčkem.



Obr. 32. Místa řezu vzorků u tělísek A a B

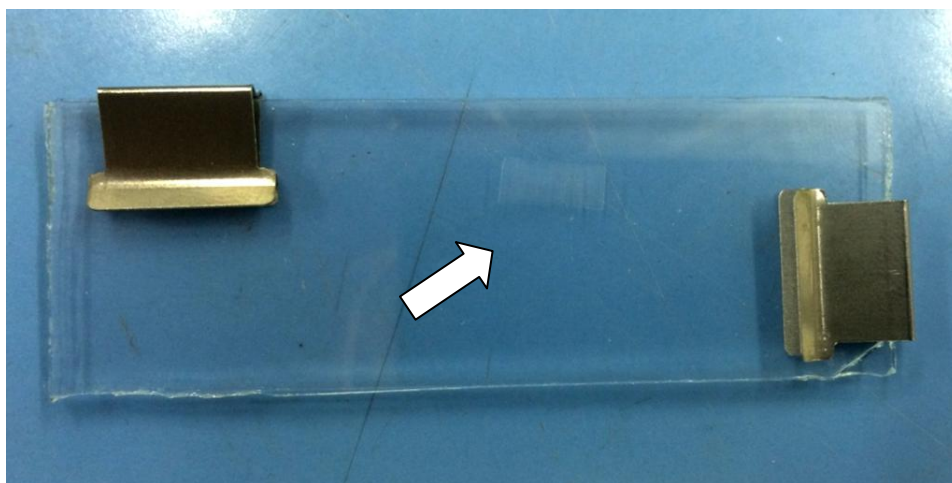
9 ZKOUMÁNÍ STRUKTURY

Připravené vzorky mezi dvěma skličky, jak je možno vidět na obr. 34, byly vloženy pod polarizační mikroskop značky OLYMPUS (Obr. 33). Mikroskop umožňoval pozorování struktury s rozlišením 40x, 100x, 200x. Pro zachycení pozorování byl k mikroskopu nainstalován fotoaparát, který byl zároveň propojen s počítačem.



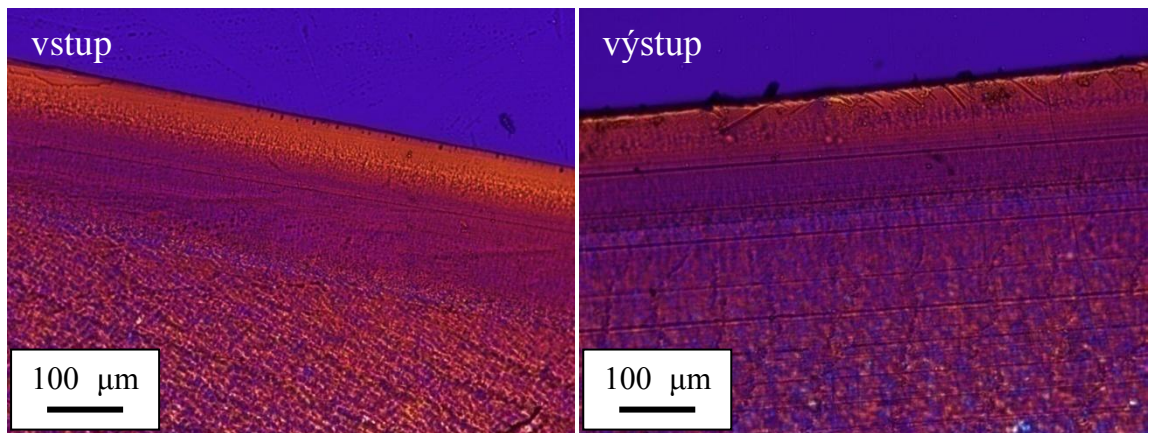
Obr. 33. Polarizační mikroskop OLYMPUS

V případě velmi malého vzorku byla možnost zakápnout jej silikonovým olejem pro lepší přilnutí.

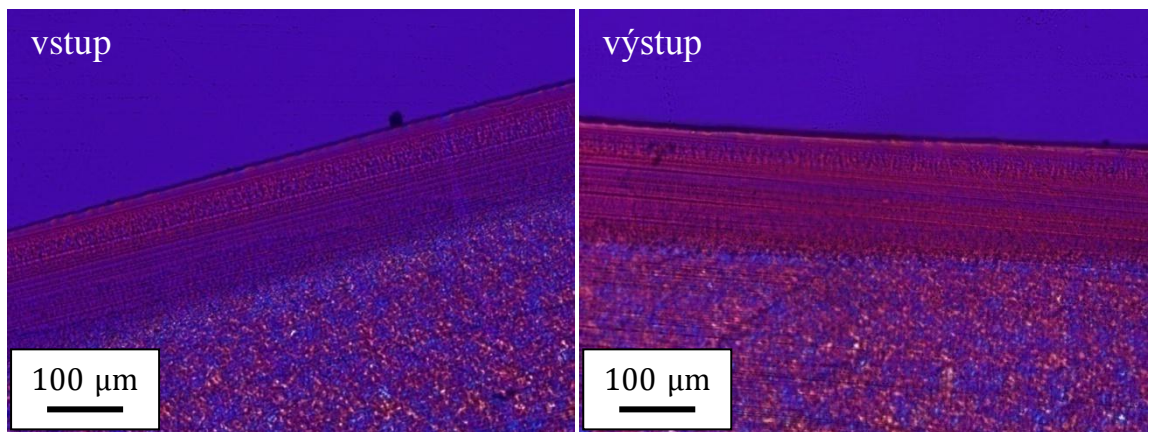


Obr. 34. Vzorek pro polarizační mikroskop

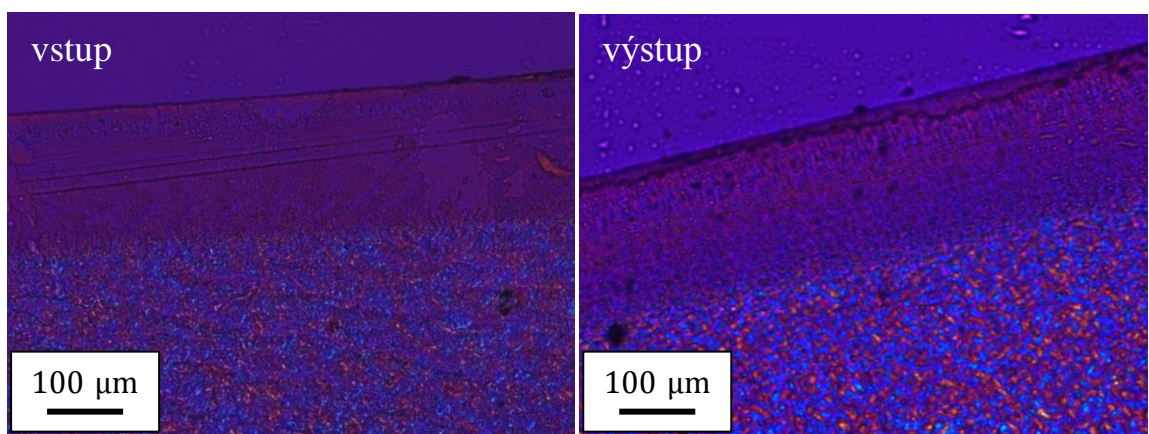
Na obrázcích 35 až 40 je možné vidět příčný řez tělíska A, z nichž byly vzorky odebrány ze dvou míst a to na vstupu a výstupu. Místa řezu jsou znázorněna na obr. 32.



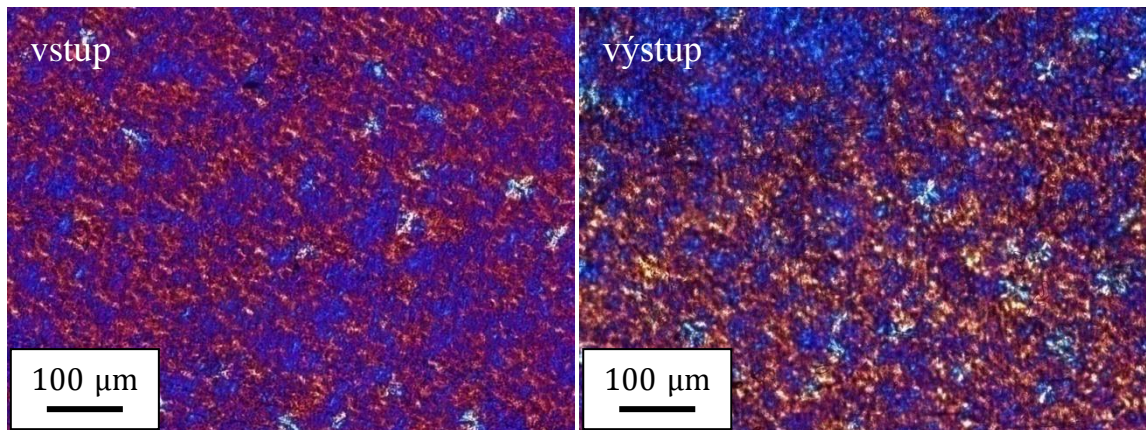
Obr. 35. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 20°C



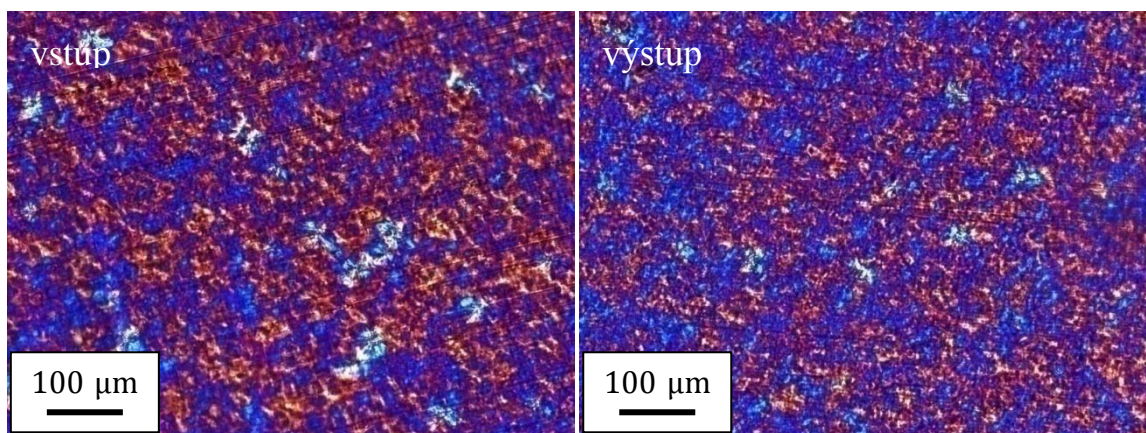
Obr. 36. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 50°C



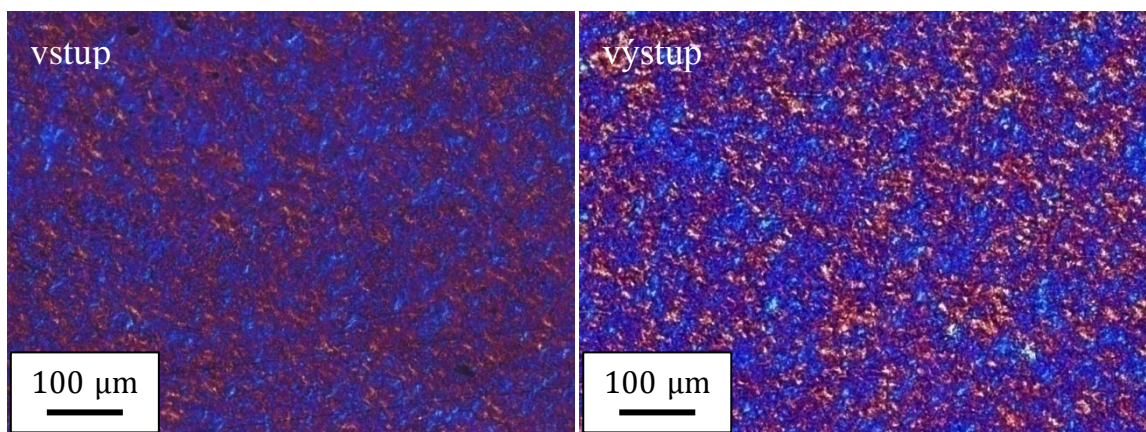
Obr. 37. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 80°C



Obr. 38. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 20°C



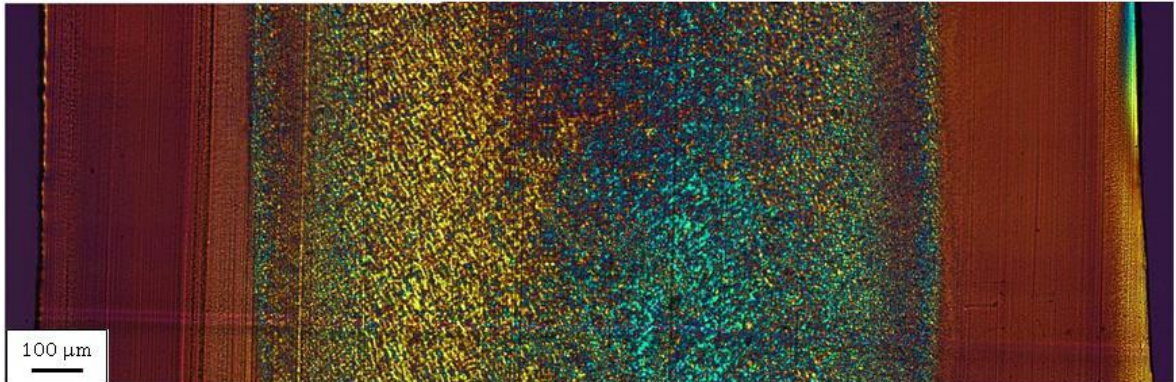
Obr. 39. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 50°C



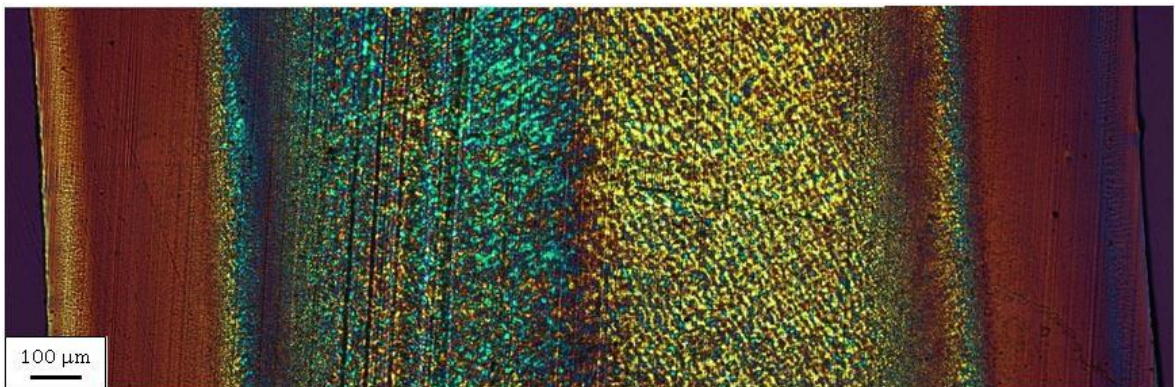
Obr. 40. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 80°C

Na základě pozorování mikrovzorků polarizačním mikroskopem bylo zjištěno, že změna teploty formy u tělísek A při vstřikování nemá zásadní vliv na tloušťku skin-zóny, která se pohybuje v rozmezí 162,5 až 200 μm, ani na velikost sférolitů core-zóny. Místo řezu vzorků také tloušťku skin-zóny výrazně neovlivňuje.

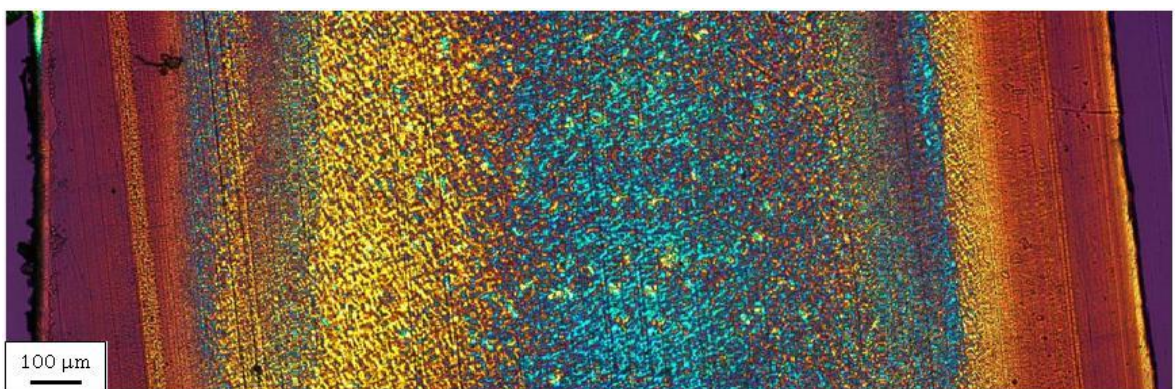
Z obrázků 40-51 je vidět, jaký vliv mají procesní parametry při vstřikování na nadmolekulární strukturu v příčném řezu zkušebních tělísek typu B. F značí teplotu formy, v je vstřikovací rychlost a T je teplota taveniny.



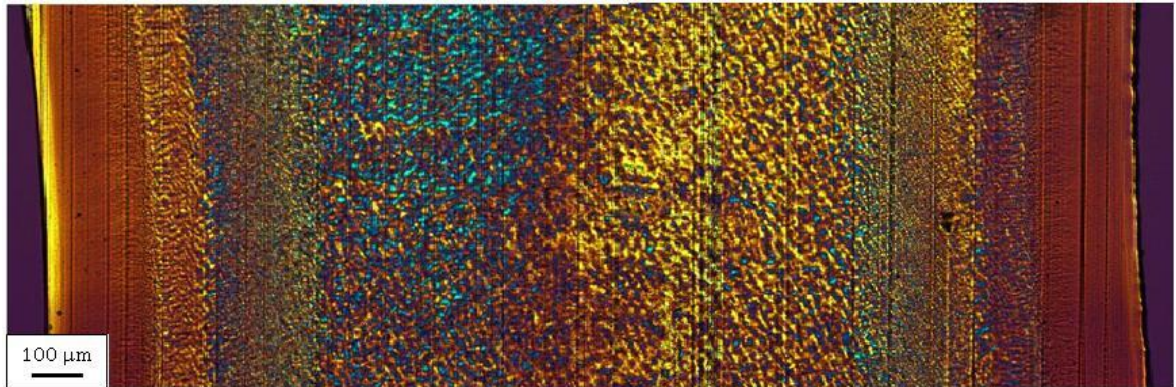
Obr. 41. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=10\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



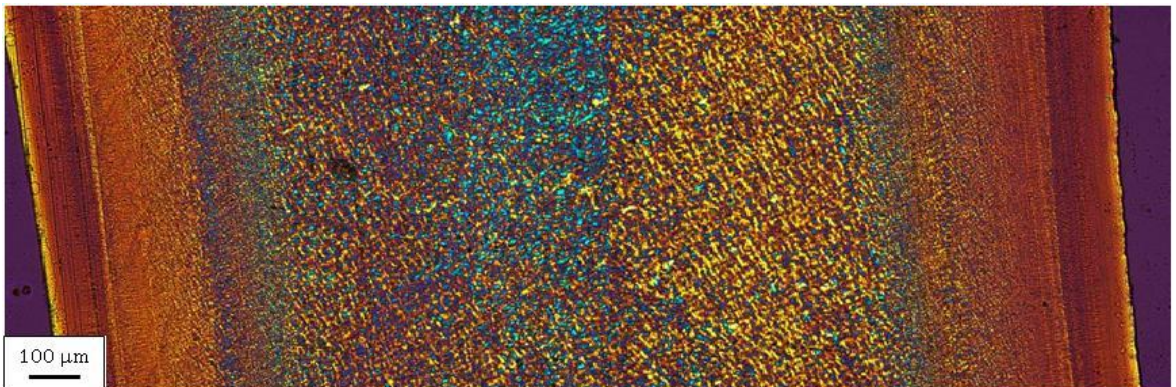
Obr. 42. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=10\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)



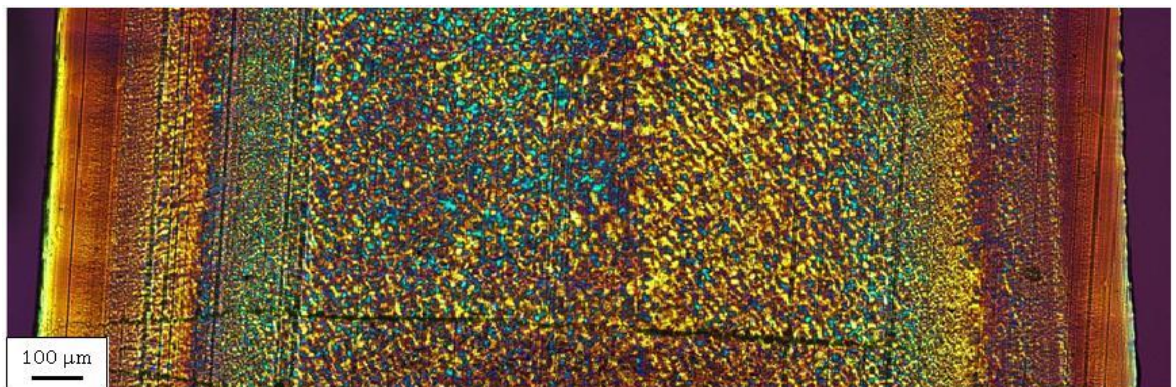
Obr. 43. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=60\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



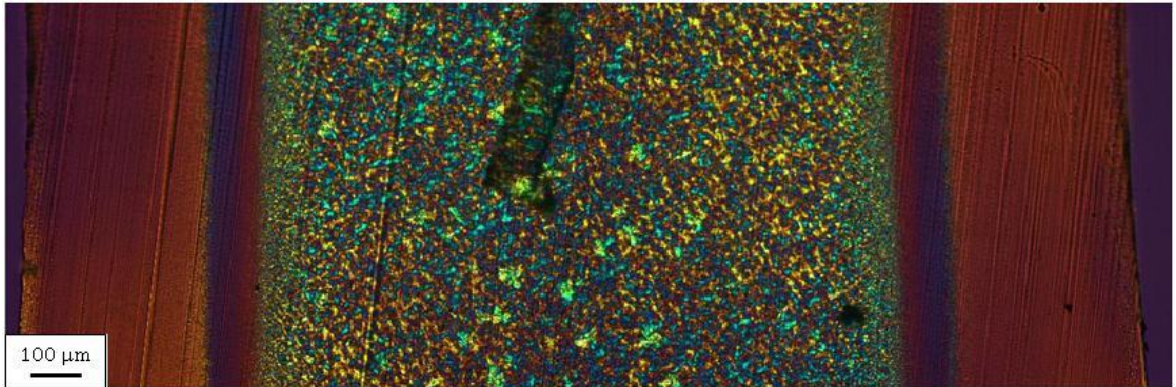
Obr. 44. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=60\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)



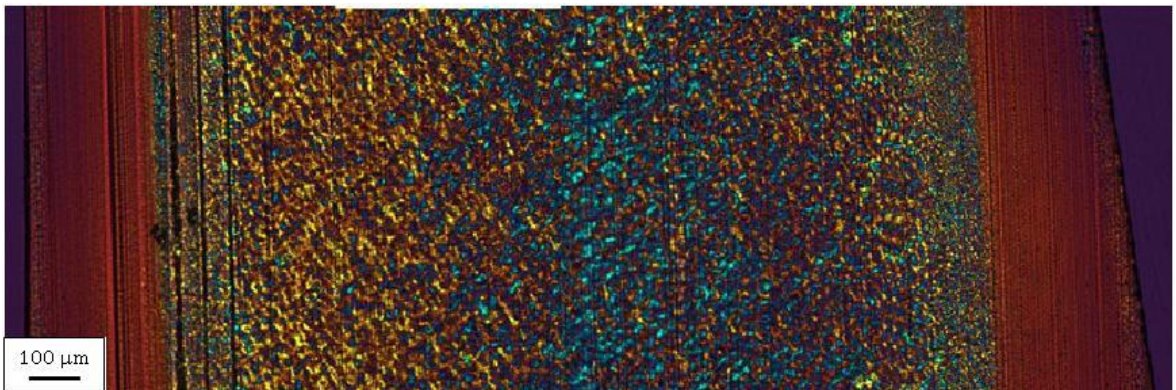
Obr. 45. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=150\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



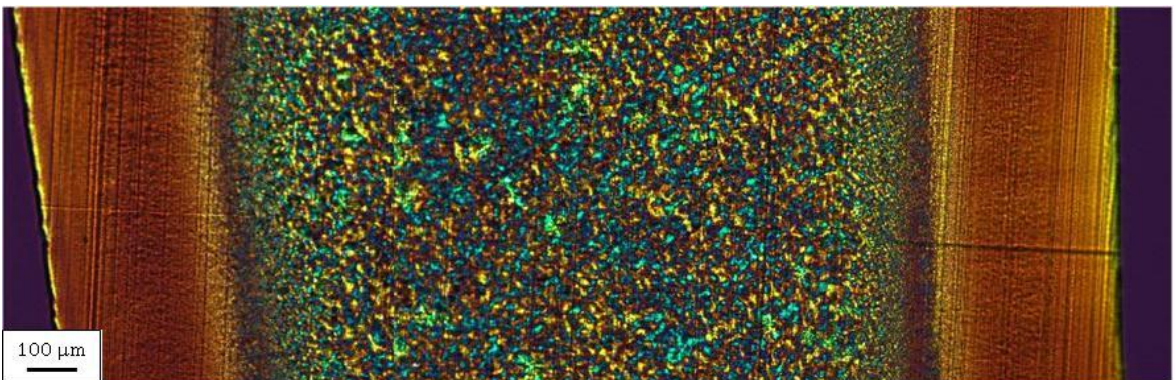
Obr. 46. Příčný řez tělíska ($F=20^{\circ}\text{C}$, $v=150\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)



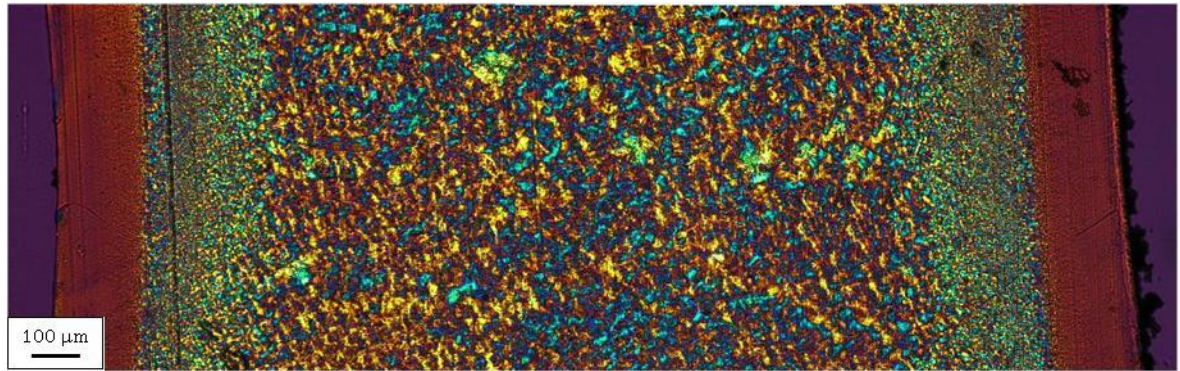
Obr. 47. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=10\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



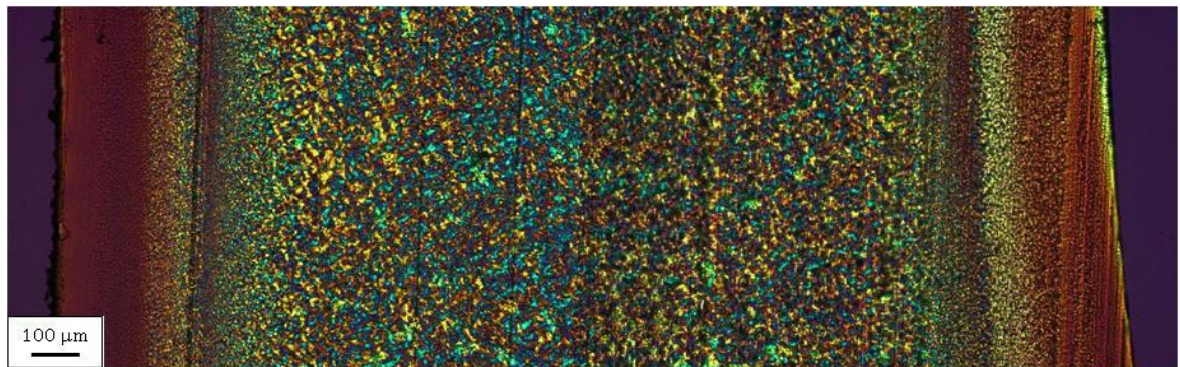
Obr. 48. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=10\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)



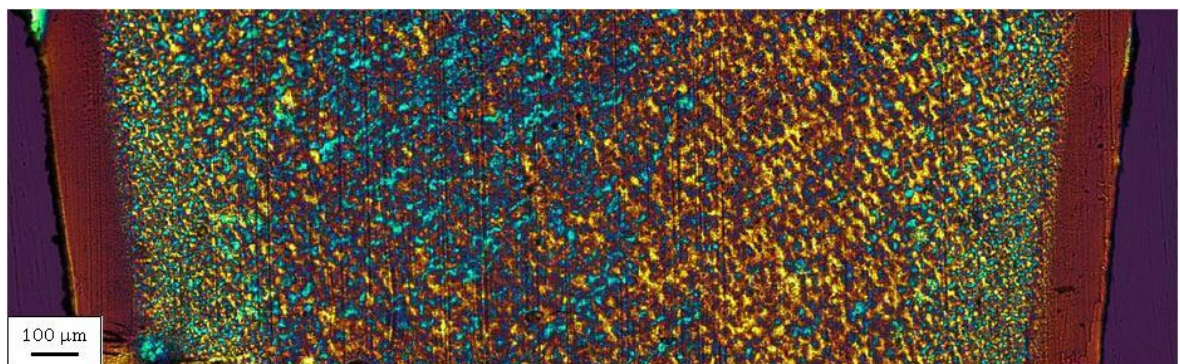
Obr. 49. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=60\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



Obr. 50. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=60\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)



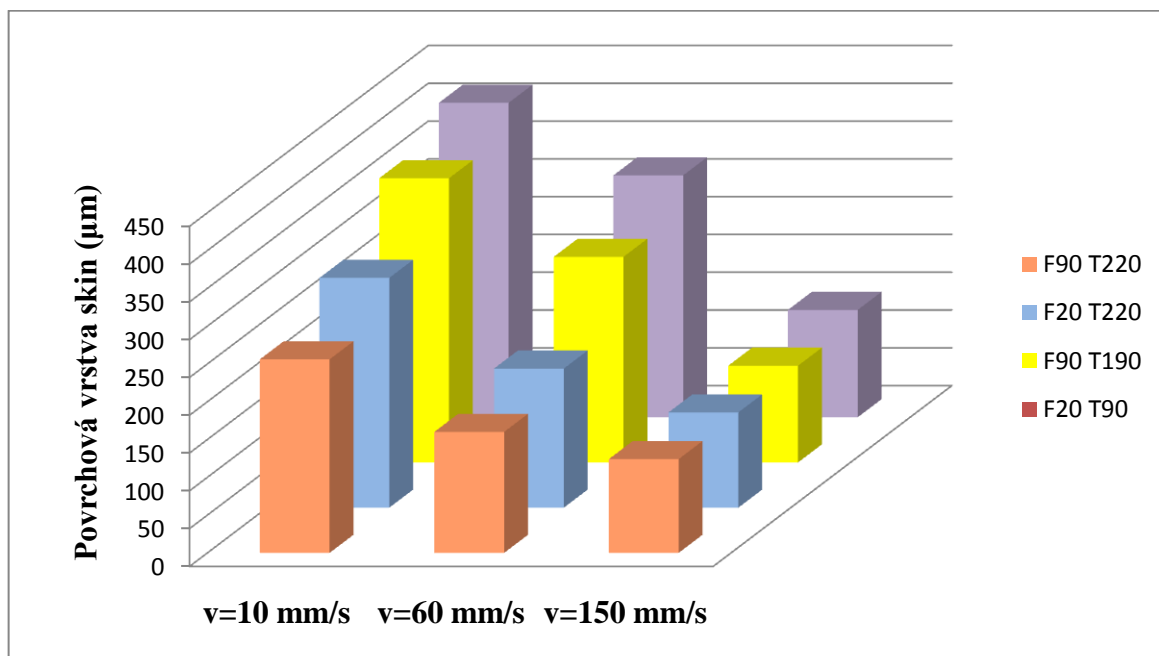
Obr. 51. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=150\text{ mm/s}$, $T=190^{\circ}\text{C}$)



Obr. 52. Příčný řez tělíska ($F=90^{\circ}\text{C}$, $v=150\text{ mm/s}$, $T=220^{\circ}\text{C}$)

Jak je vidět, morfoloická struktura se v průřezu vstříkovaného vzorku liší. Na povrchu vzniká amorfní struktura, která se v jisté hloubce pod povrchem mění na mikrosférolitickou, což znamená, že v této přechodové oblasti je velký počet velmi malých sférolitů. Další přechod směrem ke středu vzorku je pozvolnější a uprostřed samého vzorku mají sférolity větší velikost. Je to dáno rozdílným teplotním profilem.

Následující graf porovnává tloušťku jednotlivých zón v průřezu zkušebního tělíska B pro danou teplotu formy a teplotu taveniny v závislosti na vstřikovací rychlosti. Jednotlivé rozměry v μm jsou uvedeny v tabulce IV.



Obr. 53. Tloušťka povrchové vrstvy skin

Tabulka IV. Tloušťka skin zón

Vstřikovací rychlost v	F20 T90	F90 T190	F20 T220	F90 T220
10 mm/s	416	376	304	256
60 mm/s	320	272	184	160
150 mm/s	142	128	126	124

Z naměřených tlouštěk je patrné, že vstřikovací rychlost bude mít největší vliv na tloušťku povrchové vrstvy skin. Důvodem je delší doba plnění dutiny formy, čímž se čelo taveniny stihne ochladit a při dotyku s relativně studenou formou tavenina rychle ztuhne, takže se makromolekuly nestihnou uspořádat do krystalické struktury. Pokud se bude teplota taveniny nebo formy ještě k tomu snižovat, bude efekt skin-core ještě větší. Ale v případě vysoké vstřikovací rychlosti, což znamená, že je forma zaplněna řádově do 1 s, vliv teploty už není tak výrazný a tloušťka povrchové vrstvy skin se téměř nemění. Tloušťky povrchové vrstvy skin tělíska B se pohybují od 124 μm do 416 μm . Poměrné zastoupení povrchové vrstvy vůči ostatním vrstvám a její struktura může výrazně ovlivnit mechanické vlastnosti výstřiků.

10 MECHANICKÉ ZKOUŠKY

Údaje o mechanických vlastnostech materiálu se získávají z mechanických zkoušek, proto volená zkušební tělíska byla podrobena tahové zkoušce a zkoušce mikrotvrdosti.

10.1 Tahová zkouška

Mechanické vlastnosti jsou v praxi ovlivněny tvarem výrobku a stavem materiálu pro zpracování (orientace makromolekul, vnitřní pnutí, krystalizace atd.). Pro zjištění mechanických vlastností byly podrobeny tahové zkoušce dva druhy zkušebních tělísek o různých tloušťkách, kdy u tělíska A s tloušťkou 4 mm byla povrchová vrstva, která je amorfni, zanedbatelná a s různou teplotou formy téměř neměnná, kdežto u tělíska B o tloušťce 2 mm docházelo k výrazným změnám tloušťky povrchové vrstvy převážně vlivem různé vstřikovací rychlosti. Tahová zkouška probíhala na trhacím stroji při rychlosti 50 mm/min. Měřením jsme zjistily maximální pevnost v tahu (σ), modul pružnosti v tahu (E) a poměrné prodloužení při maximálním napětí (ε).

Princip zkoušky

U zkušebních těles bylo nejdříve vizuálně zkontrolováno, zda nejsou viditelně mechanicky poškozené (zda neobsahují např. kazy, škrábance, bubliny), digitálním posuvným mikrometrem byla změřena tloušťka. Naměřené hodnoty a informace o typu vzorku byly zadány do počítače připojeného k trhacímu stroji. Poté bylo zkušební těleso vsazeno a upnuto do čelistí stroje. Zkušební těleso bylo protahováno konstantní rychlostí ve směru své hlavní podélné osy do jeho porušení. Průběh zkoušky včetně tahového diagramu byl zaznamenáván do počítače.

10.1.1 Zkušební tělíska A

Pro jednotlivé série vzorku A bylo provedeno 10 měření. Z naměřených hodnot byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Všechny hodnoty pro E , σ_{MAX} a ε byly zaznamenány do tří následujících tabulek.

Tabulka V. Naměřené hodnoty pro vzorky vstříkované při teplotě formy 20°C (Série A₁)

n=10	E (MPa)	σ_{MAX} (MPa)	$\epsilon_{\sigma MAX}$ (%)
1	1490	30,8	10,6
2	1530	30,4	10,8
3	1570	31,2	10,8
4	1560	31,8	10,9
5	1540	30,9	10,5
6	1550	30,8	10,8
7	1560	30,7	10,5
8	1570	30,9	10,8
9	1570	31,2	10,7
10	1430	30,8	10,8
Průměr	1537	30,95	10,72
Sm. odch.	44,98	0,38	0,14

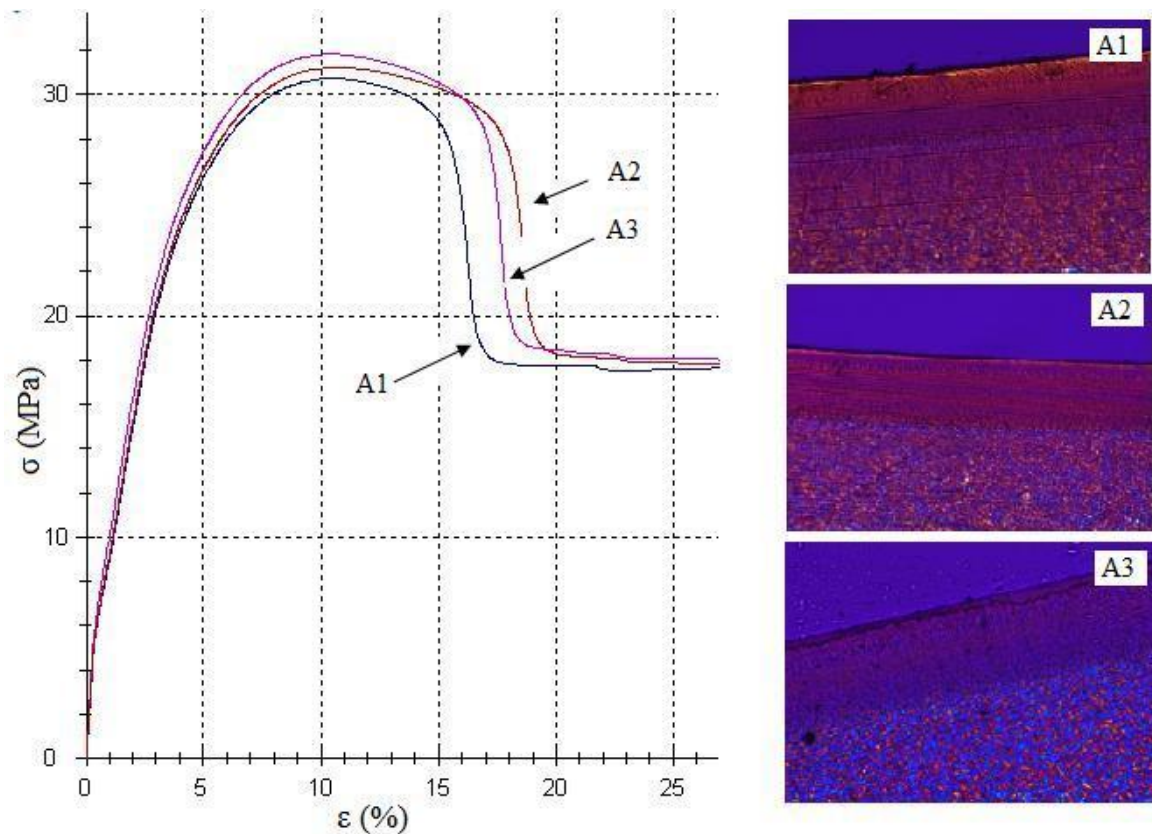
Tabulka VI. Naměřené hodnoty pro vzorky vstříkované při teplotě formy 50°C (Série A₂)

n=10	E (MPa)	σ_{MAX} (MPa)	$\epsilon_{\sigma MAX}$ (%)
1	1650	32,9	10,6
2	1480	33	10,5
3	1500	32,7	10,9
4	1530	32,4	10,8
5	1870	32,6	10,4
6	1530	32,2	10,7
7	1670	31,9	10,6
8	1630	32,3	10,6
9	1540	32,4	10,5
10	1740	33	10,5
Průměr	1614	32,54	10,61
Sm. odch.	123,22	0,37	0,15

Tabulka VII. Naměřené hodnoty pro vzorky vstříkované při teplotě formy 80°C (Série A₃)

n=10	E (MPa)	σ_{MAX} (MPa)	$\epsilon_{\sigma_{MAX}}$ (%)
1	1470	32,3	10,6
2	1780	32,8	10,1
3	1470	33	10,4
4	1790	32,9	10,4
5	1410	32,7	10,7
6	1630	32,6	10,5
7	1730	33,4	10,6
8	1820	34	10,3
9	1910	33,6	10,4
10	1570	33,6	10,5
Průměr	1658	33,09	10,45
Sm. odch.	172,55	0,54	0,17

Z naměřených hodnot, které nejsou pro jednotlivé série vstříkované při různých teplotách formy příliš odlišné, je patrné, že změna teploty formy u vzorků A při vstříkovaní nemá výrazný vliv na modul pružnosti E, maximální napětí σ_{MAX} a prodloužení při maximálním napětí ϵ , což se potvrdilo i při zkoumání polarizačním mikroskopem, kdy nedocházelo k zásadním změnám nadmolekulární struktury vzorků. Z toho důvodu byl vstříkován jiný typ zkušebního tělesa.



Obr. 54. Tahový diagram tělíska A

Tahový diagram tělíska A znázorňuje průběh tahové zkoušky vybraných vzorků, kde A1 je vzorek č. 2 ze vstřikovací série při teplotě formy 20°C, A2 je vzorek č. 7 ze série při 50°C a A3 označuje vzorek č. 1 ze série při 80°C.

10.1.2 Zkušební tělísko B

Pro dvě vybrané série vzorků B bylo provedeno 10 měření. Z naměřených hodnot byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Všechny hodnoty pro E , σ_{MAX} a ε byly zaznamenány do dvou následujících tabulek.

Tabulka VIII. Naměřené hodnoty pro vzorky vstříkované při $F=20$ °C, $T=190$ °C, $v=10$ mm/s

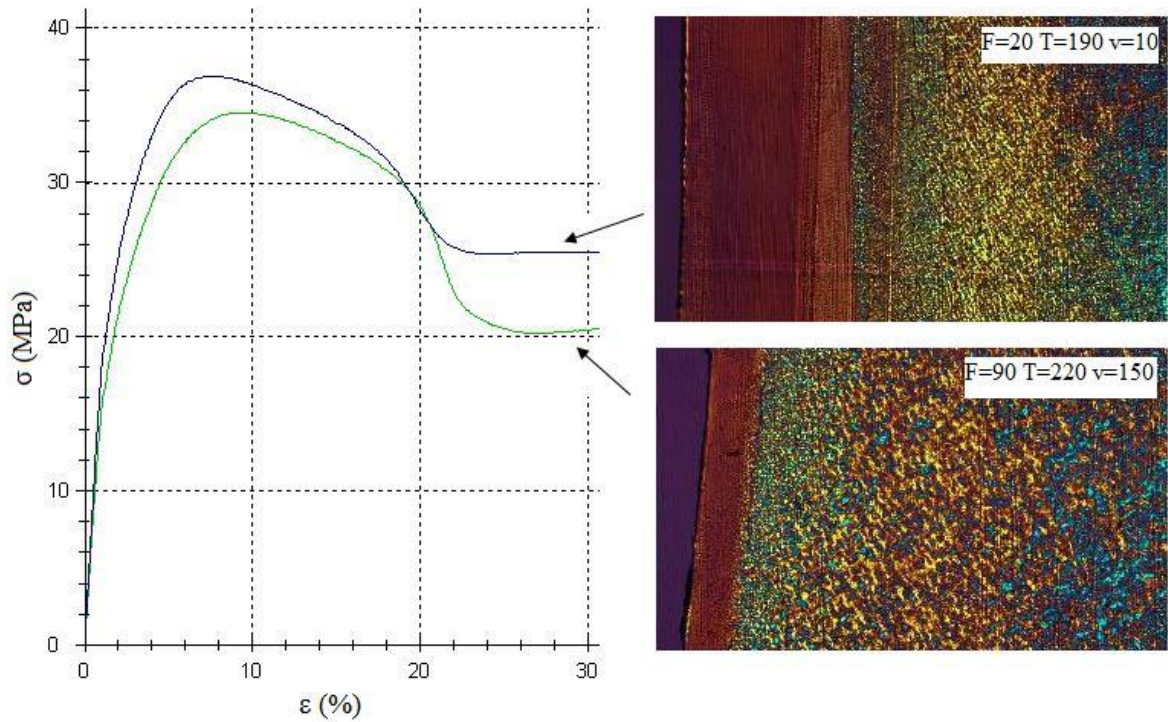
n=10	E (MPa)	σ_{MAX} (Mpa)	$\epsilon_{\sigma MAX}$ (%)
1	1770	35,9	7,5
2	1660	35,9	8,3
3	1770	35,7	7,8
4	1750	35,2	8
5	1790	35,1	7,5
6	2000	35,4	7,3
7	1780	35,2	7,9
8	1800	35,5	8,1
9	1740	35,6	7,6
10	1810	36	7,9
Průměr	1787	35,55	7,79
Sm. odch.	85,90	0,32	0,31

Tabulka IX. Naměřené hodnoty pro vzorky vstříkované při $F=90$ °C, $T=220$ °C, $v=150$ mm/s

n=10	E (Mpa)	σ_{MAX} (Mpa)	$\epsilon_{\sigma MAX}$ (%)
1	1470	34,3	9,2
2	1500	34,5	9,6
3	1490	34,4	9,5
4	1490	34,3	9,6
5	1480	35,1	9,8
6	1450	34,5	9,7
7	1460	34,7	9,6
8	1440	34,8	9,3
9	1510	34,6	9,6
10	1470	34,5	9,3
Průměr	1476	34,67	9,52
Sm. odch.	22,21	0,38	0,19

Pro tahovou zkoušku tělíska B byly vybrány dvě série a to tělíska vstříkovaná při teplotě formy 20°C, teplotě taveniny 190°C a vstříkovací rychlosti 10 mm/s a tělíska vstříkovaná při teplotě formy 90°C, teplotě taveniny 220°C a vstříkovací rychlosti 150 mm/s. Z naměřených hodnot uvedených v tabulkách VIII a IX je vidět, že se změnou vstříkovacích parametrů se mění i modul pružnosti E, jehož průměrná hodnota je 1787 a 1476 MPa , ma-

ximální napětí σ_{MAX} s průměrnými hodnotami 35,55 a 34,67 MPa a prodloužení při maximálním napětí ε , které má průměrné hodnoty 7,79 a 9,52 %. Hodnoty E a σ_{MAX} se s vyššími teplotami formy a taveniny a vyšší vstřikovací rychlostí snižují. U hodnoty ε je tomu naopak.

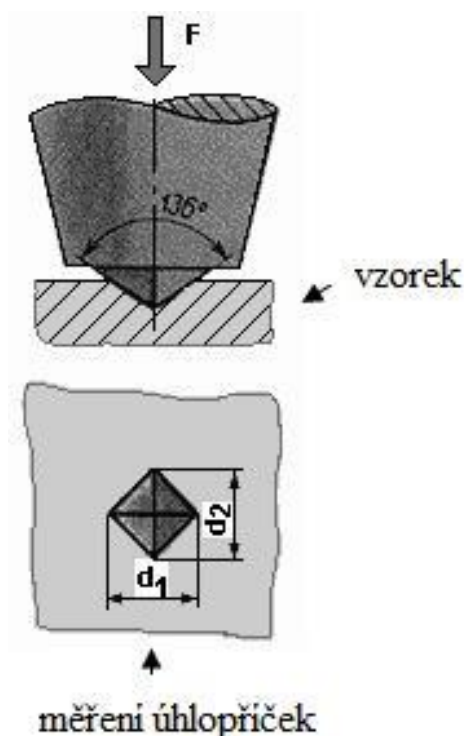


Obr. 55. Tahový diagram tělíska B

Diagram na obrázku č. 55 znázorňuje průběh tahové zkoušky pro zvolené vzorky série tělíska B. Ze série vstřikované při teplotě formy 20°C, teplotě taveniny 190°C a vstřikovací rychlosti 10 mm/s je na diagramu zachycen vzorek č. 10 a ze série při teplotě formy 90°C, teplotě taveniny 220°C a vstřikovací rychlosti 150°C vzorek č. 1.

10.2 Zkouška mikrotvrlosti

Zkoušení mikrotvrlosti je vhodné pro malá tělíska a tenké vrstvy materiálu. Samotné měření je založeno na měření tvrdosti podle Vickerse (Obr. 56Obr. 1), které se od klasického měření liší v aplikované síle. Při měření dochází k vlačování diamantového hrotu ve tvaru čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou o daném vrcholovém úhlu 136° do povrchu vzorku silou F po dobu t . Úhlopříčka vtisku je měřena po odlehčení zkušebního tělesa pomocí mikroskopu.



Obr. 56. Zkouška mikrotvrlosti podle Vickerse

Pro měření mikrotvrlosti v závislosti na rozdílné mikrostruktuře byla měřena mikrotvrdot povrchové vrstvy (skin) a mikrotvrdot uprostřed vzorku (core). Bylo zvoleno zkušební tělísko B, které bylo vstříkované při teplotě formy 90°C , teplotě taveniny 220°C a vstříkovací rychlosti 60 m/s. K měření byl použit přístroj Micro-Combi Tester od firmy CSM Instruments (Obr. 57) s Vickersovým jehlanovým hrotem pro určení mechanických vlastností dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Byly zvoleny následující parametry zkoušky:

- aplikované zatížení – 0,5 N,
- výdrž na maximálním zatížení – 90 s,
- zatěžující a odtěžující rychlost – 1 N/min.

K měření byla použita metoda DSI (Depth Sensing Indentation) a naměřené hodnoty byly vyhodnoceny pomocí metody Oliver & Pharr. Aby bylo možné určit mikrotvrdotost uprostřed zkušebního tělíska, musel se z tělíska o tloušťce 2 mm odřezat 1 mm silná vrstva pomocí automatické pily Buehler IsoMet 4000. Pro zajištění hladkého povrchu byl vzorek v několika krocích vyleštěn leštičkou Buehler EcoMet 250 Pro.



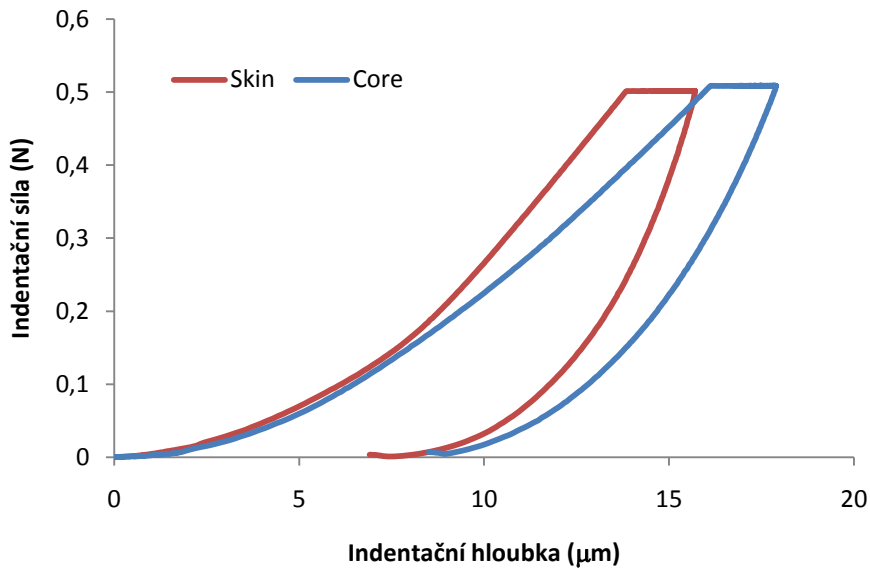
Obr. 57. Přístroj CSM

Naměřené hodnoty uvedené v tabulce X ukazují, jaký je rozdíl v mikrotvrdotosti povrchové vrstvy skin a vrstvy core, která je uprostřed tělíska, kdy se jejich hodnoty vtiskové tvrdosti (H_{IT}) liší přibližně o 14 MPa. Vtiskový modul (E_{IT}) se různil o 0,8 GPa, u redukovaného modulu (E_r) a u komplexního modulu (E^*) je rozdíl cca o 0,9 GPa. Hodnota creep (C_{IT}) je přibližně 13,3 % a 10,3 %. Relaxace (R_{IT}) je odlišná pouze o jedno %. Přesné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce. Z hodnot je patrné, že vyšší tvrdost tedy vykazuje vrstva skin, která je amorfní, což bylo potvrzeno i tahovou zkouškou, při níž vyšší hodnoty pevnosti měla tělíska s větší tloušťkou této povrchové amorfní vrstvy.

Tabulka X. Naměřené hodnoty na povrchu skin a uprostřed tělíska core

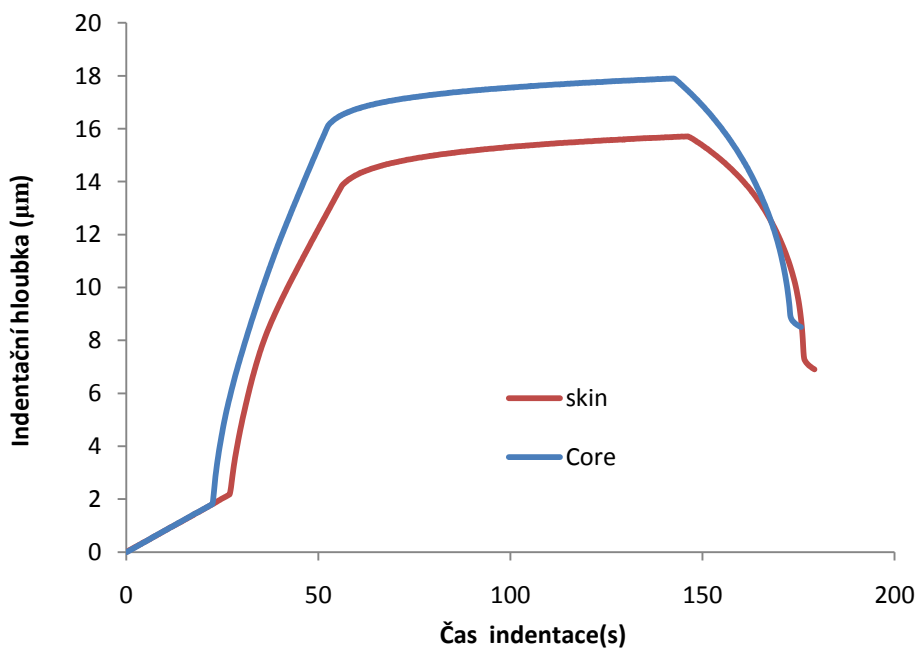
Měření	H_{IT} (MPa)	E_{IT} (GPa)	E_r (GPa)	E^* (GPa)	C_{IT} (%)	R_{IT} (%)
Skin	107,47	2,1527	2,3607	2,3656	13,36	-0,16
Core	92,911	1,3083	1,4359	1,4377	10,31	-0,17

Na Obr. 58 a 59 je graficky znázorněn průběh zkoušky mikrotvrlosti u kůže a coru. Obr. 58 ukazuje závislost indexační síly na indexační hloubce.



Obr. 58. Závislost indexační síly na indexační hloubce u kůže a coru

Obr. 59 znázorňuje závislost indentační hloubky na čase při působení konstantní zatěžující síly. Časový průběh indentační hloubky je důležitý zj. pro určení creepového chování polymerů.



Obr. 59. Závislost indexační hloubky na čase indentace u kůže a coru

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem skin-core efektu u vstřikovaných termoplastických tělísek. V teoretické části práce se objasnily základní pojmy, dělení polymerů dle různých hledisek, popis jejich nadmolekulární struktury, předpoklady a průběh krystalizace. Dále byla vysvětlena technologie vstřikování včetně vlivu procesních parametrů na nadmolekulární strukturu a mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů. Nakonec byly nastíněny metody, které se používají při studiu morfologické struktury polymerů.

V praktické části se z izotaktického PP připravily dva druhy zkušebních tělísek o různých tloušťkách pomocí technologie vstřikování při různých procesních parametrech. Z tělísek byly odebrány vzorky pro polarizační mikroskop, u nichž se sledovala tloušťka povrchové vrstvy skin. U vzorků A vstřikovaných při různých teplotách formy nedocházelo k výrazným změnám tloušťky povrchové vrstvy. Ta se pohybovala v rozmezí 162,5 μm až 200 μm . Vzorky B, jejich různými parametry byly teplota formy, teplota taveniny a vstřikovací rychlost, nabývaly hodnot 124 μm až 416 μm .

Při studiu této struktury u vstřikovaných vzorků B byl prokázán vliv procesních parametrů, kdy zejména s klesající vstřikovací rychlostí dochází ke zvětšování povrchové vrstvy skin, která je amorfní. Další významný vliv má i teplota formy a teplota taveniny, avšak při velké rychlosti vstřikování, kdy je dutina formy zaplněna řádově do 1s, už vliv teploty není tak významný a tloušťka povrchové vrstvy skin zůstává v podstatě neměnná. Povrchová amorfní vrstva může mít vliv na mechanické vlastnosti a to zejména u tenkostěnných výrobků s tloušťkou menší než 2 mm. Naopak u stěn výrobku s větší tloušťkou, což prokázaly zkoušky tělíska A, jehož tloušťka byla 4 mm, bude mít tento efekt zanedbatelný vliv. Velikost výrobku taktéž může ovlivnit vnitřní strukturu, zejména tam kde tavenina poteče dlouho.

Rozdílný vliv teploty formy u zkušebních tělísek A a B mohl být ovlivněn jejich rozdílnou tloušťkou, kdy u tělíska A nedochází k tak rychlému ochlazení a naopak u tělíska B vlivem rychlého ochlazení na stěně dutiny formy dochází k zamrznání povrchové vrstvy.

Zkušební tělíska byla podrobena tahové zkoušce, při níž byla tělíska protahována konstantní rychlostí ve směru podélné osy. Bylo provedeno po deseti měřeních pro všechny série tělíska A a pro dvě vybrané série tělíska B. Měřilo se maximální napětí σ_{MAX} , modul pružnosti E a prodloužení při maximálním napětí ε . Z naměřených hodnot tělísek A se po-

tvrdilo, že při změně teploty formy při vstřikování nedochází k výrazným změnám u sledovaných mechanických vlastností, což prokázaly i fotografie tlouštěk povrchové vrstvy z polarizačního mikroskopu. U tělísek B bylo možné pozorovat změny mechanických vlastností způsobených změnami nadmolekulární struktury, které byly dány rozdílným teplotním profilem.

Zkouška mikrotvrdosti byla provedena pro amorfni vrstvu skin a semikrystalickou vrstvu core u těliska B. Výsledky ukázaly, že nadmolekulární struktura má vliv na mechanické vlastnosti. Tvrdost u povrchové vrstvy byla přibližně o 14 MPa vyšší než u vrstvy, která se nachází ve středu vzorku.

Předpokládalo se, že lepší mechanické vlastnosti budou vykazovat těliska s menší tloušťkou povrchové amorfni vrstvy nebo amorfni vrstva obecně, avšak z naměřených výsledků u tahové zkoušky i zkoušky mikrotvrdosti vychází opak. To by mohlo být způsobeno tím, že díky fontánkovému toku je amorfni vrstva orientovaná a vykazuje vyšší mechanické vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [2] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. FT UTB, 2005
- [3] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [4] *Polymery, plasty a jejich dělení* [online]. [cit. 2013-11-14] Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p1/deleni%20polymeru.pdf>
- [5] HUDCOVIČ, M. *Využití optimalizace vstříkovacího procesu při výrobě plastových dílů*. Diplomová práce. Zlín: UTB 2008.
- [6] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [7] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské pro konstrukční směry*. FT UTB, 2011
- [8] ŠVORČÍK, V. *Polymery „stručně“* [online]. [cit. 2013-11-15] Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>>
- [9] *Technologie zpracování plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci [cit. 2013-11-15]. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm#013>
- [10] BĚHÁLEK, L. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci [cit. 2013-11-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>
- [11] *Materiály v technice – plasty* [online]. [cit. 2013-11-16]. Dostupný z WWW: <http://www.gykas.cz/projekt/nove/pracovni_sesity/Technologie_plastu.pdf>
- [12] BĚHÁLEK, L. *Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci [cit. 2013-11-16]. Dostupný z WWW: <http://www.technomat.cz/data/katedry/ksp/KSP_VIP_PR_04_CZE_Behalek_Morfologie_polymeru.pdf>
- [13] *Morfologická struktura a její vliv na vlastnosti plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci [cit. 2013-11-18]. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c2/morfologie3.pdf>

- [14] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [15] HNÁTKOVÁ, E. *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny*. Bakalářská práce. Zlín: UTB 2010
- [16] ZEMAN, L. *Vstřikování plastů: úvod do vstřikování termoplastů*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2009, 246 s. ISBN 978-80-7300-250-3.
- [17] STOKLASA, K. *Zpracovatelské inženýrství – I: Základy plastikářské a gumárenské technologie*. Zlín: UTB 2007
- [18] SOVA, Miloš. *Termoplasty v praxi*. 1. vyd. Praha: Dashöfer. ISBN 80-862-2915-7.
- [19] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3
- [20] ODEHNAL, P. *Nehomogenity ve vstřikovaných dílech*. Diplomová práce. Zlín: UTB 2005
- [21] *Termická analýza – teorie* [online]. [cit. 2013-12-27]. Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/teorie.htm>
- [22] *Chempoint. Vědci pro průmysl i praxi* [online]. [cit. 2013-12-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.chempoint.cz/kucerik-2>>
- [23] *Polarizační mikroskop* [online]. [cit. 2014-1-17]. Dostupný z WWW: <http://www.sekk.cz/prodej/cd_encyklopedie/SJATI.htm>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
T_g	Teplota skelného přechodu (%)
PS	Polystyren
PMMA	Polymethylmetakrylát
PC	Polykarbonát
T_m	Teplota tání (%)
PP	Polypropylen
PA	Polyamid
PTFE	Polytetrafluoretylen
POM	Polyoxymetylen
nm	Nanometr
p	Tlak (Pa)
v	Měrný objem (m^3)
T	Teplota ($^{\circ}C$)
m	Hmotnost (kg)
m_{ik}	Hmotnost vzorku v imerzní kapalině (kg)
m_c	Hmotnost krystalické fáze (kg)
m_a	Hmotnost amorfní fáze (kg)
V	Objem (m^3)
V_c	Objem krystalické fáze (m^3)
V_a	Objem amorfní fáze (m^3)
ρ	Hustota (kg/m^3)
ρ_{ik}	Hustota imerzní kapaliny (kg/m^3)
ρ_c	Hustota krystalické fáze (kg/m^3)

ρ_a	Hustota amorfni fáze (kg/m^3)
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie
ΔH	Změna entalpie ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
T_c	Teplota krystalizace ($^{\circ}\text{C}$)
T_r	Teplota rozpadu ($^{\circ}\text{C}$)
ΔH_m	Entalpie tání ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
ΔH_c	Entalpie krystalizace ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
ΔH_m^*	Teoretická entalpie tání plně krystalického polymeru ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
χ_{cm}	Hmotnostní podíl krystalické fáze (%)
In	Indium
Sn	Cín
Al	Hliník
Au	Zlato
Ag	Stříbro
Pt	Platina
X_c	Obsah krystalického podílu
F	Teplota formy ($^{\circ}\text{C}$)
T	Teplota taveniny ($^{\circ}\text{C}$)
v	Vstřikovací rychlost (mm/s)
E	Modul pružnosti (MPa)
σ_{MAX}	Maximální napětí (MPa)
ε	Prodloužení při maximálním napětí
H_{IT}	Vtisková tvrdost (MPa)
E_{IT}	Vtiskový modul (GPa)
E_r	Redukovaný modul (GPa)

E^* Komplexní modul (GPa)

C_{IT} Creep (%)

R_{IT} Relaxace (%)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Makromolekula PE	12
Obr. 2. Polymery, plasty	12
Obr. 3. Klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty [1]	13
Obr. 4. Lineární makromolekuly	14
Obr. 5. Rozvětvené makromolekuly	15
Obr. 6. Zesíťované makromolekuly	15
Obr. 7. Morfologické útvary amorfních polymerů [10].....	17
Obr. 8. Schematické znázornění lamely a) plošné, b) pyramidálně prohnuté [6].....	18
Obr. 9. Morfologické útvary krystalických polymerů	18
Obr. 10. Struktura šiš-kebab u PE [10].....	19
Obr. 11. Sfěrolitická struktura polymeru, a) struktura v polarizačním mikroskopu, b) schématické znázornění růstu sférolitů, c) schématické znázornění makromolekuly ve sférolitu. [6].....	19
Obr. 12. Sfěrolitická struktura polymeru ve světelném mikroskopu s polarizačním světlem [13].....	20
Obr. 13. Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě	22
Obr. 14. Průběh krystalizace v závislosti na rychlosti ochlazování [15].....	23
Obr. 15. Schéma vstřikovacího stroje [9]	24
Obr. 16. Schéma vstřikovacího cyklu pro plastikační jednotku a formu [17]	25
Obr. 17. Vstřikovací cyklus	26
Obr. 18. Průběh tlaku a teploty ve formě [17].....	26
Obr. 19. Fontánkový tok	27
Obr. 20. Morfologická struktura výstřiku, A – povrchová vrstva, B- přechodová vrstva, C – sfěrolitické jádro [19].....	29
Obr. 21. Stavová změna systému pvT [20].....	29
Obr. 22. pvT diagramy pro amorfní a semikrystalické polymery [20].....	30
Obr. 23. Semikrystalická struktura [10].....	31
Obr. 24. Princip DSC s kompenzací výkonu Perkin Elmer [22]	32
Obr. 25. Polarizační mikroskop [23]	34
Obr. 26. Izotaktický PP.....	38
Obr. 27. Zkušební tělísko A.....	39

Obr. 28. Zkušební tělísko B	39
Obr. 29. Vstřikovací stroj Mitsubishi 180Met2	40
Obr. 30. Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 370S	40
Obr. 31. Rotační mikrotom Leica RM2255	42
Obr. 32. Místa řezu vzorků u tělísek A a B	42
Obr. 33. Polarizační mikroskop OLYMPUS	43
Obr. 34. Vzorek pro polarizační mikroskop	43
Obr. 35. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 20°C	44
Obr. 36. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 50°C	44
Obr. 37. Skin vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 80°C	44
Obr. 38. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 20°C	45
Obr. 39. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 50°C	45
Obr. 40. Core vrstva na vstupu a výstupu při teplotě formy 80°C	45
Obr. 41. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=10 mm/s, T=190°C).....	46
Obr. 42. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=10 mm/s, T=220°C).....	46
Obr. 43. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=60 mm/s, T=190°C).....	46
Obr. 44. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=60 mm/s, T=220°C).....	47
Obr. 45. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=150 mm/s, T=190°C).....	47
Obr. 46. Příčný řez tělíska (F=20°C, v=150 mm/s, T=220°C).....	47
Obr. 47. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=10 mm/s, T=190°C).....	48
Obr. 48. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=10 mm/s, T=220°C).....	48
Obr. 49. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=60 mm/s, T=190°C).....	48
Obr. 50. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=60 mm/s, T=220°C).....	49
Obr. 51. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=150 mm/s, T=190°C).....	49
Obr. 52. Příčný řez tělíska (F=90°C, v=150 mm/s, T=220°C).....	49
Obr. 53. Tloušťka povrchové vrstvy skin	50
Obr. 54. Tahový diagram tělíska A.....	54
Obr. 55. Tahový diagram tělíska B.....	56
Obr. 56. Zkouška mikrotvrdomosti podle Vickerse.....	57
Obr. 57. Přístroj CSM.....	58
Obr. 58. Závislost indexační síly na indexační hloubce u skinu a coru.....	59
Obr. 59. Závislost indexační hloubky na čase indentace u skinu a coru	59

SEZNAM TABULEK

Tabulka I. Obecné vlastnosti PP	38
Tabulka II. Vstřikovací parametry pro výrobu zkušebních těles A	41
Tabulka III. Vstřikovací parametry pro výrobu zkušebních těles B.....	41
Tabulka IV. Tloušťka skin zón	50
Tabulka V. Naměřené hodnoty pro vzorky vstřikované při teplotě formy 20°C (Série A ₁)	52
Tabulka VI. Naměřené hodnoty pro vzorky vstřikované při teplotě formy 50°C (Série A ₂).....	52
Tabulka VII. Naměřené hodnoty pro vzorky vstřikované při teplotě formy 80°C (Série A ₃).....	53
Tabulka VIII. Naměřené hodnoty pro vzorky vstřikované při F=20 °C, T=190°C, v=10 mm/s.....	55
Tabulka IX. Naměřené hodnoty pro vzorky vstřikované při F=90 °C, T=220°C, v=150 mm/s.....	55
Tabulka X. Naměřené hodnoty na povrchu skin a uprostřed tělíska core	58