

Studium fyzikálních vlastností polypropylenových kompozitů se skleněnými vlákny

Bc. Jitka Babíková

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka BABÍKOVÁ**

Osobní číslo: **T11773**

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

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium fyzikálních vlastností polypropylenových kompozitů se skleněnými vlákny**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování rešerše na dané téma.
2. Příprava zkušebních těles kompozitů různými technologickými postupy.
3. Studium struktury, mechanických a termických vlastností vzorků vybranými experimentálními metodami.
4. Zpracování a zhodnocení experimentů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Utracki, L.A.: Polymer blends handbook, elektronický zdroj, knihovna UTB.
2. Ehrenstein, G.W.: Polymerní kompozitní materiály [překlad], Praha Scientia, 2009.
3. Lapčík, L., Raab, M.: Nauka o materiálu II, skriptum FT UTB, Zlín, 2004.
4. Ward, I.M., Sweeney, J.: An introduction to the mechanical properties of solid polymers, Willey 2004.

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Marta Sližová, CSc.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

22. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:Babíková Jitka..... Obor:CHTM/MI.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit 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 3. 6. 2015.....


.....

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 neviditelně 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.

(1) 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.

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá fyzikálními vlastnostmi polypropylenových kompozitů s dlouhými a krátkými skelnými vlákny. V teoretické části jsou popsány teoretické vztahy, vlastnosti polypropylenových kompozitů a měřicí metody. Experimentální část se věnuje měření fyzikálních charakteristik polypropylenových kompozitů.

Klíčová slova:

Polypropylen, kompozity plněné dlouhým skelným vláknem, kompozity plněné krátkým skelným vláknem, mechanické vlastnosti, tepelné vlastnosti, DMA

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on physical properties of polypropylene composites reinforced with long and short glass fibers. Theoretical relations, properties of polypropylene composites and measuring methods are described in its theoretical part. The practical part deals with physical characteristics of polypropylene composites.

..

Keywords:

Polypropylene, long glass fiber composite, short glass fiber composite, mechanical properties, thermal properties, DMA

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své diplomové práce paní RNDr. Martě Sližové, CSc. za rady, podněty a odborné vedení, které mi poskytovala během období vzniku této práce. Ráda bych také poděkovala panu Ing. Tomáši Sedláčkovi, PhD. za pomoc a odborné vedení při měření vzorků.

Nakonec bych chtěla poděkovat také rodinným příslušníkům za podporu, kterou mi poskytli, a dále za trpělivost, se kterou byli ochotni mě poslouchat.

Bez jejich přispění by tato práce nikdy nemohla vzniknout.

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

OBSAH

ÚVOD 10

1	TEORETICKÁ ČÁST	12
1	POLYPROPYLEN (PP).....	13
1.1	VÝROBA POLYPROPYLENU	13
1.2	MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA A MORFOLOGIE PP.....	13
1.3	VLASTNOSTI PP.....	15
1.3.1	Modifikace vlastností PP.....	17
2	POLYMERNÍ KOMPOZITY	19
2.1	KOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	19
2.2	ČLENĚNÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	20
2.3	POLYMERNÍ KOMPOZITY PLNĚNÉ SKELNÝM VLÁKNEM.....	22
2.3.1	Vlastnosti skelných vláken.....	22
2.3.2	Rozhraní mezi matricí a vláknem	24
2.4	POLYPROPYLEN PLNĚNÝ SKELNÝM VLÁKNEM	27
2.4.1	Krátká skelná vlákna (SGF, GF).....	28
2.4.2	Dlouhá skleněná vlákna (LGF)	28
2.4.3	Orientace vláken vlivem toku taveniny.....	30
2.4.4	Aplikace PP plněného krátkým skelným vláknem.....	32
2.4.5	Aplikace PP plněného dlouhým skleněným vláknem	33
3	MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ A JEJICH ZKOUŠENÍ	34
3.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	34
3.2	PEVNOSTNÍ CHOVÁNÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....	35
3.3	LOMOVÉ CHOVÁNÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	35
3.4	DRUHY ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	37
3.5	STATICKE ZKOUŠKY KRÁTKODOBÉ	38
3.5.1	Zkoušky v tahu	38
3.5.2	Tahová křivka PP plněného dlouhým skelným vláknem	40
4	TEPELNÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	42
4.1	MĚRNÉ TEPLO.....	42
4.2	TEPELNÁ VODIVOST.....	43
4.3	TEPELNÁ ODOLNOST PODLE VICATA.....	44
5	TERMOANALYTICKÉ METODY	45
5.1	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA).....	45
5.1.1	Charakteristika komplexních modulů	46
	Komplexní dynamický modul pružnosti.....	46
	Ztrátový činitel a útlum.....	47
	Relaxační přechody v polymerních strukturách.....	47

5.1.2	Faktory ovlivňující dynamické mechanické vlastnosti polymerů	48
	Teplota	48
	Frekvence	48
	Doba zatěžování	48
	Krystalinita	49
	Orientace	49
5.1.3	Aplikace a využití dynamické mechanické analýzy	49
	Měření relaxačních přechodů	50
II	PRAKTICKÁ ČÁST	53
6	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	54
7	ZKUŠEBNÍ TĚLESA.....	55
7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	55
	Polypropylen plněný krátkými skelnými vlákny (PP+SGF).....	55
7.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO EXPERIMENT	56
7.2.1	Vstřikování lopatek	56
7.2.2	Vstřikování destiček	57
7.2.3	Úprava vzorků	57
8	METODY MĚŘENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ.....	59
8.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	59
	Podmínky experimentu.....	59
8.2	TEPELNÁ VODIVOST.....	61
	Podmínky experimentu.....	61
8.3	TEPELNÁ ODOLNOST PODLE VICATA.....	64
	Podmínky experimentu.....	64
8.4	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA.....	65
	Podmínky experimentu.....	65
	Popis zařízení:	66
9	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE.....	67
9.1	ZKOUŠKA V TAHU.....	67
9.2	TEPELNÁ VODIVOST.....	77
9.3	TEPLOTA MĚKNUTÍ PODLE VICATA	79
9.4	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA.....	81
	ZÁVĚR	88
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	90
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	93
	SEZNAM OBRÁZKŮ	95
	SEZNAM TABULEK.....	98
	SEZNAM PŘÍLOH.....	99

ÚVOD

Příroda neustále vytváří nové druhy materiálů kombinací různých složek k dosažení zlepšených vlastností účelnějším využitím synergického působení komponent.

V oblasti materiálového inženýrství probíhá podobný proces u vlákniny vyztužených polymerních kompozitů, které patří do skupiny nejprogresivněji se rozvíjejících konstrukčních materiálů. Racionálním spojením jednotlivých složek, vysoce pevných vláken a polymerní matrice, je konstruován materiál, který vzniká současně s výrobkem, pro který je navržen. Úspěšná optimalizace vlastností materiálu předpokládá hluboké znalosti vlastností komponent a jejich vzájemného působení.

Výzkum i aplikace polymerů a kompozitů z hlediska jejich praktického použití je velmi důležité. Je nutné však zdůraznit, že to není jednoduchý problém. Pro racionální aplikaci je proto nutné vzít do úvahy jak vlivy technologie zpracování, tak i zvláštnosti chování strukturně složitěho materiálu za provozních podmínek výrobku.

Zkoušení polymerů je tedy velmi širokou oblastí, která zahrnuje metody kontroly nejen výchozích látek, ale kontroluje i průběh zpracování a vlastností konečných výrobků. Navazuje na celou řadu vědních disciplín, jako je fyzika, fyzikální chemie, analytická chemie atd. Značná část používaných metod je dnes již normalizována v ČSN nebo to jsou doporučení a normy ISO.

Ke studiu fyzikálních charakteristik materiálů je velmi důležité zjišťování jejich mechanických vlastností. Mechanické vlastnosti jsou finální vlastnosti daného materiálu, které podmiňují jeho vhodnost pro určenou funkci a použití v praxi. Poznání a zlepšování mechanických vlastností konstrukčních materiálů je motivované jejich optimálním využitím při výrobě strojů a zařízení. Stále rostoucí požadavky na nové vlastnosti materiálů musí být splněny při zaručení bezpečnosti, spolehlivosti a životnosti vyráběných strojů a strojních zařízení. Týká se to zejména letecké a automobilové dopravy, tisíců kilometrů tlakových potrubí na ropu a plyn, tlakových zařízení tepelné a jaderné energetiky apod., tj. zařízení, u nichž selhání materiálu může mít katastrofální následky spojené s ohrožením mnohých lidských životů. Cílem studia mechanických vlastností materiálů je jejich stálé zlepšování a možnost poskytnout konstruktérovi kvantitativní údaje o chování materiálů v různých podmínkách namáhání na takové úrovni, aby se v maximální míře zabránilo poruchám zařízení způsobených selháním materiálu.

Jednou z nejdůležitějších zkoušek hodnotících pevnost materiálů je tahová zkouška. Zkouška jednoosým tahem je základní zkouška, která je svým principem a účelností předurčena k tomu, aby se stala nejrozšířenější a nejuznávanější zkušební metodou na hodnocení mechanických vlastností.

Mezi další velmi významné metody ke studiu fyzikálních vlastností patří termoanalytické metody. Jsou velmi důležité pro materiálové vědy a nachází stále větší uplatnění při testování materiálů. Struktura látek a jejich vlastnosti se často charakterizují pomocí teplot a tepelných efektů jejich fyzikálních a chemických přeměn. Termická analýza je tedy širším pojmem pro skupinu experimentálních analytických metod, při nichž se měří fyzikální a chemické vlastnosti látky nebo směsi látek (i reakční směsi) jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu. Kromě toho může být vzorek při teplotním měření vystaven i jiným vlivům, např. reaktivní atmosféře nebo statické či dynamické mechanické zátěži. Oblast pro využití termické analýzy je velmi široká. Pro polymery a vlákna jsou nejdůležitější následující metody: diferenciální termická analýza (DTA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), derivační termogravimetrie (DTG), termická mechanická analýza (TMA) a dynamická mechanická analýza (DMA).

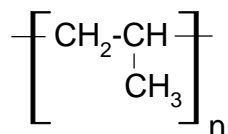
Dynamická mechanická analýza je nedílnou součástí termických analýz. Jedná se o metodu měření, která umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metodiky málo citlivé a odráží změny ve struktuře a složení. Principem metody DMA je sledování odezvy materiálu na vybuzené kmity.

Dynamická mechanická analýza polymerů je velmi užitečnou metodou, protože nám odhaluje souvislosti dynamických mechanických charakteristik a strukturních parametrů jako je krystalinita, molekulová orientace, síťování, kopolymerace, charakter fázového rozhraní směsí, přítomnost plniv, plastifikace. Testování vzorků touto metodou je obvykle nedestruktivní, protože hodnoty přikládání napětí jsou podstatně menší, než hodnoty napětí při statické zkoušce.

Cílem mé diplomové práce je zaměřit se na studium fyzikálních vlastností polypropylenových kompozitů se skleněnými vlákny.

I. TEORETICKÁ ČÁST

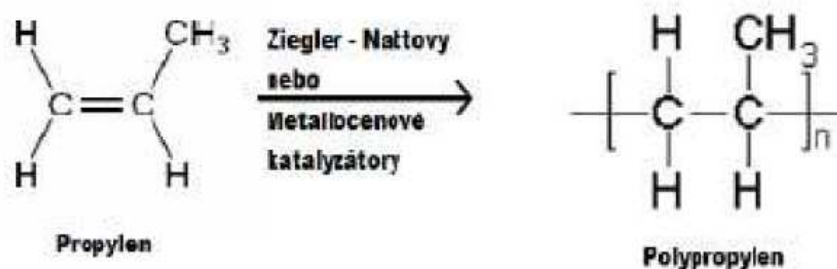
1 POLYPROPYLEN (PP)



PP je druhým nejvýznamnějším vyráběným polyolefínem. [4]

1.1 Výroba polypropylenu

PP se vyrábí iontovou suspenzní polymerací, nebo polymerací v plynné fázi s aplikací ZN katalyzátorů nebo nejmodernějších katalyzátorů na bázi metalocenů (např. methylaluminiumoxid). Použití metalocenových katalyzátorů umožňuje přípravu polymerů s užší distribucí molekulových hmotností, lepšími mechanickými vlastnostmi. Schéma přípravy polypropylenu je na Obr. 1 [5]



Obr. 1 Polymerace polypropylenu [5]

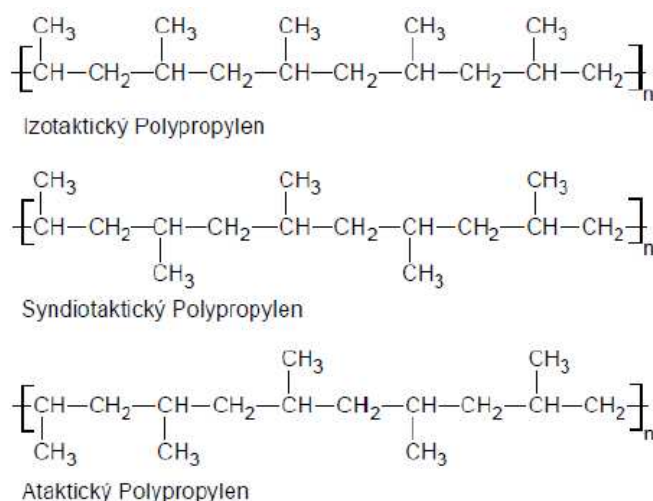
Výrobní postup se skládá z vlastní polymerace propylenu, z extrakce podílu ataktického polymeru, filtrace extrahovaného polymeru, následujícího odstranění zbytků katalyzátorů a sušení. V další části se vyčištěný polymer homogenizuje s přísadami (stabilizátory, antioxi-danty, barvivy) a po granulaci se balí a expeduje. [6]

1.2 Molekulární struktura a morfologie PP

U PP, snad ještě více než u ostatních semikrystalických polymerů, lze sledovat strukturu na několika úrovních, počínaje atomárním měřítkem, přes molekulární architekturu, nadmolekulární uspořádání, které zahrnuje krystality a sférolity, až k fázové struktuře směsí a kompozitů. V tomto smyslu můžeme proto mluvit o strukturní hierarchii. Přitom nižší strukturní úroveň většinou rozhoduje o charakteru uspořádání na úrovni vyšší. [2]

Molekulární struktura PP je závislá na prostorovém uspořádání monomerních jednotek, tak jak vidíme na Obr. 2. Monomerní jednotky jsou nesymetrické, proto mohou být v makromolekule uspořádány různým způsobem. Z tohoto hlediska dělíme polypropylen:

1. **Syndiotaktický PP (sPP):** je schopen krystalizace, methylové skupiny se pravidelně střídají po obou stranách řetězce. Má vyšší ohebnost řetězce než izotaktický PP, která mu umožňuje vznik molekulárních zapletenin v tavenině. Tato vlastnost má za následek zlepšení některých vlastností jako odolnost UV záření, elasticita, odolnost proti přetržení.
2. **Ataktický PP (aPP):** vlivem nahodilého střídání methylových skupin podél hlavního řetězce má ataktický PP zcela amorfní strukturu, což ovlivňuje jeho vlastnosti – je rozpustný v široké škále rozpouštědel, je lepivý a má nízkou molekulovou hmotnost. Z těchto důvodů je nepoužitelný jako konstrukční materiál
3. **Izotaktický PP (i PP):** methylové skupiny jsou pravidelně umístěny pouze na jedné straně hlavního uhlíkového řetězce. Tvar makromolekuly je šroubovicový, jeden její závit je tvořený třemi monomerními jednotkami. Toto uspořádání umožňuje ukládání šroubovic do krystalických oblastí. [5]



Obr. 2 Konfigurace polypropylenu [5]

Izotaktický PP je polymorfní. V teplotním intervalu mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m může krystalizovat ve 3 krystalografických modifikacích:

- α (monoklinické): jedná se o nejstabilnější modifikaci. V její základní krystalické buňce jsou sousední řetězce uloženy vždy s opačným smyslem šroubovice.

- β (trigonální) : modifikace vzniká zejména při velkém podchlazení, působením výrazných smykových polí nebo za přítomnosti specifických nukleačních činidel
- γ (triklinické): jedná se o modifikaci, která je tvořena nízkomolekulárními podíly, které sice krystalizují, ale nevytvářejí vyšší krystalické útvary (sférolity)

Modifikace β a γ jsou nestabilní a při teplotě přecházejí v modifikaci α .

V polymeru, který tuhne z taveniny dostatečně pozvolna a bez působení mechanického napětí, se vytvářejí složitější středově souměrné útvary- *sférolity*. Ty představují další úroveň strukturní hierarchie. Sférolity jsou tvořeny seskupením mnoha krystalických lamel, které jako stuhy vyrůstají z jednoho centra všemi směry a často se i větví. Sférolity téhož polymeru se mohou výrazně lišit v závislosti na podmínkách nukleace. Jejich velikost se může pohybovat od 0,5 do 100 μm . Právě rozměry, dokonalost a početnost sférolitů ovlivňuje jak optické, tak i mechanické vlastnosti polymerního materiálu.

Když se rostoucí sférolity dostanou do vzájemného kontaktu, jejich růst se v tomto místě zastaví. Nakonec se vytvoří sférolitická struktura tvořená prostorovými mnohostěny. Během růstu sférolitů jsou nekystalizující nízkomolekulární podíly a nečistoty vtlačovány do hranic, kde se vytváří tenký film, odlišný od materiálu uvnitř sférolitů. Ten je pak slabým místem materiálu, zejména jsou-li sférolity rozměrnější nebo odlišných typů. Zde je často iniciován lom z defektů a trhlinek, které se vytvořily už při krystalizaci. [2]

Z praktického hlediska má v současné době rozhodující význam izotaktický polypropylen. Jeho nadmolekulární struktura je mimořádně proměnlivá v závislosti na výchozí molekulární architektuře, tepelné historii, tlaku, mechanickém napětí a přítomnosti nukleačních činidel. V důsledku toho se pak mohou značně lišit také výsledné vlastnosti materiálu.

1.3 Vlastnosti PP

Polypropylen je nepolární, částečně krystalický polymer se stupněm krystalinity 60-70%. Vlastnosti PP závisí na stupni krystalinity, molekulové hmotnosti, stupni polydisperzity a stereoizomerii. Vliv takticity na vlastnosti PP můžeme porovnat v Tabulce 1 [5]

Tabulka 1: Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [2]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota (kg/m^3)	920-940	890-910	850-900
Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)	165	135	-
Mez kluzu	Vysoká	Střední	Velmi nízká

Technický polypropylenový produkt obsahuje stereobloky různé takticity uvnitř molekulárního řetězce a menší podíly ataktického polymeru, který poněkud snižuje krystalinitu, hustotu a tuhost, na druhé straně však příznivě ovlivňuje houževnatost finálního produktu za nízkých teplot. [6]

Technický PP, jak se s ním setkáváme v praxi, je vždy směsí izotaktického PP s malým obsahem PP ataktického.

Fyzikální vlastnosti obchodního produktu ovlivňuje především procentový obsah izotaktického PP a průměrná relativní molekulová hmotnost.

Výborné mechanické vlastnosti PP souvisejí s jeho strukturou.

PP se vyznačuje velkou tvrdostí, pevností a tepelnou odolností. Snáší i krátkodobé ohřátí na teplotu 140°C . Za zvýšených teplot má PP sklon k autooxidaci, musí se proto stabilizovat.

Strukturní složení makromolekuly má vliv i na vynikající odolnost PP za zvýšených teplot. Proto se také z PP vyrábějí předměty, které jsou vystaveny teplotám nad 100°C (až do 135°C), jako např. lahve určené ke sterilaci. Při dlouhodobém zahřívání nastává tepelný rozklad.

Chemická odolnost PP těsně souvisí s chemickou strukturou jeho makromolekuly. V organických rozpouštědlech se nerozpouští. Za zvýšených teplot se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících. Odolává 80%ní kyselině sírové a koncentrované kyselině chlorovodíkové do teplot 100°C . Odolává lépe korozi za napětí než polyetylen. Nepříznivým vlivům kyslíku a ozónu na stabilitu polypropylenu je možno zabránit přidávkem speciálních stabilizátorů. [6]

Ve snaze zlepšit některé vlastnosti polypropylenu a co nejlépe jej adaptovat podmínkám aplikační praxe došlo v posledním období k velmi intenzivnímu vývoji sortimentu tohoto polymeru.

1.3.1 Modifikace vlastností PP

Polypropylen je obecně řazen do skupiny standardních polymerů. Tento materiál se však díky širokému rozsahu modifikací vlastností stává konstrukčním materiálem dle požadavků na konkrétní aplikace.

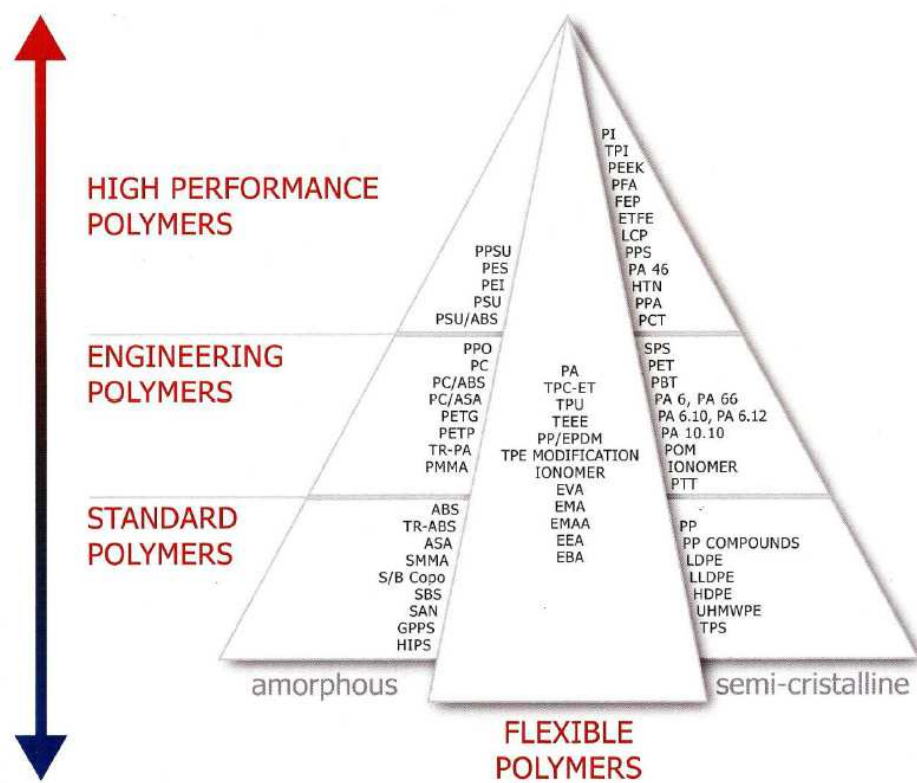
Mezi nejvýznamnější modifikace PP můžeme zařadit:

Kopolymery: výroba blokových, nebo statistických kopolymerů s alifatickými uhlovodíky, především s PE. Tyto kopolymery se vyznačují zvýšenou rázovou houževnatostí a sníženou T_g až k hodnotám -50°C .

Termoplastické elastomery: mísením s EPM, nebo EPDM kaučuky získává polymer více-fázovou strukturu, jejíž spojitou fází je polypropylen, ve kterém jsou rozptýleny kaučukové částice. Termoplastické kaučuky na bázi PP se vyznačují vysokou odolností vůči ozonu, kyslíku a polárním rozpouštědlům, sníženým T_g a tím zvýšení houževnatosti až k -60°C .

Kompozity plněné minerálními plnivými: běžně používaná minerální plniva jsou vápenec, talek, kaolín, křída, slída, wollastonit. Přínosem plnění je zvýšení modulu pružnosti, tepelné a chemické odolnosti, odolnosti proti poškrábání, rozměrové stability, snížení smrštění, anizotropie vlastností a ceny.

Kompozity plněné vlákny: např. vlákna skleněná, uhlíková, kevlarová. PP plněný vlákny získává vyšší modul pružnosti, rozměrovou stabilitu, teplotní odolnost, pevnost a rázovou houževnatost. [5]



Obr. 3 Rozdělení polymerů dle výkonu a struktury [5]

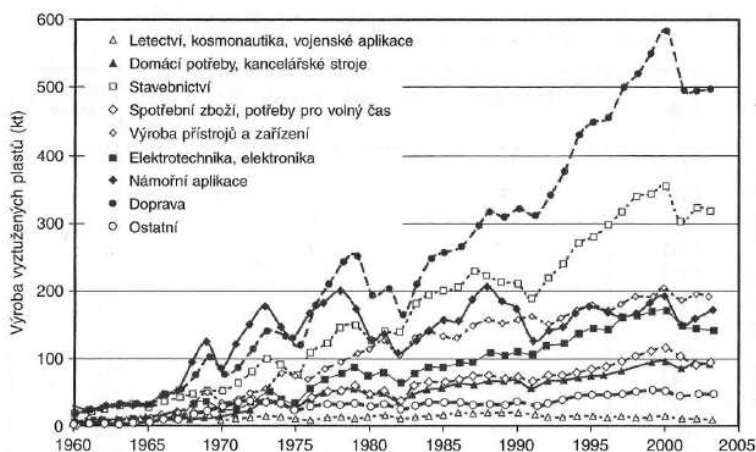
2 POLYMERNÍ KOMPOZITY

2.1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiál je typ materiálu, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponent, u nichž se výrazně liší mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Výsledné vlastnosti kompozitu jsou dány kombinací vlastností všech obsažených složek a jejich objemových podílů. Zejména platí, že výsledné vlastnosti takového materiálu by měly zdaleka předčít vlastnosti jednotlivých použitých částí. U kompozitních materiálů jsou podstatné dvě složky, tzv. komponenty. Jsou jimi matrice a výztuž. Matrice má především za úkol obklopovat a vzájemně spojovat výztuž, přenášet zatížení mezi jednotlivými vlákny, formovat a fixovat plnivo a vytvářet tvar výsledného profilu. Úlohou výztuže je pak přenos hlavního zatížení na matrici. Kombinací matrice a výztuže tvořících soustavu heterogenních složek vzniká výsledný kompaktní materiál, který vykazuje určité vlastnosti v daném směru zatížení, což ale neplatí pro zatížení ve směru jiném (anizotropie). Velkou výhodou je ovlivnění těchto vlastností cílenou výrobou materiálu. [7]

S pokročilými výrobními postupy a technologiemi nacházejí dnes kompozity uplatnění v mnoha výrobních, ale i provozních oblastech. Ve strojírenství nacházejí nejširší uplatnění v dopravě, ať už letecké, námořní nebo silniční, dále pak v kosmonautice a také jsou hojně využívány pro vojenské aplikace. Největší podíl na trhu stále tvoří kompozity založené na vyztužování polymerů, především polyesterových nebo vinylesterových pryskyřic. [7]

Na Obr. č. 4 je znázorněn vývoj jednotlivých aplikačních oborů v USA v letech 1960-2005.



Obr. 4 Aplikace vyztužených polymerů v USA v letech 1960-2005 [7]

Vlastnosti kompozitních materiálů jsou dány jejich výrobou a především použitým typem matrice a výztuže. Každý průmyslový podnik si připravuje kompozit tzv. „na míru“ a je si vědom všech jeho pozitivních a negativních vlastností. Přesto existuje několik obecných výhod a nevýhod při jejich využití.

Výhody kompozitních materiálů:

- Vysoká pevnost a tuhost
- Nízká hmotnost
- Odolnost vůči korozi
- Dobré vlastnosti při statickém i dynamickém zatěžování
- Dobré tlumící vlastnosti
- Možnost vyrábět designově složité díly [18]

Nevýhody kompozitních materiálů:

- Specifické, mnohdy složité způsoby výroby a zpracování
- Horší mechanické vlastnosti ve směru kolmo k orientaci uložení vláken (týká se vláken vyztužených kompozitů)
- Vysoké náklady při dimenzování náročných konstrukcí
- Lokální poškození, např. po nárazu, se obtížně identifikuje a opravuje ve srovnání s konvenčními materiály. [18]

2.2 Členění kompozitních materiálů

V současnosti je na trhu dostupné relativně široké spektrum kompozitních materiálů lišících se pojivem, typem a charakterem výztuží (typ vláken, tkaniny, rohože, rouna) a mnohdy i způsobem výroby ((laminace, tažení, navíjení, odstředivé lití, RTM, atd.). Kompozitní materiály se pak rozlišují podle některého ze strukturních kritérií. Z hlediska klasifikace podle typu matric existují dva základní typy polymerních pojiv, a to termosety a termoplasty. [9]

Termoplasty- jsou polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních newtonských kapalin, kde je lze snadno tvářet a zpraco-

vávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické plasty), resp. teplotu viskózního toku T_f (amorfní plasty). Protože při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. Jedná se pouze o fyzikální proces. Patří zde PE, PP, PVC, PA. [9,16]

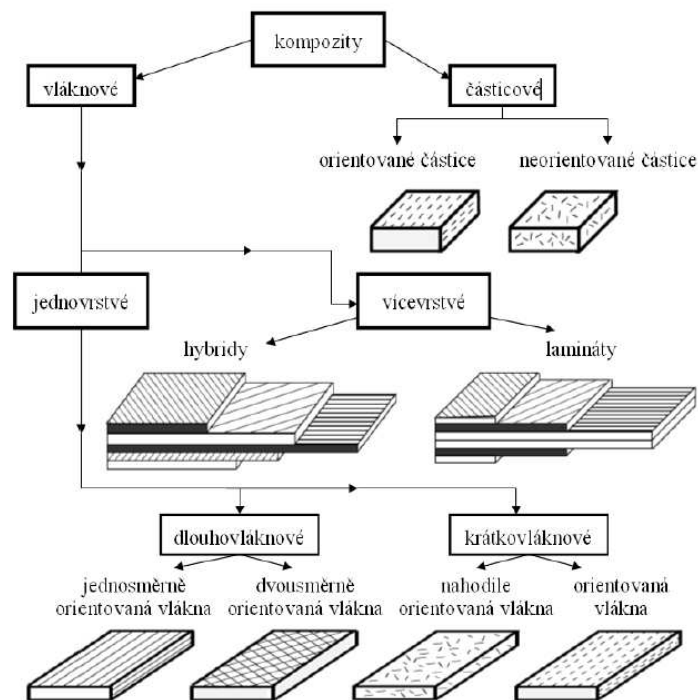
Kompozity lze rozdělit podle orientace a délky vyztužujících vláken na:

- **Jednosměrné** (vlákna jsou orientována převážně v jednom směru):
 - Krátkovláknové (poměr délka/průměr $L/D < 100$)
 - Dlouhovláknové ($L/D > 100$ či kontinuální vlákna, tj. vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce)
- **Mnohoseměrné** (vlákna jsou náhodně nebo pravidelně orientována dvěma či více směry)
 - Krátkovláknové ($L/D < 100$)
 - Dlouhovláknové ($L/D > 100$)

Dalším kritériem může být způsob 3D prostorového uspořádání výztuže.

Podle tohoto kritéria rozdělujeme kompozity na:

- **lamina** (jedna vrstva kompozitu s tloušťkou zanedbatelnou ve srovnání se zbývajícími dvěma rozměry)
- **lamináty** (střídání vrstev-lamin-s různými vzájemnými orientacemi výztuže)
 - lamináty s tkanou výztuží
 - lamináty s netkanou výztuží
 - tažené profily
 - navíjené profily [9]

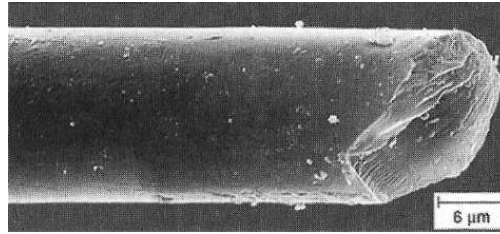


Obr. 5 Rozdělení kompozitních materiálů dle plniv [14]

2.3 Polymerní kompozity plněné skelným vláknem

2.3.1 Vlastnosti skelných vláken

Nejčastěji používanou výztuží ve vláknových kompozitech vyráběných tažením, navíjením i jinými technikami jsou skleněná vlákna. Průmyslově vyráběná skleněná vlákna, jejichž průměr je v rozmezí 5-20 μm (nejčastěji 12-15 μm), tvoří v kompozitech součást nosící zatížení a dodávají kompozitu tuhost a pevnost (proto termín „výztuž“). Matrice (pojivo, pryskyřice) tato vlákna pouze chrání proti vlivům prostředí a manipulace, pojí je dohromady do požadovaného tvaru a přenáší na ně zatížení působící na kompozitní dílec. Přes velmi dobré mechanické vlastnosti a nízkou cenu mají skleněná vlákna i některé nedostatky, jako je relativně nízký modul pružnosti (72 GPa u E-skla a 85 GPa u S2-skla) ve srovnání s kovy a navíc jsou poměrně křehká, což znesnadňuje manipulaci a omezuje některé aplikace. [9]



Obr. 6 Řez skelného vlákna [7]

Materiálem pro výrobu vláken jsou různé typy skloviny s rozdílnými vlastnostmi:

- Nejběžnější skleněná vlákna se ve světě vyrábějí především ze skloviny označované jako **sklo E**. Základem **E skla** je soustava oxidů $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{.CaO.MgO.B}_2\text{O}_3$. Dříve se vlákna vyráběla dvoustupňově, nejprve se ze sklářského kmenu vytvořily tavením při teplotě 1550°C kuličky o průměru 10-20 μm , které se dále tavily v platinových kelímcích, ze kterých se vytahovalo vlákno. Nověji jsou v provozu kontinuální technologie, tzn. na jednom konci pece se sází sklářský kmen a na druhém se z platinových vaniček vytahuje vlákno.

Toto vlákno má průměr nejčastěji od 3,5 do 20 μm . Najednou se táhne 51 až 408 vláken. Vytažený pramenec vláken se navíjí na buben. Ještě před samotným navinutím je vlákno, které je samo o sobě velmi abrazivní a lámavé, opatřeno lubrikací a apreturou. Samotná lubrikace je pro použití v kompozitech nevhodná, protože síce zlepšuje manipulovatelnost s vlákny, vlákna však mají prakticky nulovou adhezi k polymerní matici. Proto se již přímo ve výrobě vláken tato opatřují tzv. apretační vrstvou, která zlepší vazbu mezi vláknem a pryskyřicí. Jedná se nejčastěji o organické silany.

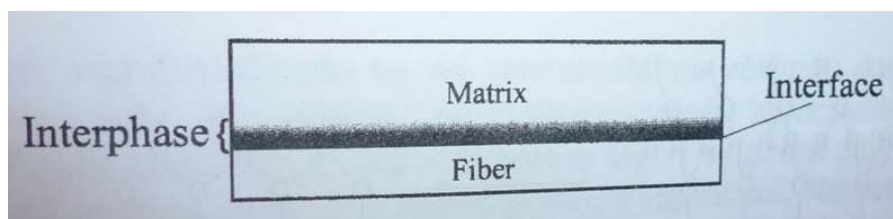
- Dalším typem skloviny je **typ S** (vojenské účely) a jeho komerční verze S2 či R, jehož základem je soustava $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{.CaO.MgO}$. Toto sklo má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti ve srovnání s E-sklem. Pevnost v tahu je vyšší o 33% , modul pružnosti o 12 %. Tato vlákna se používají v raketové technice.
- Sklo **typu D** má mechanické vlastnosti horší než sklo typu E, avšak hlavně se používá pro svoji nízkou dielektrickou konstantu. Využití je tedy především v elektrotechnice, elektronice, energetice.

- **Sklo typu C** je chemicky odolné sklo v soustavě $\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Oproti E sklu vykazuje vysokou odolnost proti kyselinám, jeho mechanické vlastnosti jsou horší než u skla typu E
- **Sklo typu L** je speciální sklo s vysokým obsahem olova. Olovo především zvyšuje nepropustnost vyrobeného laminátu rentgenovému záření. Aplikace tohoto typu skla najdeme v lékařství, vědeckých přístrojích a vojenství. [9]

2.3.2 Rozhraní mezi matricí a vláknem

Jednou z velmi důležitých oblastí, která rozhoduje o výsledných vlastnostech vláknových kompozitů, je rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní matricí. Toto rozhraní nabývá na významu především u kompozitů s vysokým obsahem vláken, kde se prakticky veškerá matrice nachází na tomto rozhraní. Podobná je situace i v náročných aplikacích, kde lze očekávat působení nízkomolekulárních agresivních činidel (voda, organická rozpouštědla, atd.) jejichž difúze tímto rozhraním by mohla vést k degradaci kompozitu. Největší význam má však kvalita rozhraní v kompozitech s krátkými vlákny a při porušování kompozitů.

Samotná povaha tohoto rozhraní je dvojaká. Na straně vláken se jedná o ostré rozhraní, které se často nazývá „*interface*“. Toto rozhraní je ideálně 2-dimenzionální a nemá tedy žádné mechanické vlastnosti. Jsou na něm pouze definovány vazby, kterými mezi sebou matrice a vlákno působí. Ve většině případů je rozhraní charakterizováno jako 3-dimenzionální mezivrstva („*interphase*“) která již může být charakterizována mechanickými i jinými fyzikálními vlastnostmi. Mezi touto mezivrstvou a „neovlivněnou“ matricí existuje difúzní rozhraní.[9]



Obr. 7 Schematický obrázek mezifáze kompozitu [9]

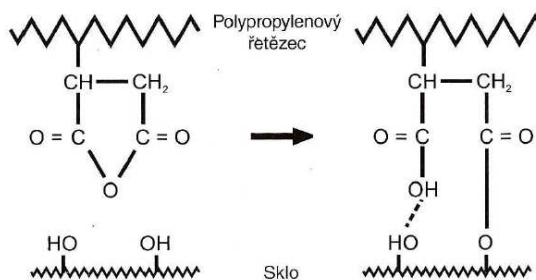
Vzhledem k relativně velké šíři této problematiky dělíme obvykle rozhraní na neřízené a řízené. **Neřízené mezivrstvy** vznikají fyzikálně chemickými procesy v průběhu vzniku kompozitu. Mezi takové procesy patří například sorpce tvrdidel či jiných látek na povrchu

vláken a následná změna vytvrzovacího procesu v jejich blízkosti. Jiným procesem může být preferenční orientace krystalických domén vzniklých při tuhnutí termoplastické matrice za přítomnosti vláken. Velmi detailně jsou studovány i procesy tuhnutí amorfních polymerů v přítomnosti tuhých povrchů s různými povrchovými energiemi. Z výše uvedeného je zřejmé, že vlákna nejsou nijak povrchově upravena a polymerní matrice pak může nebo nemusí být ovlivněna přítomností vláken. [9]

Řízenými mezivrstvami nazýváme takové mezivrstvy, které vznikly definovaným způsobem za využití řízeného procesu a mají tudíž definovanou strukturu a vlastnosti. Mezi takové patří speciální povrchové úpravy vláken prováděné v procesu jejich výroby (apretace) pro zvýšení adheze k určitému typu polymerních matric či za účelem dalšího zpracování a řízení reaktivity povrchu vláken či matrice metodami jako oxidace, úprava plazmatem, atd. [9]

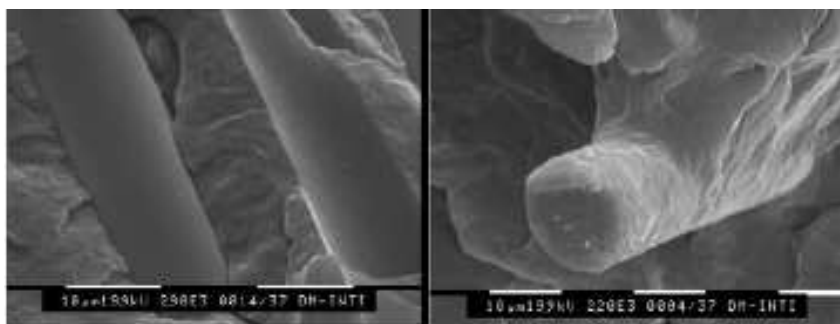
Příklady způsobů tvorby řízené mezifáze:

- Organosilanovými vazebnými činidly typu $R-Si-X_3$, jejichž principem je vytvoření pevné vazby mezi oxidy na povrchu vlákna a molekulami polymeru tvořícími matici. X představuje hydrolyzovatelné skupiny, uhlovodíkový zbytek odpovídá matici. U matrice je zásadní přítomnost funkční skupiny, schopné reakce s funkčními skupinami organosilanů. Z tohoto důvodu není použití organosilanů možné u nepolárních polymerů, například polyolefinů. [9, 5]
- Aktivace povrchu reaktivními činidly, například pomocí reaktivního chloridu křemičitého ($SiCl_4$). Tato velmi reaktivní sloučenina se na povrch vláken nanáší z bezvodého prostředí a velmi prudce reaguje s hydroxyly na povrchu.
- Použití kopolymerů, např. kopolymerace PP, která umožňuje zvýšení adheze k plnivům, a to roubováním řetězce anhydridem kyseliny maleinové (MA) nebo silanem (Obr. 10). Tento vzniklý kopolymer PP-g-MA je schopný interagovat s polárními plnivými pomocí svých bočních skupin. Princip a účinky této interakce můžeme vidět na Obr. 8 a Obr. 9 [9, 5]



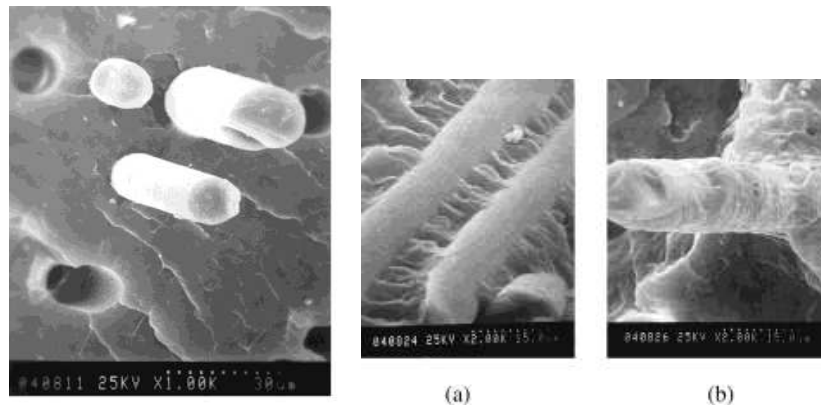
Obr. 8 Princip vazby mezi povrchovou vrstvou skla a PP řetězcem s naroubovaným PP-g-MA [7]

L.E. Krause-Sammartino, J. C. Lucas a kol. [17] popisují ve své práci využití PP roubovaného MA. Kolektiv pod vedením Sammartina využil připravený roubovaný PP jako kopolymer při přípravě kompozitu. Jako matrice byl použit neupravený PP, plnivem byla krátká skelná vlákna. K porovnání účinnosti zvýšení adheze naroubovanými karboxylovými skupinami na polymerní řetězec připravili kompozit, skládající se z matrice tvořené neupraveným PP s krátkými skelnými vlákny jako plnivem, bez přídavku kopolymeru. Obsah plniva byl 30 hm %. Poté bylo do směsi přidáno 10 hm % modifikovaného PP-g-MA o obsahu 1,5 hm % MA a bylo pozorováno znatelné zlepšení mechanických vlastností ve srovnání s neupraveným PP. Ohybovými a tahovými zkouškami bylo zjištěno zlepšení mechanických vlastností o 30-39 % ve srovnání s kompozitem bez přídavku kopolymeru. Při porovnání houževnatosti obou kompozitů byl pozorován nárůst o 86% u kompozitu s přídavkem 10 hm % PP-g-MA. Dále byly oba vzorky zastudena mechanicky poškozeny a byla provedena rastrovací elektronová mikroskopie, kde byla potvrzena vhodnost užití PP-g-MA jako kompatibilizátoru kompozitních materiálů.



Obr. 9 Snímky ze SEM- kompozit plněný 30% GF (zleva: bez přídavku kopolymeru, zprava: s přídavkem 10 hm % PP-g-MA) [17]

PP (PP-g-Si)

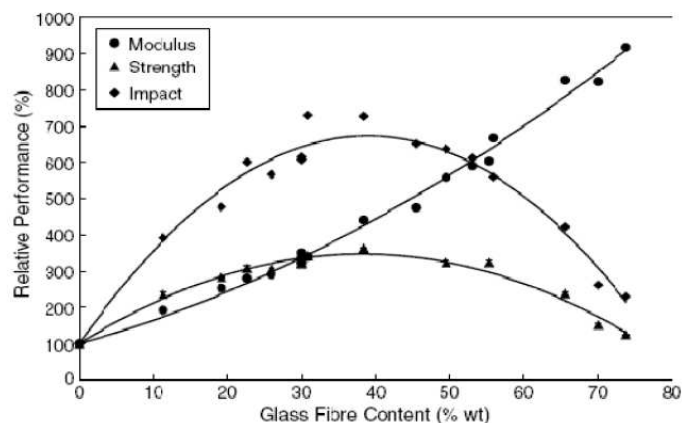


Obr. 10 Chemicky upravené vlákno – PP modifikovaný silanem [17]

2.4 Polypropylen plněný skelným vláknem

Skelná vlákna patří mezi nejrozšířenější plniva polypropylenu. Průměr vláken je 3,5-24 μm . Pro plnění plastů se používají vlákna vyráběná z E-skloviny (bezalkalická, nejčastěji používaná) a S-skloviny (vojenské účely). Před kompaudací s polymerem se vlákna opatřují apretací, která chrání povrch vláken před poškozením.

Obsah vláken: v praktických aplikacích je běžně používáno 20-60% plnění. Jak vidíme na Obr. č. 11, s rostoucím obsahem skelného vlákna vzrůstá modul pružnosti. V případě pevnosti a rázové houževnatosti však toto platí zhruba do 40 % obsahu plniva. [10]



Obr. 11 Změna vlastností kompozitu s obsahem skelných vláken [29]

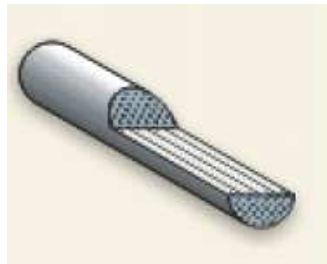
2.4.1 Krátká skelná vlákna (SGF, GF)



Obr. 12 Tvar granulátu plněného krátkým vláknem [10]

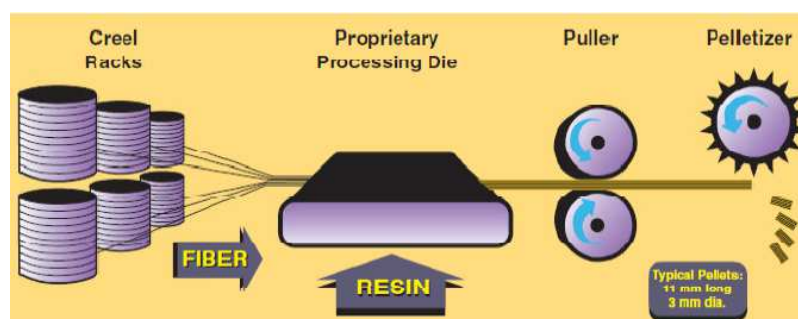
Krátká skleněná vlákna jsou označována jako GF, nebo SGF, délka vláken v granulátu je cca 3mm. Hlavním přínosem plnění krátkým vláknem je zvýšení modulu pružnosti a zvýšení tepelné odolnosti, která se může blížit až k teplotě tání. [10]

2.4.2 Dlouhá skleněná vlákna (LGF)



Obr. 13 Tvar granulátu plněného dlouhým vláknem [10]

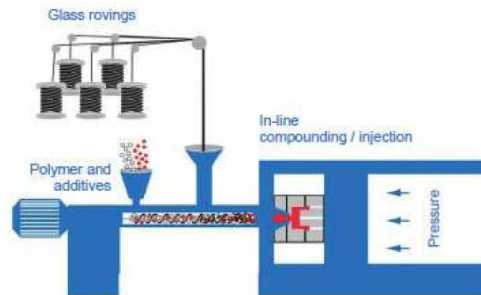
Dlouhá skleněná vlákna, označována jako LGF, jsou dodávána do granulátu výrobním postupem, nazývaným **pultruze**, což je kontinuální způsob výroby, při němž je nekonečné vlákno vtlačováno do matrice. Po ochlazení je nasycené vlákno sekáno na granule o délce cca 10 mm, což odpovídá také délce vlákna. Princip výroby můžeme vidět na Obr 14.



Obr. 14 Princip výroby granulátu PP+LGF [28]

Novější metodou výroby je systém ILC ("In-Line Compounding"), při kterém je připravován dlouhoválnový kompozit přímo u vstřikovacího lisu. Metoda výroby je označována

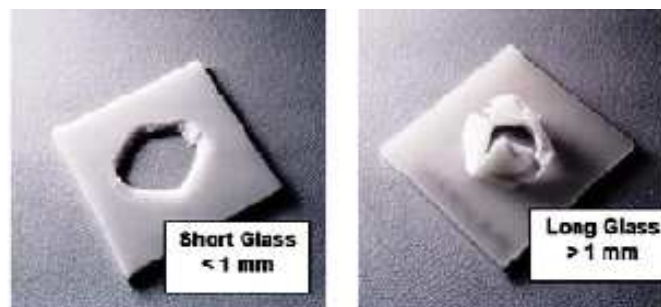
D-LEFT- "Direct Long-Fiber Thermoplastic". Pramence skleněných vláken jsou vedeny do dvoušnekového vytlačovacího stroje, zde jsou řezány a míseny s taveninou. Speciální elementy dvoušneku oddělují jednotlivá vlákna pramenců skleněných vláken k zajištění dokonalé homogenizace směsi za účelem vytvoření kompozitního materiálu s jednotnými vlastnostmi. Definovanou délku vláken pak určuje profil šneků. Následuje vytlačování nebo vstřikování taveniny do formy. Princip výroby můžeme vidět na Obr. 15. [5]



Obr. 15 Princip výroby LFRT metodou ILC (D-LEFT) [5]

Na rozdíl od krátkých skleněných vláken, nedochází při vstřikování u materiálů plněných LGF k ukládání vláken ve směru toku taveniny, ale ke vzniku trojrozměrné struktury (kostry). Tato skutečnost má zásadní vliv na vlastnosti dílů vyráběných s plnivem LGF, především anizotropie smrštění a rozměrové stability, rázovou houževnatost, tepelnou odolnost, odolnost proti šíření trhliny, výborné creepové vlastnosti (tečení za studena), což je významné při dlouhodobém použití za vysokých teplot. Pozitivní vliv na modul pružnosti v případě plnění LGF roste s tloušťkou stěny vylisku. [10]

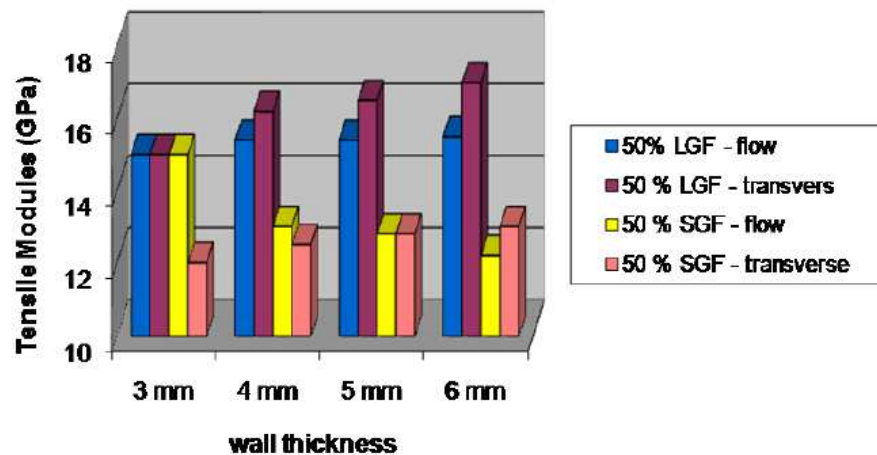
Na Obrázku 16 je vidět srovnání chování PP plněného SGF a LGF



a) PP/SGF

b) PP/LGF

Obr. 16 Porovnání vlivu délky vlákna na chování materiálu při nárazu [30]



Obr. 17 Porovnání vlivu krátkého a dlouhého skelného vlákna na E-modul [24]

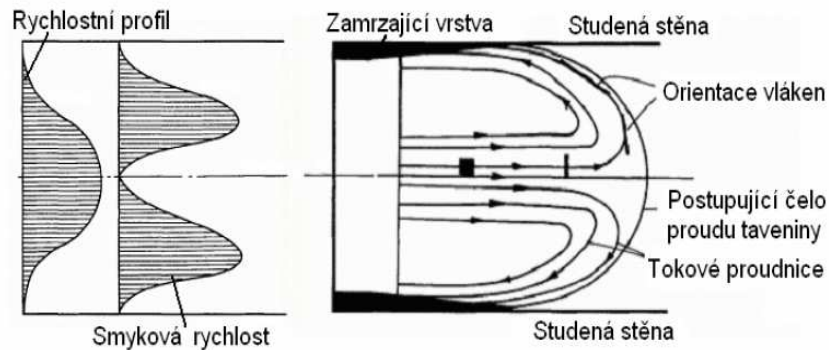
2.4.3 Orientace vláken vlivem toku taveniny

V průběhu vstřikovacího procesu může docházet k orientaci vláken různým způsobem. V samotném výrobku je často pozorována charakteristická vrstevnatá struktura s vlákny orientovanými ve zcela jiných směrech v závislosti polohy vrstvy po tloušťce výrobku. Pro kompozity plněné krátkými skleněnými vlákny bylo prokázáno, že tok taveniny, respektive geometrie toku taveniny, je hlavním činitelem ovlivňujícím orientaci vláken. Viskozita a rychlost toku mohou ovlivnit proporce orientovaných oblastí. Nevhodná orientace může vést až k selhání výrobku. Zvláště u tokové geometrie existuje mnoho proměnných, které mohou ovlivnit orientaci vláken. Mezi hlavní činitele patří teplota taveniny, teplota formy a rychlost vstřikování. [11]

Při zaplňování dutiny formy v průběhu vstřikování dochází k tzv. fontánovému toku. Při něm nedochází ke skluzu taveniny po stěnách formy, ale k valení taveniny. Právě tento laminární fontánový tok má veliký vliv na orientaci vláken a tím i na vlastnosti výrobku.

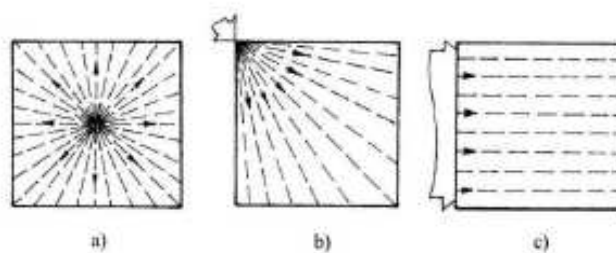
Orientace během toku má zejména vliv na polymery plněné krátkými vlákny se štíhlostí L/D větší než 10. Při fontánovém toku se na povrchu dutiny formy vytváří zamrzající vrstva a proud taveniny se pohybuje právě uvnitř těchto vrstev. Z Obr. 18 je patrné, že v okolí centrální osy má tavenina při fontánovém toku nejvyšší rychlost, ale působení smykových sil je zanedbatelné. Právě působením rychlosti toku taveniny a smykovým polem je určována budoucí orientace vláken ve výrobku. Z tohoto důvodu mají vlákna poblíž centrální

osy orientaci spíše kolmou na směr toku, která se mění díky formování se postupujícího čela taveniny. Tím se dostávají vlákna do orientace směru toku taveniny. [11]

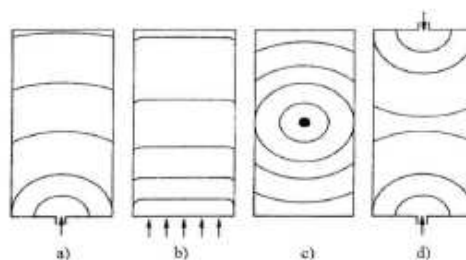


Obr. 18 Schematické znázornění fontánového toku [11]

Orientace vláken vnáší do vstříkovaného výrobku silnou anizotropii vlastností. Je proto vhodné předpokládat, jak budou ve výstřiku vlákna orientována. Různá orientace vláken po tloušťce výstřiku závisí zejména na geometrii toku uvnitř formy, dále na druhu použitého materiálu a samozřejmě na technologických parametrech. Předpokládanou orientaci krátkých vláken v závislosti na použitém vtokovém ústí lze zjednodušeně znázornit (viz. Obr. 19). Jak ovlivňuje orientaci vláken způsob, kterým probíhá plnění formy, související s umístěním vtokového ústí, je uvedeno na Obr 20. [11, 5]

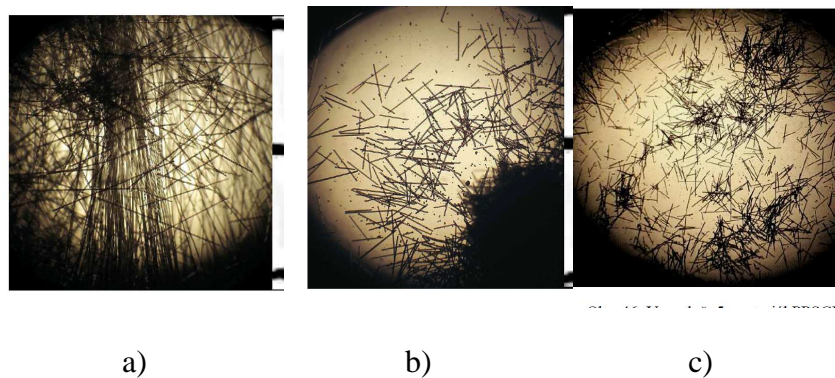


Obr. 19 Vliv umístění vtoku na orientaci vláken a) centrálně umístěný vtok, b) v rohu umístěný vtok, c) filmový vtok [5]



Obr. 20 Postup plnění dutiny formy taveninou a) bodový vtok umístěný zboku, b) filmový tok, c) centrálně umístěný bodový vtok, d) dva protilehle umístěné bodové vtoky [5]

Uspořádání a orientaci vláken v kompozitu může ovlivnit také volba vhodných zpracovatelských parametrů. Jak prokázala Navrátilová ve své diplomové práci, zvýšení otáček šneku při vstřikování způsobilo porušení a rozlámání kostry skelné výztuže a vedlo k poklesu pevnosti v tahu i houževnatosti vstřikovaných vzorků. (viz . Obr. 21)



Obr. 21 Mikroskopický snímek nespalitelného zbytku PPLGF 50% a) optimální parametry vstřikování - vlákna 10 mm, b) zvýšené otáčky, c) kompozit PPSGF – vlákna menší než 1 mm [5]

2.4.4 Aplikace PP plněného krátkým skelným vláknem

Krátké skelné vlákno je jako plnivo používáno u aplikací, kde jsou zvýšené požadavky na vyšší tuhost dílu oproti typům plněným minerálním plnivem, například tělesa světlometů. Vyvíjeny jsou také high-tech aplikace, jako náhrady jiných konstrukčních materiálů, např. řešení náhrady PA6, příp. PA 66 plněného sklem u VW sacího potrubí, kde více než 20 let používaný původní materiál byl nahrazen PP plněný sklem s patentovaným složením. Požadavek na materiál je rozměrová stabilita, rozsah použití od +40 do +120°C, krátkodobě do 140°C., chemická odolnost, vysoká odolnost proti vibracím kombinovaná s nízkou únavou materiálu. Přínosem aplikace je celkové snížení nákladů a snížení hmotnosti až o 20 %.[10]



Obr. 22 Příklad aplikace PP+GF- sací potrubí VW [27]

2.4.5 Aplikace PP plněného dlouhým skleněným vláknem

Kompozity na bázi PP plněného dlouhým skleněným vláknem jsou aplikovány především pro výrobu dílů v automobilovém průmyslu.

Dlouhé skleněné vlákno je díky výše popsaným vlastnostem úspěšně aplikováno v PP kompozitech, které slouží jako náhrada kovových materiálů, náhrada jiných dražších polymerů, nebo v případech, kdy již nevyhoví plnění krátkým vláknem. Jejich přínosem, ve srovnání s klasickými kompozity na bázi termosetů, je snížení hmotnosti dílů díky nízké hustotě polypropylenu, nízká cena surovin, možnost zpracování technologiemi určenými pro termoplasty, nižší výrobní náklady, recyklovatelnost a zvýšení užitných vlastností. Typickými aplikacemi jsou funkční a vzhledové části (přístrojové desky, dveřní moduly, nosiče baterií, spojkové pedály, řadicí páky, konzole, žaluzie HVAC, potrubí pro přívod vzduchu).

Palubní deska osobních vozů - Touto aplikací byl nahrazen běžně používaný blend PC/ABS. Zmenšením tloušťky stěn a nižší měrnou hmotností se snížila hmotnost palubní desky a bylo dosaženo celkové úspory nákladů. [10]



Obr. 23 Příklad aplikace PP+LGF- palubní deska [28]

3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ A JEJICH ZKOUŠENÍ

Mechanické vlastnosti polymerních materiálů závisí na jejich struktuře. Strukturu však můžeme uvažovat na různých úrovních: od molekulární přes nadmolekulární, případně fibrilární, strukturní uspořádání polymerních směsí a kompozitů až po makroskopické nehomogenity a trhliny. Mechanika polymerů tedy zasahuje do několika vědních disciplín, které jsou zaměřeny na různé strukturní úrovně hmoty. Tyto úrovně přitom ovlivňují mechanické chování různě. Obecně lze říci, že nedestruktivní (deformační) mechanické charakteristiky (např. moduly pružnosti) jsou spíše integrální charakteristiky materiálu v celém objemu, zatímco pevnostní vlastnosti (např. pevnost nebo houževnatost) jsou citlivé především na přítomnost větších strukturních útvarů a nepravidelností v materiálu, zejména trhlin. Soubor zdánlivě identických zkušebních těles proto může vykazovat značný rozptyl pevnostních vlastností, který má fyzikální příčiny. Sama molekulární struktura pak často působí na pevnost až druhotně nebo zprostředkovaně, třeba tak, že ovlivní kinetiku krystalizace nebo schopnost polymeru zpevňovat se orientací. Experimentální podmínky (čas, teplota, prostředí) rovněž ovlivňují mechanické chování, ale současně působí i na morfologii. Dnes se totiž ukazuje, že ovládnutí vztahů mezi přípravou, podmínkami zpracování, strukturou a vlastnostmi je pro inovaci polymerních materiálů často potřebnější než syntéza zcela nových [2]

3.1 Mechanické vlastnosti polymerních materiálů

Tuhost vyjadřuje sílu, kterou je nutno vynaložit pro deformaci tělesa v pružné oblasti deformací. Mírou této síly je modul pružnosti ve smyku a v tahu. [11]

Pevnost polymerů se liší v návaznosti na jejich molekulární a nadmolekulární strukturu. Tvary tahových křivek se liší podle toho, zda se daný polymer nachází v oblasti teplot pod, či nad teplotou skelného přechodu T_g . U amorfních polymerů pod T_g dochází k přetržení tělesa ihned po překonání pružné deformace. Některé semikrystalické polymery však mají schopnost se po překonání meze kluzu dále zpevňovat a napětí na mezi pevnosti pak může být i několikrát větší než napětí na mezi kluzu. [11]

Tvrдость je složitou veličinou, která souvisí jak s kvalitou povrchu, tak s vnitřními vlastnostmi polymeru. Zejména u elastomerů existují empirické vztahy přepočtu mezi tvrdostí a modulem pružnosti ve smyku. [11]

Houževnatost je důležitou vlastností materiálu, která vyjadřuje množství práce nutné na vznik nového povrchu. Tuto vlastnost materiálu lze nejlépe vystihnout hodnotou lomové houževnatosti K_c a hnací síly trhliny G . Většinou je nutné se omezit na údaje, které poskytují plastikářské zkušební metody, tj. rázová houževnatost metodou Charpy a Izod s vrubem a bez vrubu. Vzhledem k tomu, že pro vysoce houževnaté materiály je nutné použít tělesa s jiným tvarem vrubu než u méně houževnatých materiálů, je vzájemné srovnání na základě číselných údajů o vynaložených energiích složité. [11]

3.2 Pevnostní chování polymerních materiálů

Vlastnosti, které charakterizují odpor nebo odolnost materiálu proti porušení, se označují jako pevnostní nebo mezní vlastnosti. Příkladem takových vlastností je pevnost v tahu, tažnost, životnost (doba do lomu) nebo odolnost proti oděru. Samotné porušení soudržnosti materiálu za vzniku nových povrchů, vyvolané mechanickým napětím, se nazývá lom. Projevy pevnosti a lomu zná každý člověk, který přichází do styku s materiály, exaktní fyzikální popis podmínek selhání materiálu je však nesnadný. Lom je totiž singularita vnějších deformačních procesů i vnitřních strukturních změn. Kromě toho je popis pevnostního chování většiny materiálů komplikován jeho citlivostí na přítomnost strukturních vad, výrazným experimentálním rozptylem a závislostí na vnější geometrii tělesa. [2]

3.3 Lomové chování polymerních materiálů

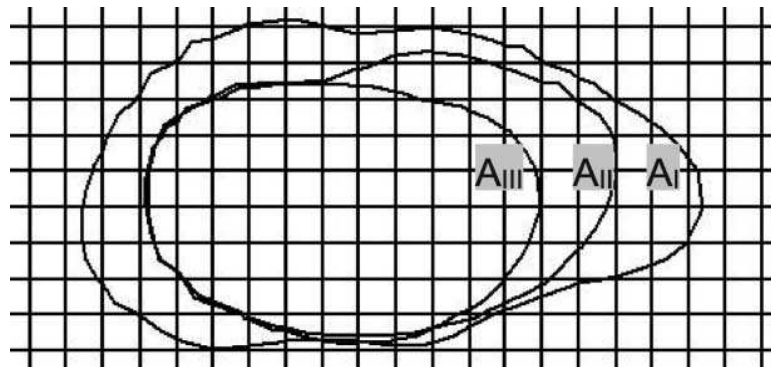
Vnější napětí působí trvalé změny ve struktuře polymerních materiálů, které jsou buď lokalizované, nebo zasahují větší objem tělesa. Lokální poškození vede k lomu, zatímco trvalé změny zasahující větší objem mají nejčastěji charakter plastické deformace. Jestliže je porušení soudržnosti tělesa doprovázeno rozsáhlejší plastickou deformací, jde o *tažný* nebo *tvárný* lom. Naopak lom, který nastane ještě v elastické deformační oblasti, se označuje jako *křehký*. Schopnost plastické deformace je velmi důležitá pro praktické aplikace polymerních materiálů, protože umožňuje pohlcení a rozptýlení mechanické energie do velkého objemu polymeru a brání jejímu soustředění do místa nebezpečné trhliny. [2]

Mezi lokalizovaným (křehkým) a objemovým (tvárným) porušením není ostrá hranice. I při křehkém lomu lze nalézt na lomových plochách vrstvičku plasticky přetvořeného (orientovaného) polymeru, na druhé straně plastická deformace nikdy nezasahuje celý objem tělesa rovnoměrně.

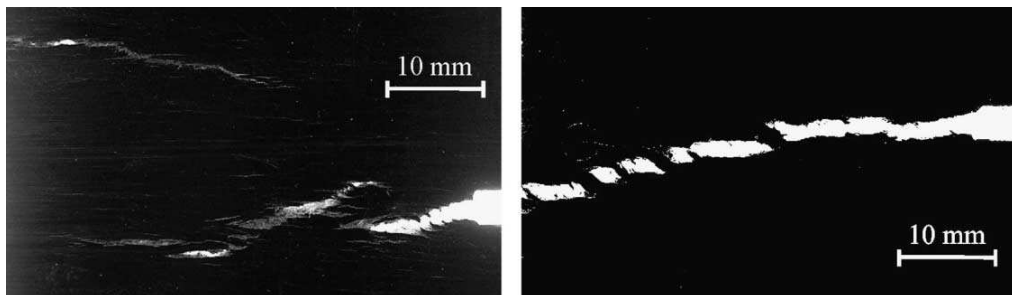
Většina polymerních materiálů se může porušit buď křehce nebo tvárně v závislosti na vnějších podmínkách nebo procesech ve struktuře materiálu. Přejít mezi tvárným a křehkým lomem může záviset na teplotě, kdy teplotní oblasti dvou odlišných mechanismů odděluje teplota křehnutí. Ta leží vždy pod teplotou skelného přechodu. Ve stejném smyslu jako pokles teploty působí i vzrůst deformační rychlosti, i když rozdíl v zatěžovacích rychlostech musí být řádový, aby byl vliv na charakter lomu zřetelný. U řady polymerů vede ke křehkému lomu také dlouhodobé statické namáhání pod mezí kluzu. V tomto případě se totiž nemohou dostatečně rozvinout mechanismy „sebeobrany materiálu“ vytvořením plastické zóny před vrcholem trhliny. U řady polymerů se při dlouhodobém namáhání vytvářejí charakteristické poruchy nazývané pukliny (crazes). Jedná se o úzké zóny kolmé ke směru působícího napětí, které tvarem připomínají trhliny, ale jsou vyplněny orientovaným polymerem s nižší hustotou, než má okolní materiál. Protože plastická deformace a orientace materiálu uvnitř puklin spotřebuje energii, přispívá tvorba puklin v počáteční fázi k houževnatosti polymeru. Vlivem aktivního prostředí, ale často jen samotným působením dlouhodobého zatížení, se pukliny postupně přeměňují v ostré otevřené trhliny, které pak působí jako zárodky křehkého lomu. Nástup křehkého lomu po dlouhodobém namáhání rozhoduje o životnosti řady výrobků z polymerů. Výrobci konstrukčních polymerů proto usilují o vývoj materiálů, které takovému způsobu selhání vzdorují. [2]

Lomovou houževnatost při namáhání v tahu PP kompozitů s 30% kontinuálních a sekaných skelných vláken srovnávali Benewolenski a Karger-Kocsis (viz. Obr. 24, 25). Vzorky s vrubem byly namáhány podél a příčně vzhledem na směr vytlačování. Vzorky vykazovaly anizotropii pevnosti a modulu vzhledem ke směru namáhání. Tato anizotropie je dána deformací původní destičky a různou orientací vláken při vytlačování. Lomová houževnatost $K_{Q,AE}$ byla ovlivněna více procesem vytlačování, než odlišností skelné výztuže. Velikost a kruhový tvar porušení kolem vrcholu vrubu byly shodné u všech kompozitů. Různá skelná výztuž měla výrazný vliv na proces šíření trhliny především při namáhání ve směru vytlačování. Kompozit se sekanými vlákny se trhal postupně s uvolňováním a vytahováním vlá-

ken z matrice. U kompozitu s kontinuálním vláknem docházelo ke komplexnímu lomu v matrici spojenému s lámáním a vytahováním vláken [21]



Obr. 24 Šíření trhliny zleva doprava ve vzorku se sekanými vlákny [21]



Obr. 25 Trhlina v kompozitu s kontinuální výztuží [21]

3.4 Druhy zkoušek mechanických vlastností

Při technickém použití plastů nás obvykle zajímá jejich mechanická pevnost proti různým působením síly. Sledování mechanických vlastností polymerních materiálů nám umožňuje získávat cenné informace o jejich molekulární a nadmolekulární struktuře. Používané zkušební metody můžeme rozdělit do tří skupin:

Statické zkoušky- Při těchto zkouškách je materiál namáhán pomalu se měnícími silami. Síla se zvyšuje rovnoměrně pomalu, obvykle do zničení zkušebního tělesa.

Dynamické zkoušky- Působení síly se mění buď rázem, nebo za velmi krátký časový úsek. Někdy se pracuje také tak, že působení síly je dlouhodobé, ale její velikost se mění periodicky v extrémně krátké době.

Únavové zkoušky- Mechanické vlastnosti se zkoušejí dlouhodobě za předepsaných podmínek časově proměnného namáhání, obvykle až do porušení materiálu. Pro jednotlivé druhy plastů tyto zkoušky bývají rozličné. [1]

3.5 Statické zkoušky krátkodobé

Statické krátkodobé zkoušky zahrnujeme do skupiny mechanických zkoušek, které patří k vůbec nejrozšířenějším způsobům zkoušení materiálů. Principem je krátkodobé namáhání zkušebního tělesa definovaným zatížením (např. v tahu, tlaku, smyku, ohybu, krutu) malými rychlostmi deformace (10^{-5} až 10^{-1} s⁻¹), dokud nedojde k jeho porušení nebo předepsané deformaci za normovaných podmínek měření (teplota, rychlost). [3]

3.5.1 Zkoušky v tahu

Jednou z nejdůležitějších zkoušek, hodnotících pevnost materiálu, je tahová zkouška. Zkouška jednoosým tahem je základní zkouška, která je svým principem a účelností předurčena k tomu, aby se stala nejrozšířenější a nejuznávanější zkušební metodou na hodnocení mechanických vlastností. [1]

Principem tahové zkoušky je krátkodobé namáhání zkušebního tělesa definovaným zatížením v tahu malými rychlostmi deformace, dokud nedojde k jeho porušení nebo předepsané deformaci za normovaných podmínek měření (teplota, rychlost).

Po zatížení se začne zkušební těleso deformovat a v důsledku toho měnit své rozměry až do okamžiku přetržení vzorku. Dochází k prodloužení zkušebního tělesa. Mezní hodnota deformace, tedy protažení při přetržení, se označuje jako *tažnost* a platí pro ni vztah:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (1)$$

kde: l_t je délka zkušebního tělesa při přetržení, l_0 je počáteční délka zkušebního tělesa, ε_t je mezní hodnota deformace

S prodlužováním zkušebního tělesa dochází ke zmenšování jeho průřezu. Relativní změna průřezu v závislosti na relativní změně délky se nazývá *Poissonovo číslo (Poissonův poměr)*. V případě, že se objem tělesa během tahové zkoušky nemění, nabývá hodnoty 0,5. Ve většině případů se však průřez zmenšuje méně, než by odpovídalo protažení, v důsledku čehož narůstá objem a hodnoty Poissonova poměru klesají. Vyšší hodnoty vypovídají o vyšší poddajnosti materiálu.

Pro zkoušky v tahu v počáteční části křivky platí Hookův zákon, popisující vztah mezi napětím a deformací. Konstantou úměrnosti je *Youngův modul pružnosti* E definovaný vztahem:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [Pa]} \quad (2)$$

kde: ε je poměrné prodloužení, σ je napětí v tahu

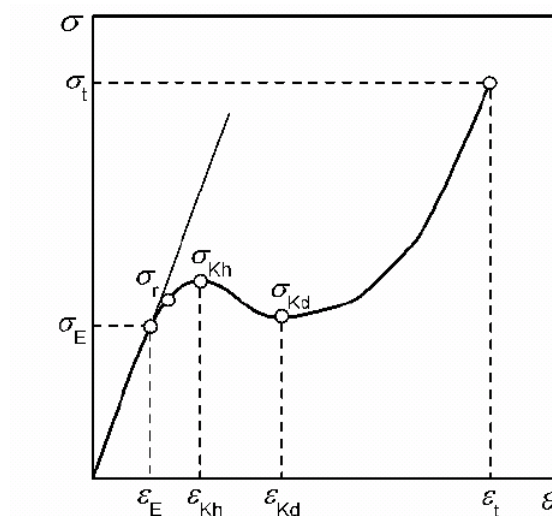
Napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa, vztažené na původní průřez se nazývá *pevnost v tahu*, jedná se tedy o smluvní napětí potřebné k přetržení. Platí pro něj vztah:

$$\sigma_t = \frac{F_{\max}}{A_o} \text{ [Pa]} \quad (3)$$

kde: F_{\max} je síla potřebná k přetržení, A_o je počáteční průřez tělesa

V praxi se objevují menší nebo větší odchylky od Hookova zákona. Průběh křivek až po mez úměrnosti v tahu je však velmi podobný. Rozlišení nastává po překročení této meze. [1]

Obecná tahová křivka polymerů je velmi podobná tahovým křivkám kovů. Idealizovaně je nakreslena na Obr. 26. V průběhu zkoušky se trvale měří síla a prodloužení zkušebního tělesa. Z křivky „síla- prodloužení“ se vyhodnocují charakteristické veličiny ze zkoušky tahem.[1]



Obr. 26 Obecná tahová křivka polymerů [3]

kde: σ_E je mez úměrnosti (oblast kde končí hookovské chování), σ_r je mez pružnosti (bod, do kterého je deformace ještě vratná), σ_K je mez kluzu (plastická nevratná deformace)

Plocha pod křivkou napětí-deformace udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa a je mírou *houževnatosti* materiálů. Důležitý je ovšem i samotný tvar křivky, protože udává základní výpověď o vlastnostech materiálu.[2]

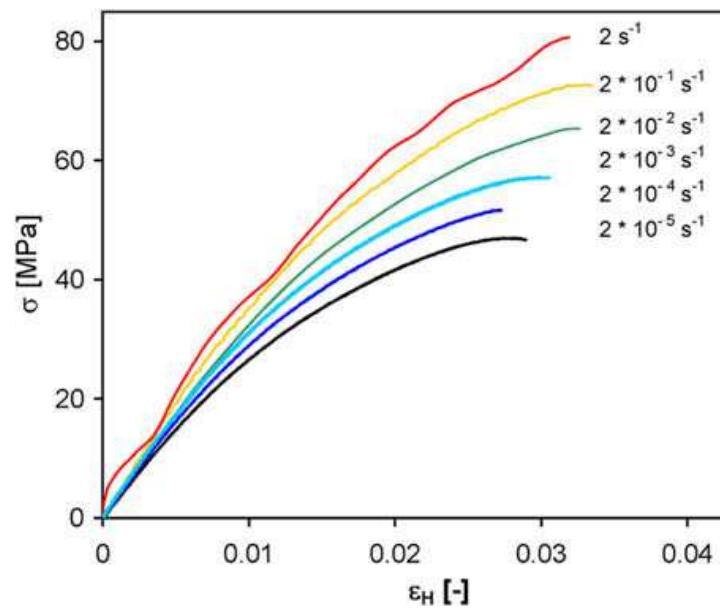
Namáhání polymerního materiálu postupně zhoršuje mechanické charakteristiky, až jeho pevnost poklesne na úroveň provozního namáhání a těleso se poruší. Tento proces se nazývá únava. U polymerů se rozlišuje *statická únava*, probíhající při neměnném zatížení a *dynamická únava*, probíhající při proměnném namáhání mezi dvěma úrovněmi síly nebo mezi dvěma úrovněmi protažení. [2]

Tvar a povrch těles pro konkrétní materiál, jejich kondicionování, průběh tahové zkoušky a teplota jsou dány příslušnými normami. U plastů se jedná o normy ČSN EN ISO 527-1,2,3.

3.5.2 Tahová křivka PP plněného dlouhým skelným vláknem

Deformaci v tahu v kvazi – statickém režimu a pro různé rychlosti deformace u kompozitů s dlouhými skleněnými vlákny (12.7 mm) studovali Fritch, Strobl a Hieermayer . Použili vstříkovaná zkušební tělesa o tloušťce 2.8. mm a šířce 15 mm.

Na křivkách (viz. Obr. 27) se nevyskytuje oblast lineární elasticity ani při velmi malých rychlostech a nelze také určit mez kluzu. Při vyšších deformacích je hodnota napětí výrazně závislá na rychlosti deformace a odpovídá změnám parametrů viskozity v průběhu deformačního procesu. Ukázali, že plastická (nevratná) deformace roste nelineárně v průběhu tahové zkoušky. [24]



Obr. 27 Pevnost v závislosti na různých rychlostech deformace pro kompozity plněné dlouhými skelnými vlákny [24]

4 TEPELNÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Tepelné vlastnosti polymerů jsou určovány především strukturou makromolekul. Rozhodujícím způsobem ovlivňuje tepelné vlastnosti poměr hlavních vazebných sil působících podél molekulárních řetězců k vedlejším vazebným silám, které působí mezi atomy sousedních molekul.

Polymery s lineárními řetězci mají makromolekuly navzájem vázány vazbami, jejichž pevnost se stoupající teplotou rychle klesá. U prostorově vázaných polymerů (patří sem především polykondenzáty) jsou makromolekuly navzájem vázány vazbami, jejichž pevnost se v širokém rozmezí teplot nemění.

Velký význam má tvar jednotlivých makromolekul, jejich vzájemné uspořádání (amorfní nebo částečně krystalická struktura), pohyblivost molekul a molekulárních segmentů, atd.

Proto z výsledků o chování plastů za tepla lze vyvozovat závěry o struktuře makromolekulární látky, molekulové hmotnosti, vlivu předchozího zpracování, znečištění apod. [1]

Mezi tepelné vlastnosti se řadí především materiálové tepelné konstanty jako je měrné teplo, teplotní a tepelná vodivost a lineární nebo objemová roztažnost.

Vliv teploty se zvláště u polymerních látek projevuje také strukturními změnami, kdy se mění základní mechanické a deformační vlastnosti jako je tuhost, elasticita, houževnatost, pevnost, tažnost, tvrdost, trvalá deformace, nebo se mění optické či elektrické vlastnosti. Odolnost vůči nízkým nebo vysokým teplotám nelze jednoznačně definovat a posuzuje se z různých hledisek určitými smluvními metodami. [8]

4.1 Měrné teplo

Měrné teplo c látky m je množství tepla Q , potřebného k zahřátí 1 kg této látky při určitém tlaku a teplotě o 1°C.

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (4)$$

Znalost měrného tepla je potřebná pro výpočet rychlosti ohřevu nebo ochlazení nejrůznějších materiálů a je častým požadavkem při návrhu a konstrukci zařízení. S teplotou se měrné teplo mění např. vždy v bodě tání, při teplotě skelného přechodu T_g a v oblasti změn krystalinické a amorfní fáze, což je běžné u polymerů jako jsou polyolefiny.[1]

Měrné teplo plastů je proti kovům asi pětkrát větší. Zatímco měrné teplo mědi je $0,38 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a oceli $0,46 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, je u plastů $1,25$ až $2,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Zvyšováním teploty měrné teplo roste, a to rychleji než u kovů. K výrazným změnám dochází zejména v oblasti přechodových teplot. Měrné teplo krystalických polymerů vykazuje v oblasti teploty tání maximum. Souvisí to s táním krystalitů a toto maximum je obdobou latentního tepla tání nízkomolekulárních krystalických látek. V roztaveném stavu vykazují plasty větší měrné teplo než v tuhém stavu. [1]

4.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je schopnost látky vést teplo. Vyjadřuje se součinitelem λ , který udává množství tepla, které projde v ustáleném stavu za 1 sekundu plochou 1 m^2 rovinné stěny krychle zkoušené hmoty při vzdálenosti protilehlých stran 1 m a teplotním spádu $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\lambda = \frac{Q}{S} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{l}{T_1 - T_2} [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (5)$$

kde: λ je součinitel tepelné vodivosti, Q množství prošlého tepla, S plocha stěny, t čas protékání tepla, l tloušťka stěny a T_1, T_2 jsou teploty protilehlých povrchů stěn

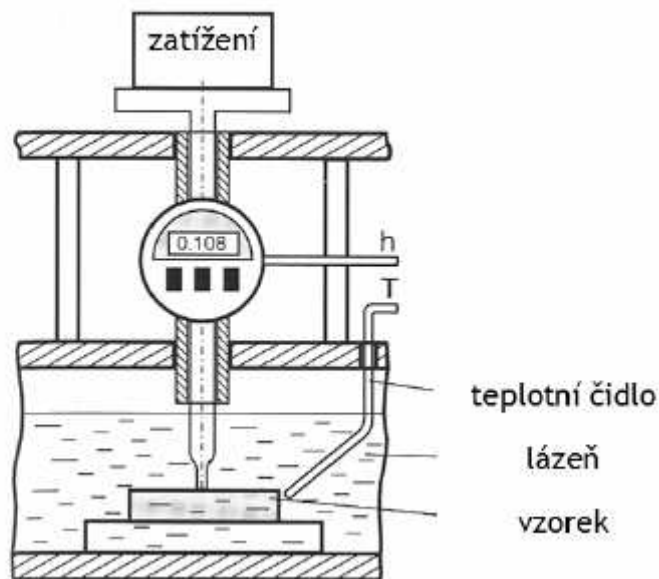
K absolutnímu stanovení tepelné vodivosti se užívá většinou zkušebních tělísek ve tvaru destiček. Destička se umístí mezi dvě desky o různých teplotách, z nichž jedna je elektricky zahřívána a druhá chlazená. Kontrolují se teploty ochlazované a ohřívané plochy, až nastane ustálený stav, kdy se teploty nemění. [1,19, 20]

Tepelná vodivost tuhé látky závisí na její schopnosti přenášet tepelný pohyb z jedné částice na druhou. Tato schopnost souvisí s velikostí sil, kterými jsou tyto částice navzájem poutány. U plastů jsou síly mezi makromolekulami poměrně slabé - jedná se o sekundární síly - a proto je tepelná vodivost plastů podstatně menší než u kovů. Proti oceli je to zhruba stokrát, proti mědi tisíckrát. [1, 19, 20]

Špatná tepelná vodivost plastů je příčinou toho, že technologický úsek zpracování plastů, při němž probíhá ohřev nebo ochlazování hmoty, vždy vyžaduje relativně dlouhý čas a tím se prodlužuje výrobní cyklus. Na druhé straně jsou plasty výbornými tepelnými izolanty.

4.3 Tepelná odolnost podle Vicata

Tepelná odolnost podle Vicata je definována jako teplota, při které dojde ke vtlačení předepsaného hrotu za definovaných podmínek (rychlost ohřevu a velikost zatížení) do zkušební vzorku do hloubky 1 mm. Tímto způsobem se sleduje teplota měknutí materiálu, která je kritická především z pohledu aplikací jednotlivých materiálů.



Obr. 28 Princip měření tepelné závislosti podle Vicata [15]

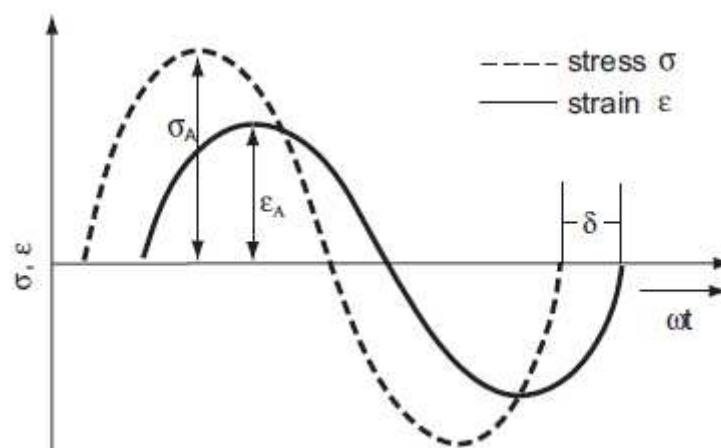
5 TERMOANALYTICKÉ METODY

5.1 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je vedle creepu a relaxace třetím nejčastěji využívaným typem zatěžování vzorku při zkoumání viskoelastického chování polymerů. Studium dynamických mechanických charakteristik polymerů doplňuje poznatky o viskoelasticitě polymerních systémů a současně přispívá k hlubšímu pochopení souvislostí mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi. Dlouhodobé účinky dynamického působení jsou přitom odlišné od účinků zatěžování statického, proto je problematika dynamického namáhání významná také při aplikacích vhodného materiálu v praxi. [12]

V dynamickém experimentu je vzorek cyklicky namáhán měnícím se napětím, nebo je cyklicky deformován na určitý stupeň deformace. Podobně jako u statických zkoušek lze vzorek zatěžovat v tahu, tlaku, ohybu nebo smyku. Průběh napětí a deformace může být zcela obecný. Pro jednoduchost vyhodnocení materiálové odezvy je vhodné volit takový zkušební systém, ve kterém se napětí nebo deformace dají popsat jednoduchou periodickou funkcí o dané frekvenci. [12]

V případě viskoelastické látky se část mechanické energie dodané při jednotlivých cyklech ztrácí v materiálu a deformace se za napětím opožďuje o úhel δ (Obr. 29)



Obr. 29 Napěťová odezva pro lineární viskoelastický materiál

Viskoelastickou charakteristiku danou podílem napětí a deformace označujeme jako *komplexní dynamický modul pružnosti*. [12]

5.1.1 Charakteristika komplexních modulů

Komplexní dynamický modul pružnosti

Pro konkrétní popis dynamických vlastností se obvykle používá komplexního dynamického modulu pružnosti. V případě smykového namáhání hovoříme o komplexním modulu pružnosti ve smyku, který má reálnou a imaginární složku, a pro který platí vztah:

$$G(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (6)$$

Reálná složka komplexního modulu G' se nazývá soufázový dynamický modul (pružnosti), který je ve fázi s deformací a lze jej vyjádřit vztahem:

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta = G_0 \cos \delta \quad (7)$$

Tato reálná složka komplexního dynamického modulu je mírou zdánlivé tuhosti základních jednotek. Představuje míru ideálně elastického odporu materiálu proti pružnému dynamickému napětí za daných frekvenčních a teplotních podmínek. Určuje hodnotu energie akumulované a uvolněné v jednotce objemu. [12]

Imaginární složka komplexního modulu G'' je označována jako ztrátový dynamický modul. Je zpožděn o úhel δ a platí pro něj vztah:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta = G_0 \sin \delta \quad (8)$$

Ztrátový dynamický modul vyjadřuje míru přenosu energie mezi molekulami. Charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, které se přemění v teplo v průběhu jedné periody deformace. Pro vysoké frekvence a velmi nízké teploty se jeho hodnota blíží k nule. Za těchto podmínek jsou segmenty makromolekul nepohyblivé, takže nejsou schopny reakce na vnější zatížení. Při zvyšující se teplotě a klesající frekvenci dochází k absorpci energie a její následné přeměně v teplo. Po dosažení oblasti vysokých teplot při nízkých frekvencích jsou segmenty schopny reagovat na zatěžující napětí bez zpoždění. [12]

Ztrátový činitel a útlum

K charakterizaci tlumících schopností definujeme ztrátový činitel $\tan \delta$ jako poměr energie disipované v cyklu k maximální energii akumulované v průběhu cyklu. Vyjadřuje vnitřní tření segmentů makromolekul. Mechanické tlumení namáhaného vzorku můžeme rovněž charakterizovat podílem ztrátového a soufázového modulu:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (9)$$

kde: G' je soufázový modul a G'' je ztrátový dynamický modul

Principy DMA jsou srovnatelně použitelné také v reologii, kde platí vztah mezi viskozitou a komplexním smykovým modulem:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (10)$$

kde: η^* je komplexní viskozita, η' je reálná složka komplexní viskozity a η'' je imaginární složka komplexní viskozity

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (11)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (12)$$

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (13)$$

Relaxační přechody v polymerních strukturách

Sledování relaxačních přechodů v polymerních strukturách lze provádět pomocí studia dynamických mechanických vlastností. Základní rozdělení polymerních materiálů na amorfni a semikrystalické se projeví také v závislosti $\log(G')$ na teplotě. Jednotlivá maxima se obvykle označují řeckými písmeny, přičemž u amorfniých polymerů se α relaxační přechod nazývá primární disperzí. Příčinou α relaxačního přechodu je mikro-Brownovský pohyb, který je spojen s difuzním pohybem hlavního řetězce (T_g). Pohyb zapříčiňuje působící napětí na zamrzlý segment. Segment se stává volným k pohybu a přebytek energie disipuje ve formě tepla. [12]

Další relaxační přechody se nazývají sekundárními disperzemi. Hodnoty aktivačních energií sekundárních disperzí jsou poměrně nižší. Sekundární disperze jsou dány vibračním a rotačním pohybem bočních skupin a konců řetězců. [12]

U semikrystalických polymerů se α relaxace projevuje v krystalických oblastech a β relaxace v okolí skelného přechodu amorfni fáze. Také u semikrystalických polymerů se objevují sekundární disperze.

5.1.2 Faktory ovlivňující dynamické mechanické vlastnosti polymerů

Mezi faktory ovlivňující vlastnosti polymerů patří teplota, frekvence, doba zatěžování, krystalinita a orientace.

Teplota

Teplota má výrazný vliv na chování polymerů. Se zvyšující se teplotou polymer měkne, dochází k poklesu soufázového modulu, zatímco ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu v oblasti teploty skelného přechodu, a ztrátový činitel s rostoucí teplotou výrazně roste. Z toho vyplývá, že moduly (dynamický, relaxační, Youngův) polymerů se mění se změnou teploty. Důležitou oblastí, ve které dochází ke změnám mechanických a fyzikálních vlastností polymerů je oblast teploty skelného přechodu. [12]

Frekvence

Dynamická měření se obecně provádějí při konstantní teplotě na rozsahu několika frekvencí, nebo jako teplotní závislost při konstantní frekvenci. Při nízkých frekvencích se polymer chová jako kaučukovitý. V oblasti vysokých frekvencí se nachází ve sklovitém stavu. Ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která odpovídá inflexnímu bodu na křivce soufázového modulu. Ztrátový činitel vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která je nižší než pro ztrátový modul. [12]

Doba zatěžování

Z relaxačního chování polymerů vyplývá, že pro krátké doby zatížení jsou hodnoty komplexního dynamického modulu vyšší než při dlouhodobém zatížení. [12]

Krystalinita

Při navození vhodných termodynamických podmínek (zejména teploty) bude velké množství polymerů krystalizovat, pokud jsou ochlazeny z taveniny. Strukturní změny, které v polymerech při tomto procesu probíhají, mají velký vliv na dynamické mechanické vlastnosti. Soufázový modul se zvyšujícím se stupněm krystalinity obecně stoupá. Tento efekt je jasně vidět v okolí skelného přechodu. Šířka maxima ztrátového modulu obecně stoupá s krystalinitou, i když při vysokých teplotách poněkud klesá. Zvětšující se šířka je brána jako důkaz zvyšujícího se stupně uspořádání. [12]

Orientace

Při orientaci polymerních materiálů dochází k podstatným změnám strukturního uspořádání. Mezi vlivy, které působí na výslednou strukturu a vlastnosti orientovaného polymeru, lze zahrnout především teplotu dloužení, krystalinitu, molekulovou hmotnost a její distribuci. [12]

U orientovaných materiálů má modul ve směru orientace řádově vyšší hodnotu v porovnání s neorientovanými materiály. Relaxační maximum v okolí skelného přechodu s orientací klesá a naopak relaxace v krystalických oblastech fibril je výraznější.

5.1.3 Aplikace a využití dynamické mechanické analýzy

Pomocí DMA lze charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a mechanického tlumení na teplotě (případně na čase a frekvenci). Z těchto mechanických spekter můžeme zjišťovat T_g , krystalinitu, síťování, nebo také např. přítomnost plniv a přísad v polymerních materiálech. DMA tak poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech polymerních materiálů, které mají přímý vliv k jejich zpracování. DMA tedy může být v tomto pohledu použita jako důležitý analytický nástroj, který nám umožňuje studovat varianty vlastností materiálů.

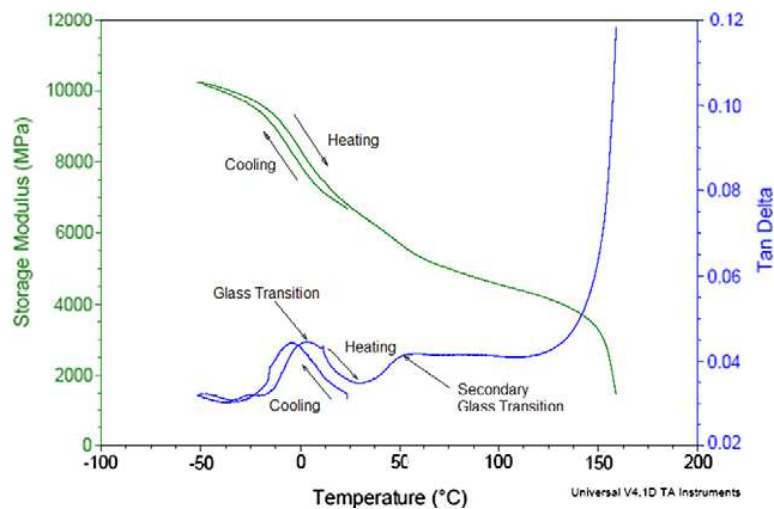
DMA lze tedy využít k určení teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání, mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost), tečení metodou creepu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení), stupně krystalizace, míry orientace, bodu sesíťování a složení směsí a kompozitů

Měření relaxačních přechodů

Dynamická mechanická analýza je jednou z několika technik, která může měřit relaxační maximum v okolí skelného přechodu a další tzv. nízkoteplotní sekundární přechody β a γ . Sekundární přechody jsou dány vibračním a rotačním pohybem bočních skupin a konců řetězců. Tyto sekundární relaxace jsou trvalé, vědecky zajímavé a technicky velmi významné. Ovlivňují tuhost (houževnatost) technických termoplastů, rychlost difuze par a kapalin s malou molekulární hmotností, účinnost hnětení, atd..

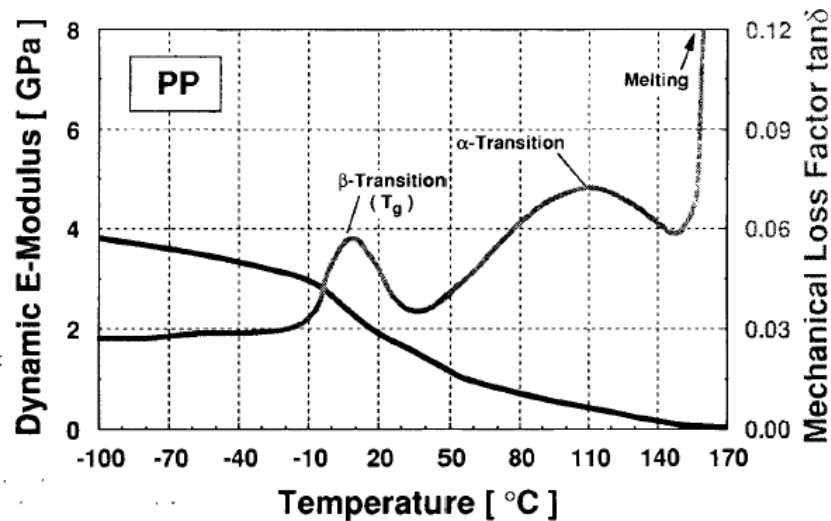
Sekundární přechody v polymerech jsou ovlivněny různými faktory, např. vlhkostí, obsahem plniv a pigmentů. V sesíťovaných polymerech má velmi výrazný vliv na sekundární přechody stupeň sesíťování a povaha sesíťovaného systému. V semikrystalických polymerech můžeme pozorovat maximum nad teplotou skelného přechodu, která jsou dána relaxací v krystalických oblastech. Mění se výrazně u orientovaných materiálů.[12]

Teplotní závislost creepu a DMA spektra kompozitu PP s kontinuálním skelným vláknem 45% měřili Dasapa a kol. [22] Při měření DMA v tříbodovém ohybu byly vzorky chlazeny z laboratorní teploty na -50°C a poté ohřívány k teplotě tání. Na Obr.30 je vidět zvýšení soufázového modulu a posuv hlavního maxima skelného přechodu PP k vyšším teplotám při ohřevu. Autoři určili v tomto materiálu také sekundární oblast skelného přechodu v okolí 50°C , která odpovídá inflexnímu bodu na teplotní závislosti posuvného faktoru WLF rovnice pro superpozici teplota-čas při měření creepu. Blíže tento sekundární přechod nevysvětlují. Výsledná křivka časově teplotní superpozice při měření creepu předpovídá růst plastické deformace materiálu v průběhu 185 let pro referenční teplotu 25°C . [22]

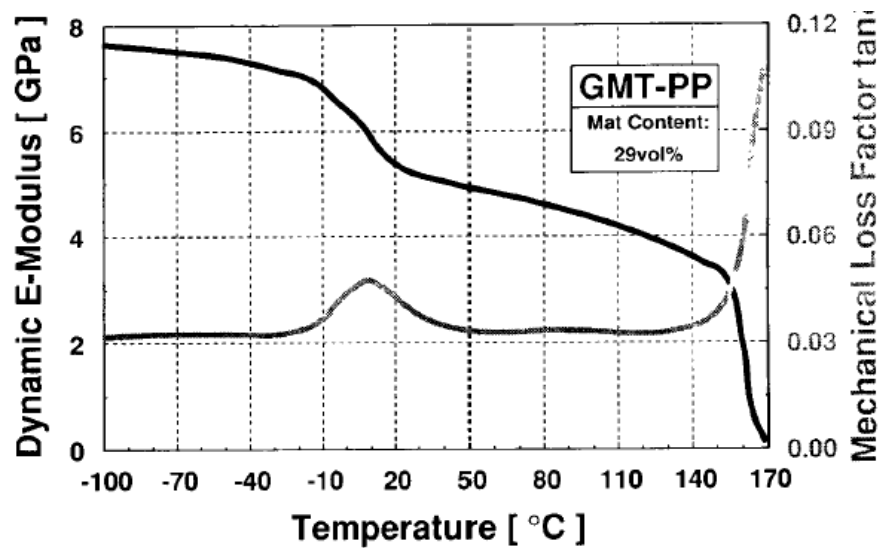


Obr. 30 Závislost soufázového modulu a $\tan \delta$ na teplotě [22]

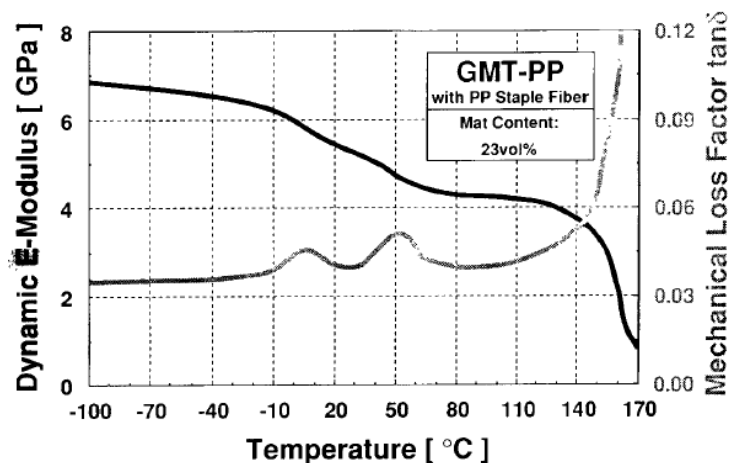
DMA spektra v tahu kompozitů PP s různým množstvím skleněných vláken studovali Schledjewski a Karger-Kocsis [23]. Autoři srovnávali komerční vzorky polypropylenu vyztuženého kontinuálním vláknem a vzorky z netkaných skelných vláken a PP rohoží. Materiály byly propojeny vpichováním PP stříže a slisovány



Obr. 31 Závislost modulů na teplotě pro Čistý PP [23]



Obr. 32 Závislost modulů na teplotě pro PP plněný dlouhým skelným vláknem [23]



Obr. 33 Závislost modulů na teplotě pro PP kompozit se skelnými vlákny a přidavkem vláken PP délky 10 mm [23]

V DMA spektrech obou typů kompozitů zcela vymizelo relaxační α maximum, které patří relaxaci krystalických lamel. Pouze u lisovaných netkaných rohoží se objevilo další maximum v okolí 50°C a je přičítáno přidavku 10 mm dlouhých vláken PP stříže.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je porovnání fyzikálních vlastností kompozitů plněných dlouhým a krátkým skelným vláknem s PP matricí, zpracovaných vstřikováním za různých technologických podmínek.

K dosažení cíle diplomové práce byly provedeny následující zkoušky a měření

- Tahová zkouška
- Měření tepelné vodivosti
- Teplota měknutí dle Vicata
- Dynamická mechanická analýza

7 ZKUŠEBNÍ TĚLESA

7.1 Použité materiály

Pro studium fyzikálních vlastností byly použity komerční materiály. Jedná se o polypropyleny plněné dlouhými skelnými vlákny (*Celstran PP-GF30*, *Celstran PP-GF50*) a polypropyleny plněné krátkými skelnými vlákny (*Themofill HP F910X*, *Syntegum 1030AFV*)

Polypropylen plněný dlouhými skelnými vlákny (PP +LGF)

Jedná se o PP homopolymer černé barvy, tepelně stabilizovaný, vyztužený 30% a 50% skelného vlákna. Vlákna jsou chemicky vázána s PP matricí. Pelety jsou válcovité, 10 mm dlouhé, čemuž odpovídá také délka vláken 10 mm. Výlisky mají vysokou vrubovou houževnatost za vysokých i nízkých teplot, tepelnou odolnost a nízký creep. [5]

Tabulka 2: Vlastnosti materiálu Celstran PP

Vlastnosti materiálů	Jednotka	Celstran PP-GF50	Celstran PP-GF30
Hustota	kg/m^3	1340	1120
Tahový modul (1mm/min)	MPa	12000	7100
Tahové napětí (5mm/min)	MPa	150	123
Deformace (5mm/min)	%	2	2,5

Polypropylen plněný krátkými skelnými vlákny (PP+SGF)

Jedná se o homopolymer černé barvy plněný 50 % krátkých skelných vláken určený pro aplikace v automobilovém průmyslu. Tento typ se používá pro aplikace za vyšších teplot, kdy si uchovává tuhost a nízký creep. [5]

Tabulka 3: Vlastnosti materiálu Themofill HP F910X

Vlastnosti při 23°C	Jednotka	Themofill HP F910X
Měrná hmotnost	-	1,33
Index toku taveniny	$g/10min$	3
Pevnost v tahu	MPa	138
Poměrné prodloužení při přetržení	%	2,6
Modul	GPa	13
Pevnost v ohybu	MPa	182
Ohybový modul	GPa	10,8

Jedná se o homopolymer černé barvy s obsahem 30 % SGF, chemicky vázaného s matricí. Tento typ je určen pro vstřikování náročných technických dílů s aplikacemi při mechanické zátěži za vyšších teplot. [5]

Tabulka 4: Vlastnosti materiálu Syntegum 1030AFV

Vlastnost materiálu	Jednotka	Celstran PP-GF50
Hustota (23°C)	kg/m^3	1,14
Index toku taveniny	$g/10min$	5
Mez kluzu	kg/cm	750
Teplota měknutí dle Vicata (metoda B)	°C	125

7.2 Příprava vzorků pro experiment

Pro účely experimentu byly vystříknuty dva typy zkušebních těles - lopatky a destičky, vždy při třech různých nastaveních parametrů vstřikování (viz příloha PI a PII).

Vzorky byly vstřikovány na elektrickém stroji Mitsubishi 180 MEtIII, s průměrem šneku 46 mm. Průměr vstřikovací trysky byl 3 mm, kompresní poměr šneku 2:1, poměr L/D 20. K temperaci forem bylo použito temperační zařízení Regoplast 90 Smart.

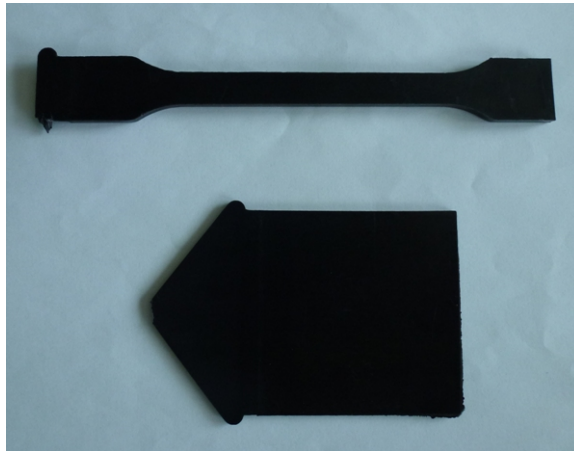


Obr. 34 Vstřikovací stroj Mitsubishi 180 MEtIII

7.2.1 Vstřikování lopatek

Vstřikování lopatek probíhalo na dvounásobné formě se studeným rozvodem. Do každé kavity ústil filmový vtok. Nastavení stroje je zobrazeno v Tabulkách (viz příloha I a II). Nastavení 1 vychází z podmínek doporučených výrobcem granulátu. Nastavení 2 a 3 mají

upravené parametry. Z důvodu vytékání taveniny z trysky a problémům s dávkováním byly u materiálů s obsahem LGF upraveny doporučené teploty zpracování.



Obr. 35 Zkušební tělesa ve tvaru lopatky a destičky

7.2.2 Vstřikování destiček

Vstřikování destiček probíhalo na dvounásobné formě se studeným vtokovým rozvodem, do kavit ústil filmový vtok. Nastavení parametrů pro jednotlivé materiály je stejné (viz příloha PI a PII) jako při vstřikování lopatek. Pro materiály bylo zvoleno nastavení 1 základní, nastavení 2 se zvýšeným zpětným tlakem 20 MPa, (u materiálu PP+LGF byl použit zpětný tlak 10 MPa), nastavení 3 se zvýšenými otáčkami šneku 300 ot./min.

7.2.3 Úprava vzorků

Zkušební tělesa pro měření pomocí DMA a teplotní vodivosti byla připravena z vstřikovaných destiček řezáním na stroji Buehler Isomet 4000 (viz Obr. 36). Nerovnosti, které po řezu vznikly, byly zahlazeny jemným smirkovým papírem.



Obr. 36 Řezání vzorků na přístroji Buehler Isomet 4000

8 METODY MĚŘENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

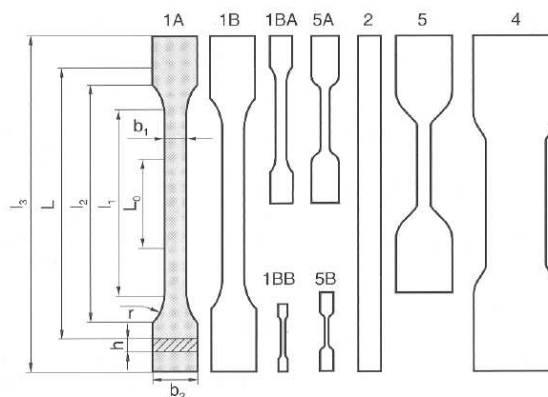
8.1 Tahová zkouška

Podmínky experimentu

Tahová zkouška byla provedena na zařízení Shimadzu (Obr. 39) se softwarem Trapezium X při teplotě okolního prostředí 23 °C. Použitá zkušební tělesa a způsob provedení zkoušky byly v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3, typ tělíska 1 A (Obr. 38.). Pro každou sérii vzorků (materiál - zpracovatelské podmínky) bylo provedeno 5 měření. Zkušební tělíska byla namáhána ve směru toku taveniny. Rychlosti pohybu čelistí byly zvoleny: 5mm/min, 20mm/min a 50 mm/min. Zkušební tělesa byla namáhána definovaným zatížením až do konečného porušení vzorku.



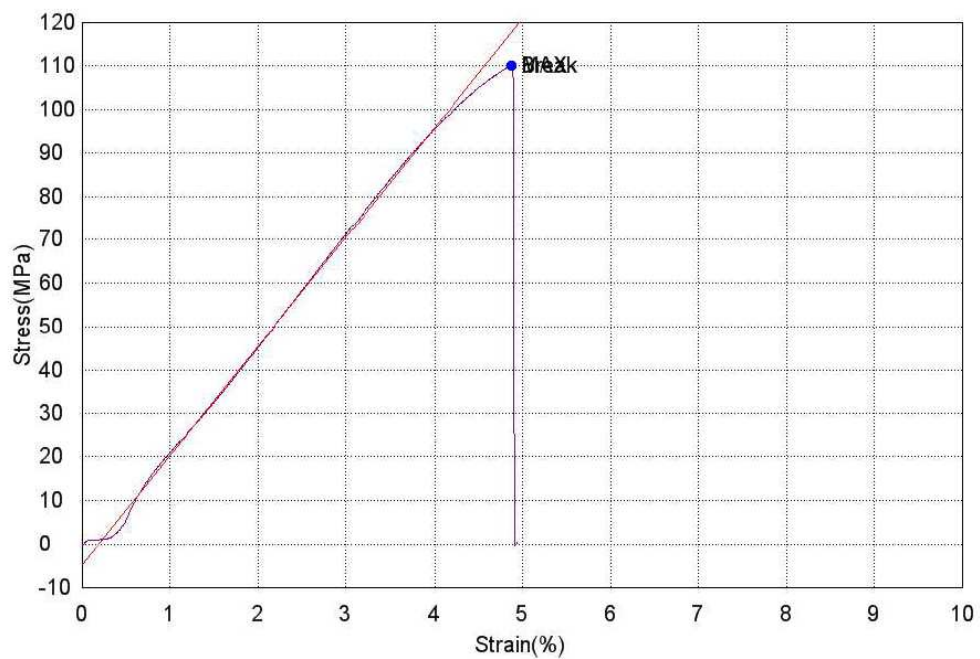
Obr. 37 Programové vybavení Trapezium X



Obr. 38 Tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky



Obr. 39 Zařízení pro tahovou zkoušku – Shimadzu

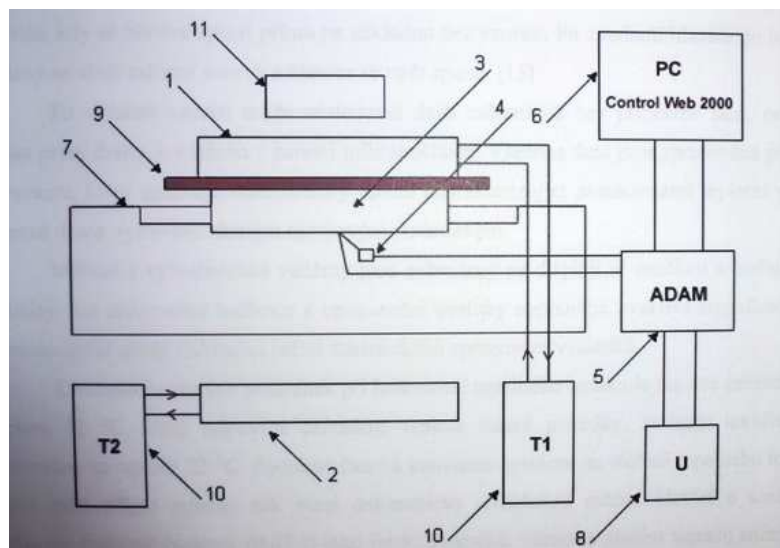


Obr. 40 Tahový diagram – PPLGF 50, rychlost trhání 50mm/min

8.2 Tepelná vodivost

Podmínky experimentu

Měření probíhalo na Fitchově přístroji. Jedná se o zařízení, které bylo vyrobeno na Fakultě technologické UTB ve Zlíně - Ústav inženýrství polymerů. Schéma měřící aparatury je na Obr. 41. Všechna měření probíhala v laboratoři při teplotě okolního vzduchu 23-25°C. Teplotní vodivost byla stanovena podle normy ČSN 640142 s použitím vodních termostatů a mosazného měřícího zařízení. Pro sérii vybraných vzorků bylo vždy provedeno 5 měření. Vzorky byly opatřeny nánosem vodivé pasty pro zajištění lepšího kontaktu mezi vzorkem a kovovými deskami.



Obr. 41 Schéma Fitchova přístroje

Popis zařízení:

Hlavní částí Fitchova přístroje jsou temperované mosazné válce 1 a 2. Tyto válce jsou v průběhu celého měření temperovány na konstantní teploty t_1 a t_2 . Pro udržení konstantních teplot se využívají dva nezávislé termostaty, které přísluší válcům 1 a 2.

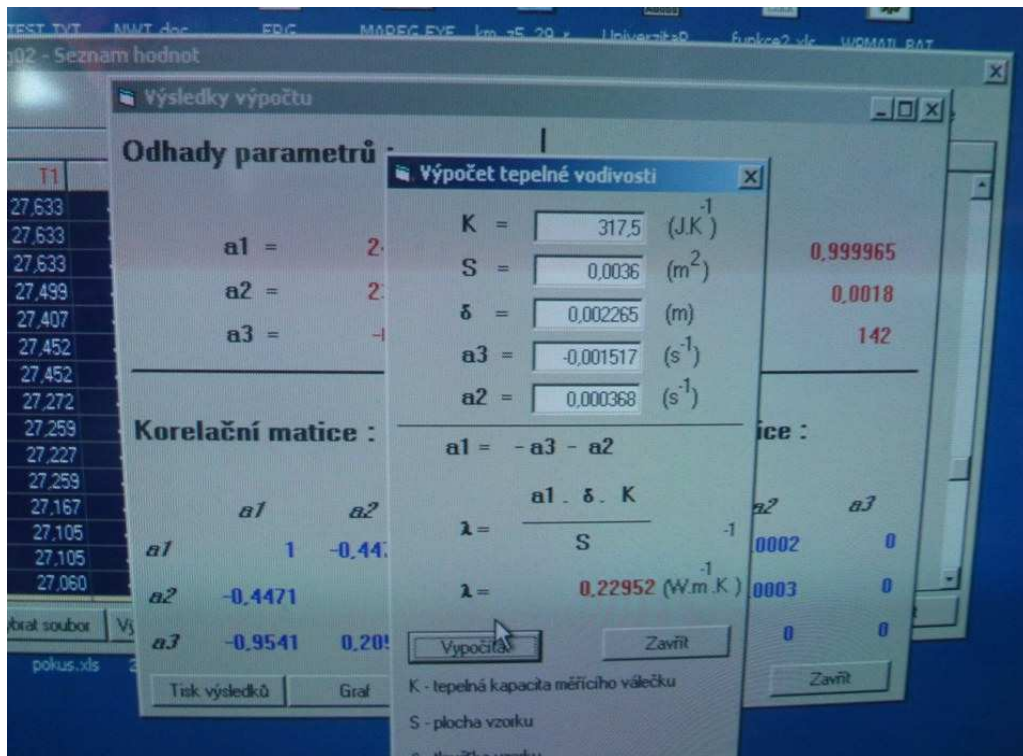
Měřící váleček 3 je tepelně izolovaný tvarovaným materiálem vyrobeným z lehčeného PUR 7. Pro co nejpřesnější snímání teploty na povrchu měřeného vzorku je k měřícímu válečku připojen senzor 4 a zesilovač 5 napájený jednosměrným napětím ze zdroje 8. Ze zesilovače je signál veden na port v osobním počítači. Vyhodnocování informací je prováděno programem ControlWeb 2000, který snímá teplotu v průběhu měření. Zvolená meto-

da vzorkování je 10 sekund. Čidlem zaznamenávané údaje jsou převáděny převodníkem ADAM 4520 do podoby digitálních dat. Data jsou posléze vyhodnocena programem Control Web 2000 a poté je vypočtena tepelná vodivost systémem NeReg 02.

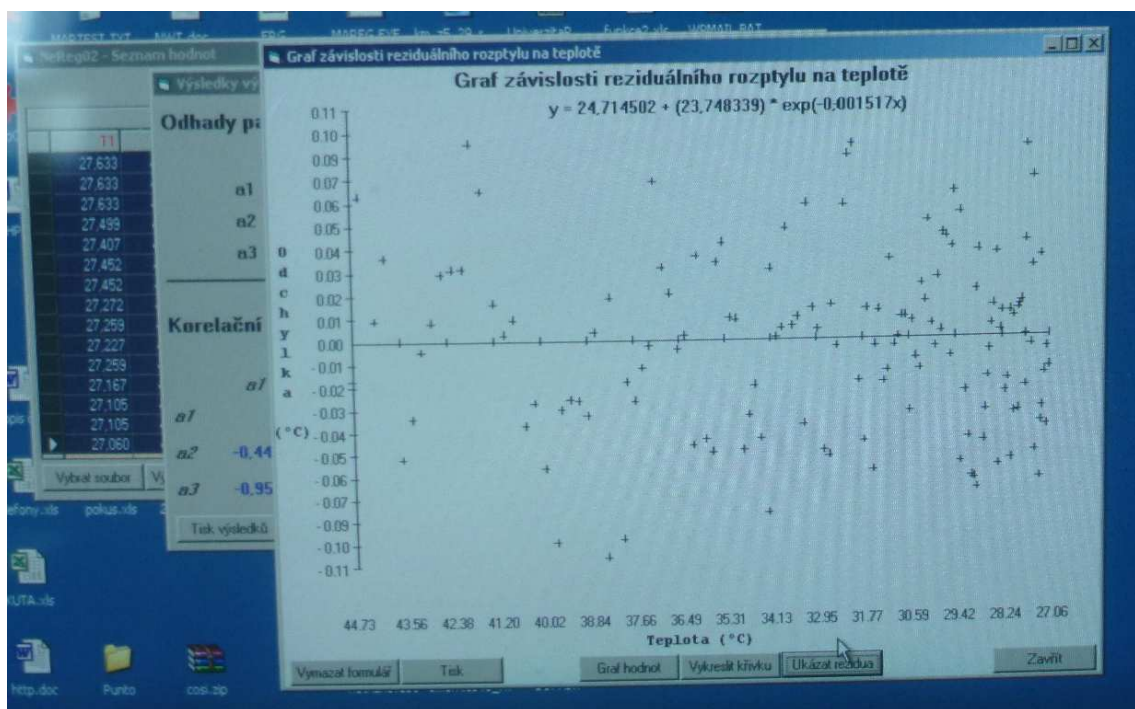
Námi zvolený teplotní interval byl od 45°C do 27°C. Na základě naměřených hodnot pak bylo možno zobrazit graf závislosti teploty na čase a graf závislosti reziduálního rozptylu na teplotě (Obr. 44). Graf reziduí nám odhalil hlavně odlehlá data v měřeném souboru a náhlou změnu podmínek při měření.



Obr. 42 Měření tepelné vodivosti na Fitchově přístroji



Obr. 43 Obrazovka výpočtu tepelné vodivosti pro materiál Celstran 50GF, 40 otáček



Obr. 44 Závislost reziduálního rozptylu na teplotě pro materiál Celstran 50GF, 40 otáček

8.3 Tepelná odolnost podle Vicata

Podmínky experimentu

Stanovení tepelné odolnosti podle Vicata bylo provedeno na zařízení (přístroj pro měření teploty podle Vicata zkonstruovaný na základě projektu OPVK cz.1.07/2.2.00/07.143) při teplotě prostředí 23-25 °C. Použitá zkušební tělesa a způsob provedení zkoušky byly v souladu s normou ČSN EN ISO 306 „Plasty –Termoplasty - Stanovení teploty měknutí dle Vicata“. Zkušební tyč byla zatížena závažím 50 N - metoda B. Rychlost ohřevu olejové lázně byla 120°C/h.

Pro sérii vzorků PPLGF30 a PPLGF 50 (základní nastavení) byla provedena 3 měření.

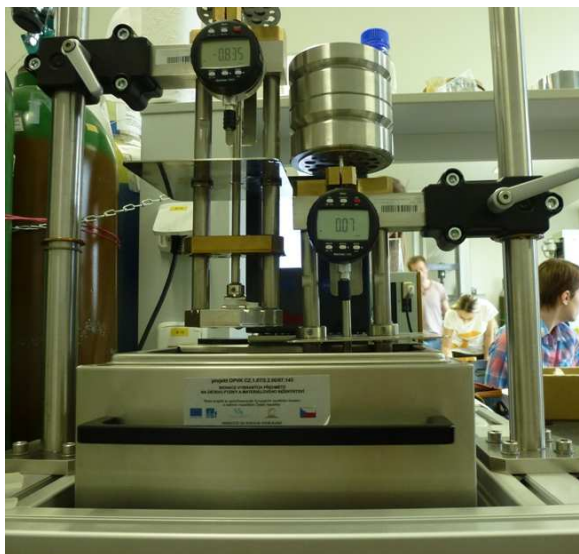
Popis zařízení:

Zkušební zařízení (Obr. 45) se skládá z tyče uchycené na tuhém rámu tak, že je umožněn její volný pohyb ve svislém směru. V horní části tyče je opěrné zařízení pro předepsané závaží. V dolní části je potom souose připevněna zkušební jehla (délka 3 mm, kruhový průřez 1mm²) z kalené oceli. Svislý pohyb zkušební hrotu se sleduje pomocí úchylkoměru s krokem nejméně 0,01 mm. Zkušební závaží (zahrnující hmotnost tyče a samotného závaží) se volí tak, aby bylo vyvozeno zkušební zatížení 0,1 MPa (metoda A), nebo 0,5 MPa (metoda B).

Rozměry zkušebního tělesa musí být nejméně 10x10 mm a tloušťka musí být 3 až 6,4 mm. Pokud je tloušťka nedostatečná, mohou se jednotlivé vzorky vrstvit (maximálně však 3 vrstvy). Těleso musí být hladké, planoparalelní. Vzorek se umístí na podstavu rámu pod nezatíženou jehlu tak, aby vzdálenost hrotu od okraje byla alespoň 3mm. [15]

Samotné měření začíná ponořením podstavu se zkoušeným vzorkem do lázně (voda, olej) tak, aby byl vzorek ponořen nejméně 35 mm pod hladinu. Počáteční teplota temperační lázně musí být nejméně o 50°C nižší než předpokládaná teplota měknutí daného vzorku. Temperační lázeň musí být schopna rovnoměrného zvyšování teplot rychlostí 50±5°C hod⁻¹ nebo 120±5°C hod⁻¹.

Po 5 minutách temperace zkušebního tělesa se vynuluje úchylkoměr, tyč se zatíží předepsaným zkušebním zatížením a začne se zvyšovat teplota lázně definovanou rychlostí. S rostoucí teplotou se zaznamenávají hodnoty hloubky vtlačení až do předepsané hloubky vtisku 1 mm, odpovídající teplotě měknutí podle Vicata. [15]

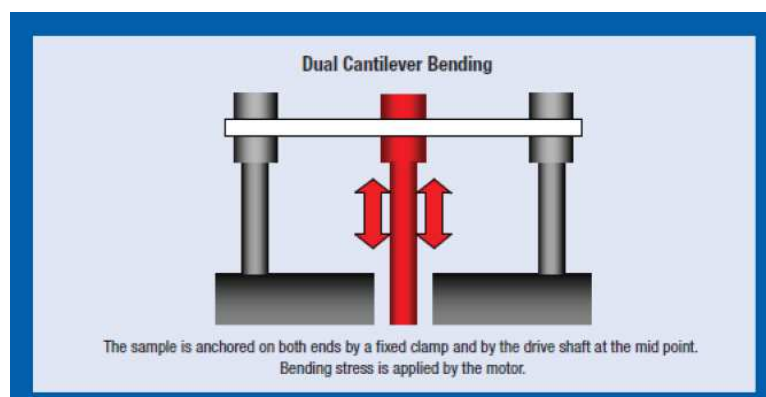


Obr. 45 Měření teploty měknutí podle Vicata

8.4 Dynamická mechanická analýza

Podmínky experimentu

Experimenty DMA byly prováděny na přístroji Mettler Toledo DMA SDTA 861, software STARe Default D8 V9.20. Zkušební tělesa PPLGF30 a PPLGF 50 (základní nastavení) byla dynamicky namáhána v dvoubodovém ohybu ve směru rovnoběžném (podélný směr) a ve směru kolmém (příčný směr) ke směru tečení taveniny, při frekvencích 0,5 Hz, 1 Hz, 2,5 Hz a 5 Hz. Experiment byl prováděn v teplotním rozmezí od -50°C do $+80^{\circ}\text{C}$. Nárůst teploty při všech experimentech měl lineární charakter. Rychlost ohřevu byla 4 K/min. Aplikovaná síla byla 0,1 N a výchylka (deformace) 35 μm .



Obr. 46 Měřicí uspořádání - dvoubodový ohyb



Obr. 47 Mettler Toledo DMA SDTA 861

Popis zařízení:

Jedná se o stolní přístroj, který je dostupný v různých variantách s různým silovým rozsahem od 0,001 do 12, 18 nebo 40 N a s rozsahem tuhostí až 6 řádů. Maximální frekvenční rozsahy přístroje jsou 200 a 1000 Hz. Nejnižší frekvenční limit přístroje je 0,001Hz. Přístroj má teplotní senzor pevně připevněný ke vzorku. [3]

Přístroj můžeme použít pro zjišťování: modulů v tahu, tlumících charakteristik DMA, relaxačních a tokových vlastností, polymerní struktury a morfologie

Výhodou přístroje je možnost použití větší síly 40N.

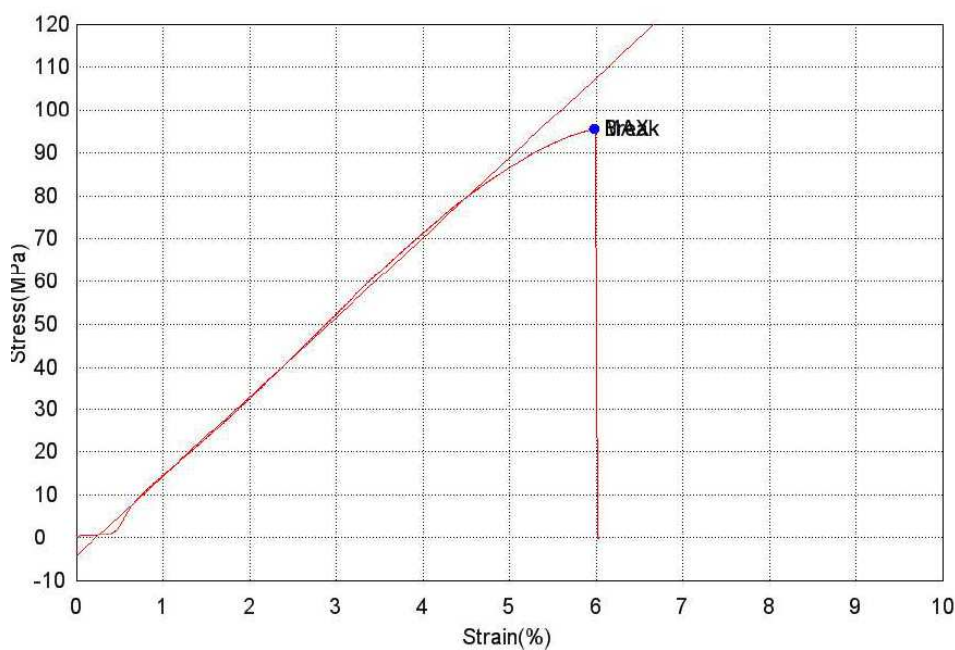
Tabulka 5: Základní parametry Mettler Toledo DMA SDTA 861

Teplotní rozsahy	-150°C – 500°C
Rozsah frekvencí	0,001Hz-200Hz nebo 0,001-1000 Hz
Rozsahy výchylek	rozsah 0,001-100

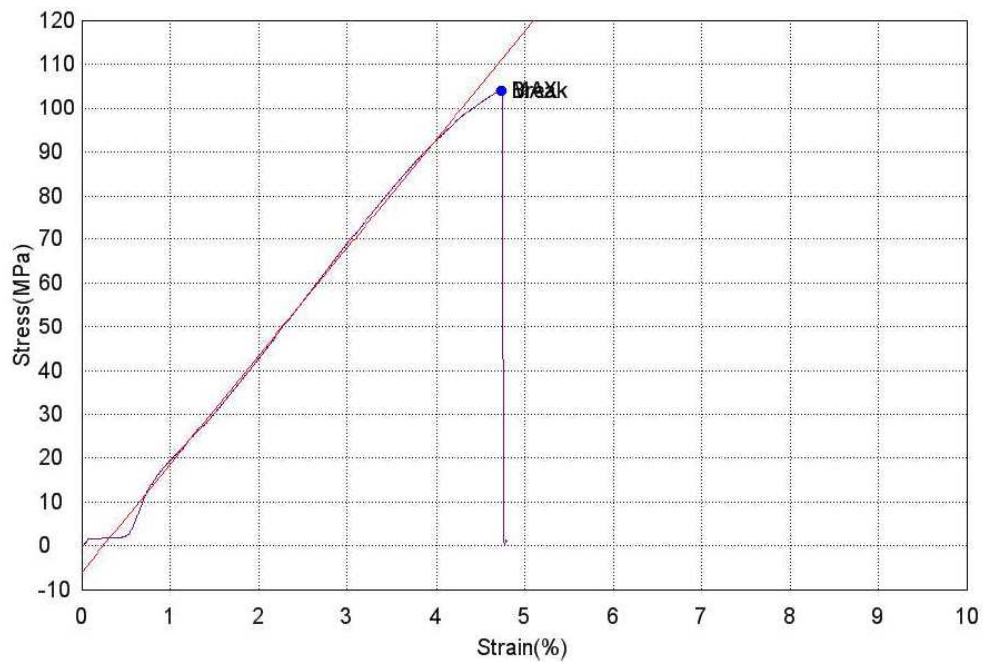
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

9.1 Zkouška v tahu

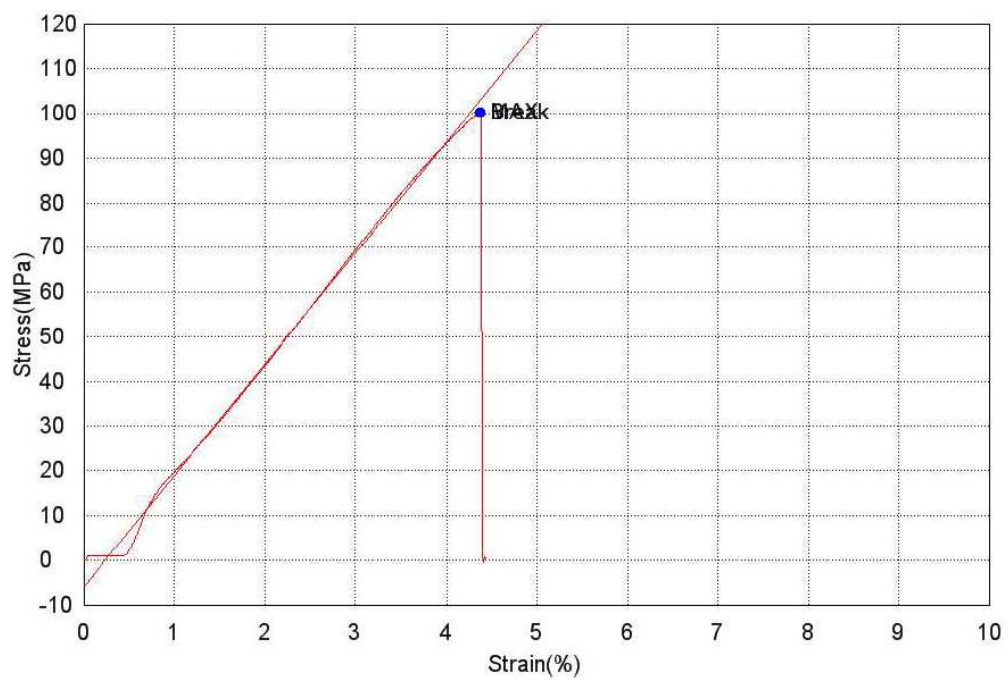
Typické tahové křivky pro PPLGF30, PPLGF50 a PPSGF 30 jsou zobrazeny na (Obr. 48, 49 a 50). Na všech křivkách se nevyskytuje oblast lineární elasticity a nelze také určit mez kluzu. Tahové charakteristiky jsou uvedeny v tabulkách 6-8 pro 3 různé rychlosti měření. Chyba měření se pohybuje v rozmezí 3 až 8 %.



Obr. 48 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPLGF 30, rychlost deformace 50mm/min



Obr. 49 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPLGF 50, rychlost deformace 50mm/min



Obr. 50 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPSGF 30, rychlost deformace 50mm/min

Tabulka 6: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 5 mm/min

PP LGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2300 ± 80	4,8 ± 0,2	98 ± 4
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2350 ± 130	4,6 ± 0,3	96 ± 6
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2380 ± 120	4,7 ± 0,2	97 ± 2
PPLGF30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	1690 ± 90	5,7 ± 0,6	83 ± 7
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 10 MPa)</i>	1740 ± 30	5,9 ± 0,2	86 ± 2
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1660 ± 70	6,0 ± 0,3	82 ± 1
PPSGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2370 ± 50	5,0 ± 0,3	103 ± 3
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2280 ± 30	5,0 ± 0,2	99 ± 3
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2250 ± 70	4,4 ± 0,4	89 ± 8
PPSGF 30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	1740 ± 140	5,3 ± 0,3	74 ± 3
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1610 ± 30	5,4 ± 0,3	69 ± 1

Tabulka 7: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 20 mm/min

PP LGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2530 ± 50	4,8 ± 0,2	107 ± 1
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2450 ± 50	4,5 ± 0,3	98 ± 3
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2510 ± 60	4,4 ± 0,4	101 ± 8
PPLGF30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	1820 ± 20	5,6 ± 0,5	90 ± 4
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 10 MPa)</i>	1830 ± 100	5,5 ± 0,5	88 ± 5
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1820 ± 60	5,6 ± 0,4	87 ± 4
PPSGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2390 ± 70	4,8 ± 0,3	103 ± 5
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2350 ± 70	5,0 ± 0,2	103 ± 4
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2280 ± 50	4,8 ± 0,5	98 ± 9
PPSGF 30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	1760 ± 120	5,4 ± 0,3	78 ± 4
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1670 ± 20	5,5 ± 0,1	73 ± 0

Tabulka 8: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 50 mm/min

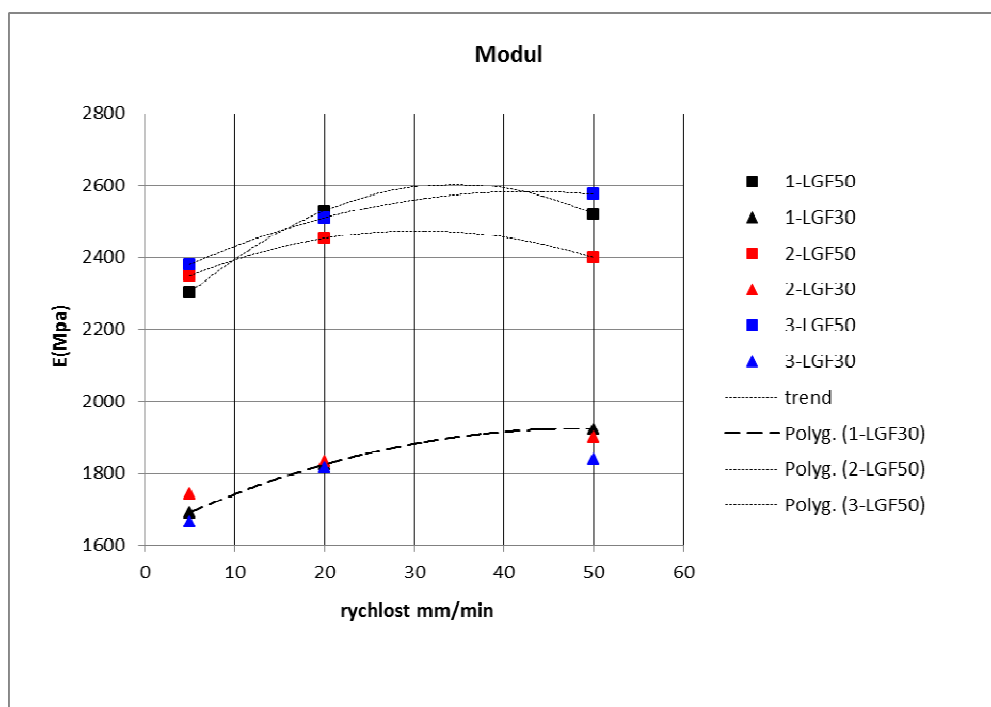
PP LGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2520 ± 30	4,8 ± 0,2	109 ± 3
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2400 ± 60	4,3 ± 0,2	96 ± 5
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2570 ± 20	4,5 ± 0,3	104 ± 6
PPLGF30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	1920 ± 60	6,1 ± 0,2	99 ± 1
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 10 MPa)</i>	1900 ± 40	5,9 ± 0,2	96 ± 0
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1840 ± 70	5,8 ± 0,4	91 ± 2
PPSGF50	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	2500 ± 50	4,7 ± 0,3	106 ± 5
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	2370 ± 50	4,9 ± 0,4	104 ± 5
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	2410 ± 90	4,6 ± 0,3	101 ± 5
PPSGF 30	Youngův modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v tahu (MPa)
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	1890 ± 120	5,1 ± 0,2	82 ± 5
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	1740 ± 20	5,6 ± 0,1	77 ± 1

Modul v tahu

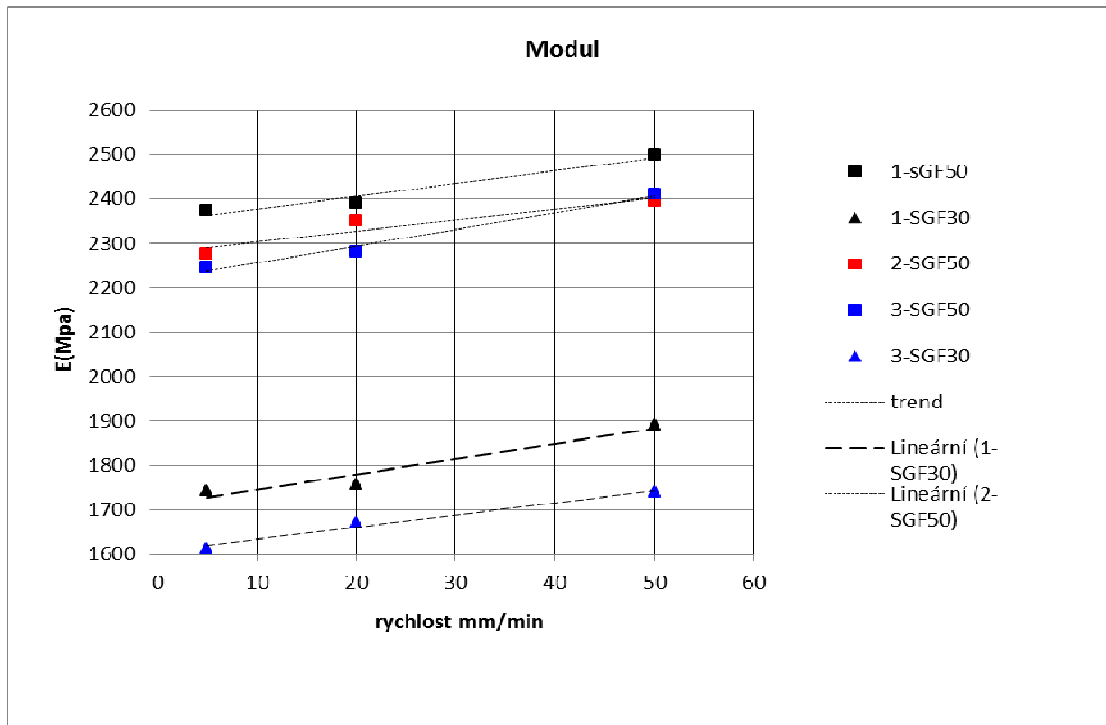
Modul v tahu, který charakterizuje tuhost kompozitu, výrazně vzrostl s množstvím vláken. Pro jednotlivá nastavení technologických parametrů se jeví rozdíly jako statisticky málo významné. Absolutní hodnoty tahového modulu jsou nižší až o 20 % ve srovnání s výsledky Navrátilové, která měřila modul při rychlosti deformace 1 mm/min v rozsahu deformací 0-0,5%. [5]. Jak bylo zjištěno, kompozity s polypropylenovou maticí nevykazují lineární elastické chování už od velmi nízkých hodnot deformace a modul pružnosti závisí na deformaci. Čím větší je interval deformací, ve kterém je modul počítán, tím nižší je výsledná hodnota. [24]

Závislost modulu v tahu na rychlosti tahové deformace vykazuje nelineární chování (Obr. 51). Tento trend je zjevný u kompozitů s 30 i 50 % dlouhých skelných vláken. [24]. Kompozity, u nichž došlo k polámání a porušení prostorové skleněné kostry (nastavení 2 a 3), vykazují podobné chování.

Závislost modulu v tahu na rychlosti tahové deformace vykazuje u PP plněných krátkým skelným vláknem spíše lineární chování (obr. 52) ve srovnání s kompozity plněnými dlouhým skelným vláknem. Tento trend je zjevný u kompozitů s 30 i 50 % krátkých skelných vláken. Kompozity, u nichž došlo k polámání a porušení prostorové skleněné kostry (nastavení 2 a 3), vykazují podobné chování.



Obr. 51 Modul v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min

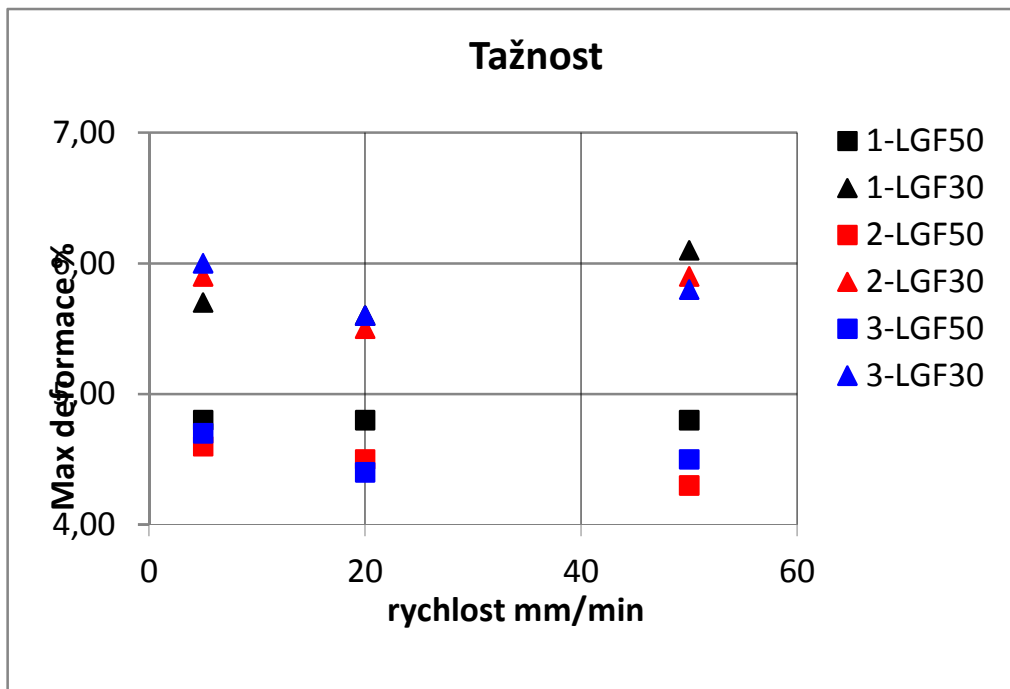


Obr. 52 Modul v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min

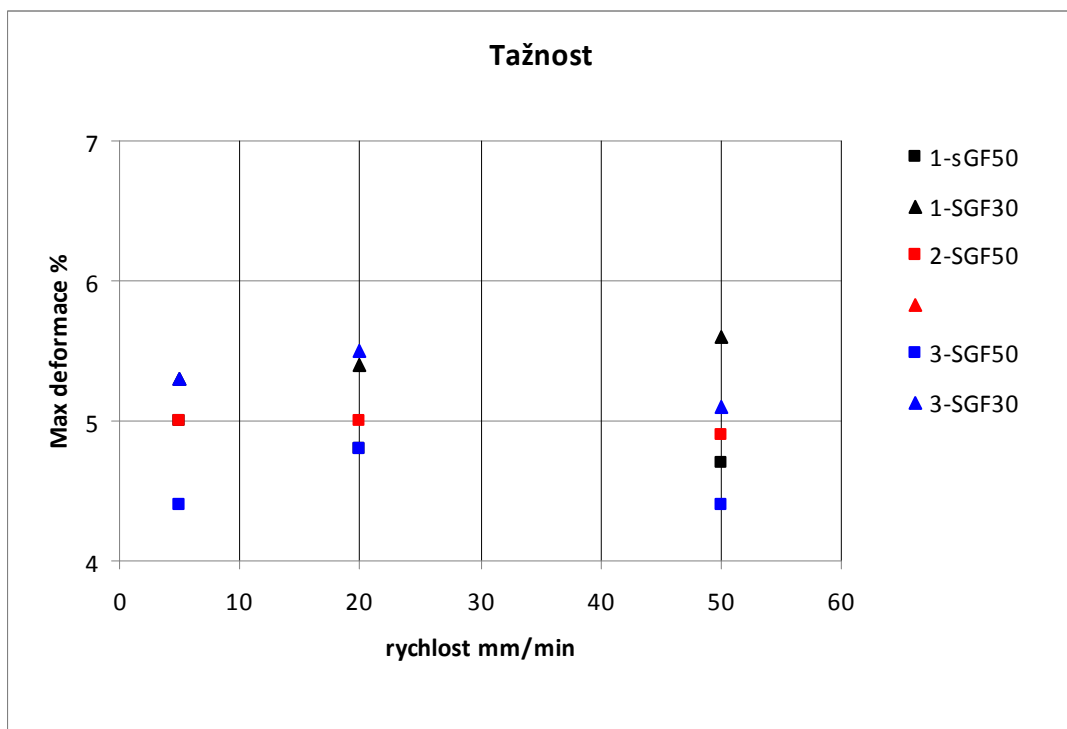
Tažnost

Průměrné hodnoty tažnosti kompozitů s 30% dlouhých skelných vláken jsou ve srovnání s kompozity s 50% dlouhých skelných vláken vyšší až o 20%. Tažnost má minimální hodnotu pro rychlost deformace 20 mm/min pro všechna technologická nastavení. Naopak u kompozitů s 50 % skelného vlákna dochází ke stagnaci až poklesu zejména u technologických nastavení, kdy se rozbije skelet. Hodnoty tažnosti Navrátilové [5] získané při rychlosti 200mm/min tyto trendy potvrzují (Pro 30 % skelných vláken je tažnost 6,2-6,5, pro 50% skelných vláken 4,6- 4,8). Jak je vidět na Obr. 53 délka vláken má na tažnost výrazný vliv u kompozitů s 30% krátkých skelných vláken.

U kompozitů s krátkými vlákny (Obr. 54) není takový rozdíl v hodnotách tažnosti u různého množství vláken. V závislosti na rychlosti deformace hodnoty tažnosti klesají u kompozitů s krátkými skelnými vlákny, což potvrzují hodnoty tažnosti Navrátilové.[5]



Obr. 53 Tažnost v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min

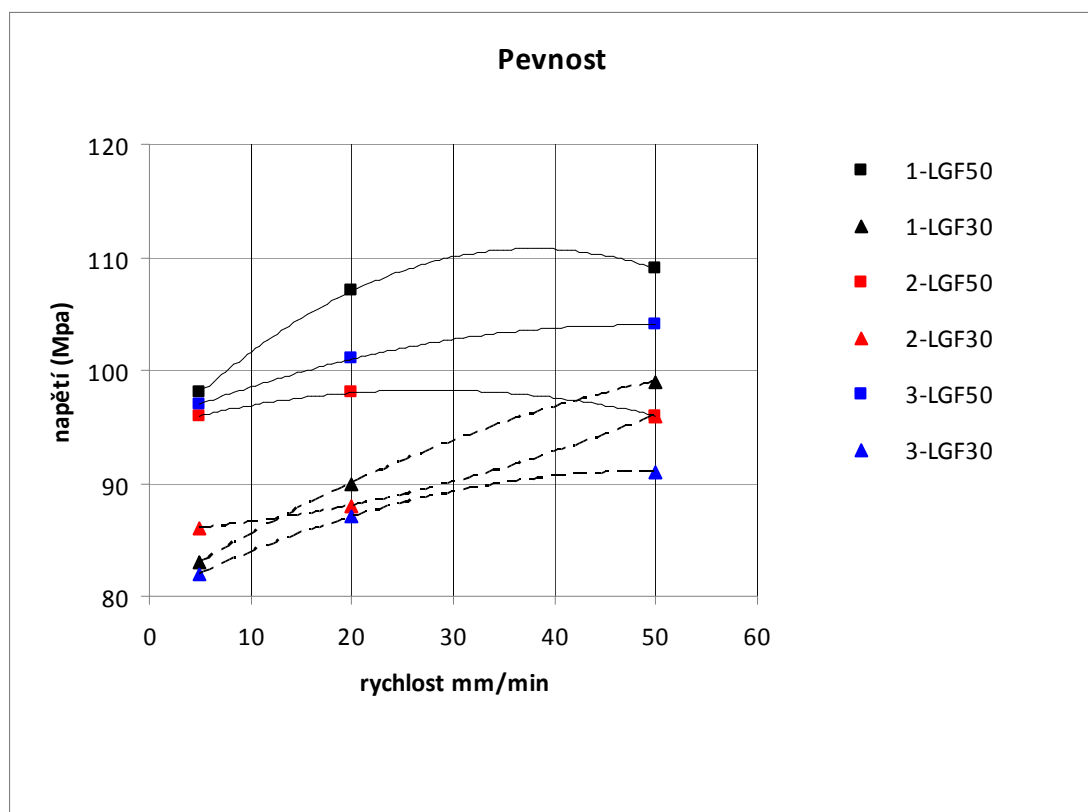


Obr. 54 Tažnost v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min

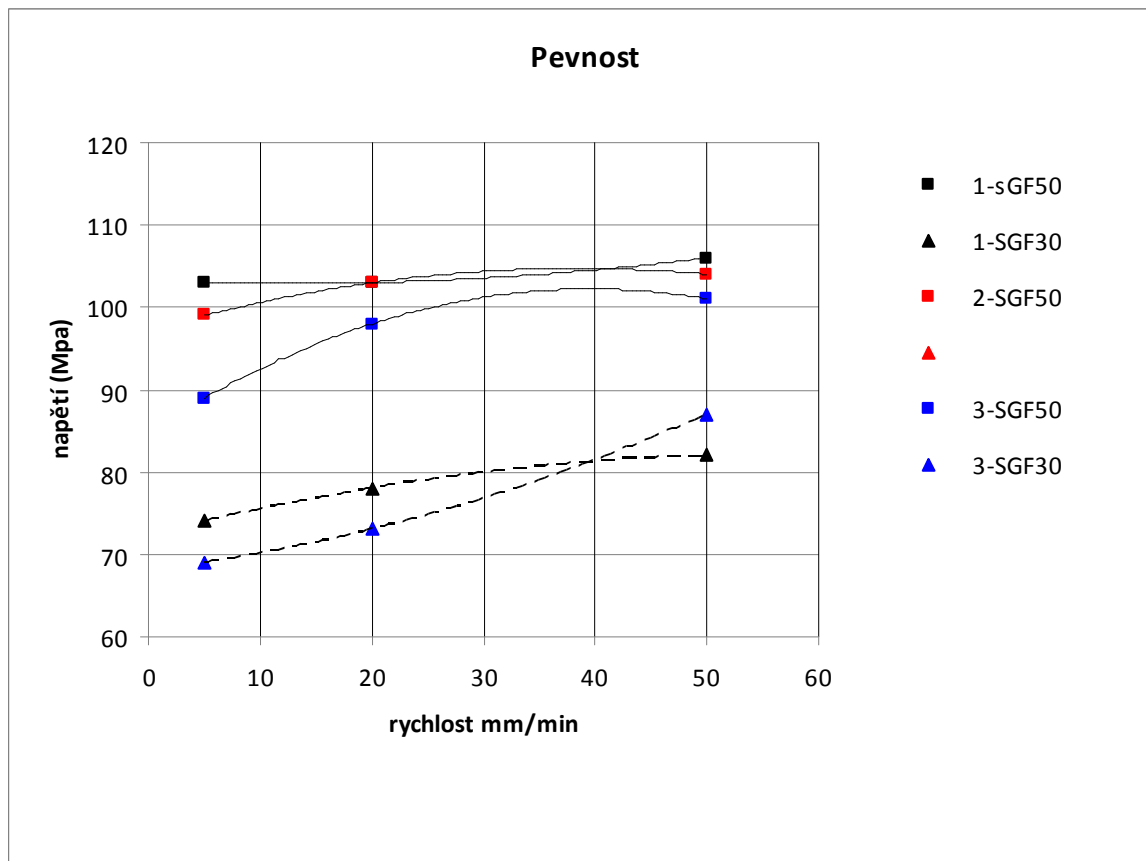
Pevnost

Průměrné hodnoty pevnosti kompozitů s 50% dlouhého skelného vlákna jsou vyšší (průměrně o 20%) než u kompozitů s 30% dlouhého skelného vlákna (Obr. 55). Při vyšších rychlostech deformace se rozdíly pevnosti výrazně snižují, což potvrzují také hodnoty Navrátilové. Průběh pevnosti má nelineární charakter a závisí rovněž na technologickém nastavení. Výraznější růst je vidět u kompozitů s 30% dlouhých skelných vláken. Je pravděpodobné, že tento materiál je odolnější proti vzniku a šíření trhlin než kompozit plněný větším množstvím vláken.

Průměrné hodnoty pevnosti kompozitů s 50% krátkého skelného vlákna jsou vyšší než u kompozitů s 30% dlouhého skelného vlákna. Při vyšších rychlostech deformace nedochází k výrazným rozdílům pevnosti. Průběh pevnosti má rovněž nelineární charakter a závisí rovněž na technologickém nastavení (Obr. 56).



Obr. 55 Pevnost v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min



Obr. 56 Pevnost v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min

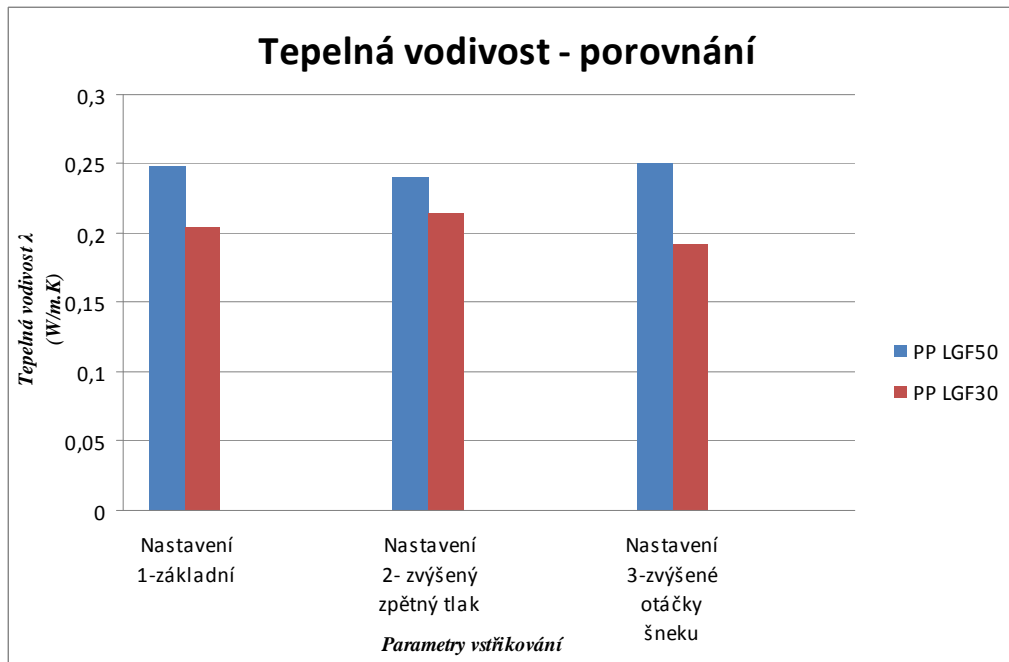
Získané závislosti modulu a napětí pro kompozity s dlouhými skelnými vlákny se shodují se závěry Strobla a kol. [24]. Při namáhání v tahu vykazují naměřené veličiny nelineární chování. Podle teorie viskózního toku popsaného Eyringovou rovnicí [25] mohou být moduly a napětí závislé na rychlosti deformace, případně přirozeném logaritmu rychlosti deformace. V namáhané polymerní matici se projevují viskózní síly a může docházet k přetvoření materiálu, orientaci a nevratné plastické deformaci.

9.2 Tepelná vodivost

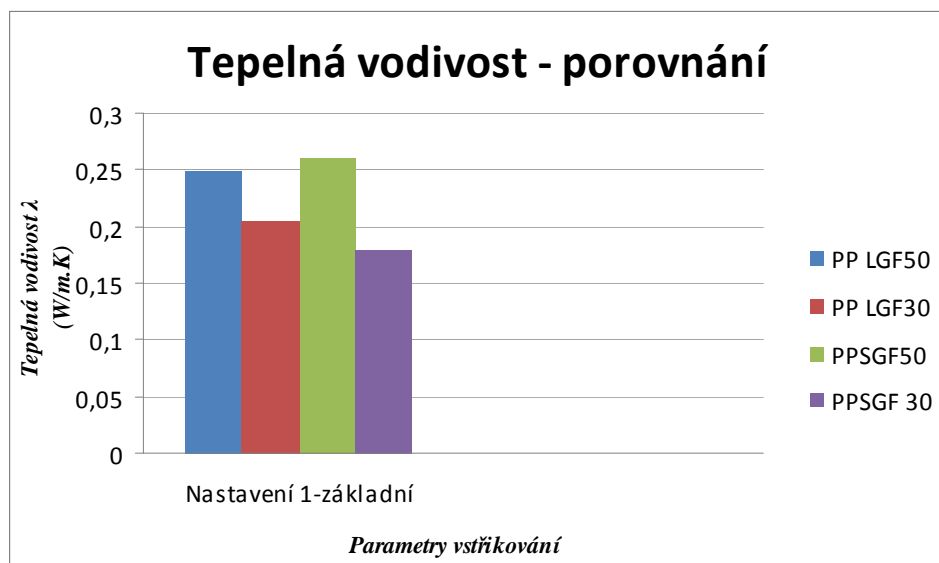
Tepelná vodivost byla měřena pro materiály PPLGF 50, PPLGF 30 (nastavení 1, 2 a 3) a PPSGF 50, PPSGF 30 (nastavení 1). Výsledky tepelné vodivosti jsou uvedeny v tabulce. Chyba měření se pohybuje v rozmezí 2 až 7 %.

Tabulka 9: Výsledky tepelné vodivosti materiálů

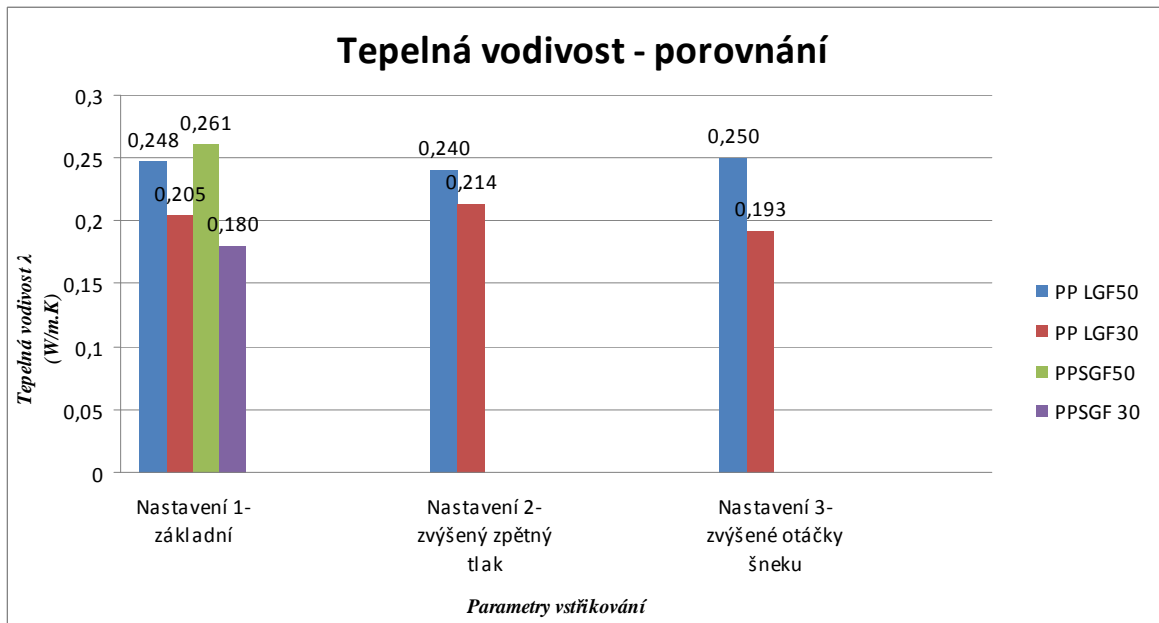
PP LGF50	Tepelná vodivost λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	0,248 ± 0,018
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	0,240 ± 0,007
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	0,250 ± 0,027
PPLGF30	Tepelná vodivost λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	0,205 ± 0,009
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 10 MPa)</i>	0,214 ± 0,013
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	0,193 ± 0,008
PPSGF50	Tepelná vodivost λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	0,261 ± 0,004
PPSGF 30	Tepelná vodivost λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	0,180 ± 0,005



Obr. 57 Srovnání tepelných vodivostí pro materiály PP LGF50 a PP LGF30



Obr. 58 Srovnání tepelných vodivostí pro základní nastavení u materiálů PP LGF50 a PP LGF30, PP SGF50 a PP SGF30

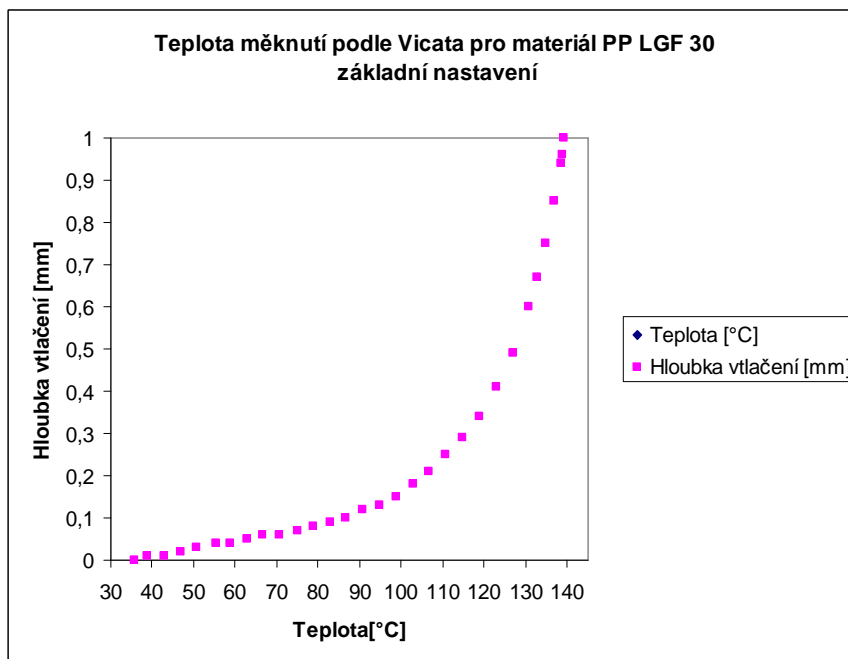


Obr. 59 Srovnání tepelných vodivostí pro u materiálů PP LGF50, PP LGF30, PP SGF50 a PP SGF30

Tepelná vodivost kompozitního materiálu je prakticky nezávislá na způsobu zpracování i délce vláken a je ovlivněna především obsahem skelného vlákna. Se zvyšujícím se obsahem skelného vlákna tepelná vodivost roste.

9.3 Teplota měknutí podle Vicata

Teplota měknutí podle Vicata byla měřena pro materiály PPLGF 50, PPLGF 30 (nastavení 1, 2 a 3). Výsledky tepelné odolnosti dle Vicata jsou uvedeny v tabulce 10. Chyba měření se pohybuje v rozmezí 2 až 6 %.



Obr. 60 Teplota měknutí podle Vicata pro PP LGF30- základní nastavení

Tabulka 10: Výsledky teploty měknutí podle Vicata pro materiály PP LGF50 a PP LGF30

PP LGF50	Teplota měknutí dle Vicata (°C)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	142,5 ± 5,5
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 20 MPa)</i>	142,3 ± 8,2
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	141,5 ± 5,1
PPLGF30	Teplota měknutí dle Vicata (°C)
<i>Nastavení 1. (základní)</i>	139,4 ± 5,0
<i>Nastavení 2. (zpětný tlak 10 MPa)</i>	138,0 ± 6,4
<i>Nastavení 3. (300 ot. min⁻¹)</i>	138,5 ± 8,6

Z provedených měření je patrné (viz tab. 10), že teplota měknutí dle Vicata není u PP plněného dlouhými skelnými vlákny výrazně ovlivňována nastavením parametrů (nastavení 1, 2 a 3, viz. příloha PI a PII) vstřikovacího stroje. Rozhodujícím faktorem je obsah skelného vlákna. Se zvyšujícím se množstvím skelného vlákna roste teplota měknutí dle Vicata. Kompozitní materiály výrazně zvyšují tepelnou odolnost ve srovnání s čistým PP.

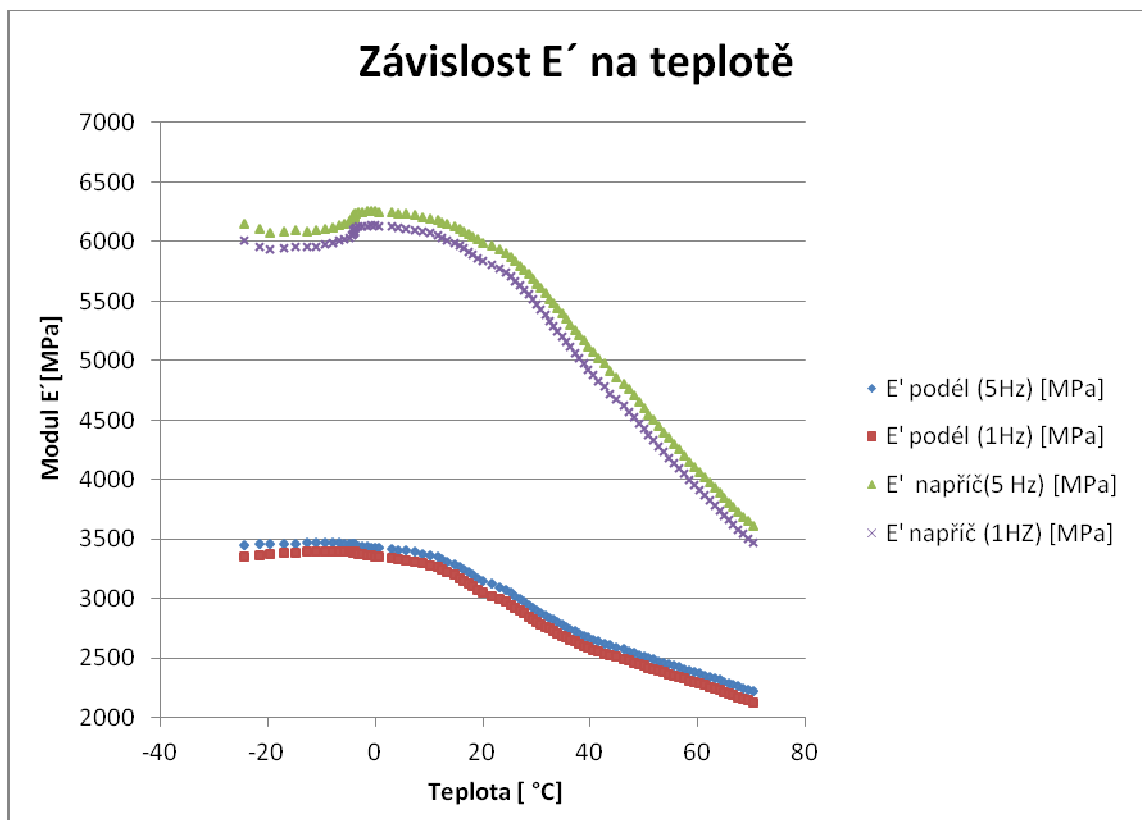
9.4 Dynamická mechanická analýza

Porovnání soufázového modulu E' ve směru napříč a podél toku

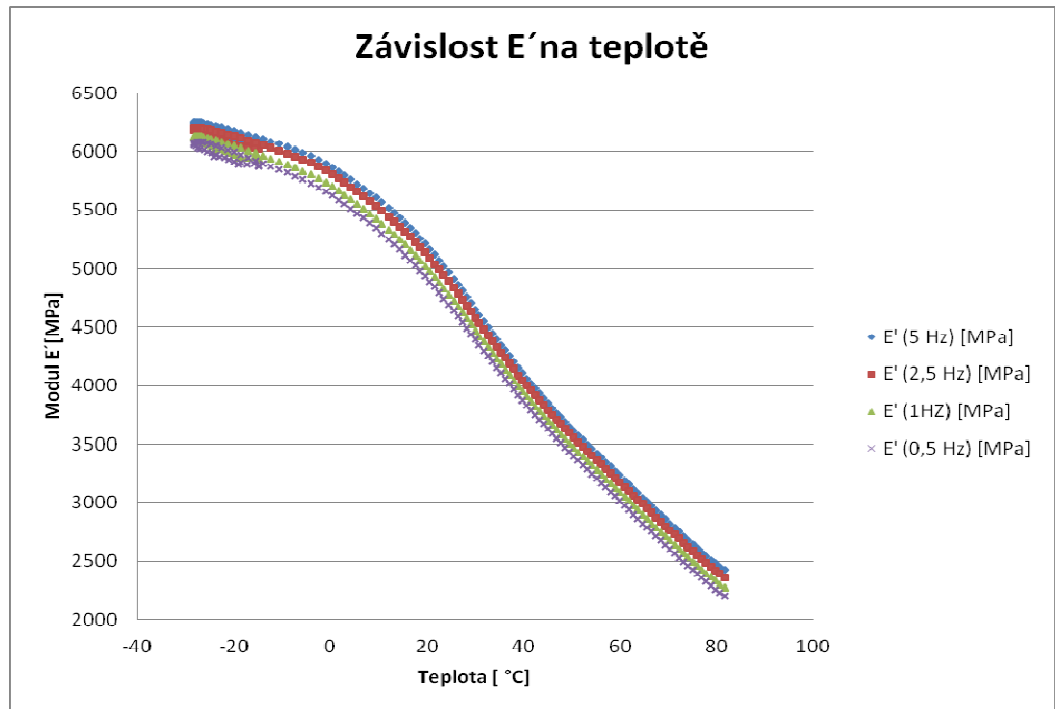
Soufázový modul E' vykazuje anizotropii vzhledem ke směru toku taveniny vstřikovaných vzorků.

U vzorku vyřezaného napříč ke směru toku se projevuje výrazně skelná výztuž matrice a silná vazba mezi maticí a vláknem. Soufázový modul má dvojnásobnou hodnotu v porovnání se vzorkem podél toku (viz. Obr. 61).

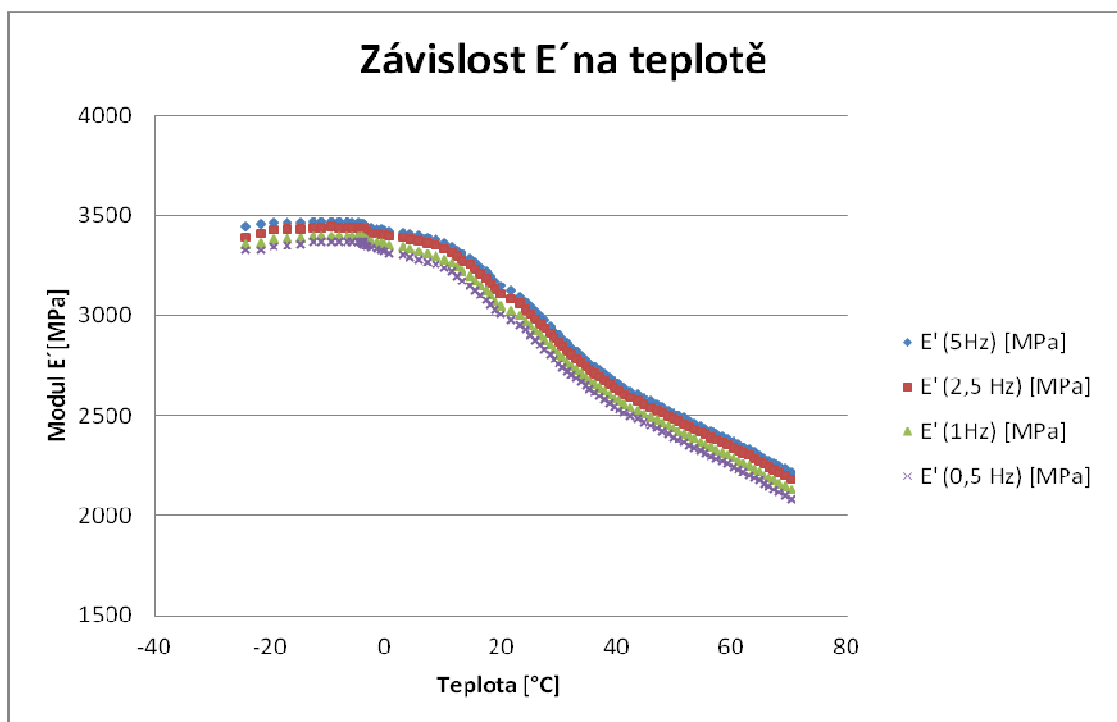
Hodnoty soufázového modulu u vzorku řezaného podél toku, odpovídají modulu v tahu při nízké rychlosti a malé deformaci [5].



Obr. 61 Srovnání závislosti E' na teplotě pro vzorek PP50 LGF směr podél a napříč ke směru toku při frekvencích 1 a 5Hz



Obr. 62 Závislost E' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč

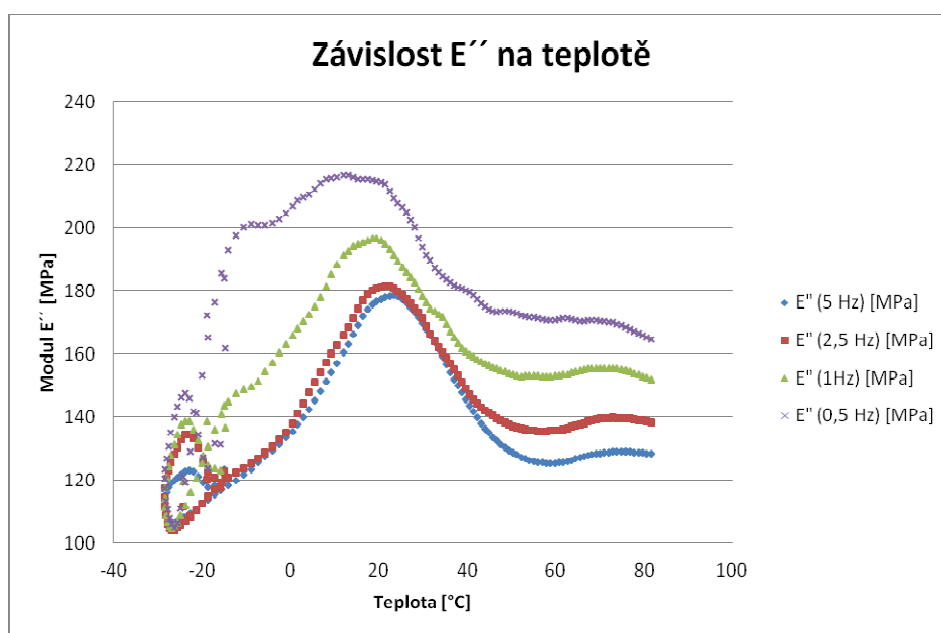


Obr. 63 Závislost E' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél

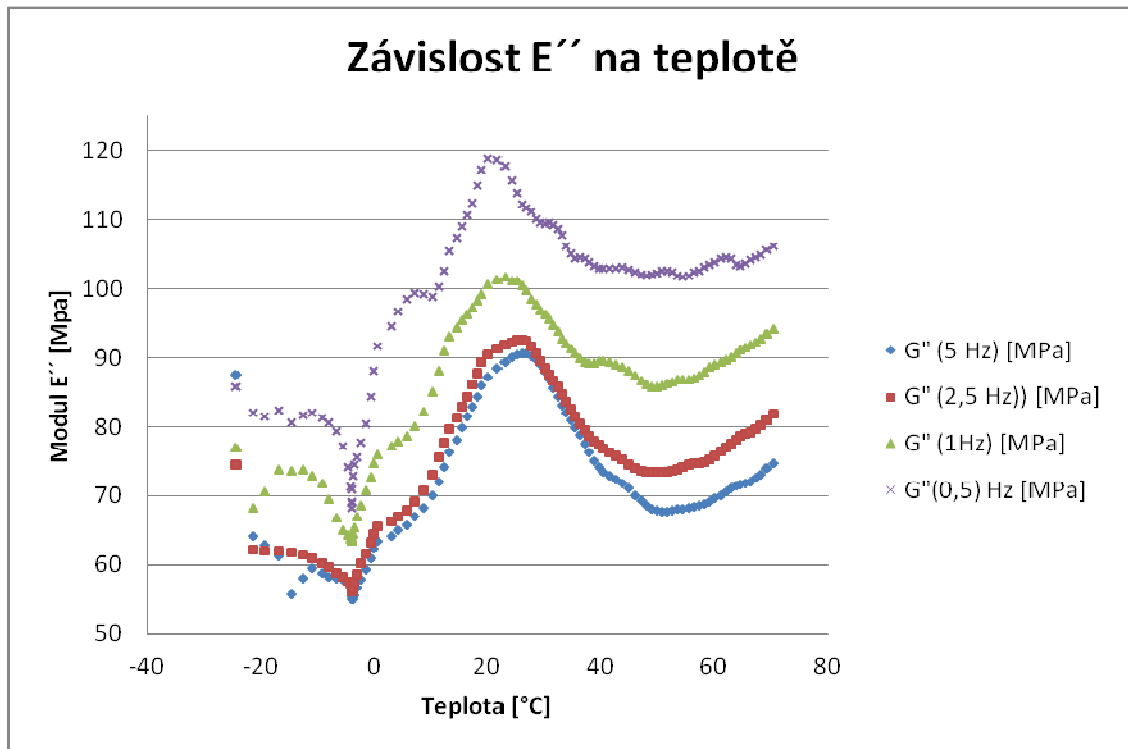
Ztrátový modul E'' v celé oblasti vykazuje anizotropii a teplotní průběh je velmi složitý. Odráží relaxační procesy v polymerní matici, které jsou ovlivněny přítomností modifikovaných skelných vláken a černého plniva-sazí [26]. V materiálu existují různá mezifázová rozhraní, která průběh ztrátového modulu mění v porovnání (viz. Obr. 31) s čistým PP [23] a závisí na pohyblivosti kratších úseků i větví makromolekul.

Ve vzorku napříč (Obr. 64) lze pozorovat maximum v oblasti -20°C , které podle literatury může patřit vlivu rozhraní matrice PP a PP modifikovaného maleinanhydridem [17] na povrchu vláken. V oblasti teplot skelného přechodu PP nad 0°C lze pozorovat složité maximum, které odpovídá relaxaci amorfnní fáze PP. Široké relaxační maximum ukazuje, že pohyb různě dlouhých segmentů polymerních řetězců může být omezen orientací vláken. Relaxace vázaných segmentů PP je potom možná až při vyšších teplotách. Toto maximum je také výrazně frekvenčně závislé – s rostoucí frekvencí se složité maximum postupně zužuje a zároveň posouvá k vyšším teplotám.

Ve vzorku podél toku (Obr. 65) E'' nabývá nižších hodnot, v oblasti kolem 0 je méně výrazné maximum, které u vyšších frekvencí splývá s další relaxační oblastí kolem 25°C . Je možné, že toto maximum odhaluje přítomnost fibrilární struktury PP přednostně orientované v okolí skelných vláken. Výraznější nárůst hodnot ztrátového modulu při teplotách nad 60°C pravděpodobně odráží existenci fibrilární orientované struktury podél toku.



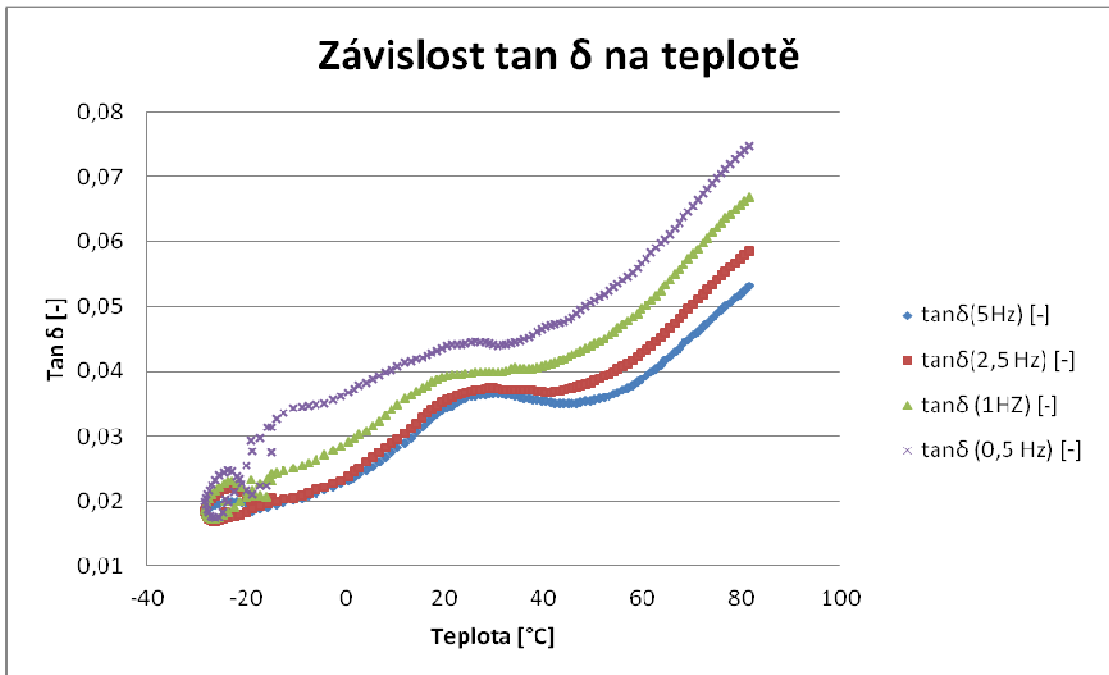
Obr. 64 Závislost E'' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč



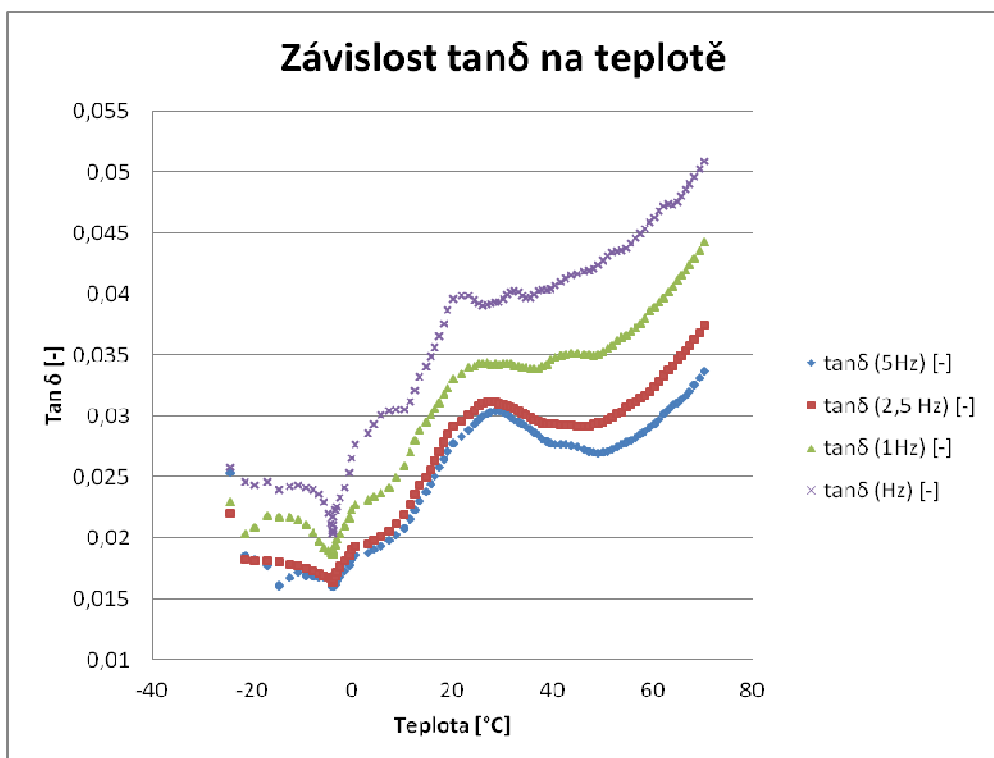
Obr. 65 Závislost E'' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél

Ztrátový činitel $\tan \delta$:

Ztrátový činitel $\tan \delta$, slouží k charakterizaci tlumících schopností materiálu a vyjadřuje vnitřní tření segmentů makromolekul. Z Obr. 66 a 67 je patrné, že maximum ztrátového činitele $\tan \delta$ při teplotě skelného přechodu je nevýrazné, posouvá se k vyšším teplotám (20-40°C). Pro vzorek PPLGF 50 ve směru podél je mechanické tlumení menší ve srovnání se vzorkem ve směru napříč, což je pravděpodobně dáno orientovanou strukturou. Vzorek napříč vykazuje anizotropii mechanického tlumení, hodnoty jsou nižší a závislost na teplotě je složitá. U obou vzorků při vyšších teplotách ztrátový činitel roste na rozdíl od podobných materiálů zkoumaných ve [23] (viz. Obr. 32, 33)



Obr. 66 Závislost $\tan \delta$ na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč

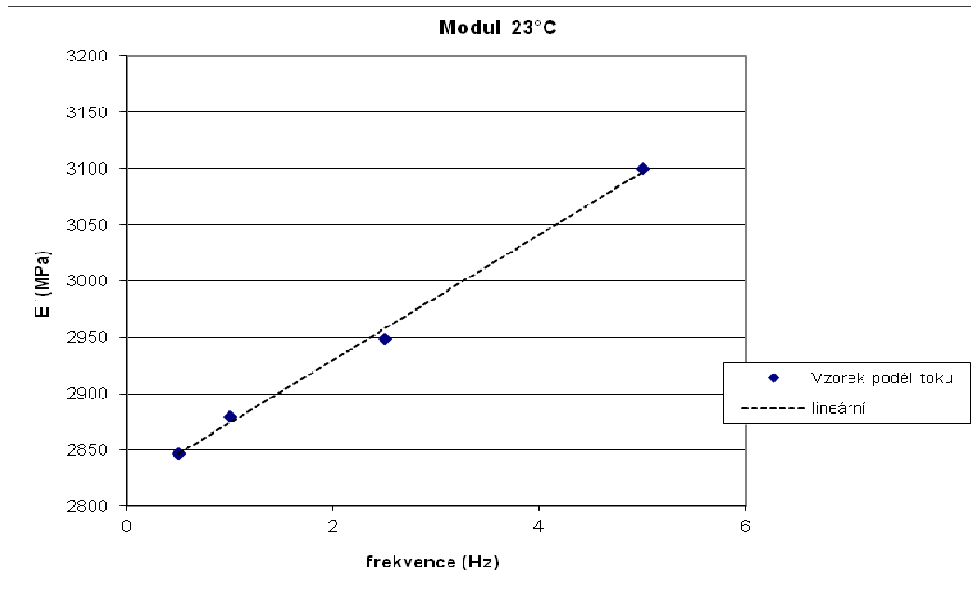


Obr. 67 Závislost $\tan \delta$ na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél

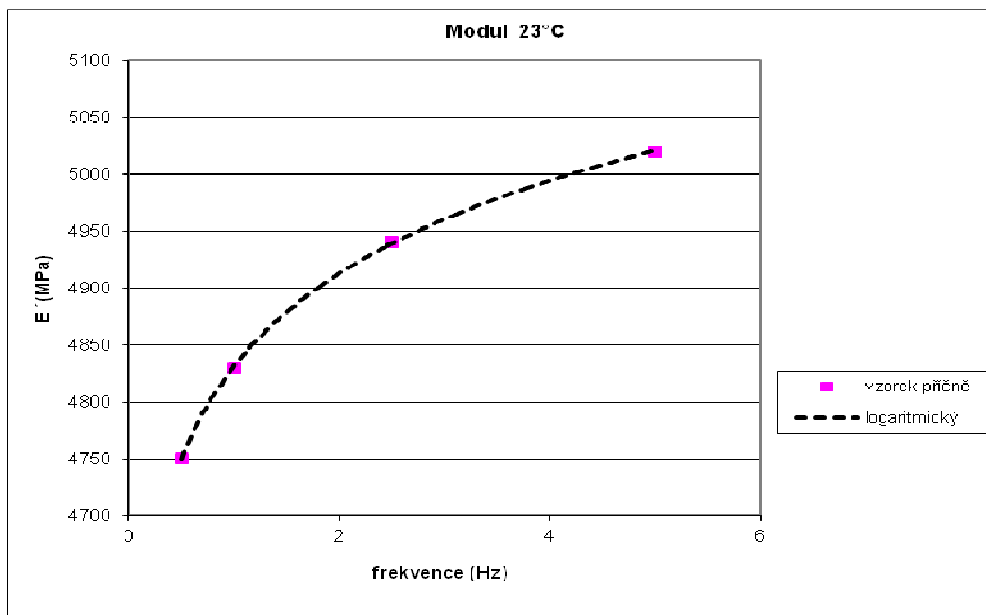
Vliv frekvence na viskoelastické charakteristiky

Soufázový modul v celé oblasti teplot roste s rostoucí frekvencí.

Z Obr. 68 je patrné, že soufázový modul E' při teplotě 23°C pro vzorek PP50LGF ve směru podél s rostoucí frekvencí lineárně roste.



Obr. 68 Závislost E' na frekvenci při teplotě 23°C pro vzorek PP50 LGF směr podél

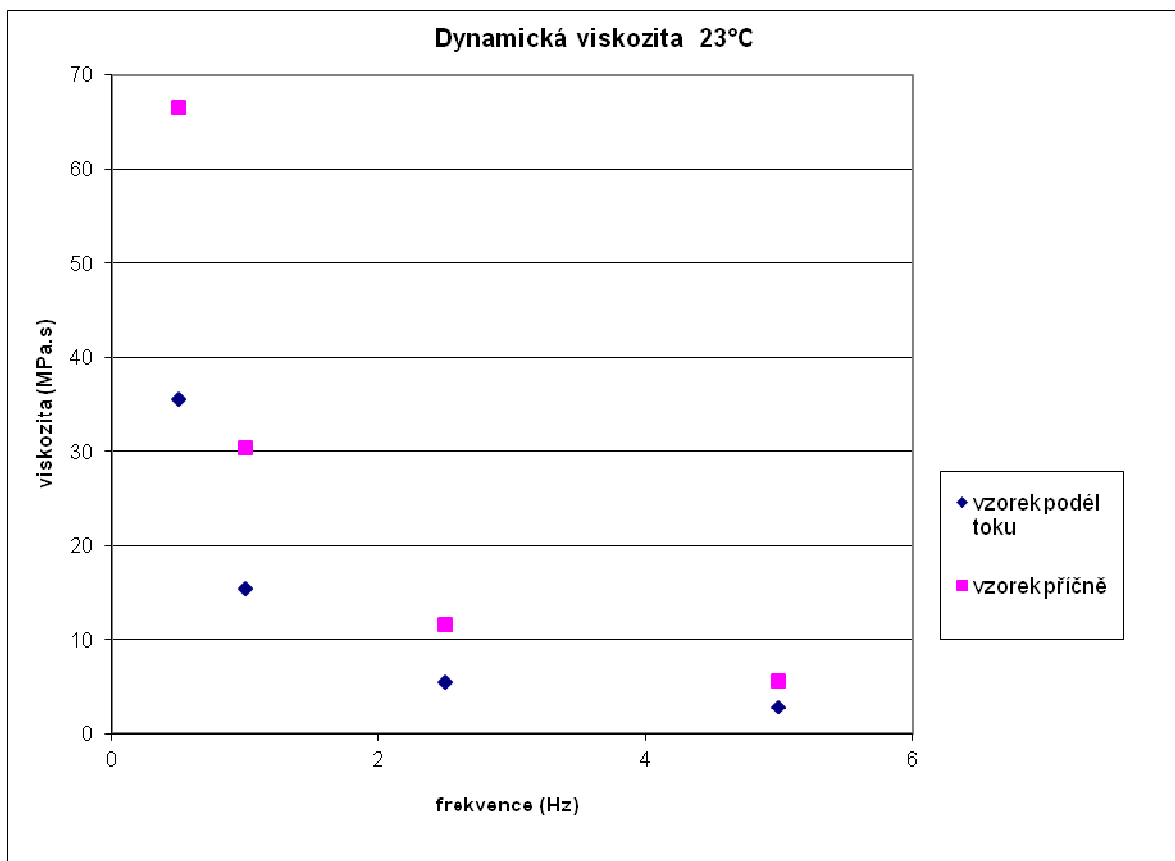


Obr. 69 Závislost E' na frekvenci při teplotě 23°C pro vzorek PP50 LGF směr příčně

Soufázový modul E' při teplotě 23°C pro vzorek PP50LGF ve směru napříč s rostoucí frekvencí rovněž roste, ale už nevykazuje lineární chování (Obr. 69).

Se stoupající frekvencí dochází k posuvu relaxačních maxim E'' a $\tan \delta$ k vyšším teplotám (Obr. 64-67). Ztrátový modul i ztrátový činitel je největší při nejnižší frekvenci, kdy je relaxační doba největší a řetězce mohou využít dodanou energii pro přechod do výhodnější polohy – při vyšších frekvencích nestíhají relaxovat a jejich pohyb se proto uvolní až při vyšších teplotách.

Pro teplotu 23°C byla spočítána závislost dynamické viskozity na frekvenci. Pro vzorek měřený napříč i podél nelineárně klesá (Obr. 70).



Obr. 70 Závislost dynamické viskozity na frekvenci při 23°C pro vzorek měřený ve směru podélně a napříč

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zaměřit se na studium fyzikálních vlastností polypropylenových kompozitů plněných skelnými vlákny. Ke studiu byly použity komerčně vyráběné materiály lišící se obsahem a délkou skelných vláken. Jednalo se o polypropyleny plněné dlouhými skelnými vlákny (*Celstran PP- GF30*, *Celstran PP-GF50*) a polypropyleny plněné krátkými skelnými vlákny (*Themofill HP F910X*, *Syntegum 1030AFV*). Všechny vzorky použité pro tento výzkum byly zhotoveny vstřikováním při různých podmínkách zpracování.

Teoretickou část diplomové práce lze rozdělit na tři základní oblasti. Nejprve byly popsány základní vlastnosti polymeru polypropylen, metody jeho výroby a způsoby použití. Dále se práce zabývala popisem polymerních kompozitů se zvláštním zaměřením na PP kompozity plněné skelnými vlákny. Druhou významnou částí byl popis mechanických a tepelných vlastností polymerů a metod jejich zkoumání. Závěrečná část se pak věnovala popisu termoanalytických metod, konkrétně dynamicko-mechanické analýze.

V praktické části byl nejprve uveden popis materiálů a metod použitých k přípravě zkušebních vzorků a dále pak popis metod a laboratorního vybavení použitého k vlastním experimentům.

Experimentálními metodami použitými k určení fyzikálních vlastností zkoumaných materiálů byly tahová zkouška, měření tepelné vodivosti, teplota měknutí dle Vicata a dynamická mechanická analýza.

Z výsledků měření je možné stanovit následující obecné závěry:

Fyzikální vlastnosti materiálu (mechanické i tepelné) jsou přidáním plniva (skelného vlákna) výrazně ovlivněny. Na tepelné vlastnosti kompozitních materiálů má rozhodující vliv obsah skelných vláken nikoliv jejich délka. Naopak mechanické vlastnosti materiálu jsou ovlivňovány jak obsahem, tak délkou skelných vláken. Metody zpracování mají spíše podružný vliv, který je patrnější u materiálů s dlouhými skelnými vlákny kdy může docházet k rozlámání skelné kostry.

Z výsledků tahové zkoušky je patrné, že na tahových křivkách se nevyskytuje oblast lineární elasticity a nelze na nich určit mez kluzu. Závislosti modulu i napětí na rychlosti tahové

deformace vykazují nelineární charakter. Tento trend potvrzují poznatky z odborné literatury.

DMA spektra odrážejí složitou strukturu a anizotropii kompozitních materiálů.

Vzhledem ke stále rostoucímu uplatnění kompozitních materiálů na bázi polypropylenu mohou získané výsledky sloužit jako základ pro další výzkum.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. 2. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1984, 103s. ISBN 80-85113-01-5
- [2] LAPČÍK, L., RAAB, M., *Nauka o materiálu II, skriptum*, 2 vydání, Zlín 2004. Skriptum. UTB ve Zlíně
- [3] PAVLÍNEK, Vladimír., *Statické zkoušky krátkodobé : kapitola 9* [výukové materiály do předmětu KZM. Zlín, UTB ve Zlíně, fakulta technologická
- [4] DUCHÁČEK, V, *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT Praha, 2005
- [5] NAVRÁTILOVÁ, Věra, *Vliv zpracovatelských vlastností na vlastnosti PP plněného dlouhým skelným vláknem*. Zlín, 2013. Diplomová práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [6] Doležal, Vladimír. *Plastické hmoty*. 3.vyd. Praha: Nakladatelství
- [7] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR1.vyd. Praha: Scienta, 2009, 351s ISBN 978-80-86960-29-6
- [8] SCHÄTZ, Miroslav a Petr VONDRÁČEK. *Zkoušení polymerů*: VŠCHT v Praze, fakulta chemické technologie, SNTL 1979
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních materiálů*. 1 vydání Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická 2003. 194s ISBN 80-214-2443-5
- [10] NAVRÁTILOVÁ, Věra, *Materiály na bázi polypropylenu v automobilovém průmyslu*. Zlín, 2011. 60s Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [11] HORÁK, Pavel, *Vliv struktury na mechanické chování vstříkovaných plošných prvků*. Zlín, 2009. 94s Diplomová práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [12] BABÍKOVÁ, Jitka, *Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů*. Zlín, 2011. 66s Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [13] HOFÍRKOVÁ, Linda, *Lomová houževnatost kompozitu s polymerní maticí*, 2009. 44s Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

- [14] LAŠTOVKA, Jakub, *Kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu*, 2013. 60s Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, fakulta elektrotechnická.
- [15] PAVLÍNEK, Vladimír., *Tepelné vlastnosti: kapitola 12* [výukové materiály do předmětu KZM. Zlín, UTB ve Zlíně, fakulta technologická
- [16] KRBA, Jan, *Termogravimetrická charakterizace polymerních materiálů*. Zlín, 2009. 53s Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [17] KRAUSE-SAMMARTINO, L. E., Lucas, J. C, Reboredo, M. M., Aranguren M. I.: *Maleic anhydride grafting of polypropylene: peroxide and solvent effect. Plastic, Rubber and Composites*, 2006, vol. 35, n.3 pp.117-123
- [18] BAČOVSKÝ, Marek, *Použití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu*, 2012. 57s Bakalářská práce. VUT v Brně, fakulta strojního inženýrství.
- [19] ORÁLKOVÁ, Jitka, *Měření tepelné vodivosti polymerních materiálů v závislosti na vlhkosti*, 2012. 66s Diplomová práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [20] KŘENKOVÁ, Petra, *Měření tepelné vodivosti polymerních materiálů*, 2008. 81s Diplomová práce. UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [21] BENEVOLENSKI, O. I., KARGER-KOCSIS, J., *Comparative study of the fracture behavior of flow-molded GMT-PP with random and chopped-fiber mats*, *Composites Science and Technology* 61(2001) 2413-2423
- [22] DASAPPA, Prasad, LEE-SULLIVAN, Pearl, XIAO, Xinran. *Temperature effect on creep behavior of continuous fiber GMT composites*, *Composites: Part A* 40 (2009) 1071-1081
- [23] SCHLEDJEWSKI, R., KARGER-KOCSIS, J., *Dynamic Mechanical Analysis of Glass Mat-Reinforced Polypropylene (GMT-PP)*, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1994, 7, 270
- [24] POLYONE. *PolyOne's Long fiber Compounds*. Informační materiály fy. PolyOne
- [25] <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/yield.pdf>

- [26] HÜBNER, *Christof. Multifunctional Composites*, Translated from *Kunststoffe* 1/2014, pp.62-65 Article as PDF-File at www.kunststoffe-international.com, Document Number: PE111577
- [27] BOREALIS AG. *Borealis shows pioneering PP solutions at IZB 2010 auto supplier show. 2010*. Informační materiály fy Borealis AG
- [28] TICONA. Celstran® LFRT. Informační materiály fy. Ticona. 2009-2010
- [29] NAVRÁTILOVÁ, Jana. Příspěvy do plastů. UTB ve Zlíně [přednášky]
- [30] VAN POUCKE, Jeroen , JAMES, *Allan. Society of plastic engineers: Automotive Division of the Society of Plastic* [online.] 2006. LONG GLASS FIBER POLYPROPYLENE TECHNOLOGY FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS. Dostupné z WWW: <speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA_2006/PDF/b/b1.pdf>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DMA	Dynamická mechanická analýza
PP	Polypropylen
E	Modul pružnosti
TMA	Termická mechanická analýza
GF	Skelné vlákno
SGF	Krátké skelné vlákno
LGF	Dlouhé skelné vlákno
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
LFRT	Termoplastické kompozity plněné dlouhým vláknem
MA	Anhydrid kyseliny maleinové
EPM	Etylen-propylenový kaučuk
EPDM	Etylen- propen-dienový kaučuk
SiCl ₄	Chlorid křemičitý
PP-g-MA	Polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové
D-LFT	Direct Long-Fiber Thermoplastic
ILC	In-line compounding
LGFP	Polypropylen plněný dlouhým skelným vláknem
SGFP	Polypropylen plněný krátkým skelným vláknem
T _g	Teplota skelného přechodu
G'	Soufázový modul
G''	Ztrátový modul
tan δ	Ztrátový činitel
T	Teplota
ABS	Akrilonitril butadien styren

p

Tlak

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Polymerace polypropylenu [5].....	13
Obr. 2 Konfigurace polypropylenu [5].....	14
Obr. 3 Rozdělení polymerů dle výkonu a struktury [5]	18
Obr. 4 Aplikace vyztužených polymerů v USA v letech 1960-2005 [7]	19
Obr. 5 Rozdělení kompozitních materiálů dle plniv [14]	22
Obr. 6 Řez skelného vlákna [7].....	23
Obr. 7 Schematický obrázek mezifáze kompozitu [9].....	24
Obr. 8 Princip vazby mezi povrchovou vrstvou skla a PP řetězcem s naroubovaným PP-g-MA [7].....	26
Obr. 9 Snímky ze SEM- kompozit plněný 30% GF (zleva: bez přídavku kopolymeru, zprava: s přídavkem 10 hm % PP-g-MA) [17].....	26
Obr. 10 Chemicky upravené vlákno – PP modifikovaný silanem [17].....	27
Obr. 11 Změna vlastností kompozitu s obsahem skelných vláken [29].....	27
Obr. 12 Tvar granulátu plněného krátkým vláknem [10]	28
Obr. 13 Tvar granulátu plněného dlouhým vláknem [10].....	28
Obr. 14 Princip výroby granulátu PP+LGF [28].....	28
Obr. 15 Princip výroby LFRT metodou ILC (D-LEFT) [5].....	29
Obr. 16 Porovnání vlivu délky vlákna na chování materiálu při nárazu [30].....	29
Obr. 17 Porovnání vlivu krátkého a dlouhého skelného vlákna na E-modul [24].....	30
Obr. 18 Schematické znázornění fontánového toku [11].....	31
Obr. 19 Vliv umístění vtoku na orientaci vláken a) centrálně umístěný vtok, b) v rohu umístěný vtok, c) filmový vtok [5].....	31
Obr. 20 Postup plnění dutiny formy taveninou a) bodový vtok umístěný zboku, b) filmový tok, c) centrálně umístěný bodový vtok, d) dva protilehle umístěné bodové vtoky [5].....	32
Obr. 21 Mikroskopický snímek nespalitelného zbytku PPLGF 50% a) optimální parametry vstřikování - vlákna 10 mm, b) zvýšené otáčky, c) kompozit PPSGF – vlákna menší než 1 mm [5]	32
Obr. 22 Příklad aplikace PP+GF- sací potrubí VW [27]	33
Obr. 23 Příklad aplikace PP+LGF- palubní deska [28]	33
Obr. 24 Šíření trhliny zleva doprava ve vzorku se sekanými vlákny [21]	37

Obr. 25 Trhlina v kompozitu s kontinuální výztuží [21]	37
Obr. 26 Obecná tahová křivka polymerů [3]	39
Obr. 27 Pevnost v závislosti na různých rychlostech deformace pro kompozity plněné dlouhými skelnými vlákny [24]	41
Obr. 28 Princip měření tepelné závislosti podle Vicata [15]	44
Obr. 29 Napěťová odezva pro lineární viskoelastický materiál	45
Obr. 30 Závislost souřezového modulu a $\tan \delta$ na teplotě [22]	50
Obr. 31 Závislost modulů na teplotě pro Čistý PP [23]	51
Obr. 32 Závislost modulů na teplotě pro PP plněný dlouhým skelným vláknem [23]	51
Obr. 33 Závislost modulů na teplotě pro PP kompozit se skelnými vlákny a přídavkem vláken PP délky 10 mm [23]	52
Obr. 34 Vstřikovací stroj Mitsubishi 180 MEtIII	56
Obr. 35 Zkušební tělesa ve tvaru lopatky a destičky	57
Obr. 36 Řezání vzorků na přístroji Buehler Isomet 4000	58
Obr. 37 Programové vybavení Trapezium X	59
Obr. 38 Tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky	59
Obr. 39 Zařízení pro tahovou zkoušku – Shimadzu	60
Obr. 40 Tahový diagram – PPLGF 50, rychlost trhání 50mm/min	60
Obr. 41 Schéma Fitchova přístroje	61
Obr. 42 Měření tepelné vodivosti na Fitchově přístroji	62
Obr. 43 Obrazovka výpočtu tepelné vodivosti pro materiál Celstran 50GF, 40 otáček	63
Obr. 44 Závislost reziduálního rozptylu na teplotě pro materiál Celstran 50GF, 40 otáček	63
Obr. 45 Měření teploty měknutí podle Vicata	65
Obr. 46 Měřicí uspořádání - dvoubodový ohyb	65
Obr. 47 Mettler Toledo DMA SDTA 861	66
Obr. 48 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPLGF 30, rychlost deformace 50mm/min	67
Obr. 49 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPLGF 50, rychlost deformace 50mm/min	68
Obr. 50 Závislost napětí na deformaci v tahu pro materiál PPSGF 30, rychlost deformace 50mm/min	68

Obr. 51 Modul v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	72
Obr. 52 Modul v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	73
Obr. 53 Tažnost v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	74
Obr. 54 Tažnost v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	74
Obr. 55 Pevnost v závislosti na rychlosti deformace pro LGF 30 a LGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	75
Obr. 56 Pevnost v závislosti na rychlosti deformace pro SGF 30 a SGF 50 pro rychlosti deformace 5, 20 a 50 mm/min	76
Obr. 57 Srovnání tepelných vodivostí pro materiály PP LGF50 a PP LGF30.....	78
Obr. 58 Srovnání tepelných vodivostí pro základní nastavení u materiálů PP LGF50 a PP LGF30, PP SGF50 a PP SGF30	78
Obr. 59 Srovnání tepelných vodivostí pro u materiálů PP LGF50, PP LGF30, PP SGF50 a PP SGF30	79
Obr. 60 Teplota měknutí podle Vicata pro PP LGF30- základní nastavení.....	80
Obr. 61 Srovnání závislosti E' na teplotě pro vzorek PP50 LGF směr podél a napříč ke směru toku při frekvencích 1 a 5Hz.....	81
Obr. 62 Závislost E' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč.....	82
Obr. 63 Závislost E' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél.....	82
Obr. 64 Závislost E'' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč	83
Obr. 65 Závislost E'' na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél	84
Obr. 66 Závislost $\tan \delta$ na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr napříč.....	85
Obr. 67 Závislost $\tan \delta$ na teplotě a frekvenci pro vzorek PP50 LGF směr podél.....	85
Obr. 68 Závislost E' na frekvenci při teplotě 23°C pro vzorek PP50 LGF směr podél.....	86
Obr. 69 Závislost E' na frekvenci při teplotě 23°C pro vzorek PP50 LGF směr příčně.....	86
Obr. 70 Závislost dynamické viskozity na frekvenci při 23°C pro vzorek měřený ve směru podélně a napříč	87

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [2]	16
Tabulka 2: Vlastnosti materiálu Celstran PP	55
Tabulka 3: Vlastnosti materiálu Themofill HP F910X.....	55
Tabulka 4: Vlastnosti materiálu Syntegum 1030AFV	56
Tabulka 5: Základní parametry Mettler Toledo DMA SDTA 861	66
Tabulka 6: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 5 mm/min.....	69
Tabulka 7: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 20 mm/min.....	70
Tabulka 8: Výsledky zkoušky v tahu pro rychlost deformace 50 mm/min.....	71
Tabulka 9: Výsledky tepelné vodivosti materiálů.....	77
Tabulka 10: Výsledky teploty měknutí podle Vicata pro materiály PP LGF50 a PP LGF30.....	80
Tabulka 11: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+LGF50	100
Tabulka 12: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+LGF30	100
Tabulka 13: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+SGF50	101
Tabulka 14: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+SGF30	101

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Nastavení parametrů pro vstřikování

Příloha P II: Nastavení parametrů pro vstřikování

Příloha P III: Příklady výstupu z tahové zkoušky

PŘÍLOHA P I: NASTAVENÍ PARAMETRŮ PRO VSTŘIKOVÁNÍ

Tabulka 11: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+LGF50

Technologický parametr	Jednotka	Nastavení 1	Nastavení 2	Nastavení 3
Sušení	x	Granulát nebyl sušen		
Teplota formy	°C	50		
Teplota válce	°C	200-250	180-240	180-240
Otáčky šneku	ot./min	40	40	300
Zpětný tlak	MPa	0	20	0
Vstřikovací rychlost	mm/s	20, 23		
Vstřikovací tlak	MPa	80		
Dotlak	MPa	60		
Doba dotlaku	s	12		
Doba plastikace	s	9,6	14,9	3,5
Poznámka	Sníženy teploty na válci			

Tabulka 12: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+LGF30

Technologický parametr	Jednotka	Nastavení 1	Nastavení 2	Nastavení 3
Sušení	X	Granulát nebyl sušen		
Teplota formy	°C	40		
Teplota válce	°C	180-240		
Otáčky šneku	ot./min	40	40	300
Zpětný tlak	MPa	0	10	0
Vstřikovací rychlost	mm/s	20, 23		
Vstřikovací tlak	MPa	80		
Dotlak	MPa	64		
Doba dotlaku	S	12		
Doba plastikace	S	9,15	17,9	2,2
Poznámka	Sníženy teploty na válci, nastavení 2- při zpětném tlaku 20 MPA byla dlouhá doba dávkování, proto byl zvolen tlak 10 MPA			

PŘÍLOHA P II: NASTAVENÍ PARAMETRŮ PRO VSTŘIKOVÁNÍ

Tabulka 13: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+SGF50

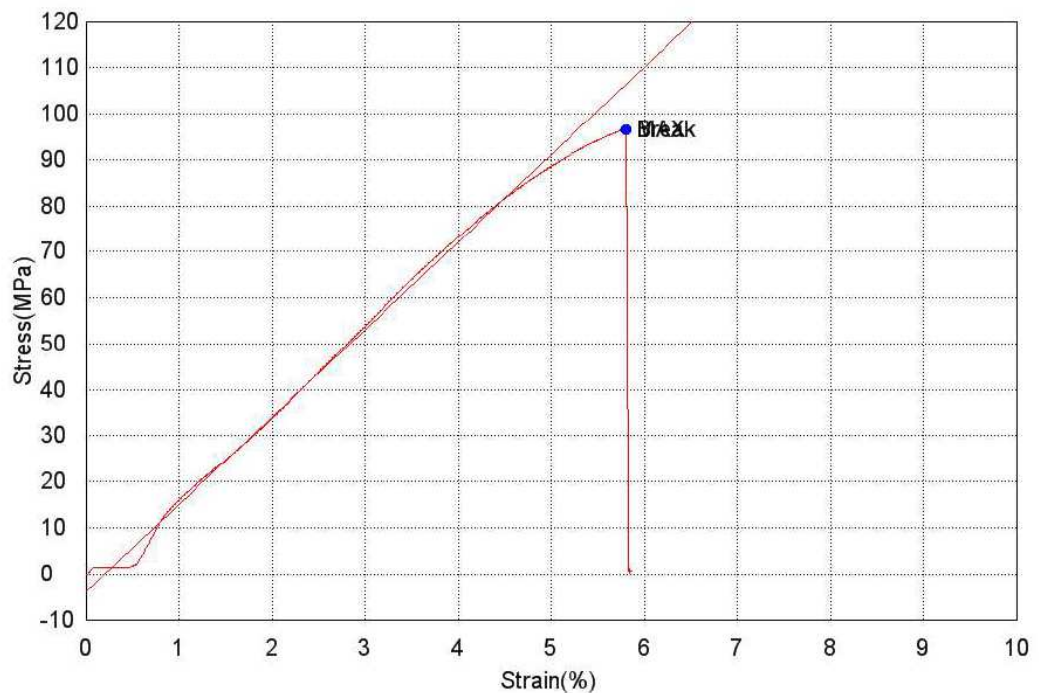
Technologický parametr	Jednotka	Nastavení 1	Nastavení 2	Nastavení 3
Sušení	x	Granulát nebyl sušen		
Teplota formy	°C	40		
Teplota válce	°C	200-250		
Otáčky šneku	ot./min	20	20	300
Zpětný tlak	MPa	0	20	2
Vstřikovací rychlost	mm/s	20, 23		
Vstřikovací tlak	MPa	60		
Dotlak	MPa	75		
Doba dotlaku	s	12		
Doba plastikace	s	30	56	27
Poznámka	Z důvodu přetoků byl snížen vstřikovací tlak			

Tabulka 14: Nastavení parametrů pro vstřikování lopatek z PP+SGF30

Technologický parametr	Jednotka	Nastavení 1	Nastavení 2	Nastavení 3
Sušení	x	Granulát nebyl sušen		
Teplota formy	°C	40		
Teplota válce	°C	180-220		
Otáčky šneku	ot./min	40	40	300
Zpětný tlak	MPa	0	20	0
Vstřikovací rychlost	mm/s	20, 23		
Vstřikovací tlak	MPa	80		
Dotlak	MPa	65		
Doba dotlaku	s	12		
Doba plastikace	s	10	22,5	1,8
Poznámka	Z důvodu vytékání taveniny byla snížena teplota na trysce			

PŘÍLOHA P III: PŘÍKLADY VÝSTUPU Z TAHOVÉ ZKOUŠKY

Name	Thickness	Width	Gauge_Length
Unit	mm	mm	mm
1_1	4,3900	9,8300	106,8000
2_1	4,3900	9,7500	106,2000
3_1	4,3500	9,7500	107,9000
4_1	4,3700	9,8100	107,1000
5_1	4,3800	9,8500	111,4000



Name Parameters	Elastic Strain 0 - 5 % Unit MPa	Break_Force Sensitivity: 10 Unit N	Break_Stress Sensitivity: 10 Unit MPa	Break_Strain Sensitivity: 10 Unit %
1_1	1901,06	4166,89	96,5592	5,80351
2_1	1830,82	4248,80	99,2652	6,39362
3_1	1936,51	4171,32	98,3513	6,09898
4_1	1933,22	4256,08	99,2794	6,31569
5_1	2007,38	4282,29	99,2581	6,18411

Name Parameters	Energy1 Calc. at Entire Areas Unit kJ	Max_Force Calc. at Entire Areas Unit N	Max_Stress Calc. at Entire Areas Unit MPa	Max_Strain Calc. at Entire Areas Unit %
1_1	0,01359	4166,89	96,5592	5,80351
2_1	0,01472	4248,80	99,2652	6,39362
3_1	0,01501	4171,32	98,3513	6,09898
4_1	0,01624	4261,45	99,4048	6,23791
5_1	0,01694	4289,41	99,4232	6,04946