

Mikro-mechanické vlastnosti HDPE plněného nano- plnivy

Bc. Adam Dočkal

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Adam Dočkal**
Osobní číslo: **T16247**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Mikro-mechanické vlastnosti HDPE plněného nano-plnivý**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární studie na dané téma
2. Příprava zkušebních těles pro experiment
3. Provedení experimentu
4. Vyhodnocení naměřených hodnot

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího DP

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Martin Ovsík, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 5. února 2018



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



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

Příjmení a jméno: DOCHAL ADAM

Obor: KTJ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 4.5.2019


.....

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

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

(3) Platí, že odevzdaním 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, užití-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 (školské 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 Školské dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školského 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 školského díla své dílo užití 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 školského díla z výdětku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí ke vší výdětku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školského díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Důvodem pro vytvoření této diplomové práce je prohloubení znalostí o polymerech a o tom jak je ovlivněna jejich struktura a mechanické vlastnosti pomocí plniv. V práci se snažím zjistit korelaci mezi procentuálním zastoupením plniv v polymeru a následném ovlivnění mechanických vlastností, jako původní polymer je vybrán HDPE (high density polyetylen) ze skupiny polyolefinů. Zkoušky mikrotvrdomosti jsou prováděny metodou DSI (depth sensing indentation) a výsledky jsou vyhodnoceny skrze grafické znázornění.

Klíčová slova: HDPE, plniva, nano-plniva, polymery, tvrdost, mikrotvrdomost, Brinell, Vickers, Shore A, D, IRHD, DSI

ABSTRACT

The reason for choosing the topic of my work is to enlarge my knowledge of polymers and how their structure and mechanical properties are affected by the use of fillers. In my work I am trying to find the correlation between polymers with different amount of fillers and how it affects the mechanical properties of said polymer. As an original polymer I chose HDPE (high density polyethylene) that comes from group of polyolefin. Tests of micro hardness are done by method DSI (depth sensing indentation) and the results are displayed in graphs.

Keywords: HDPE, fillers, nano-fillers, polymers, hardness, micro hardness, Brinell, Vickers, Shore A, D, IRHD, DSI

Děkuji vedoucímu mé práce Ing. Martinovi Ovsíkovi Ph. D. za jeho vedení, rady a zkušenosti při vypracování mé práce.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 DĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ	12
1.1 ZÁKLADNÍ DĚLENÍ POLYMERŮ.....	15
1.2 PLASTY	15
1.2.1 Termoplasty.....	16
1.2.2 Reaktoplasty.....	17
1.2.3 Amorfny polymery.....	17
1.2.4 Semikrystalické polymery.....	18
1.2.5 Polyolefiny	19
1.2.6 HDPE (polyetylen s vysokou hustotou).....	19
1.3 ELASTOMERY	22
1.3.1 Kaučuky	22
1.3.2 Termoplastické elastomery	23
2 PLNIVA V POLYMERECH.....	24
2.1 ROZDĚLENÍ PLNIV PODLE FUNKCE.....	26
2.1.1 Anti-bakteriální	26
2.1.2 Antioxidační.....	27
2.1.3 Antistatické	27
2.1.4 Retardéry hoření.....	27
2.1.5 Tepelné stabilizátory	28
2.1.6 UV stabilizátory	28
2.1.7 Bio degradační plastikační činidla	28
2.1.8 Bio stabilizační plastikační činidla.....	29
2.1.9 Maziva.....	29
2.1.10 Pěnové plniva	29
2.1.11 Úpravy vůně	30
2.1.12 Barevné aditiva.....	30
2.1.13 Zesilující plniva.....	31
2.2 ROZDĚLENÍ PLNIV PODLE TVARU.....	32
3 MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	35
3.1 DEFINICE TVRDOSTI	35
3.2 DĚLENÍ METOD MĚŘENÍ TVRDOSTI	35
3.3 DYNAMICKÉ ZKOUŠKY TVRDOSTI.....	35
3.3.1 Poldi kladívko	35
3.3.2 Baumanovo kladívko	36
3.3.3 Shoreho skleroskop	37
3.3.4 Duroskop	38
3.4 STATICKÉ ZKOUŠKY TVRDOSTI.....	39
3.4.1 Zkouška tvrdosti podle Knoopu	40
3.4.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse.....	40
3.4.3 Zkouška tvrdosti podle Brinella	41

3.5	IRHD (INTERNATIONAL RUBBER HARDNESS DEGREE).....	42
3.5.1	Shore A, Shore D	42
4	MIKROTVRDOST	43
4.1	ZKOUŠKA MIKROTVRDOSTI PODLE VICKERSE	44
4.2	ZKOUŠKA MIKROTVRDOSTI PODLE KNOOPA.....	46
4.3	DSI (DEPTH SENSING INDENTATION)	47
4.3.1	Teorie DSI.....	48
II	PRAKTICKÁ ČÁST	50
5	CÍLE PRÁCE	51
6	VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	52
6.1	MATERIÁL ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	52
6.1.1	HDPE	53
6.1.2	Nano plniva	53
6.2	MÍCHÁNÍ MATERIÁLU	54
6.3	VSTŘIKOVÁNÍ.....	54
6.4	MIKRO-INDENTAČNÍ TEST	55
6.5	MĚŘENÍ MIKROSTRUKTURY.....	55
7	MIKROSTRUKTURA	57
7.1	DIFRAKTOGRAM ČISTÉHO HDPE	57
7.2	DIFRAKTOGRAM HDPE + CLOI 93A	58
7.3	DIFRAKTOGRAM HDPE + ZNO	59
8	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	60
8.1	HDPE + CLOI 93A	60
8.2	HDPE + ZNO 81P	66
8.3	HDPE + ZNO 155 P2	72
9	DISKUZE VÝSLEDKŮ	78
	ZÁVĚR	84
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	86
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	88
	SEZNAM OBRÁZKŮ	90
	SEZNAM TABULEK.....	93

ÚVOD

Téma diplomové práce jsem si vybral z důvodu prohloubení znalostí z témat polymery, plniva, měření tvrdosti a mikrotvrdosti. Téma diplomové práce bude také dále rozvinuto ve formě práce dizertační, což je další důvod výběru tohoto tématu. Věřím, že nabízí získání široké báze teoretických a praktických znalostí, které jsou momentálně velmi žádané a je potřeba je hluboce zkoumat.

V jednotlivých kapitolách se budu postupně věnovat polymerům, plnivům, měření tvrdosti a mikrotvrdosti. V první kapitole se popisuje, jaké typy polymerů existují a jak se dělí. Více se zaměřím na skupinu polyolefinů, jelikož do této skupiny je zařazen HDPE, což je jediný polymer se kterým budu pracovat a na kterém jsou provedeny všechny testy.

V kapitole druhé se zabývám plnivem, je to další stěžejní část mé práce, jelikož procentuální zastoupení plniv v HDPE je tématem výzkumu. Plniva, specificky nano-plniva jsou velmi malé částice, které přimícháváme do polymerů pro zlepšení jejich různorodých vlastností jako je například pevnost, tvrdost, odolnost proti okolním vlivům a další. Dozvíme se o typech plniv, které mohou být například kuličky nebo skelná vlákna, tvar plniv dále ovlivňuje vlastnosti, které jsou polymeru dány.

V kapitole třetí se zabývám měřením tvrdosti, jsou zde teoretické znalosti ohledně dostupných a současně používaných druhů měření tvrdosti a to především měření tvrdosti metodou Brinell, Vickers, Shore A, D, a IRHD.

Poslední kapitola je ohledně mikrotvrdosti a to specificky metodou DSI, jsou v ní obsaženy teoretické znalosti potřebné pro získání výsledků a jejich vyhodnocení. Tato metoda je důležitá pro mou diplomovou práci, protože s ní budu pracovat nejvíce.

V rámci praktické práce se budu zabývat samotným měřením mikrotvrdosti u polymeru HDPE (high density polyetylen) plněného nano-plnivem, tyto zkoušky probíhají na přístroji, který pracuje metodou DSI (depth sensing indentation).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ

Polymery jsou všude kolem nás, jsou z nich vyráběny plastové láhve na vodu, sluchátka do uší, nylonové a polyesterové vlákna v bundách a botách, guma v pneumatikách našich aut. Ne jen věci vytvořené člověkem jsou polymery, také příroda tvoří věci z polymerů, jako například vlasy a nehty, které jsou plné keratinu, což je polymer. Také DNA v našich buňkách je polymer. [11]



Obr. 1 různé druhy výrobků z polymerů

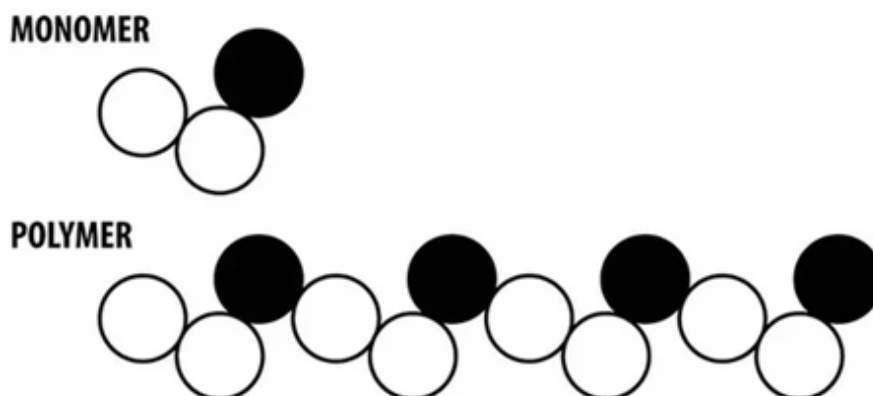
Polymery jsou velké molekuly tvořené chemickými vazbami mezi jednotlivými stavebními bloky. Slovo „polymer“ pochází z Řeckého slova „mnoho částí“, každá z těchto částí je nazývána „monomer“, což je slovo z Řeckého jazyka pro „jedna část“. Polymer si tedy můžeme představit jako řetěz, kde každé jednotlivé oko je monomer. Monomery mohou být jednoduché (dva nebo tři atomy) nebo složité (benzenové jádra a jiné, obsahující desítky atomů)

V umělých polymerech vytvořených v laboratořích je každé oko v řetězu stejné jako jeho soused. Naopak v proteinech, DNA a jiných přírodních polymerech, jsou oka v řetězu často různá, než jsou jejich sousedi.

V některých případech se polymery rozrůstají jako větve spíše než jeden přímý řetěz. Nezávisle na tvaru, jsou molekuly velmi veliké, říká se jim proto makromolekuly. Polymerní řetězce mohou být sestaveny ze stovek tisíc atomů (až milionů), čím delší je řetězec, tím těžší bude. Obecně dlouhý řetězec u polymeru způsobí, že materiál z nich vyrobený má vyšší bod tečení a teplotu vypařování. Zároveň mají tyto polymery větší viskozitu, jelikož mají větší povrch tak k sobě jednotlivé molekuly více přiléhají.

Vlna, bavlna a hedvábí, jsou polymery vytvořené přírodou, jež byly používány již od dávné historie. Celulóza, hlavní přísada dřeva a papíru, je také přírodní polymer. Dále napří-

klad škrob, u kterého je zajímavé, že ač je vytvořen ze stejných monomerů (glukóza) jako celulóza, tak mají odlišné vlastnosti, škrob se ve vodě rozpustí a může být stráven lidmi, naopak celulóza se ani nerozpustí, ani nemůžeme být lidmi strávena. Jediný rozdíl mezi těmito polymery je, jak jsou monomery glukózy propojeny.



Obr. 2 schematické zobrazení pojmu monomer a polymer

Živé věci staví proteiny (jeden z mnoha typů polymerů) z monomerů zvané amino kyseliny, přestože vědci objevili více než 500 různých amino kyselin, zvířata a rostliny jich používají jen 20 na sestavení proteinů. V laboratoři jsou chemici schopni vytvořit mnohem více druhů polymerů, a to buď přírodní, nebo syntetické. [11]

Polymerní struktura může mít dva hlavní komponenty, základem je polymerní řetězec, neboli jednotlivé monomery propojené chemickými vazbami, tohle je nazýváno jako páteř polymeru. Druhý komponent, který může být v polymeru přítomný je takzvaný „přívěšek“, ten může být napojen na některé, nebo i všechny monomery. Tento přídavek může být například jeden atom, nebo celá skupina atomů tvořící složitou strukturu. Jelikož tyto přívěšky jsou více vystavené vnějšku, ovlivňují mnohem více vlastnosti polymeru než atomy na hlavním řetězu.

Někdy místo toho aby polymerové přívěšky jen tak vysely z hlavního řetězu, tak se spojí mezi sebou, to je nazýváno jako křížové spojení a způsobuje zesílení materiálu (plastu), jež je tvořen tímto polymerem. Zároveň jsou tyto polymery tvrdší a mají vyšší bod tavení. Čím delší je toto křížové spojení, tím pružnějším se materiál stane.

Atomy a některé krystaly drží pohromadě chemické vazby, teoreticky jakýkoliv atom, který zvládne vytvořit dvě chemické vazby, dokáže být součástí řetězu, děje se to kvůli stabilitě jednotlivých atomů. Jelikož atomy, které jsou součástí polymerního řetězce, mají větší

nou aspoň jedno místo pro chemickou vazbu mimo hlavní řetězec, napojují se na ně hlavně skupiny, které se stanou stabilními po spojení, zejména tedy uhlík a křemík.

Některé polymery jsou pružné, jiné jsou tuhé. Například materiál, ze kterého je vytvořena pružná láhev na vodu je velmi odlišný od materiálu, ze kterého jsou trubky (PVC). Materiáloví vědci přidávají další prvky do svých polymerů, aby byly více pružné, tyto látky jsou známé jako plastifikátory. Tyto aditiva se usadí mezi jednotlivými polymerními řetězci a fungují jako lubrikant o velikosti molekul. Jednotlivé oka v řetězech po sobě pak mnohem lépe kloužou.

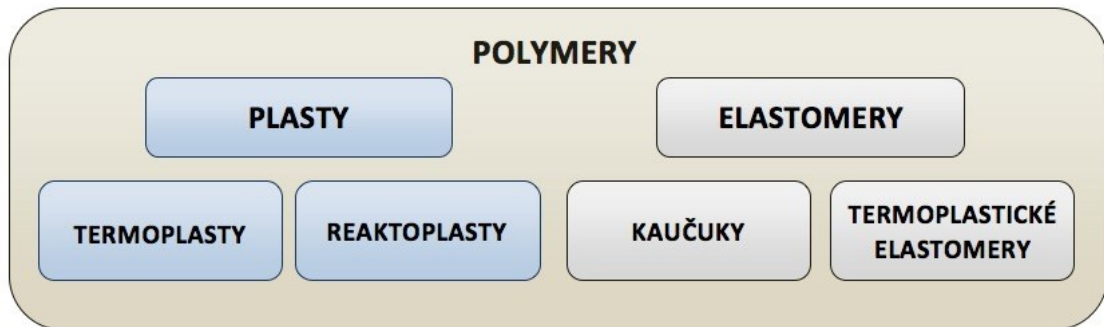
Jak polymery stárnou, tak ztrácí plastifikátory do okolí, tím že s ním reagují. Tyto změny vysvětlují, proč některé materiály jsou ze začátku pružné, a později se stávají tuhými a křehkými.

Polymerní řetězce mohou být nekonečně dlouhé, a většinou neformují krystaly. Nemají ani přesně stanovený bod tavení, při kterém by se polymer změnil z pevného na tekutý stav. Místo toho se plasty a další materiály tvořené polymery postupně změkčují, jak jsou postupně zahřívány.

Polymerní materiály dělíme zejména na přírodní a syntetické. Názvem plasty rozumíme materiály, jejichž primární část tvoří organické makromolekulární látky (polymery). Kromě látek polymerního charakteru obsahují plasty ještě přísady (aditiva), jejichž úkolem je jednotlivá úprava vlastností. Mezi hlavní aditiva patří stabilizátory, změkčovadla, barvicí činidla, plniva a síťovací činidla. [1]

1.1 Základní dělení polymerů

Polymery můžeme dělit na plasty (dále termoplasty a reaktoplasty) a elastomery (dále kaučuky a termoplastické elastomery) viz obrázek č. 3. [2]



Obr. 3 dělení polymerů

1.2 Plasty

Plasty jsou takové polymery, ve kterých vnější namáhání způsobuje deformace převážně trvalého charakteru. Za běžných podmínek jsou většinou tvrdé, často i křehké, podle chování při zahřívání je dělíme dále na termoplasty a reaktoplasty. Podle struktury je pak dělíme na amorfní a semikrystalické.

Většinou jsou to organické polymery, které obsahují velké množství molekul a velmi často také další přídavné látky. Z velké části jsou syntetické, běžně vyráběny z petrochemických látek, dále jsou také vyráběny z obnovitelných zdrojů, jako je například kukuřice nebo celulóza.

Díky jejich nízké výrobní ceně, jednoduché výrobě, všestrannosti a odolnosti vůči vodě, jsou plasty užívané v široké škále výrobků, od kancelářských sponek až po součásti do raketoplánů. V moderním věku tak už předčily staré materiály jako je například dřevo, kamení, kůže, kovy, skla a keramiky. [2, 3]

Ve vyvinutých zemích je jedna třetina plastů použita na obalování a další třetina ve stavebnictví na výrobky jako jsou trubky, podlahy, atd. Zhruba 20% je pak využíváno v automobilovém, nábytkovém a hračkářském průmyslu. V zemích, které se ještě vyvíjejí, jako například Indie, je pak více než 40% plastů využito na obalování.

Další využití plastů je možno najít i v lékařském průmyslu, kde jsou představovány polymerní implantáty.

První plně syntetický plast bakelit, byl vyvinut v New Yorku v roce 1907 Leem Baekelandem, který pojem „plast“ patentoval. Mezi lidmi, co přispěli k rozvinutí plastů, bylo spoustu chemiků, mezi nimi i laureát na Nobelovu cenu Hermann Staudinger, kterému se říká „otec chemie polymerů“ a Herman Mark, kterému se říká „otec fyziky polymerů“.

Úspěch a dominace plastů začátkem 20. století vede k obavám ohledně dopadu na životní prostředí z důvodu pomalého rozkladu jako odpadu, a to díky velkým molekulám, ze kterých jsou vyrobeny. Tento problém se poslední dobou vědci snaží řešit pomocí recyklace.

1.2.1 Termoplasty

Termoplasty jsou takové materiály, které při zahřívání měknou (přechází do plastického stavu) a lze je tvářet. Do oblasti taveniny přechází zahříváním nad teplotu tání. Zpětným ochlazením pod tuto teplotu přechází opět do tuhého stavu.

Většina termoplastů má velkou molekulovou hmotnost, polymerní řetězce se u sebe drží skrze mezi molekulární síly, tyhle síly rapidně oslabují se zvyšující se teplotou a vzniká tak viskózní kapalina. Tudíž mohou být termoplasty tvarovány stále dokola skrze zahřívání a jsou používány v procesech, jako je vstřikování, kompresní tvarování, extruze. Termoplasty se od termosetů liší primárně tak že netvoří nevratné chemické vazby při procesu vstřikování. Termosety tudíž není možné znovu přetvarovat použitím tepla, a při vystavení vyšším teplotám se rozpadají.

Mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tavení se fyzikální vlastnosti termoplastu mění bez ostře rozpoznávaných hranic fází. Některé termoplasty nedokážou plně krystalizovat pod teplotou skelného přechodu a zachovávají si tak amorfnní charakteristiky. Amorfnní a semi-amorfnní plasty jsou používány, když je potřeba, aby byl materiál průhledný, jelikož světlo se o krystaly odráží, naopak jsou však méně odolné proti chemikáliím a prasklinám z napětí.

Křehkost může být snížena přidáním plastifikátorů, které zvyšují pohyblivost amorfnních segmentů řetězce, čímž se efektivně sníží teplota skelného přechodu. Tohoto snížení se dá dosáhnout také kopolymerizací nebo přidáním bočních řetězců k jednotlivým monomerům před polymerizací. Před vynálezem těchto technik často plastové součásti u aut praskaly, když klesnuly teploty do chladnějšího spektra. Tyhle lineární nebo lehce rozvětvené polymerní řetězce molekul jsou schopné změkknout při zahřátí a ztvrdnout při zchlazení. [3]

1.2.2 Reaktoplasty

Reaktoplasty (dříve termosety) jsou polymery tvořené chemickými vazbami, vytvářející křížně propojenou polymerní strukturu. Tato struktura vytvořená vazbami je přímo zodpovědná za velkou mechanickou a fyzikální pevnost materiálu z reaktoplastu (dokáže odolat velkému napětí, teplotám), v porovnání s termoplastickým materiálem. Na druhou stranu to poskytuje špatnou elasticitu a pružnost.

Jeden z důležitých charakteristických parametrů reaktoplastů je gelový bod, který odkazuje na moment, ve kterém se materiál změní z viskózní kapaliny do pevného stavu. Jakmile je tento bod překročen, materiál přestává téct a nemůže být dále tvarován.

Negativní aspekt reaktoplastů je neschopnost recyklace, jelikož jak se molekuly sesít'ují tak je není možné vrátit do původního stavu. Reaktoplasty se těžce taví a deformují před přechodem do plynného stavu.

Vlastnosti reaktoplastů jsou například vysoká odolnost proti creepu, je nemožné je tavit, jsou nerozpustné. Použití může být na různé druhy pryskyřic, například epoxidová, která se používá jako povlak na materiálech, nebo třeba pro své izolační vlastnosti. Dále jsou také lepidla, a to epoxidové, polyuretanové, anaerobní a další. [3]

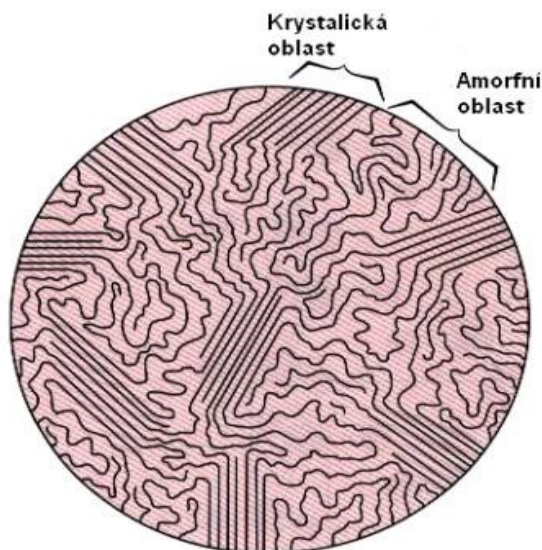
1.2.3 Amorfní polymery

Makromolekuly takovéhoto materiálu mají plně náhodnou pozici. Charakteristické vlastnosti amorfních polymerů jsou vysoká pevnost, křehkost, tvrdost a průhlednost. Příčinou průhlednosti je nízký index lomu. Pro tento typ materiálu je použitelnost omezena teplotou skelného přechodu T_g .

Mezi typické znaky mnohých druhů amorfních termoplastů (např. PS, PMMA, PC, SAN) patří možnost transparentního provedení. Tyto polymery se vyznačují relativně nízkým smrštěním proti formě (pod 1 %), což je zvyhodňuje při výrobě rozměrově přesných dílů a součástí. Z hlediska technologie vstřikování i z aplikačního hlediska je pro ně dominantní teplota T_g (teplota zesklenní, bod zvratu 2. řádu). Tato teplota limituje teplotu vyjímání výstřiku z formy a hranici teplotního použití výrobků. Z celkového množství vyráběných amorfních termoplastů je určeno pro technologii vstřikování asi 20 %. Vedle spotřebního zboží a elektrotechnických aplikací jsou tyto polymery nepostradatelné pro automobilový průmysl, kde je dominantní aplikací světelná technika využívající jejich vynikajících optických i mechanických vlastností, především PMMA a PC. [2, 3]

1.2.4 Semikrystalické polymery

Značí určitý stupeň uspořádanosti tzv. stupeň krystalinity. Je to relativní podíl uspořádaných míst, vyskytujících se mezi amorfními místy. Nikdy nejde dosáhnout 100 % krystalinity. Odtud taky pojmenování semikrystalické. Jsou mléčně zakalené a mají vyšší index lomu.



Obr. 4 rozdíl mezi amorfním a semikrystalickým uspořádáním

Mezi významné znaky semikrystalických termoplastů (např. PE, PP, PA, POM, PBT a další) patří jejich schopnost vytvářet z taveniny krystalickou strukturu. Obsah krystalického podílu může dosáhnout až 80 % v závislosti na chemické stavbě polymeru a technologických podmínkách vstřikování. Tak např. u PA může být obsah krystalického podílu 15 až 40 %, u lineárního PE 50 až 65 %, u PP 50 až 60 % a u POM 65 až 80 %. Tato skutečnost má za následek větší smrštění výstřiků proti formě, které se pohybuje od 1 do 2,5 %.

Výstřiky ze standardních částečně krystalických polymerů v důsledku tvorby sférolitické struktury nemohou být transparentní jako polymery amorfni. Jejich vlastnosti – zejména tuhost, pevnost a houževnatost – jsou závislé na obsahu krystalického podílu, a proto je výrazně ovlivňuje fáze ochlazování (z technologických parametrů tedy především teplota formy). Teplota T_g je z hlediska procesu vstřikování u semikrystalických polymerů málo významná. Dominantní teplotou pro tyto polymery je teplota bodu tání krystalického podílu (T_m). Až do této teploty si výstřiky zachovávají určitou pevnost a tuhost a nebortí se, nad touto teplotou je oblast taveniny (viskózně tekutý stav), v níž probíhá proces vstřikování.

Hlavní aplikační oblastí těchto polymerů jsou technické výrobky více či méně mechanicky namáhané. Největší podíl připadá na různě modifikovaný PP, PA, PET, PBT a POM. [12]

1.2.5 Polyolefiny

Polyolefiny jsou makromolekuly vyrobené polymerizací monomerů ze skupiny olefinu, jiný odborný název je také polyalkeny. Běžně používané polyolefiny jsou například polypropylen (PP) a polyetylen (PE). Tyto polymery jsou používány na velkou škálu výrobků v závislosti na požadovaných vlastnostech, zejména pak na spotřební plasty.

Molekulární vlastnosti jako je distribuce molekulární hmotnosti a větvení jsou velmi důležité a odvíjí se od nich parametry jako je například únava materiálu, vnitřní napětí a odolnost vůči degradaci. Tyto vlastnosti jsou tedy pravidelně zkoumány a vylepšovány pro lepší a levnější výrobu.

V dnešní době je velké množství výrobků z polyolefinu a ty mají několik druhů, například polyetylen (PE) do kterého patří podskupiny jako je polyetylen s vysokou hustotou (HDPE), s nízkou hustotou (LDPE), a s malým rozvětvením (LLDPE). Dále sem patří polypropylen (PP) a etylen propylen dien monomer (EPDM), což je pryž.

Polyolefiny mohou být ve skupenství skoro kapalném až po velmi pevné, jejich stav je určen primárně molekulovou hmotností a stupněm krystalinity. Stupně krystalinity u polyolefinu jsou od 0% (skoro tekuté) až do 60% (velmi pevné). Další faktor co ovlivňuje krystalinitu je délka řetězců, které mohou zkrystalizovat při polymerizaci. Schopnost polymeru zkrystalizovat do vysokých procent se snižuje s počtem nerovnoměrnosti monomerů.

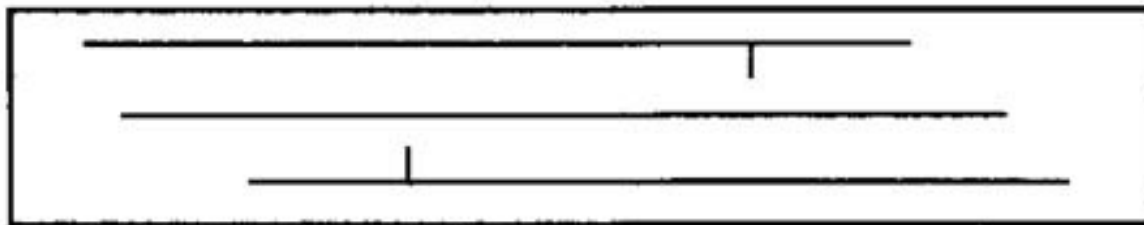
Nízké stupně krystalinity (0-20%) určují polymer jako tekutý až elastický, střední stupeň (20-50%) ho určuje jako tvárný termoplast a vysokým stupněm (>50%) je přiřazována velmi pevné povaha a také křehkost.

Polyolefiny se špatně lepí kvůli jejich chemické odolnosti, toto lze však obejít správnou úpravou povrchu. Běžnou technikou spojování polyolefinu je však tepelné sváření, jelikož mají sníženou pevnost při zahřátí. [9]

1.2.6 HDPE (polyetylen s vysokou hustotou)

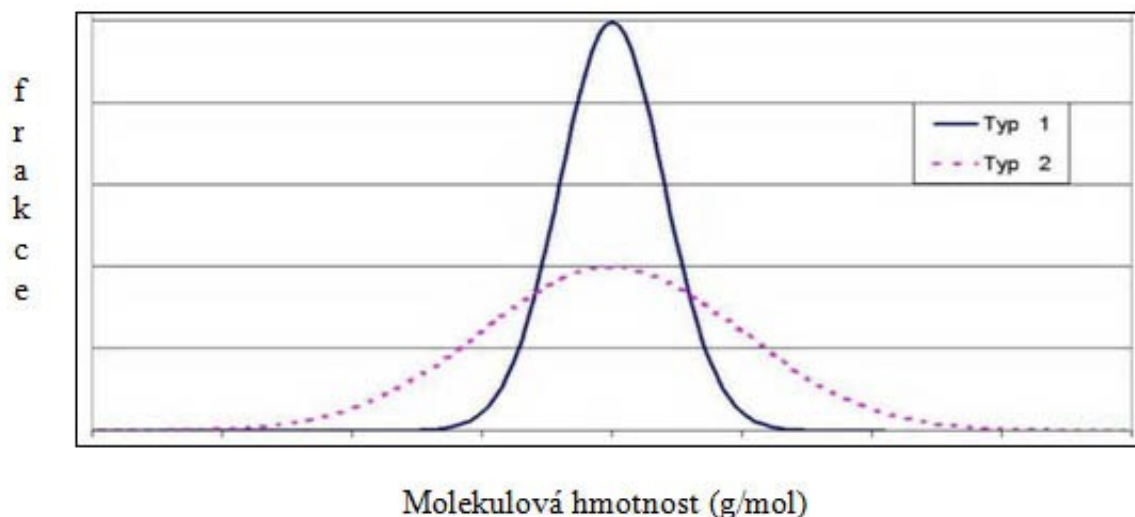
Díky vysoké krystalinitě je vysokohustotní polyetylen nejvíce tvrdý a nejméně ohebný mezi různými typy polyetylenů. HDPE má v molekule minimum postranních řetězců. Proto je hustota vždy vyšší než 940 kg/m³. Tuhý a poněkud tvrdý charakter je užitečný pro

širokou řadu aplikací. Obrázek č. 5 ukazuje téměř lineární molekulární strukturu vysokohustotního polyetyleny. [14]



Obr. 5 Molekulární struktura HDPE

V souladu s distribucí molární hmotnosti jsou rozlišovány dva hlavní typy HDPE. Typ 1, který má úzký pás distribuce molární hmotnosti, je používán k výrobě například přepravek pro ovoce, zeleninu nebo nápoje. Typ 2, který má širší pás distribuce molární hmotnosti, může být použit pro výrobu netransparentních lahví, kontejnerů a potrubí. [14]



Obr. 6 Distribuce molekulové hmotnosti

Existují dva hlavní typy procesů, které se používají pro výrobu vysokohustotního polyetyleny (HDPE), jak typu 1 (úzký pás rozložení molekulových hmotností), tak typu 2 (široký pás rozložení molekulových hmotností). HDPE lze vyrábět v suspenzi a v plynné fázi.

HDPE procesy obvykle používají buď Zieglerův typ katalyzátoru (založen na titanu) nebo Phillipsův typ (založen na chromu).

Výroba v suspenzi:

Látky jsou nanесeny na nosič, kterým je silika o velikosti částic cca 0,1 mm s povrchem kolem 250 m²/g. Katalytické komponenty se na nosič nanášejí sorpcí z roztoků v uhlovodíkovém rozpouštědle, hlavně v pentanu. Po skončené sorpci se rozpouštědlo odfiltruje a jeho zbytek se odstraní proudem čistého dusíku za zvýšené teploty. Katalyzátory na bázi chromátu poskytují polymery se širokou distribucí molekulových hmotností, které jsou vhodné zejména pro zpracování vyfukováním na folie a vyfukované nádoby (kanistry, palivové nádrže, zásobníky apod.). Katalyzátory na bázi chromocenu se používají k výrobě polymerů s užší distribucí molekulových hmotností, které jsou vhodné zejména pro zpracování vstřikováním (přeppravky, trubky apod.). [14, 3]

Výroba v plynné fázi:

Fluidní lože polymerních částic v plynném etyleny je udržováno recyklačním kompresorem. Recyklovaný plynný etylen vstupuje do reaktoru dnem skrz rozváděcí zařízení. V charakteristické konické horní části reaktoru rychlost plynu klesá s rostoucím průměrem reaktoru, aby se částice udržely ve fluidním loži. Plyn opouští reaktor na hlavě. Je zbaven pevných částic v cyklónu, reakční teplo je odstraňováno chladičem recyklovaného plynu a plyn je potom vracen zpět na vstup ve dně reaktoru.

Vyčištěný etylen je potom stlačen na požadovaný reakční tlak a vstupuje na dno reaktoru se smyčkou. Katalyzátor na bázi oxidů kovů, alkyl aluminium v uhlovodíku jako kokatalyzátor, nižší olefiny jako komonomery a ostatní pomocné chemikálie jsou zaváděny do reaktoru přímo. Práškový katalyzátor se dávkuje proudem dusíku pomocí speciálního dávkovače.

Reakční teplota je 80 až 150 °C a reakční tlak od 0,7 do 2 MPa je řízen dávkovacím kompresorem etyleny. Práškový polymer a nezreagovaný plynný etylen jsou odváděny z fluidního lože ventily na dně reaktoru a jsou expandovány na nižší tlak přibližně asi 0,15 MPa v odplyňovací nádobě, ve které se oddělují částice polymeru od monomerů. Monomery jsou dále odstraňovány z granulí proplachováním směsí páry a dusíku. Proplachy a dopravní plyn jsou recyklovány. [14, 15]

Granule polymeru, zbavené plynu, jsou vedeny do tavného vytlačovacího lisu a peletizovány pod vodou v peletizéru. V případě potřeby mohou být přidávána aditiva do roztaveného polymeru. [14]

1.3 Elastomery

Elastomery, jsou vysoce pružné materiály s nízkou tuhostí, které můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Typickým představitelem jsou kaučuky, z nichž se vulkanizací vyrábí pryže – vysoce pružný materiál, odolný trvalé deformaci. Pryž je vulkanizovaný elastomer a je charakterizována chemickými vazbami mezi makromolekulami, které tvoří uzly prostorové sítě. V důsledku zesíťování je amorfním polymerem. [10]

1.3.1 Kaučuky

Kaučuky jsou polymery, které lze řídkým zesíťováním převést na elastomer neboli pryž. Kaučuky mohou být přírodní nebo syntetické (surovinovou základnou je ropa). Proces síťování nazýváme vulkanizací. Nejběžnější vulkanizace je sírou při teplotách (140 - 160) °C (případně peroxidy aj.).

Atomy síry vytváří příčné vazby (C-S-C) mezi původně lineárními makromolekulami kaučuku. Pro běžný vulkanizovaný kaučuk se používá (2 - 3) % síry, pro polotvrdou pryž (10 - 20) % a tvrdou pryž (ebonit) více jak 20 % síry. Pryž není zhotovována pouze z čistého kaučuku, ale z gumárenské směsi, která obsahuje kromě kaučuku a vulkanizačních činidel také stabilizátory, plastifikátory (např. přírodní kaučuk má v důsledku vysoké molekulové hmotnosti vysokou viskozitu a musí být před zpracováním upraven plastifikátory) a jiné pomocné látky (plniva, pigmenty apod.). Surový kaučuk je za tepla lepivý, za studena tuhý a nepružný, zatímco vulkanizát (pryž) je elastický v širokém rozmezí teplot.

Pryže se vyznačují převážně amorfní strukturou a nízkou teplotou skelného přechodu. Za působení malých sil se silně deformují (100 % až 500 % i více při zatěžování v tahu) a po skončení deformační síly přechází do původního stavu (vyznačují se vysokou pružností). Podobně jako plasty mohou být pryže homopolymery nebo kopolymery, upravující jejich vlastnosti žádoucím směrem.

Průmyslově vyráběných (syntetických) kaučuků je velký počet, lze je rozdělit na kaučuky pro všeobecné použití, z nichž se vyrábí většina běžných pryžových výrobků a kaučuky speciální, které jsou olejovzdorné nebo teplotvzdorné. Přestože existuje široká paleta syntetických kaučuků, zůstává přírodní kaučuk (NR) i nadále významnou surovinou pro výrobu pryží.

K úpravě vlastností pryží jsou v praxi používány také různé směsi kaučuků (zejména při výrobě pneumatik). Kaučuky jsou ve velkých objemech míchány také s plasty (např. NBR/PVC). [10]

1.3.2 Termoplastické elastomery

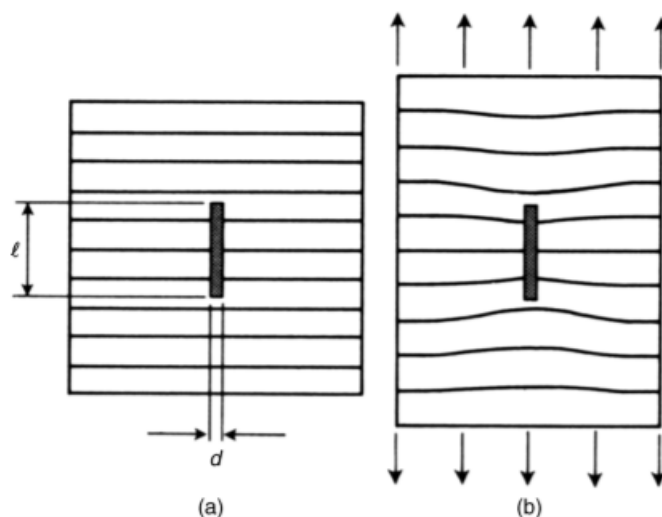
Významnou oblast polymerních materiálů v současné době zaujímají termoplastické elastomery, které vznikají buď kopolymerací (např. kopolyestery, polyeteramidy, termoplastické polyolefiny a polyuretany, etylenvinylacetát, styrenové kopolymery a terpolymery), nebo mísením základního polymeru (např. PP, PA) s elastomerní složkou (např. EPDM, NR). Značný rozvoj těchto materiálů umožnilo využívání polymerních kompatibilizátorů, které zlepšují jak dispergaci složek, tak mezifázovou adhezi a umožňují připravit směsi prakticky z libovolné kombinace výchozích polymerů. I když termoplastické elastomery nedosahují vlastností klasických síťovaných elastomerů (kaučuků), je jejich nesmírnou výhodou velmi snadné vstřikování na běžných vstřikovacích strojích na termoplasty. [10]

2 PLNIVA V POLYMERECH

Obecně když se řekne plniva tak nás napadnou aditiva, které kvůli svým nevhodným geometrickým tvarům, povrchu a chemickému složení jen málo ovlivňují modul pružnosti u polymerů a mají nulový nebo negativní vliv na pevnost. Hlavním příspěvkem aditiv je snížení ceny materiálu tím, že nahradí z části drahý polymer, další ekonomický aspekt aditiv je, že mohou urychlit cykly forem, což je následek zvýšení tepelné vodivosti a snížení smrštění.

V závislosti na typu plniva mohou být ovlivněny i jiné vlastnosti polymeru jako je například viskozita taveniny, ta může být zvýšena přidáním vláknitých materiálů. Je možné také snížit smrštění a tepelnou roztažnost, tyto vlastnosti ovlivňují typicky anorganické plniva.

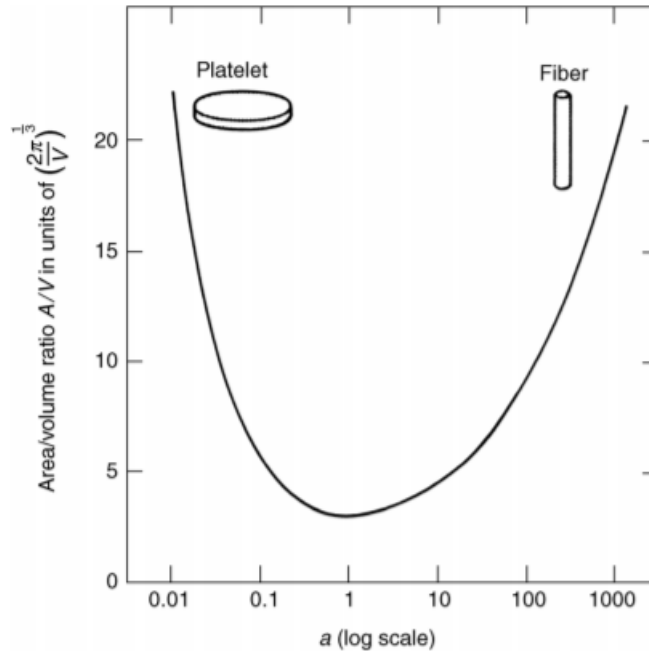
Termín zesilující plniva byl patentován pro lepší popsání plniv, která mají za úkol upravit (zlepšit) mechanické vlastnosti polymeru, primárně pevnost. Anorganické zesilující plniva jsou tužší než samotný polymer a je mnohem těžší je deformovat, díky tomu je pak celek (polymer a plnivo) tužší než samotný polymer, obzvláště v místech kde se dotýká polymer a plnivo. [15]



Obr. 7 cylindrické vlákno v polymeru: a) nedeformovaný stav; b) deformovaný stav při zátěži

Jak je ukázáno na obrázku č. 7, vlákno stlačí polymer kolem sebe, snižuje tak napětí a zároveň zvyšuje tuhost. Zesilující plniva jsou charakterizována poměrně velkým poměrem stran, který je definován jako délka děleno průměr pro vlákna, nebo průměr děleno tloušťka pro destičky a vločky. Pro kuličky, které mají malé zesilující účinky, je poměr stran 1. Užitečný parametr pro charakterizaci efektivity plniva je poměr povrchu (A) vůči objemu

(V), který musí být co největší pro efektivní zesílení polymeru. Obrázek č. 8, ukazuje názorně tento poměr. [15]



Obr. 8 rozdíl mezi poměry stran pro destičky a vlákna

Plniva jsou tedy látky anorganického nebo organického původu a používají se jako částicové plnivo v podobě prášku nebo částic malých rozměrů (kuličky), anebo jako vlákna různé délky. Vzhledem k účinkům na mechanické vlastnosti polymeru mají buď vyztužující, nebo nevyztužující charakter, jako např. moučka získávána rozemletím břidlice, kaolinu, křídly a dalších levných materiálů, které se používají ve formě prášku. Příklad je v použití dřevité moučky v polymerech při stavbě venkovních podlah, teras nebo obkladů. Jedná se o materiál, který na jedné straně eliminuje veškeré nežádoucí vlastnosti dřeva (hnilobu plísně, sesychání, nasákavost, kroucení atd.) a na straně druhé bude podtrhávat vizuální efekt dřevěného povrchu bez jakékoliv údržby a ochranných nátěrů. Jiná plniva mohou mít specifické poslání, např. grafit, zlepšují kluzné vlastnosti polymeru (snižují součinitel tření), práškové kovy, které zvyšují tepelnou vodivost apod. [15]

Při vývoji zesilujících plniv je cílem zlepšit poměr stran u plniv nebo jejich kompatibilitu a hraniční adhezi s chemicky rozdílnými polymery. Takové modifikace nevylepší jen primární funkci plniva (v tomto případě lepší mechanické vlastnosti), ale zlepšují či přidávají další funkce. Tyto funkce a vylepšení jsou popsány dále.

První generace plniv byla založena na mastkových destičkách a asbestových vláknech, hlavně pro jejich pozitivní vliv na tuhost a odolnost proti teple. Vědci se snažili najít náhradu za asbest kvůli jeho negativnímu vlivu na zdraví člověka, toto vedlo k použití částic z uhličitanu vápenatého a slídovým vločkám, tyto látky jsou označovány jako druhá generace plniv. Slída se ukázala jako vhodná náhrada, je více efektivní než mastek ve zvýšení tuhosti a odolnosti vůči teple, zatímco uhličitan vápenatý byl méně účinný ve zvyšování tuhosti, tak měl velmi pozitivní vliv na zvýšení rázové houževnatosti polypropylenových homopolymerů. [15, 16]

Později se ukázali další výhody použití slídy a uhličitanu vápenatého, jako je například lepší zpracovatelnost, schopnost měnit barvu, snížení dlouhodobého efektu zahřívání na stárnutí polymeru.

Mezi další příklad funkcí plniv patří například síran barnatý, který zlepšuje absorpci zvuku. Wollastonit zlepšuje odolnost povrchu proti poškrábání. Skleněné kuličky přidávají na stabilitě rozměru a zvyšují tvrdost, duté skleněné kuličky snižují hustotu. [15, 16]

2.1 Rozdělení plniv podle funkce

Plniva, které v moderní době používáme, jsou různá, mohou se lišit tím, z čeho jsou, tvarem který mají a primárně také účelem a cílem který plní pro polymer.

Podle využití máme plniva proti bakteriální, proti padělení, antioxidanty, antistatické, bio degrační plastikací činidla, pěnová činidla, externí maziva, objemová plniva, retardéry hoření, úpravy vůně, tepelné stabilizátory, odolnosti proti nárazu a interní maziva.

Funkce následujících plniv je primárně ochrana výrobku, který je z polymeru vyroben. Většinou se jedná o ochranu proti vlivům okolí na výrobek a celkově na prodloužení životnosti, kterou výrobek má. [15]

2.1.1 Anti-bakteriální

V současné době se hodně mluví o faktu, že člověk je každý den vystaven bakteriím a mikrobům, kteří se nacházejí na objektech, se kterými pracujeme, zároveň se tímto způsobem chrání také samotný výrobek. V souboji s těmito negativními vlivy na lidské zdraví se začínají používat plniva, které zabraňují šíření těchto škůdců v polymerech, které jsou používány na předměty, jež jsou tomuto riziku vystaveny. [15]

Tyto plniva je možné přidat do všech výrobků, jsou důležité zejména pro nemocnice, výrobce jídla a obecně pro spotřebitele. Je však potřebné zdůraznit, že tyto plniva nejsou náhradou za osobní hygienu.

Fungují na principu kovových iontů, kdy nejvíce efektivní je stříbro, mohou být však použity další směsi. Tyhle ionty jsou stabilní a nereagují s ničím, dokud se nedostanou do kontaktu například s vlhkostí. Tyto plniva jsou uložena v ochranném obalu, který je ochrání při výrobě proti vysokým teplotám a kyselým či alkalickým prostředím.

Přidáním 0,5 až 1,5 % hmotnosti tohoto plniva, pak dokáže plně zabránit rozvoji mikrobiálních a bakteriálních efektů, čímž se prodlužuje životnost výrobku. [16]

2.1.2 Antioxidační

Pomáhají zabránit oxidaci, takže nebude polymer reagovat se vzduchem. Oxidace může způsobit ztrátu odolnosti proti nárazu, protažení, povrchovým trhlinám a ztrátě barev. Pomáhají také zabránit tepelně oxidační reakci, když jsou plasty při výrobě vystaveny vysokým teplotám a ultrafialovému záření. [17]

2.1.3 Antistatické

pomáhají při zabraňování nárůstu statického výboje. Plasty mají obvykle poměrně dobrou schopnost budovat statický náboj na povrchu, čímž velmi narušují proces výroby a zpracování. [17]

2.1.4 Retardéry hoření

Většina polymerů je hořlavá a při hoření vypouští škodlivé plyny. Je tedy velmi důležité zajistit, aby výrobek nezačal hořet, případně aby se oheň nerozšířil.

Retardéry hoření jsou na základě chloridů, fosforů a bromidů, kterýkoliv z těchto prvků nebo jejich kombinace je nápomocná při bránění hoření. Další prvky, jako jsou například antimon a dusík mohou být přidány pro zlepšení efektu.

Pouze 10% plastů co se používá je odolných proti hoření. Budovy jsou jedna z důležitých oblastí, ve kterých je retardace hoření důležitá, dále elektrický průmysl a automobilový průmysl. [17]

Hlavní typy retardérů jsou bromované, organofosforové, hydroxidy kovů a melaminové. Bromované se běžně používají, jsou všestranné a nabízí nejlepší rovnováhu mezi retardací hoření, mechanickými vlastnostmi, zpracovatelností a cenou.

Organofosforové jsou běžně užívané jako polyuretanové pěny, pracují dobře v pryskyřicích s dobrými vlastnostmi a UV stabilitou, v současné době se však od halogenů upouští.

Hydroxidy kovů jsou běžně používané retardéry bez halogenů, mají širokou škálu užití, která zahrnuje polyolefiny, TPE, PVC a dále například nylon.

Melaminy jsou rozrůstající odvětví retardérů hlavně kvůli tomu, že neobsahují halogeny. Výhodou je, že nabízejí nízkou hustotu kouře a malou toxicitu při hoření, environmentálně přijatelné a cenově dostupné. [17]

2.1.5 Tepelné stabilizátory

zabraňují rozpadu plastických výrobků při výrobě. Jelikož procesní teplota bývá většinou nad 180°C tak by byla výroba bez plniv nemožná a plastický materiál by se vnitřně rozpadl. [17]

2.1.6 UV stabilizátory

Plasty se při vystavení UV záření postupně rozpadají, toto vede ke ztrátě barvy a k tomu, že se materiál stává křehkým. Přidání stabilizátorů je potřebné pro zvětšení životnosti části, která je vystavena světlu. Například u černých části se používá stejná látka pro barvení i stabilizaci, jelikož černý karbon absorbuje UV záření.

Existují dva hlavní typy, a to UV pohlcovače a UV stabilizátory. Pohlcovače byly první typy ochranných látek u polymerů, jak název naznačuje, pohlcují UV záření, jsou efektivní v tlustších částech výrobku a je potřeba poměrně velké množství látky pro správné působení.

UV stabilizátory místo pohlcování záření, foto degradaci zabraňují před tím, než začne. [17]

2.1.7 Bio degradační plastikační činidla

Obavy o životní prostředí, a jaký dopad má odpad z plastů způsobily velké bádání v tomhle ohledu. Používání bio degradačních činidel umožňuje plastům rozkládat se v přírodě, a

nemá žádný negativní vliv na funkci polymeru. Na prvním místě by však vždy měla být recyklace.

Definice bio degračního materiálu má dvě části. První je, že by se plast měl stát křehkým při vystavení UV záření. Druhá je, že materiál musí být vhodný pro bakterie, které jej mohou rozložit v bio masu za daný čas, bez produkce toxických produktů.

Oficiálně jsou uznané dvě skupiny materiálu, bio degrační (více než 60% materiálu se rozloží do 28 dní) a rychle bio degrační (materiál se celý rozloží do 10 dní). Pro porovnání uvedu přírodní oleje, které se v přírodě rozloží z 95-100%, takže nemají žádný špatný vliv.

Polyolefiny jsou nejvíce užívané polymery a právě plniva mohou zrychlit oxidaci při vystavení UV světlu nebo teple. Tepelný prvek je zde důležitý, a to z toho důvodu, že výrobek může být v přírodě zakryt půdou.

Tyto materiálu se používají hodně také v zemědělství na ochranu semínek a polí, při růstu se pak rozloží a je neškodný. [17]

2.1.8 Bio stabilizační plastikační činidla

Bio stabilizátory naopak pomáhají výrobku být odolný vůči mikrobům a přírodním efektům, tak aby materiál, ze kterého výrobek je, vydržel delší dobu. [17]

2.1.9 Maziva

Externí maziva slouží pro zamezení poškození plastů a formy, ve které jsou vyráběny. Jsou aplikovány přímo na materiál nebo do formy, aby bylo umožněno vyrábět výrobky bez poškození

Interní maziva zvyšují zpracovatelnost polymeru skrze index toku taveniny. Vnitřní mazivo snižuje viskozitu a také disipaci tepla. Mazivo se dostává mezi jednotlivé molekuly polymeru a funguje tak jako lubrikace při pohybu. [17]

2.1.10 Pěnové plniva

Když je potřebné snížit váhu tlusté sekce vstřikovaného výrobku, použijí se pěnové plniva, dále také pomáhají se snížením počtu propadlin a zkroucením způsobeného žebry nebo tenkou stěnou výrobku.

Často můžeme použít také vstřikování za pomoci plynu, toto je však drahé a ne vždy ekonomicky vhodné, pěnové prvky nabízí alternativu, výsledkem je pak pěnová struktura materiálu.

Stupeň pěnové struktury je určen použitým aditivem. Pro eliminaci propadlin a zkroucení se ho použije menší množství a pěnová struktura je tak nepatrná.

Pro tlusté vstřikované části, ve kterých chceme snížit hmotnost výrobku, platí, že čím více aditiva použijeme, tím větší pěnová struktura bude, a jednotlivé buňky od sebe budou dále.

Existují dva hlavní typy pěnových aditiv, exotermní a endotermní. Exotermní začínají s generací tepla hned při vytvoření plynu, jsou nejvíce používané, protože jsou levné a zároveň poskytují největší snížení hustoty. Endotermní reagují skrze pohlcení tepla a jejich hlavní výhodou je jednotvárná struktura buněk, dále také poskytují velmi hladký povrch a rychlejší cyklus formy. [17]

2.1.11 Úpravy vůně

Čím dál více výrobků z plastů mají vůni přidanou do svého základu, tak aby se hodily pro specifický účel. Obecně jsou vůně přidávány při dokončování výrobku, většinou společně s barvou. Mohou se přidávat také deodoranty, které vylepšují výkon vůní a pohlcují nechtěné pachy. Jsou přístupné ve standardních formách, jako například jablečná příchut'. V rámci velké citlivosti k teplotám jsou přidávány spíše do polyolefinu, než do materiálů které se setkávají s vysokými teplotami, jako je nylon

Aplikace jsou různé, ze začátku se zaměřovalo především na plastické pytle používané pro odpad. Současně se vědci výrobci zaměřují na voňavé plastové disky do šuplíků s oblečením, dále do košů s prádlem a osvěžovačům do kuchyně.

Průmyslové aplikace zahrnují přidávání vůní do výrobků, které se nachází na veřejných místech, jako jsou například hotely a kanceláře. [16, 17]

2.1.12 Barevné aditiva

Jednou z velkých výhod termoplastů je právě schopnost přiřadit jim barvu. Přestože se dají části pobarvit po výrobě, jako se to například dělá u součástí pro auta, tak je mnohem lepší mít barevný samotný plastový díl, díky tomu se barva nikdy nevytratí. Tím že je barva určována pigmentem je také možné sladit barvy jiných dílů a jiných značek. Pigment se přidává do polymeru v tekutém stavu.

Přidání barvy se může provést dvěma způsoby a to už buď předpřipraveným materiálem s pigmentem, nebo přidáním pigmentu do materiálu před vstřikováním. První způsob je připravený již v extrudéru a do vstřikovací jednotky se dodává ve formě pelet.

Druhý způsob je přidání barvicího plniva před vstřikováním, toto plnivo může být buď v peletách, nebo v tekuté formě a má vysokou koncentraci pigmentu. Tento proces může být proveden buď manuálně, nebo přímo ve vstřikovacím stroji.

Kromě problému určení barvy, u které chceme, aby vypadala jako jiná barva v přírodě, je tu ještě problém se světlem. Barva plastu se může jevit různě pod různým světlem. Barva vypadá jinak pod wolframovým světlem než po denním světlem. Výzvou pro lidi co se barvou plastů zaobírají, je pak přijít na správnou kombinaci pigmentů tak, aby barva vypadala stejně ve všech světlech. U některých barev je to nemožné, ty jsou však poměrně vzácné.

Speciální efekty, které plast může emulovat, jsou například metalický, třpytivý, perlový, duhový, fluorescenční, ve tmě svítící, fotochromatický nebo termochromatický efekt. [17]

2.1.13 Zesilující plniva

Existuje spousta druhů plniv, které mohou být přidány do polymerů, velmi důležité pro nás však jsou plniva inertní a zesilující.

Inertní plniva zvyšují tuhost a tvrdost plastu. Většinou zároveň snižují cenu, jelikož jsou levnější než základní polymer. Inertními plnivy jsou uhličitán vápenatý (křída), mastek a síran barnatý.

Tvar a velikost částic je velmi důležitá, čím menší částice je, tím větší hodnotu (co se týče vlastností, jako jsou pevnost v tahu, modul pružnosti a tvrdost) poskytuje. Hrubší částice mohou naopak snižovat mechanické vlastnosti více, než kdyby byl materiál neplněný.

Zesilující plniva zahrnují převážně skelná vlákna a uhlík, s tím že uhlík se používá hlavně na specializované výrobky. Důvodem pro použití těchto plniv je zvýšení pevnosti a tepelné odolnosti. [17]

Velmi důležitým zesilujícím plnivem jsou skelná vlákna, jsou nejvíce používaná, protože mají největší výhody a nejvíce vylepšují vlastnosti polymeru. Průmysl se současně snaží, aby plasty nahradily kovy, to je složité zejména kvůli tomu, že v porovnání s kovy mají plasty nízkou tuhost a pevnost v tahu, rozměrovou nestabilitu (což je způsobeno velkým

koeficientem teplotní roztažnosti a vysokou absorpcí vody), nízkou maximální provozní teplotu, nízkou nárazovou odolnost, nízkou tvrdost, malou odolnost proti poškrábání a malou odolnost proti creepu.

Přidáním skelných vláken se mnoho z těchto vlastností vylepšuje, například dlouhá skelná vlákna v polypropylenu (délka skelných vláken je rovna granulím polymeru), způsobí trojnásobné zvýšení pevnosti v tahu a čtyřnásobné zvýšení tuhosti při pokojové teplotě oproti polypropylenu neplněnému. Navíc se tyto vylepšení stupňují s teplotou, kdy při 100 °C je pevnost v tahu zvýšena čtyřnásobně a tuhost osminásobně. Podobné výsledky mohou být viděny také v nylonu plněném skelnými vlákny, které jsou více používány jako náhrada kovů.

Většina skelných vláken je krátkých, vědci se ale snaží zpřístupnit také dlouhá vlákna, ty poskytují vyšší pevnost oproti krátkým vláknům. Je však třeba zdůraznit, že současně má větší vliv na pevnost orientace vláken, spíše než délka, a orientace je ovlivněna způsobem, kterým materiál teče. Při vstřikování plastů se některé vlákna zlomí, což platí hlavně pro dlouhá vlákna.

Dále jsou nylony plněné skleněnými kuličkami, ty vylepšují odolnost proti stlačení, odolnost proti zahřívání, pevnost v tahu a modul pružnosti. Oproti skelným vláknům je lehčí s nimi pracovat, jsou jednotvárné a mají předvídatelné smrštění a minimální zkroucení. [16, 17]

2.2 Rozdělení plniv podle tvaru

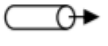

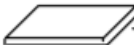



Interakce mezi plnivem a polymerem je důležitá a ovlivňuje způsob, jakým jsou vlastnosti polymeru vylepšovány. Je mnoho faktorů, které vlastnosti polymeru ovlivňují, například objemový (hmotnostní) podíl, míra rozptylu, tvar a orientace, a další. Předpokládáme, že při stejném objemu a rozptylu plniv, jsou právě tvar a orientace vlastnosti, které ovlivňují vlastnosti různě. Povrch plniva se označuje jako reaktivní povrch a je definován následující rovnicí. [18]

$$\gamma = \frac{A}{V}$$

A je povrch plniva a V je objem plniva, obrázek č. 9, znázorňuje hlavní osu a γ hodnotu pro klasické tvary nano plniv. Tři nejběžnější tvary plniv jsou koule (nano částice), disky (nano destičky) a válce (nano trubky a vlákna). Pro kuboidy platí, když $a = b = c$, je to

krychle a má blízko ke kouli; pokud $a = b \gg c$, je to destička; a pokud $a \gg b \approx c$, je to tyč, má blízko k válci.

Předpokládejme, že průměr koule, průměr válce a tloušťka disku je stejná, pak podle obrázku č. 9, mají tyto tvary vliv na zesílení polymeru v dané ose následující vliv, od velkého po malý vliv, koule – válec – disk.

Name	Shape	γ	Parameters
Cylinder		$2\left(\frac{2}{t} + \frac{1}{a}\right) \approx \frac{4}{t}$ as $t \ll a$	t-diameter of cross section area, a-length
Disk-like platelet		$2\left(\frac{1}{t} + \frac{1}{a}\right) \approx \frac{2}{t}$ as $t \ll a$	t-thickness, a-radius
Rectangular platelet		$2\left(\frac{1}{t} + \frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) \approx \frac{2}{t}$ as $t \ll a, b$	t-thickness, a and b-length and width
Sphere		$\frac{6}{t}$	t-diameter
Cuboid		$2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c}\right)$	a, b and c-lengths of the three sides
Cone		$3\left(\frac{1}{h} + \sqrt{\frac{1}{h^2} + \frac{4}{t^2}}\right)$	t-base diameter h-height

Obr. 9 Tvary jednotlivých plniv, hlavní osa a síla efektu v daném směru [18]

V případě, kdy jsou nano plniva náhodně orientovaná, je efektivita nano částic vyšší než nano destiček a ty mají větší efektivitu než nano válce, to je z důvodu, že koule má izotropní vlastnosti, destičky jsou příčně izotropní a válce jsou anizotropní.

Pro všechny tvary plniv platí, že když se jejich nejmenší rozměr zmenšuje, zvyšuje se hodnota γ . To znamená, že čím menší je plnivo, tím lepší efekt má. Toto je podobné Hall-Petch efektu, který je známý u kovů, říká, že pevnost kovu souvisí s velikostí zrn, vztah je popsán následující rovnicí.

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-\frac{1}{2}}$$

Kde σ_0 a k jsou konstanty materiálu a d je průměr zrna, tato rovnice ukazuje, že při snižování průměru zrna, se pevnost zvyšuje. Zajímavé je, že u kovů byl zjištěn limit, do kterého tato rovnice platí, a dá se předpokládat, že u polymerů bude tato interakce podobná. [18]

3 MĚŘENÍ TVRDOSTI

Tvrдость je velmi důležitá vlastnost konstrukčních materiálů užívaných ve strojírenství. Tvrдость má velký vliv na odolnost materiálu proti opotřebení a otěru, stejně tak pomáhá při odolnosti řezných nástrojů, přičemž platí, že obráběný materiál musí být měkčí než materiál obráběcího nástroje. Tvrдость kovových materiálů lze ovlivnit tepelným (chemicko- tepelným) zpracováním. [4]

3.1 Definice tvrdosti

Tvrдость je mechanická vlastnost, která lze poměrně jednoduše změřit a zjistit, kdy používané metody měření prakticky neporušují měřenou součást.

Tvrдость je definována jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa. Hodnoty tvrdosti se uvádějí buď bezrozměrně, nebo jednotkou $N \cdot mm^{-2}$.

Použití této jednotky může vést k chybné záměně tvrdosti za pevnost, a proto se často tvrdost uvádí bezrozměrně s udáním způsobu měření nebo stupnice. [4]

3.2 Dělení metod měření tvrdosti

Metody měření tvrdosti lze dělit mnoha způsoby, primárně podle způsobu zatížení může být zkouška dynamická (Poldi kladívko, Baumanovo kladívko, Shoreho skleroskop, duroskop) nebo statická (tvrдость podle Brinella, Knoop, Rockwella, Vickerse).

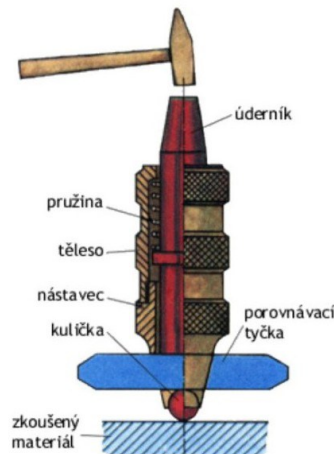
Dále je možné dělit zkoušky tvrdosti podle způsobu, jakým materiál testují, 3 hlavní styly jsou vrypové (Martens), vnikající (Brinell, Knoop, Rockwell, Vickers) a odrazové (Shore). [4]

3.3 Dynamické zkoušky tvrdosti

3.3.1 Poldi kladívko

Zkouška se dělá na malém, jednoduchém a přenosném stroji s malou vahou. Soupravu tvoří měřidlo tvrdosti Poldi, porovnávací tyčinka, Brinellova lupa a tabulky tvrdosti. Vnikajícím tělesem je kalená ocelová kulička, která je umístěna ve třmínku spojeném se samotným tělískem. Mezi úderníkem a kuličkou je vložena porovnávací tyčinka. Pak se tento tvrdoměr postaví kolmo na zkoušený vzorek a úderem kladívka na tvrdoměr se vytvoří

působení síly, které způsobí vtisk. Měří se průměry vtisku v obou směrech, a to jak v tyčince, tak ve zkoušeném vzorku. Spočítají se aritmetické průměry vtisků a s pomocí tabulek se vyhodnotí tvrdost. Tuto tvrdost značíme HB. Výhodou této zkoušky je, že můžeme měřit tvrdost velkých součástí, které by nebylo snadné přenést do laboratoře. [4, 5]



Obr. 10 Poldiho kladívko

Měřicí rozsah: do 450 HBS

Průměr kuličky: 10 mm

Počet hranolů: 2 ks

Zvětšení mikroskopu: 20x

3.3.2 Baumanovo kladívko

Je přenosné zařízení užívané často ve výrobních halách pro změření tvrdosti. Odjištěním a spuštěním pružiny, jež je součástí kladívka, dojde k silovému úderu na vnikající těleso ve tvaru kuličky a k jeho vtlačení do povrchu zkoušeného tělesa. Měří se průměr vtisku d_{mat} , který je vytvořen na povrchu zkoušeného materiálu. Tvrdost se určuje jako poměr použité síly a plochy vtisku (má povahu napětí). Zkouška se provádí na povrchu, který je hladký a nemá nerovnosti, bez okujené vrstvy, cizích tělísek a bez maziva. Na protilehlé straně zkoušeného tělesa by se po zkoušce neměla objevit žádná patrná stopa deformace. [4, 5]



Obr. 11 Baumanovo kladívko

Měřicí rozsah: 100 – 400 HBS

Působící energie: 4,9 J

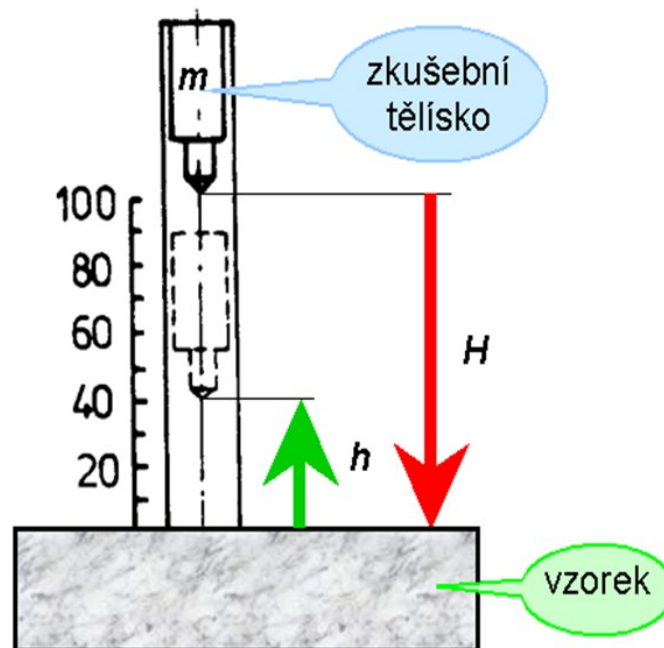
Průměr kuličky: 10 mm

Rozměry: 55 x 370 mm

3.3.3 Shoreho skleroskop

Tato zkouška je založena na pružném odrazu tělesa o standardizované hmotnosti, které padá z předem definované výšky na povrch testovaného tělíska. Při nárazu tělesa se část pohybové energie spotřebuje na nevratnou plastickou deformaci povrchu zkoušeného tělesa a zbývající energie se projeví odrazem tělesa ve formě pohybové energie. Z dosáhnuté výšky po odrazu se vypočte hodnota tvrdosti, která je ovšem u dynamických metod zkoušení tvrdosti změřena s menší přesností než u statických metod. Vzhledem k tomu, že zkouška je založena na pružné deformaci zkoušeného povrchu, nesmí být na tělese patrná viditelná deformace. Výsledná informace o hodnotě tvrdosti je zapisována - hodnota tvrdosti HSh. U současných přístrojů pro dynamické zkoušky tvrdosti se používají tělesa o jiném tvaru a hmotnosti než u původní metody a k udělení počáteční energie se využívá energie pružiny nebo elektromagnetického pole. Vyhodnocení je prováděno výlučně za podpory počítače s možností přepočtu na jiné stupnice tvrdosti. Přesnost měření závisí na mnoha faktorech, jako je hladkost povrchu, kolmost dopadu tělíska, hmotnosti zkoušeného

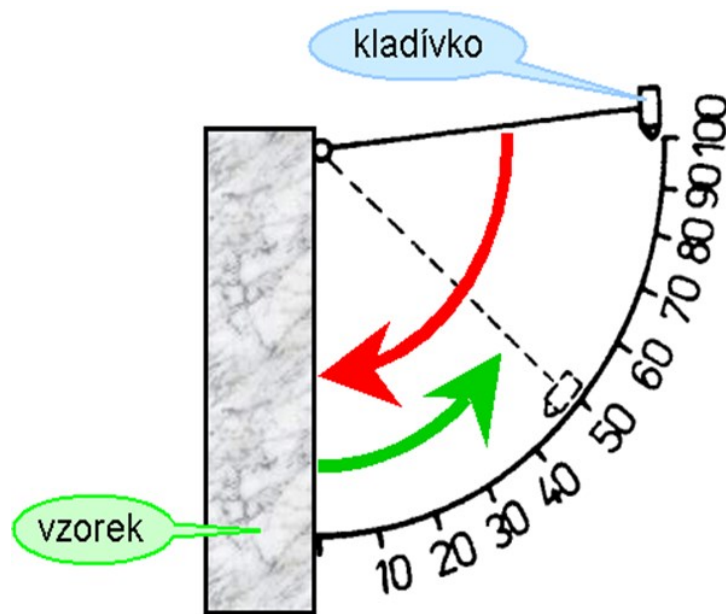
předmětu a také především na modulu pružnosti testovaného materiálu, takže porovnávat lze výsledky měření jen u materiálů s přibližně stejným modulem pružnosti. [5]



Obr. 12 Shoreho skleroskop

3.3.4 Duroskop

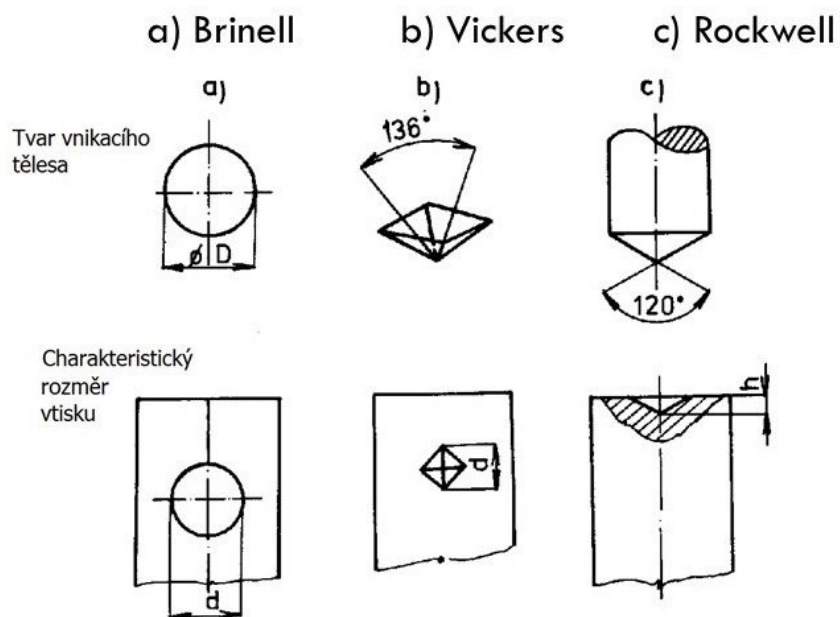
Metoda Duroskop se používá na měření tvrdosti svislých ploch. Velikost tvrdosti je pak vyjádřena pomocí úhlu odrazu definovaného zkušebního tělíska (kladívka). Výhodou je odloučení vlivu tření kladívka ve vedení, ke kterému dochází u Shoreho skleroskopu. [5]



Obr. 13 Durosok

3.4 Statické zkoušky tvrdosti

Zkušební těleso neboli indentor je do zkoušeného materiálu postupně vtlačén pozvolna vzrůstající silou, síla působí ve směru kolmém k povrchu vzorku. Tyto zkoušky jsou chtěné pro svou jednoduchost, přesnost a možnost provést zkoušku znova pro získání stejných výsledků. [5]



Obr. 14 znázornění nejvíce užívaných metod pro měření tvrdosti

3.4.1 Zkouška tvrdosti podle Knoop

Tato metoda byla definovaná v roce 1939 v USA a vychází z Vickersovy metody.

Indentorem je tedy jehlan a jeho základnou je protáhlý kosočtverec. Výsledný vtisk má poměr úhlopříček zhruba 1:7. Knoopova zkouška je popsána mezinárodní normou ČSN ISO 4545.

Výhodou Knoopova indentoru je, že deformace jsou poměrně největší u krátké úhlopříčky a tímhle směrem je tedy největší odpružení při odlehčení, kde naopak ve směru dlouhé úhlopříčky je toto odpružení zanedbatelné.

Další výhodou je, že vtisk lze udělat takovým způsobem, že lze s velkou přesností měřit tvrdost u úzkých součástí.

Například u cementovaných nebo nitrídaných povrchů lze tvrdost zachytit mnohem lépe než u zkoušky vickersovy. Jelikož indenter neproniká příliš hluboko, lze tuto metodu použít také u materiálů s úzkou povrchovou vrstvou.

Nároky na správný průběh zkoušky:

- Povrch zkoušeného materiálu musí být připraven jako metalografický výbrus
- Vzorek musí být uložen na tuhé podložce
- Indentor je vtlačován kolmo k povrchu vzorku
- Doba zatěžování od nuly do maximálního nesmí překročit 10s

Příklad způsobu označení naměřené tvrdosti:

620,5 HK 0,1 – 62,5 mikrotvrdost dle knoop, měřeno při základních podmínkách zkoušky, zatížení 0,0098 N, doba působení síly 10 až 15 s [4, 5]

3.4.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Indentor se téměř neliší od klasického pro měření makrotvrdosti podle Vickerse, rozdíl je primárně v délce příčného ostří. Při měření mikrotvrdosti se používají hlavně nízké zatěžující síly, zkoušený povrch tak musí být velmi dobře upraven, aby bylo měření přesné. Nevýhodou také je, že vtisky již nezanechávají geometrickou podobnost, což znamená, že výsledná tvrdost je závislá na velikosti zatěžující síly.

Nároky na správný průběh zkoušky:

- Tloušťka měřené součásti musí být minimálně 1,5 násobek délky úhlopříčky vtisku
- Zkoušený materiál musí být uložen na tuhé podložce
- Indentor musí směřovat kolmo k povrchu zkoušeného materiálu
- Doba, po kterou působí zatěžovací síla, musí být v intervalu od 2 do 8 sekund a
- rychlost zatěžování nesmí překročit 0,2 mm/s

3.4.3 Zkouška tvrdosti podle Brinella

Mikrotvrdot podle Brinella se zjišťuje vtlačováním ocelové kalené kuličky o průměru D do zkušebního tělesa silou F, která směřuje kolmo k povrchu tělíska po předem určenou dobu. Následně po odlehčení se změří průměr vtisku d.

Průměr D bývá 1 mm, 2,5 mm, 5 mm a 10 mm. Průměr kuličky se určuje dle tloušťky t měřeného materiálu. Platí, že minimální tloušťka materiálu je desetinásobek hloubky vtisku. V opačném případě by se mohla do výsledků zkreslit tvrdost podložky.

Doba působení síly o dané velikosti závisí na struktuře materiálu. Měkčí materiály se zatěžují delší dobu. U slitin železa je zatížení od 10 do 15 s. U neželezných slitin od 10 do 180 s.

Přesnost měření závisí na správném proměření vtisku. U Brinellovy zkoušky je měření vtisku poměrně nepřesné. Vtisk bývá někdy nezřetelný a nesouměrný. Na průměr vtisku má velký vliv i vtažení materiálu po kraji vtisku (u materiálu nezpevněného) nebo naopak vytlačení obvodového valu (u materiálu zpevněného). Příčinou další chyby je deformace použité vtlačované kuličky (je z kalené oceli). Pro materiály tvrdší než HB=400 není ocelová kulička vhodná a používají se kuličky ze slinutých karbidů. [5]

Výpočet tvrdosti ze zjištěných parametrů:

$$HB = (0,102 \cdot F) / A$$

F - síla v N

A - povrch vtisku vytlačeného vrchlíku, který je považován za kulový.

3.5 IRHD (International Rubber Hardness Degree)

IRHD je zkratka pro mezinárodní stupeň tvrdosti pryže, je to běžně používaná metoda, při které se tvrdost pryže určuje z hloubky průniku specifikovaného indentoru (tím je tuhá kulička), do pryžového vzorku, rozsah je od 0 do 100, kde 0° znamená, že materiál nevykazuje žádnou odolnost proti vniku a 100° znamená, že materiál nevykazuje žádnou měřitelnou indentaci. Většinou se tato hodnota měří Shore A nebo Shore D duroskopem. [6]

3.5.1 Shore A, Shore D

Existuje celá řada přístrojů tohoto typu lišících se rozsahy. V ČR se nejvíce používá přístroje typu A a D. Tyto tvrdoměry jsou založeny na zatěžování pomocí pružin, které je nutné před měřením kontrolovat a cejchovat. Měření tvrdosti Shore D se podle normy ISO ČSN používá v případech, kdy tvrdost daného materiálu překračuje 85 jednotek stupnice Shore A.

Podstatou zkoušky u metody typu D je měření odporu proti vtlačování hrotu předepsaného tvaru do zkoušeného materiálu. Odpor, který pryž klade, se zajišťuje pomocí pružiny. Tvrdost je nepřímo úměrná vniku ocelového hrotu do zkoušeného materiálu a závisí na modulu pružnosti a viskoelastickém stavu vulkanizátu.

Vyjadřuje se v jednotkách Shore D. Zkušební těleso musí být hladké, rovné a bez viditelných defektů. Velikost se musí volit tak, aby jednotlivá měření byla v místech vzdálených nejméně 12 mm od okraje a od sebe vzdálených nejméně 5 mm. Tloušťka musí být nejméně 6 mm, při tvrdosti nad 50 Shore D může být 3 mm. Zkušební těleso je možné složit z několika tenčích vrstev, aby se požadované tloušťky dosáhlo. Vzhledem k tomu, že nelze vždy dosáhnout dokonalého kontaktu mezi jednotlivými vrstvami, nemusí se výsledky měření na vícevrstvých zkušebních tělesech shodovat s výsledky na zkušebních tělesech z jednoho kusu. Přítlačná síla tvrdoměru je vyvozována ocelovou pružinou, která se unavuje a považuje se v měření za nespolehlivý prvek.

Při častém používání dochází také k obroušování hrany čidla a k jeho poškození při manipulaci. Výhoda tvaru čidla spočívá v tom, že vztah mezi hloubkou deformace h a $\log E$ je lineární [6]

4 MIKROTVRDOST

Zkoušky jsou principálně stejné jako statické zkoušky makrotvrlosti, ovšem na rozdíl od nich mají zkoušky mikrotvrlosti markantně nižší sílu vtisku (často se uvádí hodnota 19,8N jako hranice mezi makro a mikrotvrlostí).

První experiment s takovou menší silou byl proveden ve Velké Británii v roce 1932. Snižování sil má samozřejmě jako následek také menší velikost vtisku, k proměřování slouží kvalitní optika.

Jednou z charakteristických veličin polymerních materiálu je tvrdost. Oproti kovům je zde rozdíl, jelikož polymery jsou houževnaté, někdy i pružné. Z tohoto hlediska nelze stanovit jednotnou metodu pro všechny materiály. Přístroje jsou obvykle konstruovány na principu vtlačování tělíska do materiálu. Tvrdostní zkoušky se proto vyvinuly v měření odporu celého objemu proti vtlačování tvrdých těles definovaných tvarů.

Zkoušky mikrotvrlosti jsou vhodné pro následující:

- Malé nebo tenké součásti
- Hodnocení svarů
- Zjištění rozdílů tvrdosti mezi hranicemi a vnitřky zrn
- Měření tvrdosti tenkých povlaků
- Studium difúzních pochodů
- Měření křehkých materiálů
- Měření tvrdosti strukturních složek a fází

Metody testování tvrdosti používají indenter, který je zasunut do povrchu za určité zátěže. Indentace má přesně definovaný čas, který sonda zůstává zaražena v materiálu. Při tradičním mechanickém testování je tvrdost určována podle velikosti nebo hloubky otisku, který po indentaci zbyl v materiálu. Tvrdost dělíme na makrotvrlost a mikrotvrlost, kdy makrotvrlost užíváme pro zátěže přes 10 N. [6, 7]

Mikrotvrlost je naopak využívána právě pro zátěže nižší než 10 N (obecně tedy pro vzorky menšího objemu, úzkého průřezu, plechů a mělkých nátěrů). Dvě nejvíce známé a nejvíce používané metody měření mikrotvrlosti jsou Vickersův a Knoopův test mikrotvrlosti.

Pro více přesné a reprodukovatelné měření se musí u testů mikrotvrlosti počítat s vlivy, které se objevují s menší velikostí zkoumaných vzorků, s vlivy prostředí a přípravy. Vzor-

ky musí být plochou kolmo ke špičce indentoru, velmi drsný povrch pak může jednoduše snížit přesnost dat, které jsou z testování získány, často je doporučeno vzorky před testováním ošetřit doporučenou metodou dokončování a vyhladit tak povrch testované součásti. Při testování mikrotvrdomosti musíme také dbát na izolaci systému od vibrací, které mohou způsobit zkreslené výsledky. Pro vzorky které jsou měřeny ve více fázích a různých vnitřních strukturách je potřeba vypracovat statistickou analýzu pro lepší demonstraci výsledků.

Tradiční testy mikrotvrdomosti používají optickou analýzu otisku, může tak vzniknout chyba, strojové testy jsou v tomto ohledu mnohem přesnější. Na rozdíl od Vickerse nebo Knoopu používá instrumentovaná indexace tříboký pyramidový indentor (Berkovich). Tento tvar dovoluje vrcholu indentoru aby teoreticky mohl být vybroušen do velikosti atomu.

Použitím tohoto nanoindentoru s velkou zátěží (které mohou být až 1 N), poskytuje výsledky, které jsou nesrovnatelně s jinou technologií přesné a také se vyvarují chybám lidského elementu. [6, 7]

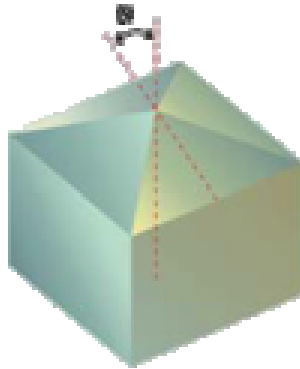
4.1 Zkouška mikrotvrdomosti podle Vickerse

Zkoušku popisuje evropská norma ČSN EN ISO 6507 – 1. Norma je podle velikosti zatěžujících sil rozdělena na tři části viz tabulka č. 1.

Tab. 1 Rozdělení zkoušek dle Vickerse

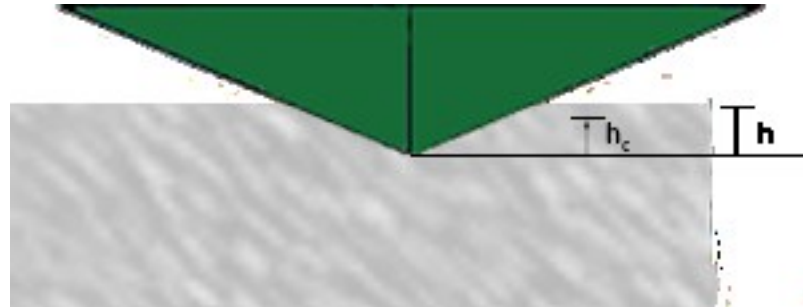
Oblast zkušebního zatížení [N]	Symbol tvrdosti	ISO 6507 - 1
$F > 49,03$	HV > 5	Zkouška tvrdosti dle Vickerse
$1,961 < F < 49,03$	HV 0,2 až < HV 5	Zkouška tvrdosti dle Vickerse při nízkém zatížení
$0,09807 < F < 1,961$	HV 0,01 až < HV 0,2	Zkouška mikrotvrdomosti dle Vickerse

Test mikrotvrdomosti podle Vickerse používá Vickersův indentor (Obr. č. 15), který je vtlačěn do povrchu pod specifikovaným zatížením, pod touto silou je obvykle 10 sekund indentor držen. Poté co je indexace dokončena, je výsledný otisk analyzován opticky, měří se délky diagonál a z nich se poté spočítá velikost otisku. [6, 7]



Obr. 15 Vickersův indentor

U této metody musíme myslet na to, že může být mírně nepřesná z důvodu lidské chyby měření, a to hlavně u nižších hodnot aplikovaných sil, jež korelují s malou velikostí testovaného vzorku a tím pádem i malým otiskem. Z norem můžeme vyčíst, že by diagonály indentačního otisku měli mít délku diagonál větší než 17 mikrometrů, u povlaků by nejmenší vrstva měla být aspoň 60 mikrometrů, jinak by mohly být získané výsledky nevyovídající.



Obr. 16 Indentační schéma

Jak můžeme vidět (Obr č. 16), tak pro mnoho vzorků nemusí odpovídat kontaktní hloubka (h_c) hloubce skutečné indentace (h), to se děje z toho důvodu, že materiál obklopující otisk je elasticky deformován při indentačním procesu. Tento efekt tedy taky musíme zohlednit při měření mikrotvrdosti, jelikož může při malých velikostech vzorku poměrně výrazně ovlivnit výsledky měření. [8]

Výpočet mikrotvrlosti podle Vickerse:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1,8544F}{d^2} [kgf/mm^2]$$

HV – Vickersovo číslo tvrdosti

F – Síla, kterou působí indentor [N]

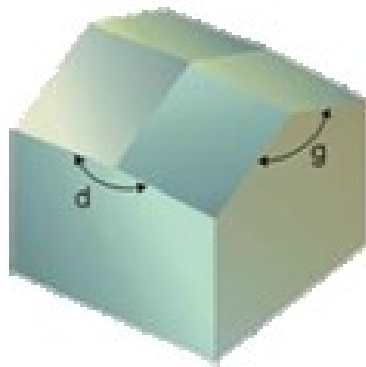
d – Délka uhlopříčky [mm]

Například hodnota mikrotvrlosti pro HDPE je podle Vickerse 7,9 až 9,9.

4.2 Zkouška mikrotvrlosti podle Knoop

Knoopův test mikrotvrlosti je velmi podobný testu Vickerse. Knoopův indentor (viz. Obr. č. 17) je také používán vtlačení do povrchu tělesa, kterého chceme zjistit mikrotvrdot, rozdíl je však ve tvaru indentoru, je delší a má obdélníkovou základnu. Tato metoda je často využívána u menších sil a je potřebné velmi opatrně připravovat vzorky

Knoopův test se používá u vzorků, ve kterých chceme mít vtisky blízko u sebe, nebo například na kraji tělesa, a právě obě tyto potřeby jsou lépe splněny tvarem Knoopova spíše než Vickersova indentoru.



Obr. 17 Knoopův indentor

Každá síla, kterou můžeme indentorem vyvíjet má přiřazený vlastní čas po který je indentor zapíchnut v tělese. Na rozdíl od Vickersovi metody měření mikrotvrlosti, používá Knoopova metoda pouze delší uhlopříčku. Výsledné měření indentace je pak převedeno na Knoopovo číslo tvrdosti pomocí grafu. Knoopův indentor, který je zde uveden (viz. Obr. č. 17) má úhly $d = 172,50^\circ$ a $g = 130,00^\circ$. [8]

V rámci limitací, která tato metoda má v nižších užitých silách, je problém měřit správně tenké vrstvy. Kvůli rozvoji nano technologií, které se pohybují v nanometrech, je tato metoda více opomíjena pro novější a progresivnější technologie, jako je například nanoindentace.

Výpočet mikrotvrlosti podle Knoop:

$$HK = \frac{F}{C_p \cdot L} \left[\frac{kgf}{mm^2} \right]$$

HK – Knoopovo číslo tvrdosti

L – Délka nejdelší úhlopříčky [mm]

F – Síla, kterou působí indentor [N]

C_p – korekční faktor pro tvar indentoru

4.3 DSI (depth sensing indentation)

Tato technika měření zatížení a indentace nám dovoluje určovat mechanické vlastnosti v průnikových hloubkách už 20 nano metrů, čímž se vyhneme substrátovému efektu na měření. Možnost udělení tohoto testu v menších dávkách je důvodem, proč je tato technologie zvolena pro charakterizaci mechanických vlastností tenkých filmů, povlaků a například magnetických hard disků.

Správně definovaná geometrie indentoru je důležitá pro získání dobrých otisků v materiálu. Perfektně tvarovaný vrchol je těžké dosáhnout, například Berkevich má jako indentor tří stranou pyramidu a poskytuje ostrý vrchol, který je v porovnání s Vickersovým indentorem, kterým je čtyř straná pyramida, mnohem ostřejší. Toto je hlavní důvod proč jsou Berkevichovi indentory používány ve strojích které provádějí metodu DSI. I tyto hroty jsou v mikroskopickém měřítku tupé na vrcholu.

Data získané testováním využitím Berkovichova indentoru se vyhodnocují pomocí metody Oliver and Pharr, která byla navržena roku 1992 a má své kořeny v metodě Doerner - Nix. Tato metoda využívá série zátěžových cyklů, aby se vyhnula termálním a plastickým deformacím, zatímco Doerner – Nix metoda užívá cyklus jen jeden. [20]

4.3.1 Teorie DSI

Technika DSI se skládá z dvou úkonů, a to udělení otisku do zkoušeného materiálu za použití známé síly s indentorem známé geometrie a poté analyzováním chování mezi použitou silou a způsobenou dislokací. Rovnice z teorie plasticity mohou být použity pro zjištění elastického modulu E , tvrdosti H , a to za předpokladu že jsou splněny následující podmínky. Materiál se chová podle zákonů pružnosti a doteková oblast mezi indentorem a materiálem je konstantní.

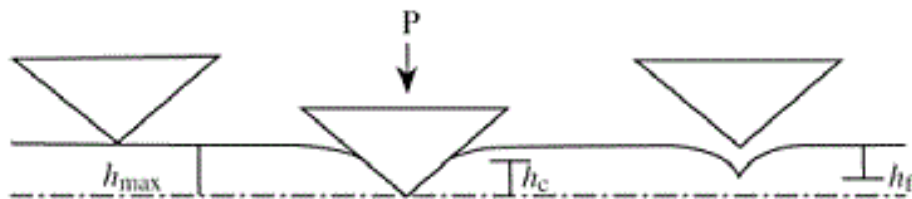
V tomto případě se použije Sheddonovo řešení (pro válcový vzorek), které vede k jednoduchému vztahu mezi zátěží P a průnikovou hloubkou h .

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} h \quad (1)$$

Kde a je průměr válce, μ je modul pružnosti ve smyku a ν je Poissonovo číslo. Dále do této rovnice při znalosti $A_c = \pi a^2$ a toho jak je smykový modul pružnosti spojen s modulem pružnosti dosadíme právě modul pružnosti.

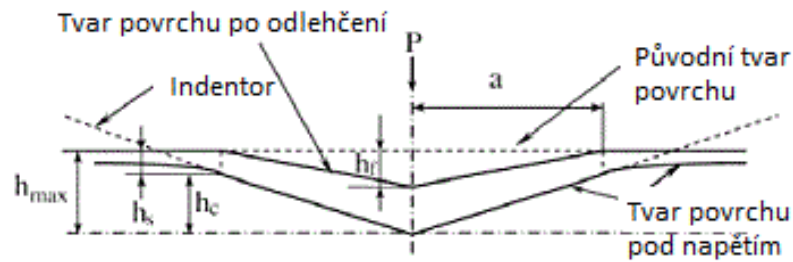
$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\pi} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (2)$$

Kde S je tuhost materiálu, modul pružnosti můžeme získat z relaxační křivky, Poissonovo číslo a styčná plocha jsou dány.

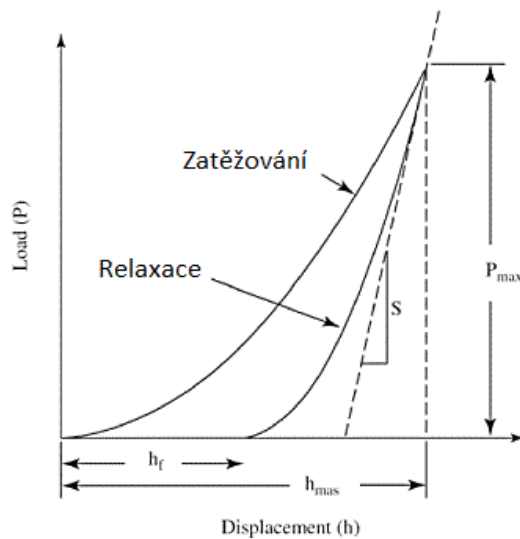


Obr. 18 Testovaný materiál před a po indentaci

Na obrázku č. 18, můžeme vidět jakým způsobem se materiál při průniku indentoru deformuje. [20]



Obr. 19 znázornění chování materiálu při uvolnění zatížení



Obr. 20 schematické zobrazení závislosti deformace testovaného vzorku při zatěžování a relaxaci

Na obrázku č. 20, můžeme vidět elastické chování testovaného materiálu, ten se po odlehčení vrací částečně do původního tvaru v rámci elastického chování, z těchto křivek zatížení a relaxace lze spočítat spoustu vlastností testovaného vzorku. [20]

$$A_c = \frac{d^2}{2} \quad (3)$$

Za pomocí rovnic (3) a (4) můžeme postupně dojít k vypočítání Vickersova čísla tvrdosti.

$$d = \beta \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (4)$$

Dosazení těchto rovnic získáme rovnice následující.

$$A_V = \frac{d^2}{2 \cos 22^\circ} \quad (5)$$

$$H_V = \frac{P}{A_V} \quad (6)[20]$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Zásady pro vypracování práce na téma „Mikro-mechanické vlastnosti HDPE plněného nano-plnivý“:

- Vypracování literární studie na dané téma
- Příprava zkušebních těles pro experiment
- Provedení experimentu
- Vyhodnocené naměřených hodnot

Cílem této diplomové práce je najít druh nano plniva a následně jeho koncentraci pro vylepšení mikro mechanických vlastností u polymeru HDPE, tak aby vykazoval co nejlepší možné vlastnosti.

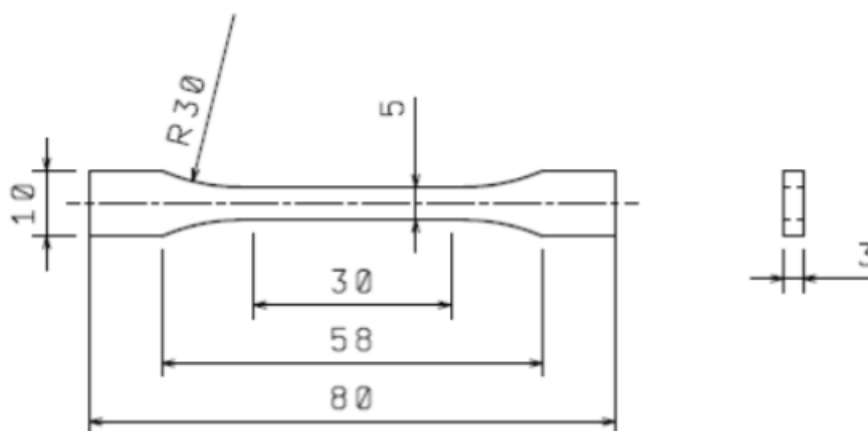
Nano plniva, mezi kterými se hledalo to nejlepší, byly vybrány tyto tři, sférický ZnO 81P, Cloi 93A a ZnO 155 P2. Tyto nano plniva se smíchali s HDPE, vždy jedno nano plnivo a HDPE v dané koncentraci, a poté byly vystříknuty lopatky, na kterých se mohli provádět testy.

Pro porovnání a především vyhodnocení výsledné mikrostruktury je použit rentgen, ten zaručí přesný a blízký pohled na kompatibilitu nano plniv a HDPE.

6 VÝROBA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Výroba zkušebních těles, které bylo potřeba připravit z každé kombinace nano plniva a HDPE, probíhala na vstřikovacím stroji, tento stroj musel být v první řadě správně konfigurovaný, aby byly testovací lopatky ideální, vše probíhalo dle norem.

Tvar a rozměry zkušebních tělísek pro jednotlivé zkoušky udává norma ČSN EN ISO 527-2 typ 1BA. Pro vybrané zkoušky, přesněji kríповé a strukturní, byl vždy volen menší rozměr i tvar ze dvou možných.



Obr. 21 rozměry zkušebního tělesa

6.1 Materiál zkušebních vzorků

Jako hlavní pilíř mého zkoumání vlivu nano plniv na mechanické vlastnosti byl zvolen základní materiál HDPE, a to typ 8810 Horgen, dovozcem tohoto materiálu je firma DOW company ze Švýcarska.

Jednotlivé nanoplniva jsou potom sférické ZnO 81P, Cloi 93A a ZnO 155 P2.

Tab. 2 základní vlastnosti HDPE 8810 Horgen

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Hustota	0,957	g/cm ³
Index toku taveniny	0,048	g/10min
Síla vláken v tahu	230	kg/cm ²
Síla vláken při prasknutí	300	kg/cm ²
Protáhnutí při prasknutí	>500	%
Modul pružnosti	10000	kg/cm ²

6.1.1 HDPE

HDPE je polymer, se kterým bylo pracováno, je to zkratka z anglického spojení high density polyetylene, což v češtině znamená vysoko hustotní polyetylen, ten je běžným plastem, který se používá ve spoustě různých odvětvích.

Řadí se mezi nejtvrďší druhy polyetyleny, na druhou stranu je také nejméně ohebným mezi polyetyleny. Molekulární struktura je lineární a má velmi malý počet bočních řetězců, v praxi se s ním běžně setkáme v závodech, které se zabývají primárně výrobou nádob na kapaliny, přepravných beden a tak dále.

6.1.2 Nano plniva

Nano plniva, které jsou vyrobena z oxidu zinečnatého, se řadí mezi nejperspektivnější a zároveň také nejpoužívanější nano plniva co se momentálně vyrábí.

Mají unikátní funkční vlastnosti jako je například UV protekce, ochrana proti korozi a další. K výrobě dochází homogenní hydrolýzou ze síranu zinečnatého za pomoci močoviny. Poté se výsledek žihá za 800 °C teploty po dobu dvou hodin. Tímto procesem je získán oxid zinečnatý v hexagonální soustavě s deskovými částicemi.

Nano plnivo Cloi 93A oproti zbylým dvěma nano plnivům mělo nejmenší nano částice a docházelo tak k nerovnoměrnému obalování granulátu HDPE. U těchto případů se přidává do směsi granulátu s nano plnivem olej, který zaručí dokonalé obalení granulátu a zabrání propadávání částic nano plniva do šneku vstřikovacího stroje z násypky.

Při vstřikování materiálu HDPE s nano plnivem ZnO 155 P2 šlo už podle prvního pohledu vidět, že u vzorku došlo ke změně čisté bílé barvy na šedou barvu. Pro kvalitu a spolehlivost vzorků bylo potřeba šnek vstřikovacího stroje vyčistit čistým HDPE a znovu dát vzorky vstříknout za stejných procesních podmínek, výsledné vzorky však byly totožné jako předchozí.

6.2 Míchání materiálu

Před vstřikováním materiálu bylo potřeba směs zamíchat, to se provedlo ručně a to ve třech různých hmotnostních procentech. Jedna várka měla 1% plniva, druhá 3% plniva a třetí 5% plniva, zbytek směsi byl HDPE.

6.3 Vstřikování

Samotné vstřikování testovacích vzorků bylo provedeno na horizontálním vstřikovacím stroji ARBURG allrounder 170U.

Procesní podmínky byly nastaveny tak, aby vyrobené vzorky vyhovovaly normám, viz tabulka č. 3.

Tab. 3 procesní podmínky nastavené na vstřikovacím stroji

Procesní podmínky	HDPE
Teplota formy [°C]	40
Teplota vstupního pásma [°C]	185
Teplota přechodového pásma [°C]	205
Teplota výstupního pásma [°C]	215
Teplota trysky [°C]	220
Vstřikovací tlak [MPa]	60
Dotlak [MPa]	45
Doba dotlaku [s]	30
Vstřikovací rychlost [mm/s]	50
Dráha dávkování [mm]	48
Doba chlazení [s]	23

6.4 Mikro-indentální test

Po výrobě testovacích tělísek se přešlo k samotnému měření, to se provedlo na mikro indentačním testeru (MHT³) od firmy Anton- Paar. Měření každého vzorku proběhlo celkem 10 krát, aplikované zatížení bylo po celou dobu testu 2 N, výdrž na maximálním zatížení pak byla stanovena na 90 s.

Zatěžující a odtěžující rychlost byla nastavena na 4 N/min. Jako vnikající tělísko byl zvolen čtyřboký diamantový jehlan, ten má vrcholový úhel 136°.

6.5 Měření mikrostruktury

Po mikro indentačním testu bylo jako další cíl změřit mikrostrukturu, toto měření mikrostruktury probíhalo na rentgenu Xpert Pro- Pan Analytica, a spočívá v tom, že se vysílá rentgenové záření, které dopadá na vzorek uchycený v čelistech rentgenu a poté dochází k odrazu nebo lomu tohoto záření, tento lom či odraz se pak zaznamenává do grafu.



Obr. 22 rentgen na měření mikrostruktury

Zařízení, na kterém se tento úkon prováděl, je možné vidět na obrázku č. 22. Jednotlivá měření trvala deset minut, díky tomu je pak výsledná křivka v difraktogramu plynulá a je na ni snadné rozpoznat jednotlivé nárůsty hodnot.



Obr. 23 uchycení vzorku v čelistech rentgenu

7 MIKROSTRUKTURA

Měření mikrostruktury je provedeno pomocí difraktometrie, což je technologie měření založená na optickém základu, k měření se používá rentgenový paprsek. Rozmezí, ve kterém se pracovalo, bylo od 3 do 30°, 2θ s krokem 0,05 s a výdrž 5 s.

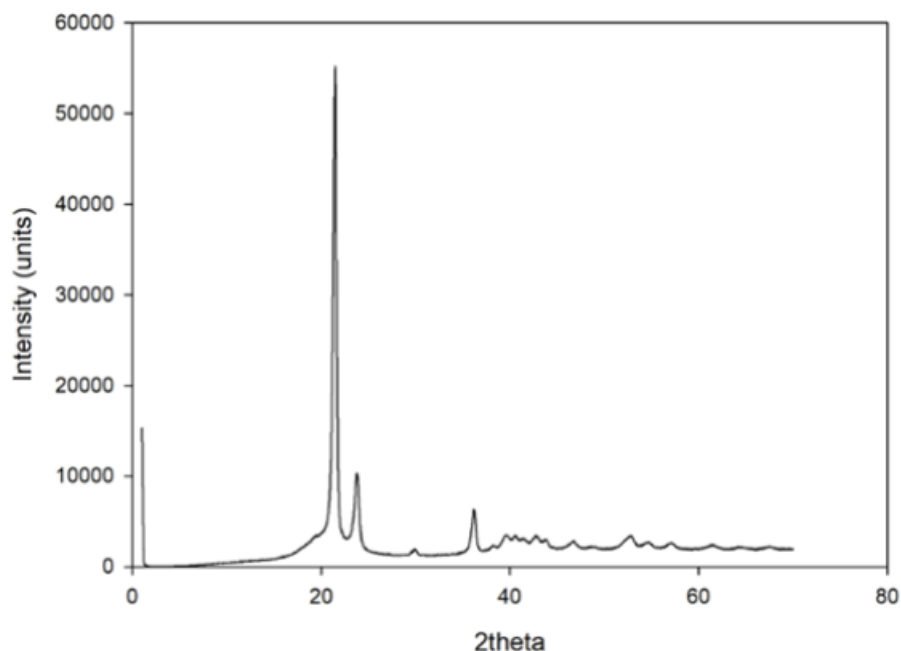
Cílem měření mikrostruktury pomocí difraktometru, je zjistit interpelaci/exfoliaci za pomoci rentgenových paprsků a porovnat vliv na mechanické vlastnosti.

Rentgenová analýza nám podává nepřímé informace o morfologii připravených zkušebních těles.

7.1 Difraktogram čistého HDPE

Jako první byl zhotoven difraktogram čistého HDPE, ten můžeme vidět na obrázku číslo 24. V oblasti pěti hodnot 2θ je možné rozeznat skoro přímou část křivky.

Další část křivky, která má rostoucí hodnotu, patří krystalické struktuře HDPE. Pro celkové zhodnocení je velmi důležitá první část, tedy ta přímá, v této oblasti dochází u modifikovaných materiálů k peaku, který je pro ně charakteristický.



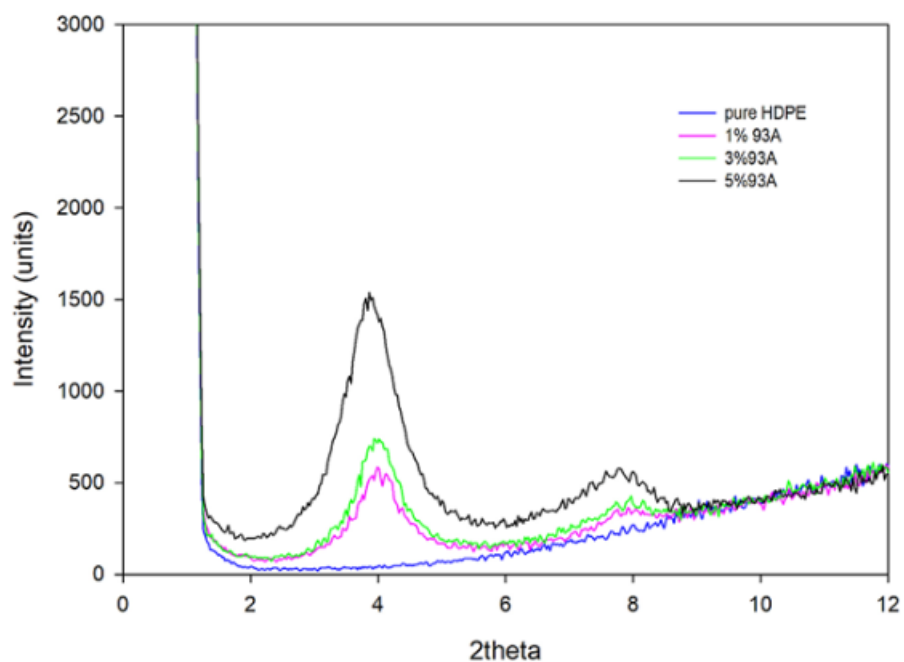
Obr. 24 Difraktogram čistého HDPE

7.2 Difraktogram HDPE + Cloi 93A

V momentě, kdy je čistý HDPE doplněn o plnivo se struktura difraktogramu mění, u difraktogramu pro HDPE + plnivo Cloi 93A lze pozorovat v druhé oblasti křivky prudký nárůst peaku, který patří ke zbytku ne-exfoliovaných částic.

Rozdílné peaky jsou také způsobeny rozdílným hmotnostním plněním, zdaleka nejvyšší peak můžeme shledat právě u 5% hmotnostního plnění.

Difraktogram pro HDPE a Cloi 93A je znázorněn na obrázku číslo 25.

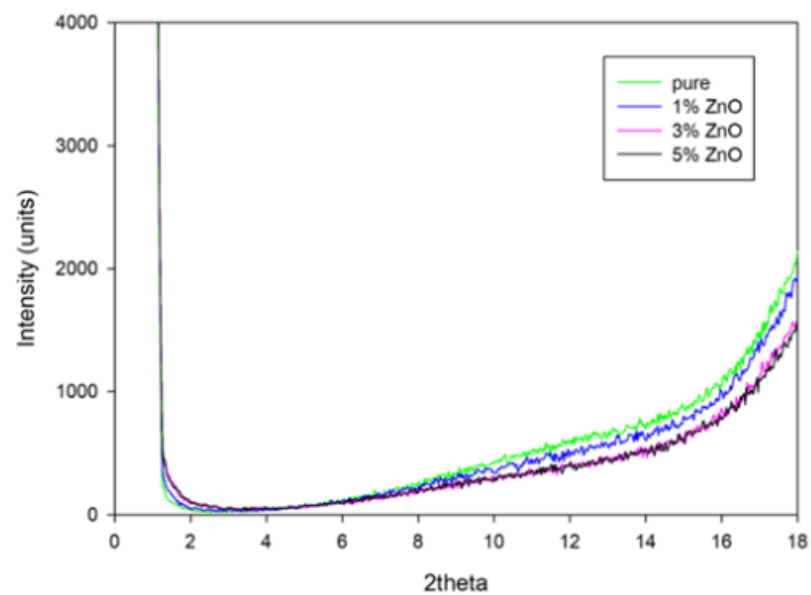


Obr. 25 Difraktogram HDPE + Cloi 93A

7.3 Difraktogram HDPE + ZnO

Další difraktogram je pro HDPE a sférické ZnO, je možné si zde všimnout, že struktura je velmi odlišná od difraktogramu předešlého, který byl znázorněním mikrostruktury čistého HDPE a Cloi 93A.

Není zde žádné pravidelné uspořádání vrstev a navíc tento graf neobsahuje žádný peak, a to u žádného hmotnostního plnění, což bylo zvyklostí u grafů předešlých



Obr. 26 Difraktogram HDPE a sférického ZnO

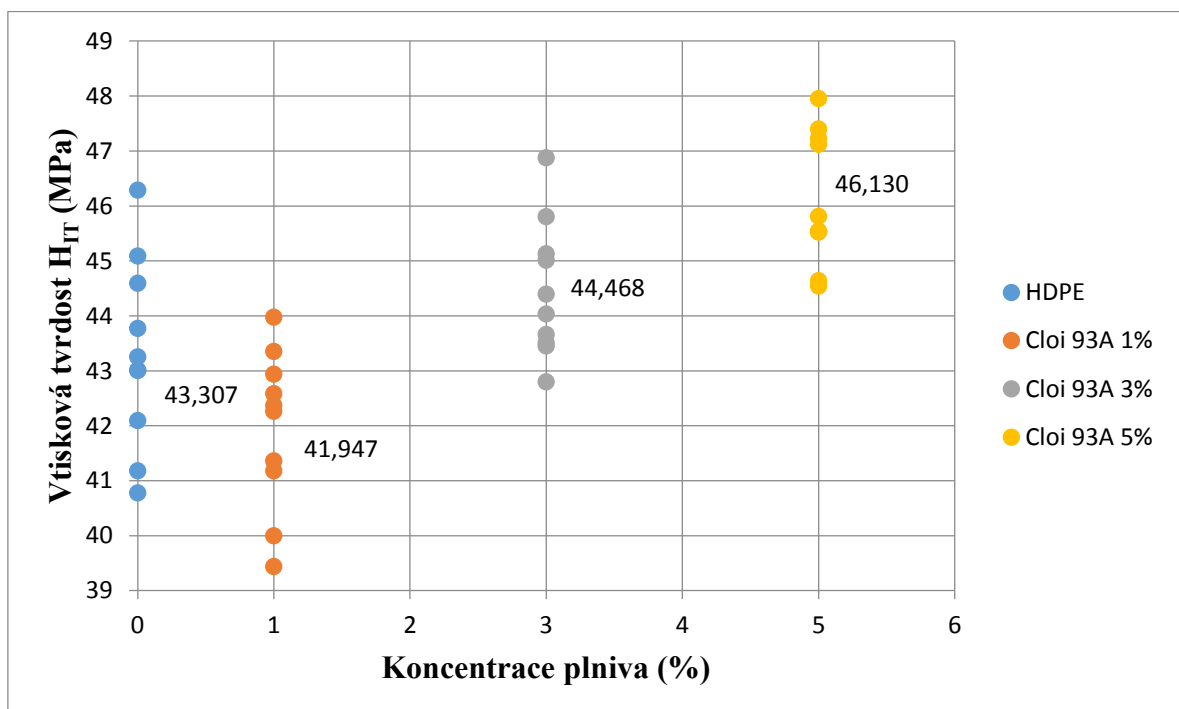
8 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

8.1 HDPE + Cloi 93A

Při měření vtiskové tvrdosti u kombinace HDPE a Cloi 93A ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% bylo zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 46,130 MPa.

Naopak nejnižší hodnota tvrdosti pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena v 1 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 41,947 MPa.

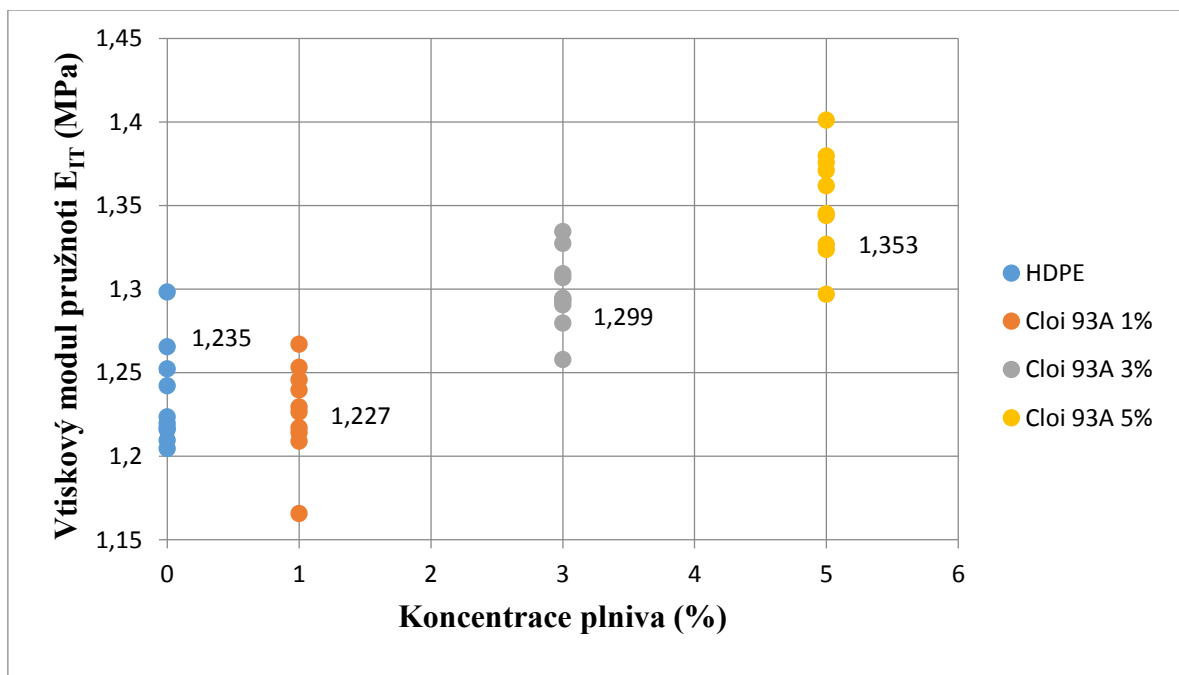
Tyto hodnoty je možné vidět na obrázku číslo 27, který přehledně v grafech ukazuje výsledky měření, kdy každý bod znázorňuje jedno měření, a pro každou koncentraci, včetně čistého HDPE bylo provedeno 10 měření. Čísla uvedená v grafu, jsou průměr z 10 naměřených hodnot, který je použit jako hodnota vypovídající o tvrdosti materiálu.



Obr. 27 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

Při měření vtiskového modulu pružnosti, který reprezentuje mikro tuhost testovaného vzorku, bylo u kombinace HDPE a Cloi 93A (obrázek číslo 28) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený vtiskový modul pružnosti byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 1,353 MPa.

Naopak nejnižší hodnota vtiskového modulu pružnosti pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena v 1 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 1,227 MPa.

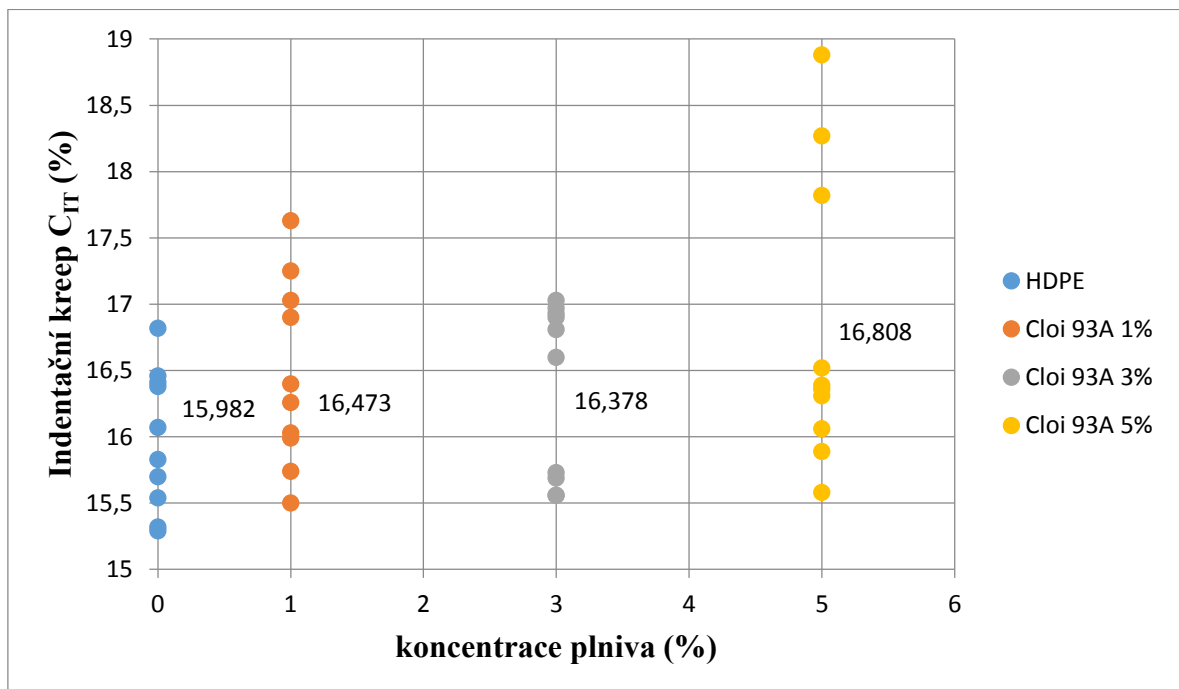


Obr. 28 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

U některých materiálů dochází při výdrži na maximálním zatížení ke zvyšování hloubky indentace, tedy k plastické deformaci vlivem tečení materiálu pod velkým napětím, což se nazývá vtiskové tečení, to se značí C_{IT} podle anglického creep.

Při měření indentačního křeepu, bylo u kombinace HDPE a Cloi 93A (obrázek číslo 29) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený indentační křeep byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 16,808 %.

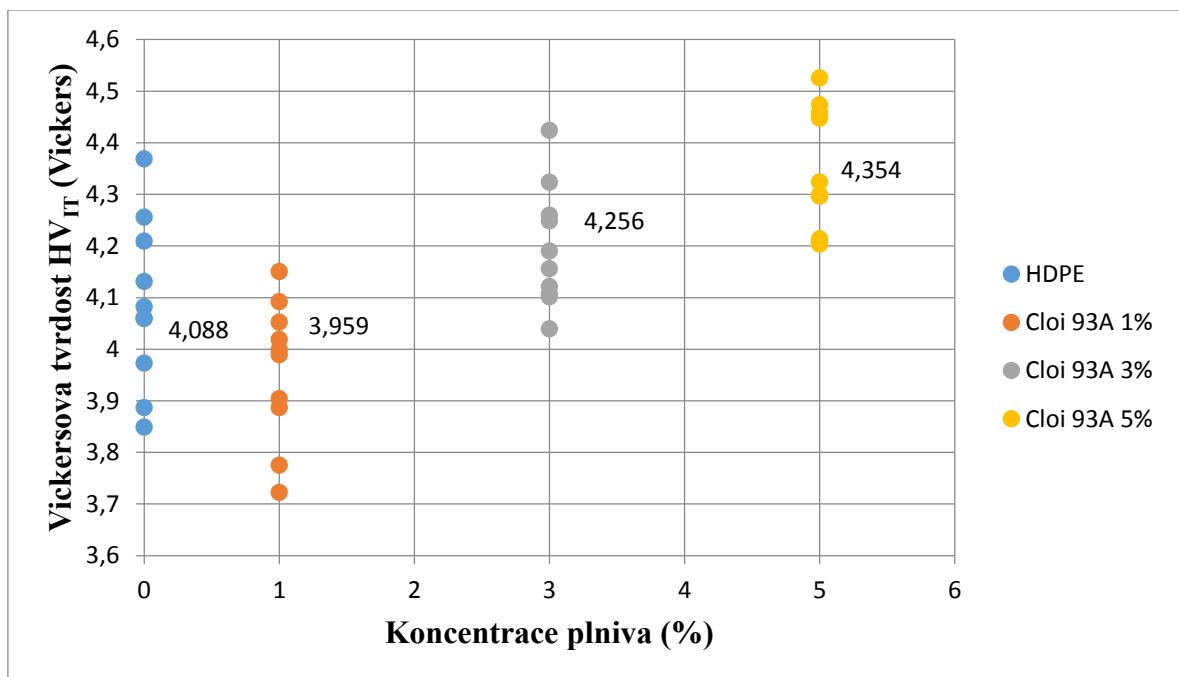
Naopak nejnižší hodnota indentačního křeepu pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 15,982 %.



Obr. 29 Závislost indentačního křeepu na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

Při měření Vickersovi tvrdosti, bylo u kombinace HDPE a Cloi 93A (obrázek číslo 30) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost na Vickersově škále byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 4,354 Vickerse.

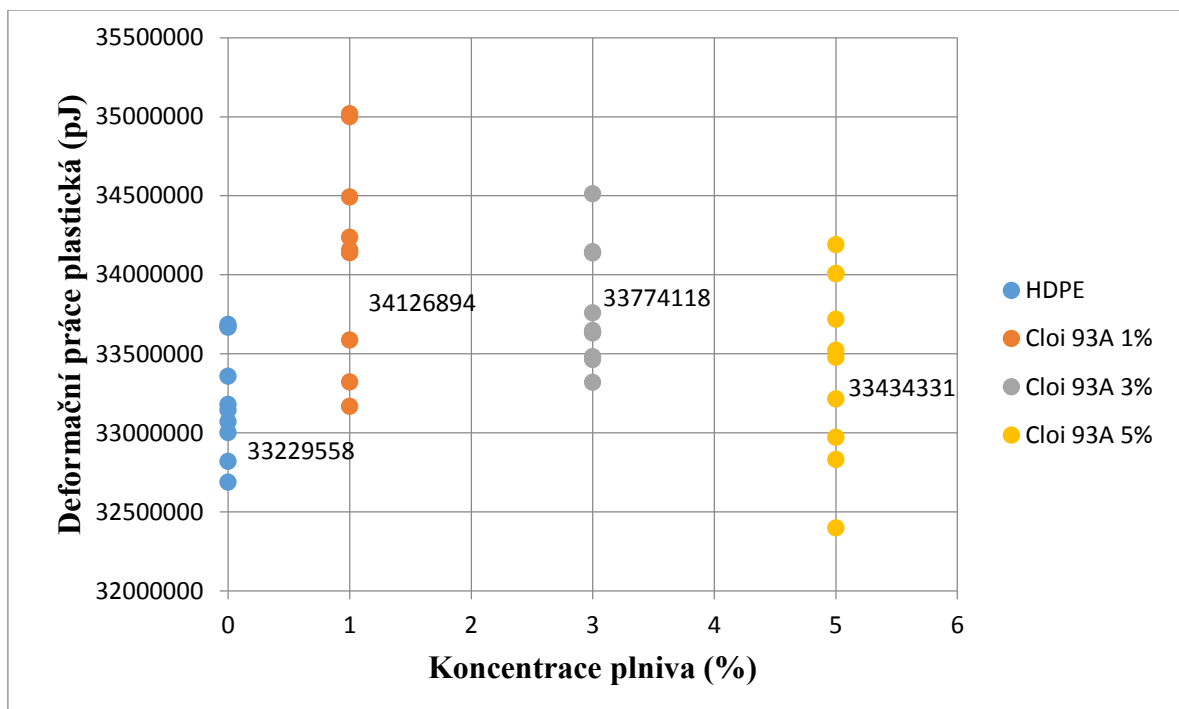
Naopak nejnižší hodnota tvrdosti na Vickersově škále pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena v 1 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 3,959 Vickerse.



Obr. 30 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

Při vyhodnocování deformační plastické práce, bylo u kombinace HDPE a Cloi 93A (obrázek číslo 31) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační plastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v hmotnosti 1 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 34126894 pJ.

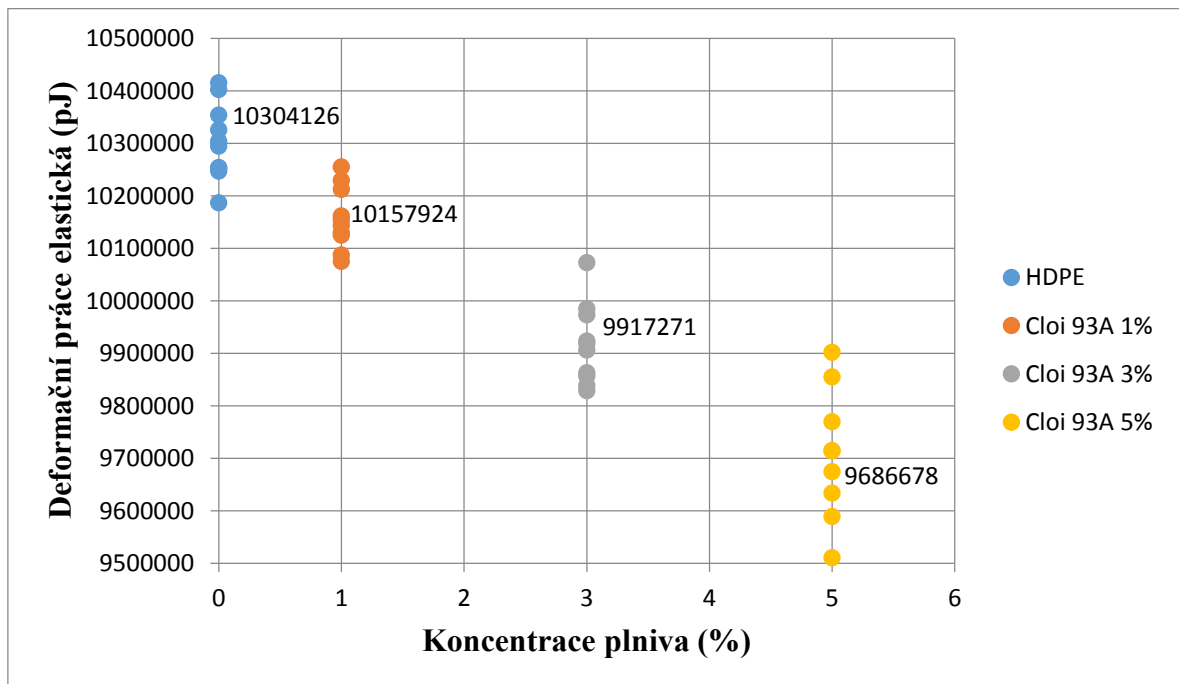
Naopak nejnižší hodnota deformační plastické práce pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena u čistého HDPE, kdy průměrná hodnota činí 33229558 pJ.



Obr. 31 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

Při vyhodnocování deformační elastické práce, bylo u kombinace HDPE a Cloi 93A (obrázek číslo 32) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační elastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a Cloi 93A v čistém HDPE. Průměrná hodnota této kombinace činí 10304126 pJ.

Naopak nejnižší hodnota deformační elastické práce pro kombinaci HDPE a Cloi 93A, byla naměřena v 5 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 9686678 pJ.



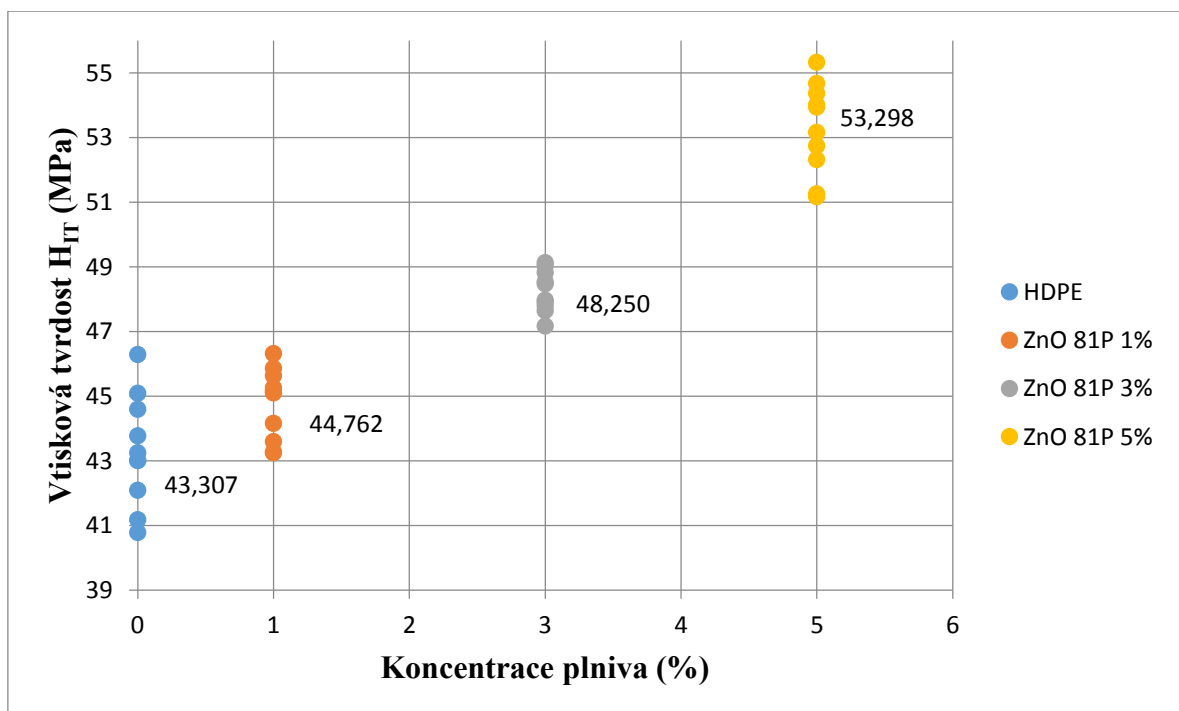
Obr. 32 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE

8.2 HDPE + ZnO 81P

Při měření vtiskové tvrdosti u kombinace HDPE a ZnO 81P ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% bylo zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 53,298 MPa.

Naopak nejnižší hodnota tvrdosti pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 43,307 MPa.

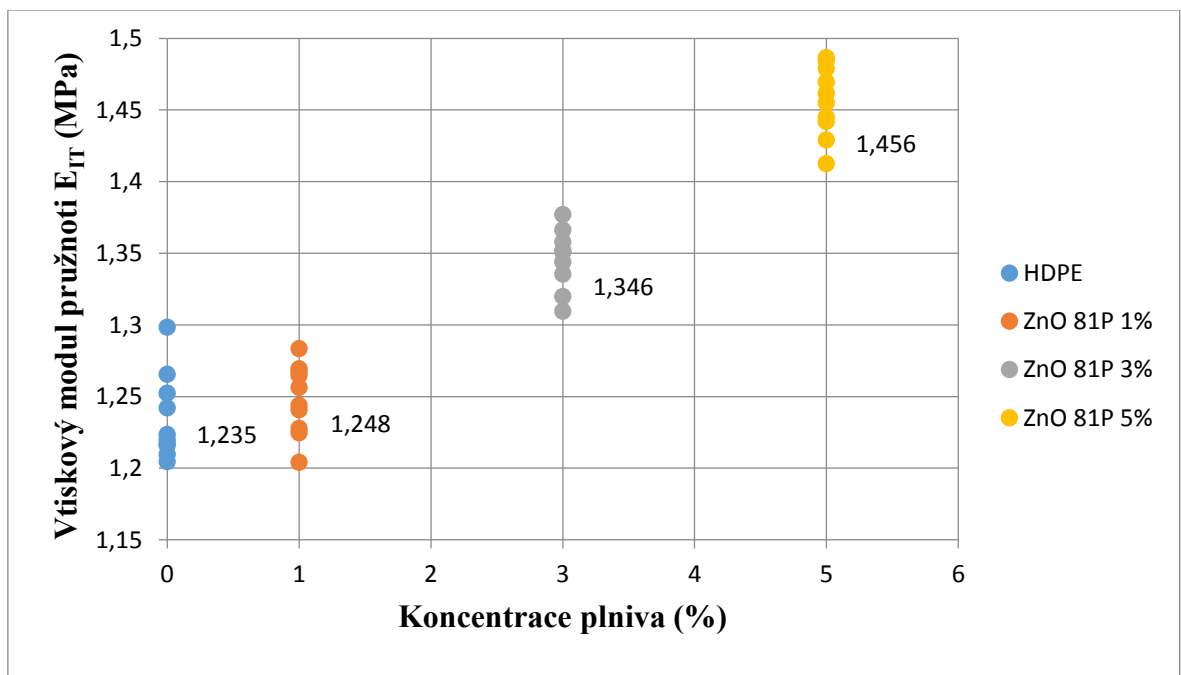
Tyto hodnoty je možné vidět na obrázku číslo 33, který přehledně v grafech ukazuje výsledky měření, kdy každý bod znázorňuje jedno měření, a pro každou koncentraci, včetně čistého HDPE bylo provedeno 10 měření. Čísla uvedená v grafu, jsou průměr z 10 naměřených hodnot, který je použit jako hodnota vypovídající o tvrdosti materiálu.



Obr. 33 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

Při měření vtiskového modulu pružnosti, který reprezentuje mikro tuhost testovaného vzorku, bylo u kombinace HDPE a ZnO 81P (obrázek číslo 34) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený vtiskový modul pružnosti byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 1,456 MPa.

Naopak nejnižší hodnota vtiskového modulu pružnosti pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 1,235 MPa.

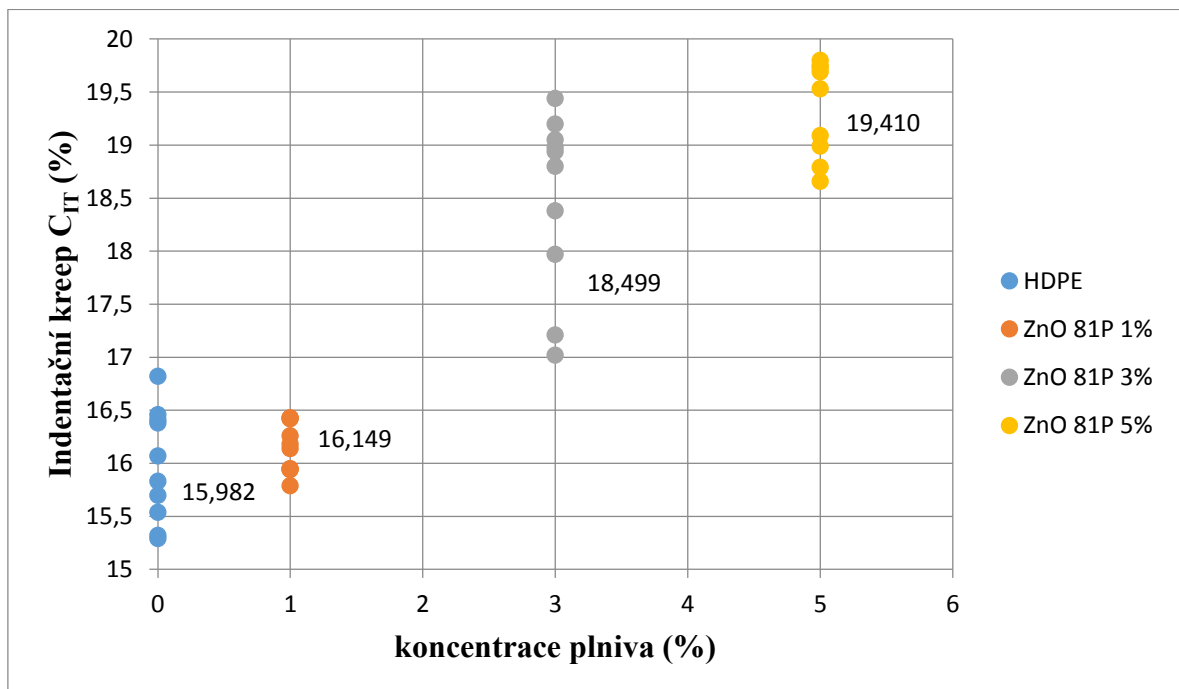


Obr. 34 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

U některých materiálů dochází při výdrži na maximálním zatížení ke zvyšování hloubky indentace, tedy k plastické deformaci vlivem tečení materiálu pod velkým napětím, což se nazývá vtiskové tečení, to se značí C_{IT} podle anglického creep.

Při měření indentačního krepu, bylo u kombinace HDPE a ZnO 81P (obrázek číslo 35) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený indentační krep byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 19,410 %.

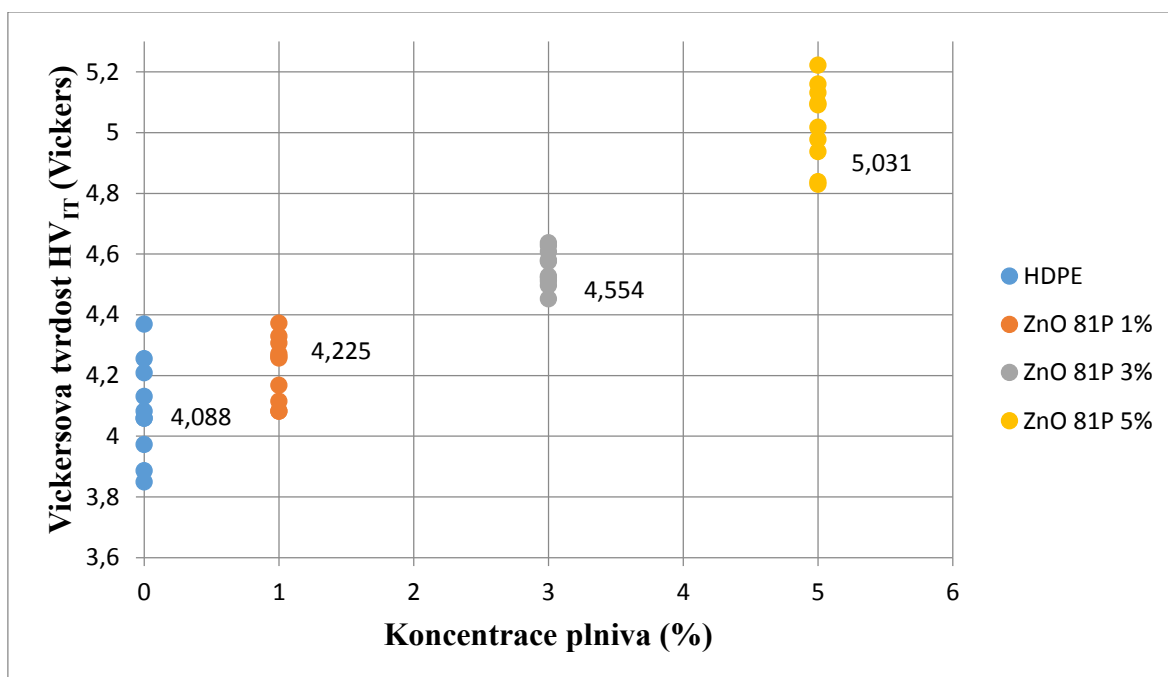
Naopak nejnižší hodnota indentačního krepu pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 15,982 %.



Obr. 35 Závislost indentačního krepu na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

Při měření Vickersovi tvrdosti, bylo u kombinace HDPE a ZnO 81P (obrázek číslo 36) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost na Vickersově škále byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 5,031 Vickerse.

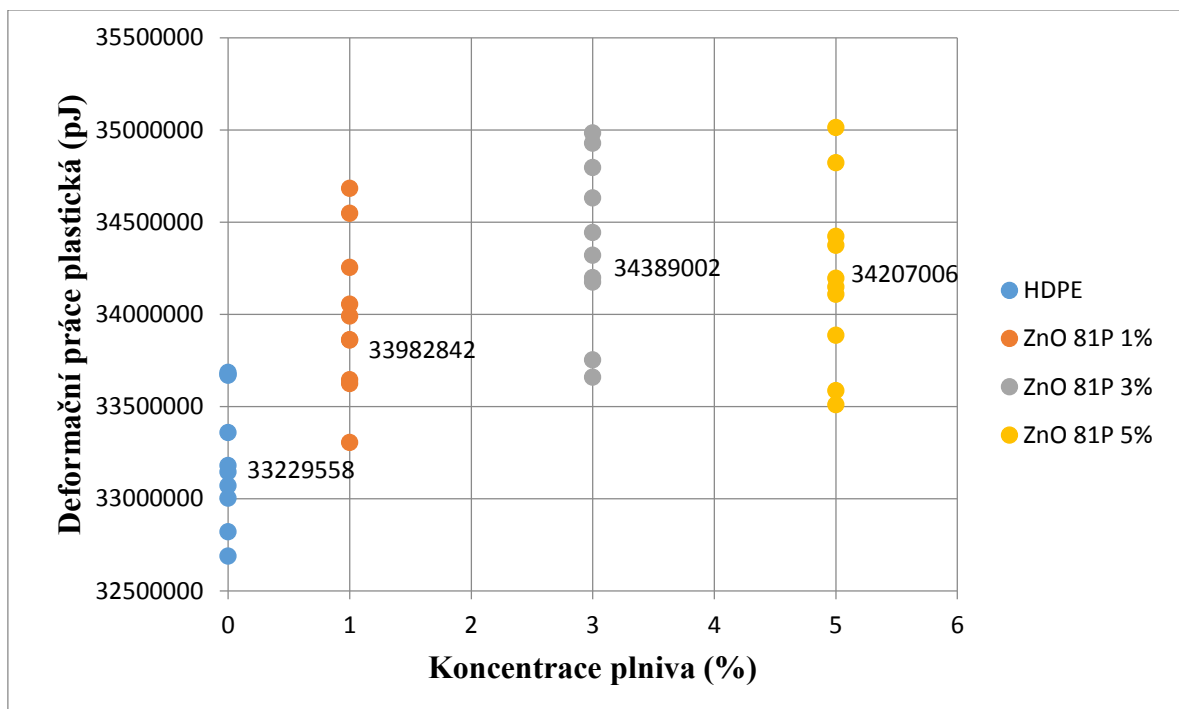
Naopak nejnižší hodnota tvrdosti na Vickersově škále pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena u čistého HDPE, kdy průměrná hodnota činí 4,088 Vickerse.



Obr. 36 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

Při vyhodnocování deformační plastické práce, bylo u kombinace HDPE a ZnO 81P (obrázek číslo 37) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační plastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 3 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 34389002 pJ.

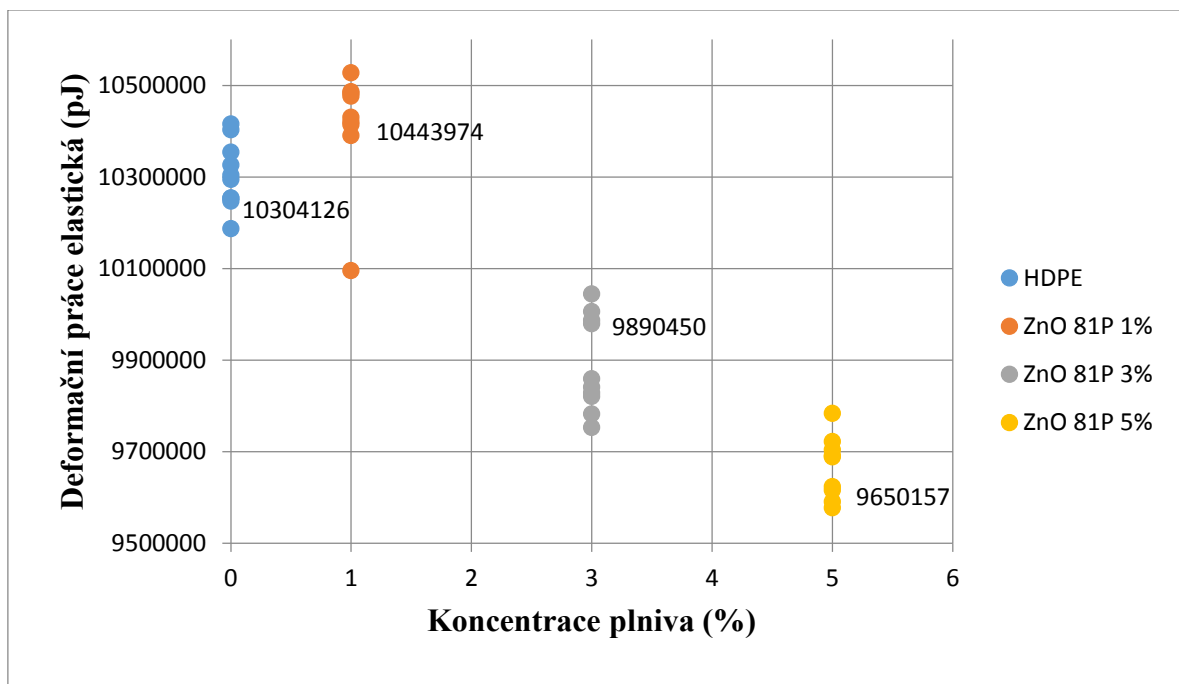
Naopak nejnižší hodnota deformační plastické práce pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena u čistého HDPE, kdy průměrná hodnota činí 33229558 pJ.



Obr. 37 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

Při vyhodnocování deformační elastické práce, bylo u kombinace HDPE a ZnO 81P (obrázek číslo 38) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační elastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a ZnO 81P v hmotnosti 1 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 10443974 pJ.

Naopak nejnižší hodnota deformační elastické práce pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena v 5 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 9650157 pJ.



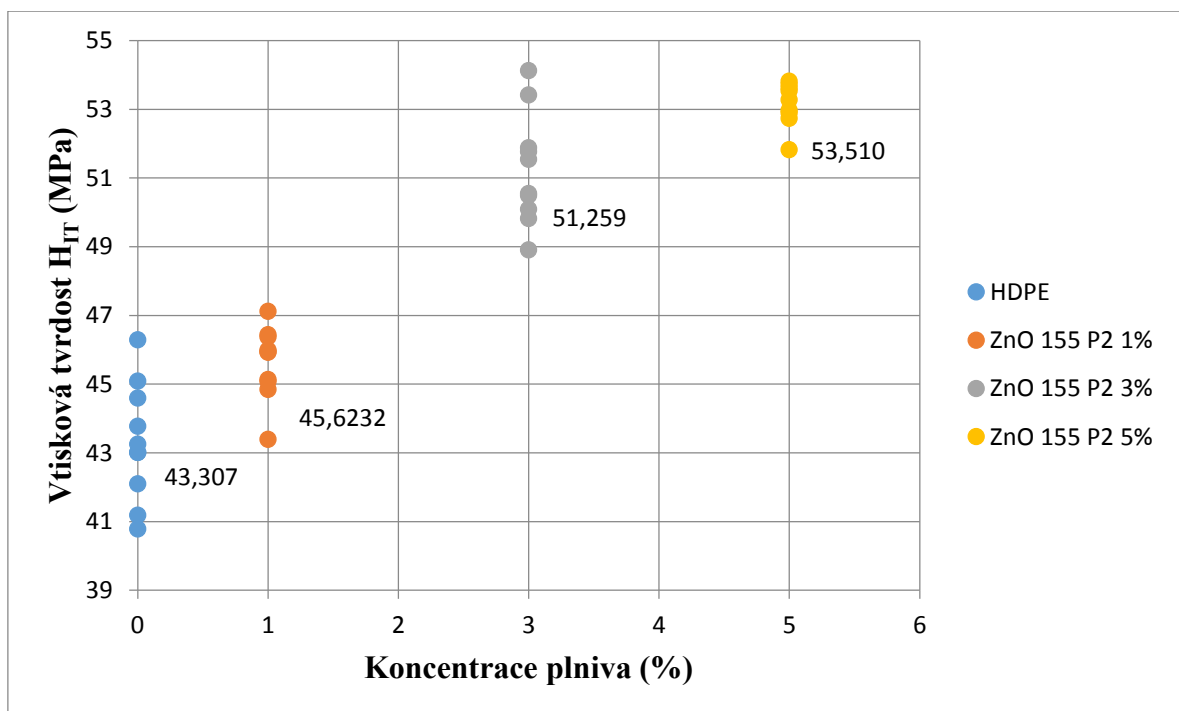
Obr. 38 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE

8.3 HDPE + ZnO 155 P2

Při měření vtiskové tvrdosti u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% bylo zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 53,510 MPa.

Naopak nejnižší hodnota tvrdosti pro kombinaci HDPE a ZnO 155 P2, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 43,307 MPa.

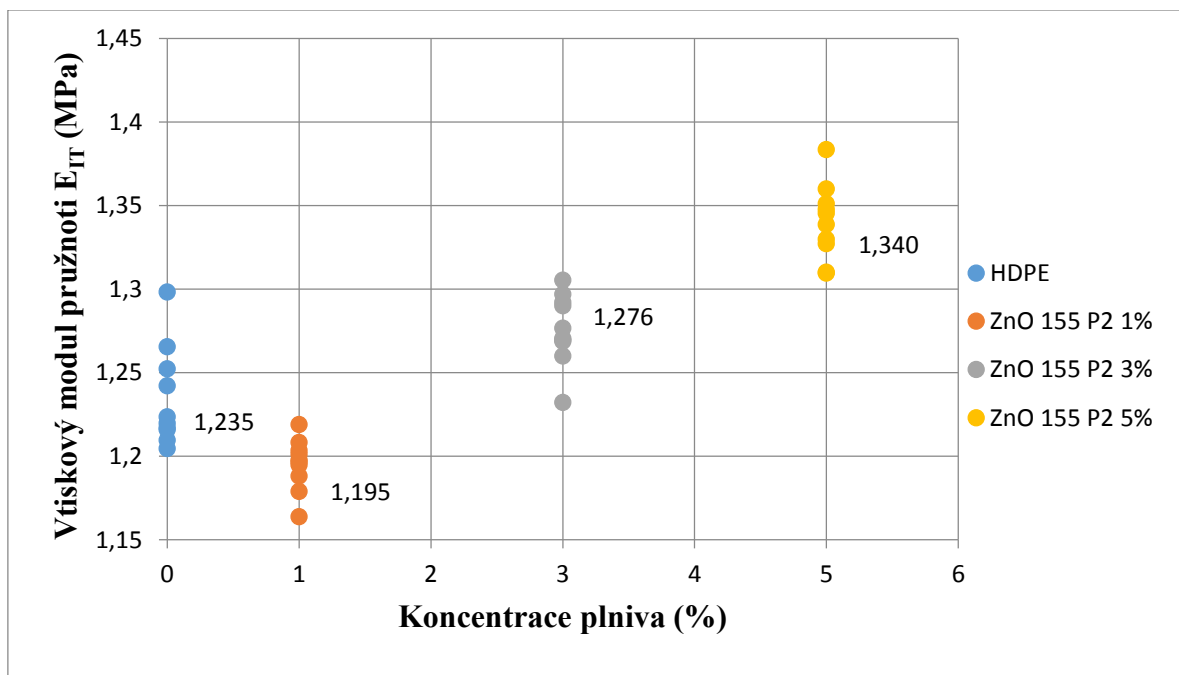
Tyto hodnoty je možné vidět na obrázku číslo 39, který přehledně v grafech ukazuje výsledky měření, kdy každý bod znázorňuje jedno měření, a pro každou koncentraci, včetně čistého HDPE bylo provedeno 10 měření. Čísla uvedená v grafu, jsou průměr z 10 naměřených hodnot, který je použit jako hodnota vypovídající o tvrdosti materiálu.



Obr. 39 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

Při měření vtiskového modulu pružnosti, který reprezentuje mikro tuhost testovaného vzorku, bylo u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 (obrázek číslo 40) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený vtiskový modul pružnosti byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 1,340 MPa.

Naopak nejnižší hodnota vtiskového modulu pružnosti byla naměřena v kombinaci HDPE a ZnO 155 P2 1 % hmotnosti celku, kdy průměrná hodnota činí 1,195 MPa.

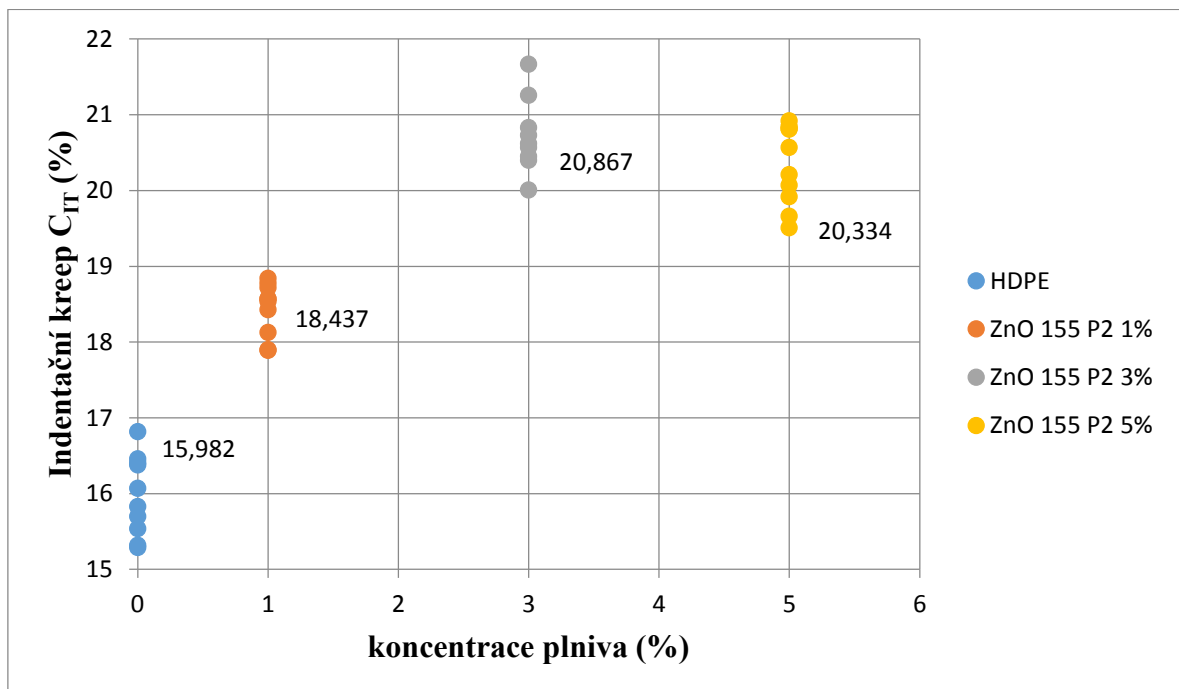


Obr. 40 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

U některých materiálů dochází při výdrži na maximálním zatížení ke zvyšování hloubky indentace, tedy k plastické deformaci vlivem tečení materiálu pod velkým napětím, což se nazývá vtiskové tečení, to se značí C_{IT} podle anglického creep.

Při měření indentačního krepu, bylo u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 (obrázek číslo 41) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažený indentační krep byl naměřen u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 3 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 20,867 %.

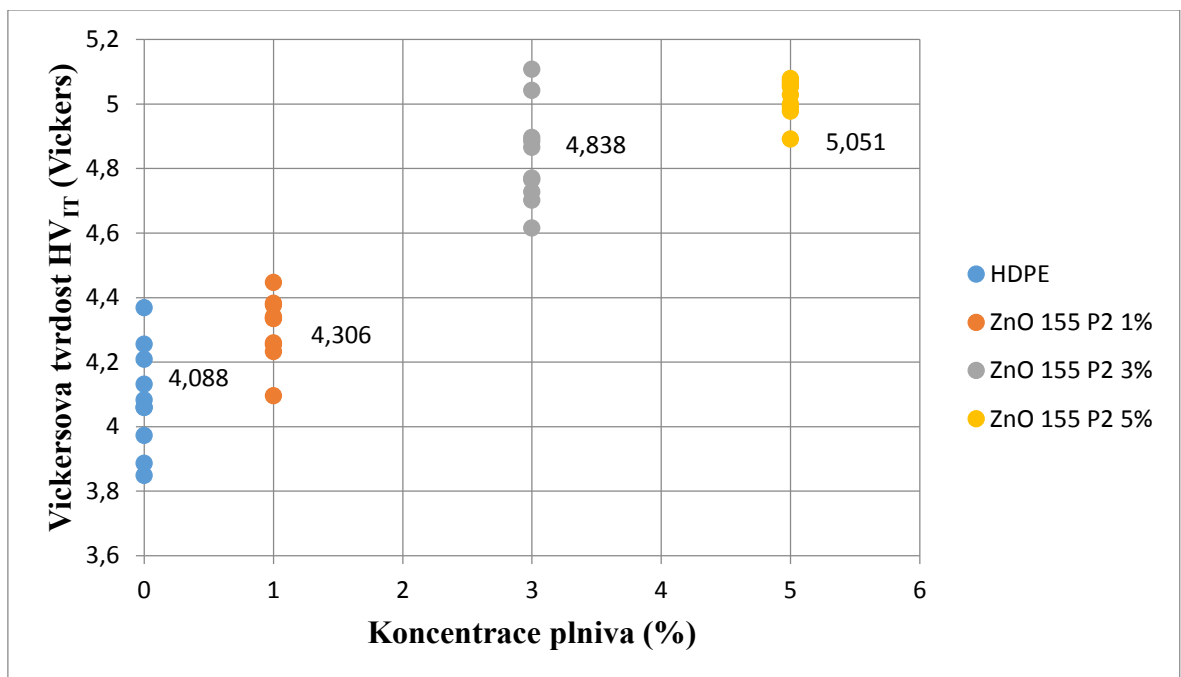
Naopak nejnižší hodnota indentačního krepu pro kombinaci HDPE a ZnO 155 P2, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 15,982 %.



Obr. 41 Závislost indentačního krepu na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

Při měření Vickersovi tvrdosti, bylo u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 (obrázek číslo 42) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená tvrdost na Vickersově škále byla naměřena u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 5 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 5,051 Vickerse.

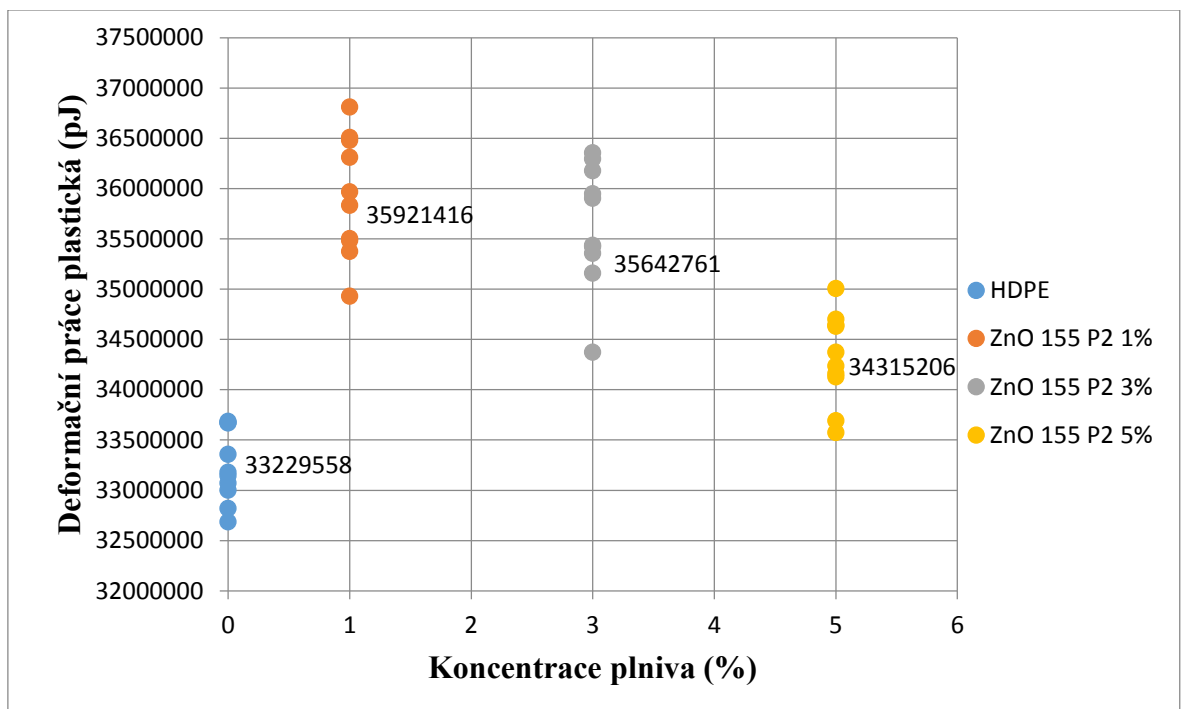
Naopak nejnižší hodnota tvrdosti na Vickersově škále pro kombinaci HDPE a ZnO 155 P2, byla naměřena u čistého HDPE, kdy průměrná hodnota činí 4,088 Vickerse.



Obr. 42 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

Při vyhodnocování deformační plastické práce, bylo u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 (obrázek číslo 43) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační plastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 1 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 35921416 pJ.

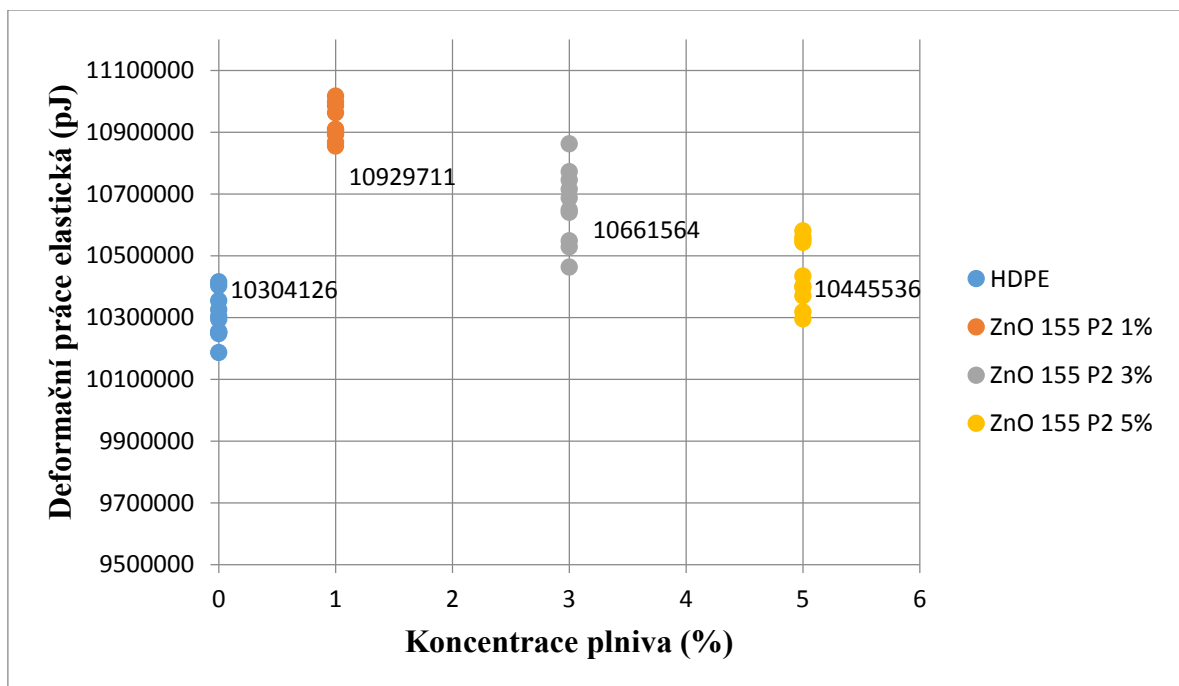
Naopak nejnižší hodnota deformační plastické práce pro kombinaci HDPE a ZnO 155 P2, byla naměřena u čistého HDPE, kdy průměrná hodnota činí 33229558 pJ.



Obr. 43 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

Při vyhodnocování deformační elastické práce, bylo u kombinace HDPE a ZnO 155 P2 (obrázek číslo 44) ve třech různých hmotnostních procentech, a to 1%, 3% a 5% zjištěno, že nejvyšší dosažená deformační elastická práce se objevuje u kombinace materiálu HDPE a ZnO 155 P2 v hmotnosti 1 % celého testovaného vzorku. Průměrná hodnota této kombinace činí 10929711 pJ.

Naopak nejnižší hodnota deformační elastické práce pro kombinaci HDPE a ZnO 81P, byla naměřena v čistém HDPE, kdy průměrná hodnota činí 10304126 pJ.

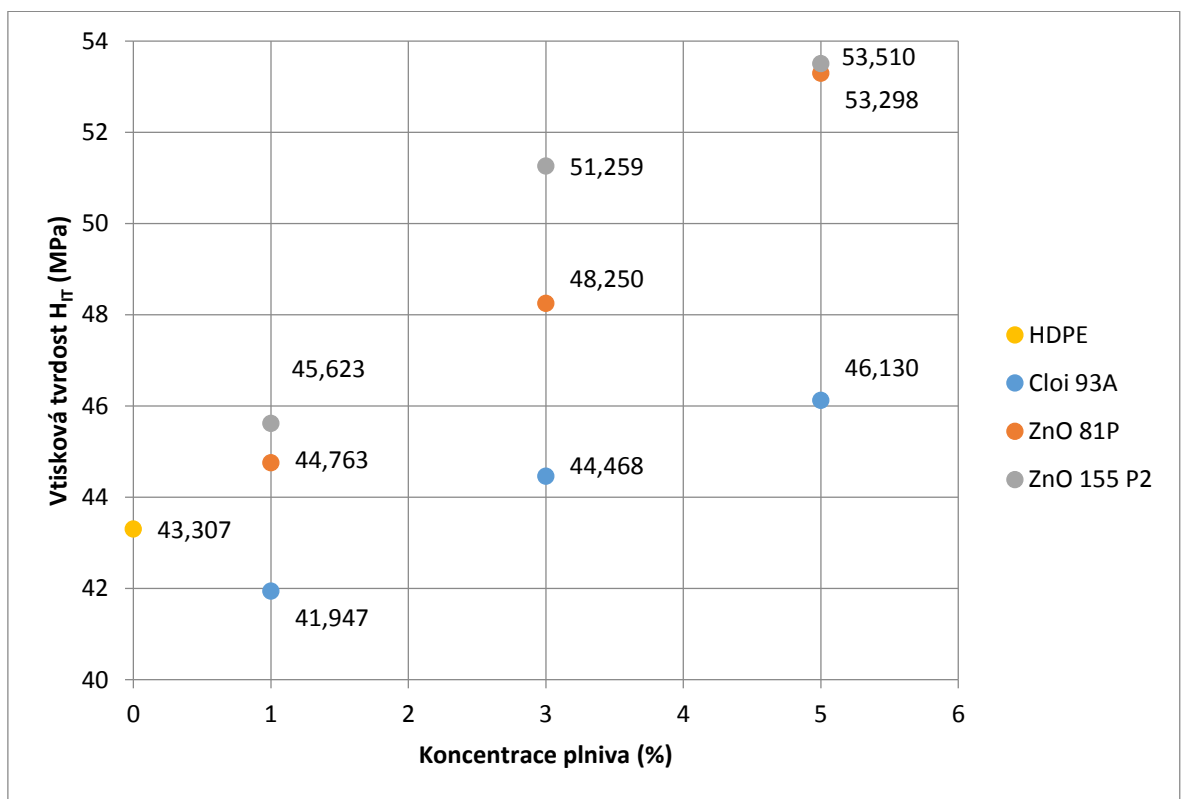


Obr. 44 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE

9 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Při vyhodnocování vtiskové tvrdosti bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 53,510 MPa, hned za touto kombinací je HDPE a ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 53,298 MPa.

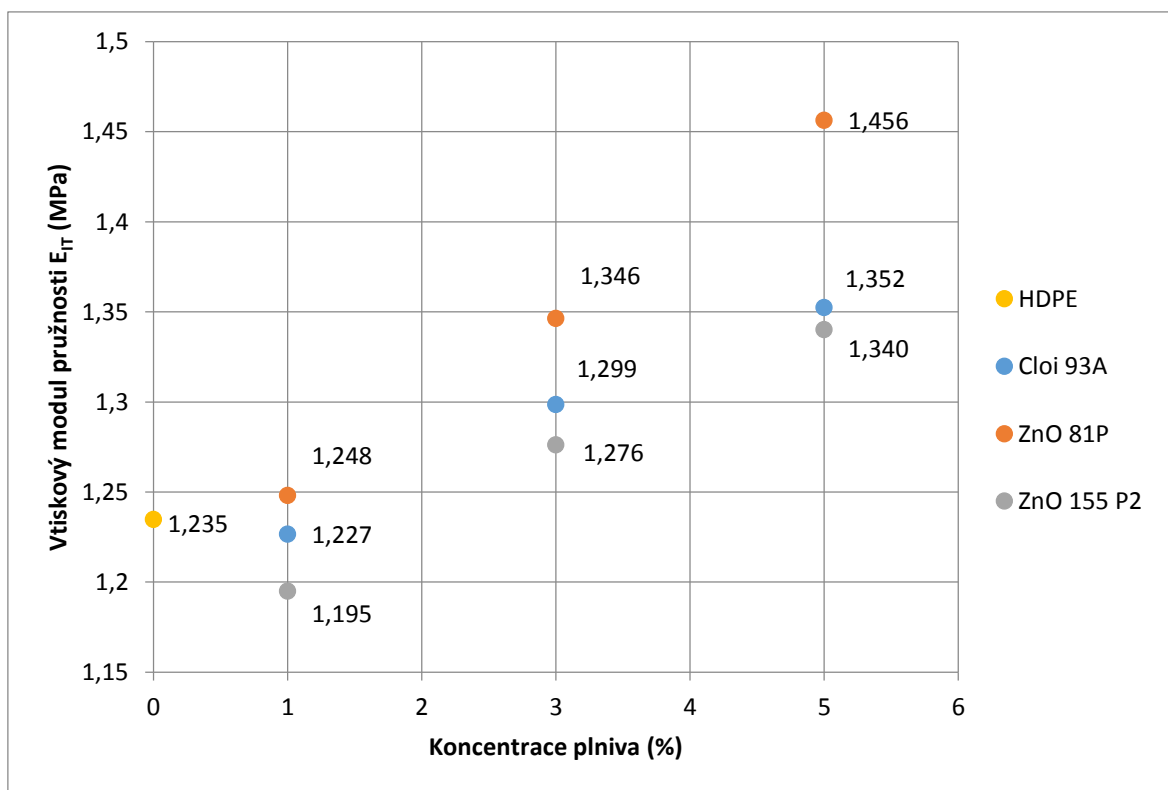
Na druhé straně, tedy nejnižších hodnot dosahuje kombinace HDPE a Cloi 93A s 1 hmotnostním procentem, ta dosahuje hodnoty 41,947 MPa, což je ještě nižší než hodnota čistého HDPE, která je 43,307 MPa, takže přidáním 1 hmotnostního procenta Cloi 93A do čistého HDPE se jeho vtisková tvrdost zhoršuje.



Obr. 45 porovnání závislosti vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

Při vyhodnocování vtiskového modulu pružnosti bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 1,456 MPa, na druhém místě poměrně zaostává kombinace HDPE a Cloi 93A s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 1,352 MPa, zde je nutno podotknout, že kombinace HDPE a ZnO 81P s 3 hmotnostními procenty má téměř stejnou hodnotu vtiskového modulu pružnosti, a to 1,346 MPa.

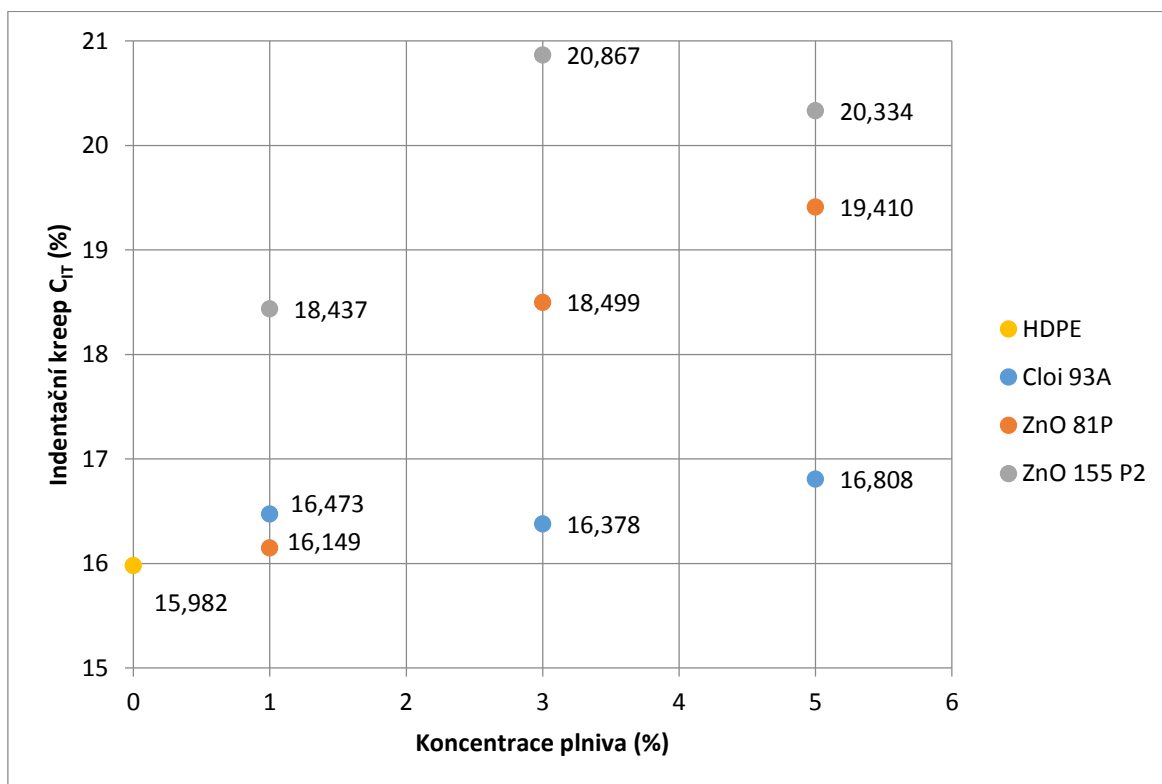
Nejnižších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem, ta dosahuje hodnoty 1,195 MPa, což je ještě nižší než hodnota čistého HDPE, která je 1,235 MPa, pod touto hodnotou se pohybuje také kombinace HDPE a Cloi 93A s 1 hmotnostním procentem a kombinace HDPE a ZnO 81P není o tolik výš. Takže přidáním 1 hmotnostního procenta vybraných plniv do čistého HDPE se jeho vtisková tvrdost zhoršuje.



Obr. 46 porovnání závislosti vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

Při vyhodnocování indentačního křepeu bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 se 3 hmotnostními procenty s hodnotou 20,867 %, hned za touto kombinací je HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 20,334 %. Kombinace HDPE s ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem má také poměrně vysokou hodnotu, lze tedy říct, že plnivo ZnO 155 P2 je velmi výhodné pro zlepšení indentačního křepeu.

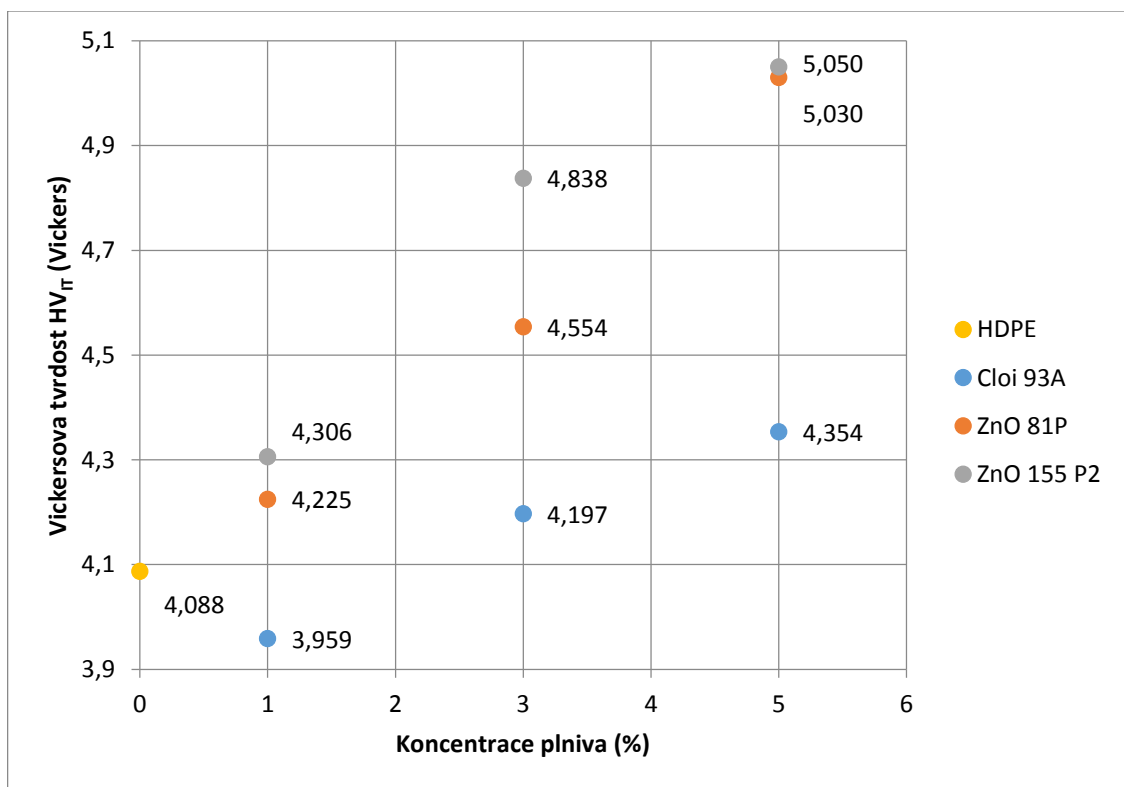
Na druhé straně, tedy nejnižších hodnot dosahuje čisté HDPE, to dosahuje hodnoty 15,982 %, a nejmenšího vylepšení indentačního křepeu mezi plnivy, které byly testovány, se dočkáme u kombinace HDPE a ZnO 81P s 1 hmotnostním procentem.



Obr. 47 porovnání závislosti indentačního křepeu na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

Při vyhodnocování Vickersovi tvrdosti bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 5,050 Vickerse, hned za touto kombinací je HDPE a ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty s hodnotou 5,030 Vickerse.

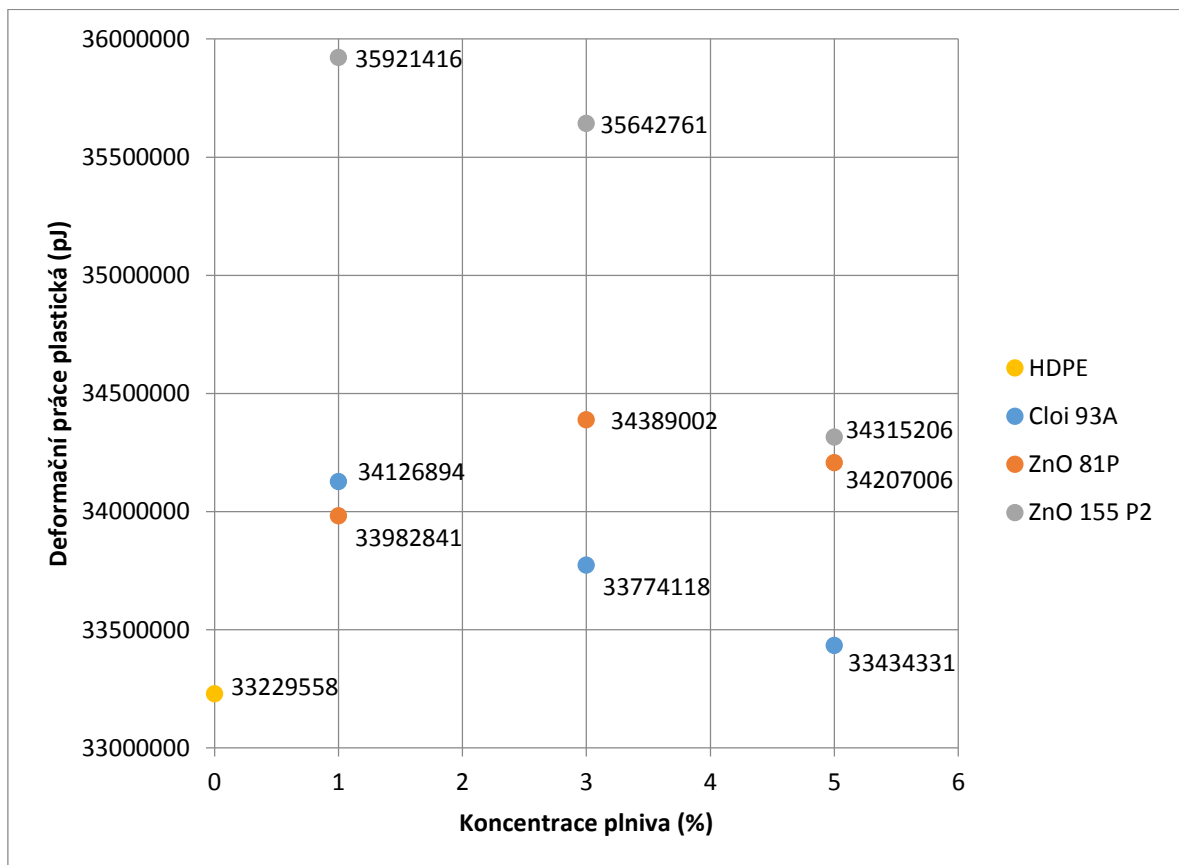
Na druhé straně, tedy nejnižších hodnot dosahuje kombinace HDPE a Cloi 93A s 1 hmotnostním procentem, ta dosahuje hodnoty 3,959 Vickerse, což je ještě nižší než hodnota čistého HDPE, která je 4,088 Vickerse, takže přidáním 1 hmotnostního procenta Cloi 93A do čistého HDPE se jeho Vickersova tvrdost zhoršuje.



Obr. 48 porovnání závislosti Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

Při vyhodnocování deformační práce plastické bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem s hodnotou 35921416 pJ, hned za touto kombinací je HDPE a ZnO 155 P2 s 3 hmotnostními procenty s hodnotou 35642761 pJ, hodnota kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty je také velmi vysoká, dá se tedy konstatovat, že největší vliv na velikost deformační práce plastické má plnivo ZnO 155 P2.

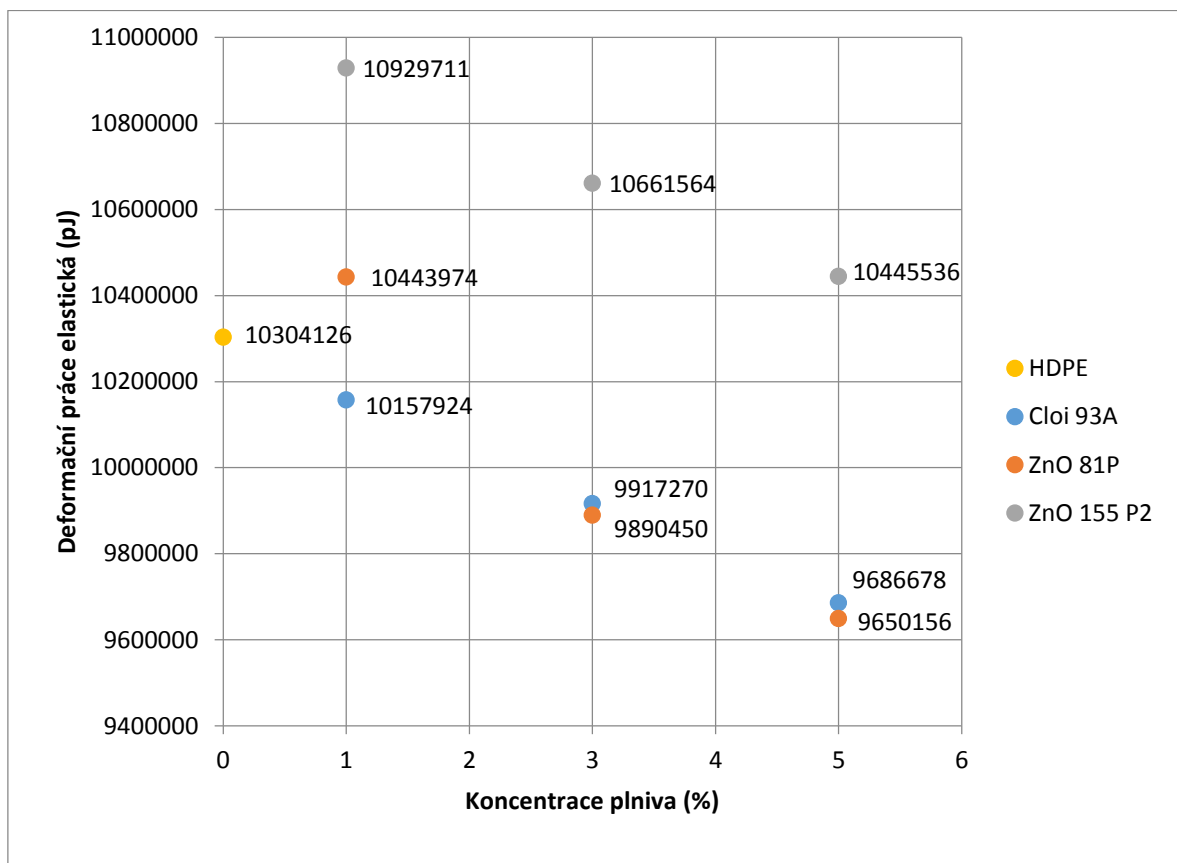
Na druhé straně, tedy nejnižších hodnot dosahuje čisté HDPE, a to 33229558 pJ. Hned za touto hodnotou je kombinace HDPE a Cloi 93A s 5 hmotnostními procenty, ta má průměrnou plastickou deformační práci 33434331 pJ.



Obr. 49 porovnání závislosti deformační práce plastické na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

Při vyhodnocování deformační práce elastické bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem s hodnotou 10929711 pJ, hned za touto kombinací je HDPE a ZnO 155 P2 s 3 hmotnostními procenty s hodnotou 10661564 pJ, hodnota kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty je třetí nejvyšší, dá se tedy konstatovat, že největší vliv na velikost deformační práce elastické má plnivo ZnO 155 P2.

Na druhé straně, tedy nejnižších hodnot dosahuje kombinace HDPE a ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty, a to 9650156 pJ. Hned za touto hodnotou je kombinace HDPE a Cloi 93A s 5 hmotnostními procenty, ta má průměrnou elastickou deformační práci 9686678 pJ. Obě tyto hodnoty jsou nižší než je hodnota čistého HDPE, která je 10304126 pJ.



Obr. 50 porovnání závislosti deformační práce plastické na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva

ZÁVĚR

Diplomová práce řeší problém ovlivnění polymeru nano plniv, co se týče jeho mechanických vlastností. Příprava zkušebních vzorků proběhla na stroji ARBURG Allrounder 170U podle normy pro zkušební tělesa ČSN EN ISO 527-2 typ 1BA. Pro výzkum ovlivnění polyolefinu HDPE (high density polyetylen) plniv, byly vybrány následující plniva, Cloi 93A, sférické ZnO 81P a sférické ZnO 155 P2. Na připravených zkušebních vzorcích bylo provedeno měření mikrotvrdomosti (DSI - instrumentovaná zkouška mikrotvrdomosti) přístrojem MHT³ od firmy Anton- Paar. Vyhodnocované hodnoty jsou H_{IT} , E_{IT} , C_{IT} , HV_{IT} , W_{ELAST} , W_{PLAST} , a to pomocí grafického znázornění závislosti těchto hodnot na koncentraci jednotlivých nano plniv. Nano plniva jsou graficky znázorněna jednotlivě a potom v diskuzi výsledků dohromady, pro přehlednější rozpoznání rozdílných hodnot.

Z výsledků měření mikrotvrdomosti vyplynulo, že největších hodnot vtiskové tvrdosti dosáhla kombinace HDPE a ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty, obecně vykazovali vyšší vtiskovou tvrdost kombinace HDPE s vyššími hmotnostními procenty plniv. Malé zlepšení mechanických vlastností bylo zjištěno u kombinace HDPE a Cloi 93A s jedním hmotnostním procentem, což je způsobeno malým obsahem plniva, které tak nemá dostatečný vliv na celkovou mikrotvrdomost výsledného testovaného vzorku.

Výsledky vtiskového modulu pružnosti ukázaly, že nejvyšších hodnot dosáhli kombinace polymeru a nano plniva při vyšší koncentraci nano plniva, a to právě nano plniva s 5 hmotnostními procenty, nejvyšší hodnota byla naměřena u ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty. Naopak nejnižší hodnota byla zpozorována u nano plniva ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem, kde koncentrace nano plniva není natolik vysoká, aby výrazně zlepšovala mechanické vlastnosti HDPE.

U měření indentačního krepu bylo zjištěno, že s přidáváním na koncentraci nano plniva ne vždy roste indentační krep, jak je například možno vidět ve faktu, že nejvyšších hodnot dosáhla kombinace HDPE a ZnO 155 P2 se třemi hmotnostními procenty a při zvýšení koncentrace na 5 hmotnostních procent se indentační krep snížil. Nejnižších hodnot dosáhla kombinace HDPE a ZnO 81P s 1 hmotnostním procentem. Dále je možné z grafického zobrazení zpozorovat korelaci mezi hodnotou vtiskové tvrdosti a právě indentačním krepem.

Vickersova tvrdost je veličina, která koreluje s vtiskovou tvrdostí, kombinace polymeru a nano plniv, které dosáhly nejvyšších hodnot u vtiskové tvrdosti, jsou tak stejné jako kom-

binace, které dosáhli nejvyšších a nejnižších hodnot u Vickersovi tvrdosti. Nejvíce znatelné vylepšení mechanických vlastností, co se týče Vickersovi tvrdosti, bylo zpozorováno u ZnO 155 P2 s 5 hmotnostními procenty, nejmenší zlepšení bylo zjištěno u kombinace HDPE a Cloi 93A s 1 hmotnostním procentem.

Výsledky u deformačních prací poukázali na propojení mezi nimi a vtiskovým modulem pružnosti, kdy čím vyšší je vtiskový modul pružnosti, tím nižší je deformační práce jak plastická, tak i elastická. Nejvyšší hodnoty se shodují u deformační práce plastické i elastické, a to pro kombinaci HDPE a nano plniva ZnO 155 P2 s 1 hmotnostním procentem. Naopak nejnižší hodnoty jsou pro obě práce rozdílné, kdy u deformační práce plastické patří toto místo Cloi 93A s 5 hmotnostními procenty a u deformační práce elastické patří toto místo ZnO 81P s 5 hmotnostními procenty.

Po vyhodnocení všech nasbíraných dat, se jako nejlepší nano plnivo pro vylepšení mechanických vlastností HDPE jeví ZnO 155 P2, a to především v koncentraci 5 hmotnostních procent, jako druhé nano plnivo je ZnO 81P, a nejméně vylepšuje vlastnosti HDPE nano plnivo Cloi 93A.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PTÁČEK, L a kol. *Nauka o materiálu I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2001. 505 s. ISBN 80-7204-193-2
- [2] PUBLI, [online]. [cit. 2018.03-24]. Dostupné z <https://publi.cz/books/180/04.html>
- [3] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Soboles, 1993, 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [4] Chinn, R. L. (2009). "Hardness, bearings, and the Rockwells". *Advanced Materials & Processes*. 167 (10): 29–31.
- [5] Davis, J. R. (Ed.). (2002). *Surface hardening of steels: Understanding the basics*. Materials Park, OH: ASM International.
- [6] Dieter, George E. (1989). *Mechanical Metallurgy. SI Metric Adaptation*. Maidenhead, UK: McGraw-Hill Education. ISBN 0-07-100406-8
- [7] Malzbender, J (2003). "Comment on hardness definitions". *Journal of the European Ceramic Society*. 23: 9. doi:10.1016/S0955-2219(02)00354-0
- [8] Revankar, G. (2003). "Introduction to hardness testing." *Mechanical testing and evaluation*, ASM Online Vol. 8.
- [9] Painter, Paul C.; Coleman, Michael M. (1997). *Fundamentals of polymer science : an introductory text*. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co. p. 1. ISBN 1-56676-559-5.
- [10] McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. (1997). *Principles of polymer engineering*. Oxford ; New York: Oxford University Press. p. 1. ISBN 0-19-856526-7.
- [11] SCIENCENEWSFORSTUDENTS, [online]. [cit. 2018.03-28]. Dostupné z <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/explainer-what-are-polymers>
- [12] MMSPEKTRUM, [online]. [cit. 2018.03-30]. Dostupné z <https://www.mmspektrum.com/clanek/polymery-amorfni-a-semikrystalicke-z-hlediska-vstrikovani.html>
- [13] PUBLI, [online]. [cit. 2018.04-01]. Dostupné z <https://publi.cz/books/180/22.html>

- [14] PETROLEUM, [online]. [cit. 2018.04-04]. Dostupné z
<http://www.petroleum.cz/vyroby/hdpe.aspx>
- [15] APPLICATION.WILEY, [online]. [cit. 2018.04-05]. Dostupné z
https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527323619_c01.pdf
- [16] DC.ENGR.SCU.EDU, [online]. [cit. 2018.04-08]. Dostupné z
http://www.dc.engr.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/material/overview/a3000002.htm
- [17] RUTLANDPLASTICS, [online]. [cit. 2018.04-10]. Dostupné z
<http://www.rutlandplastics.co.uk/plastics-additives-intro/plastics-additives-fillers/>
- [18] CITESEERX, [online]. [cit. 2018.04-15]. Dostupné z
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.866.5367&rep=rep1&type=pdf>
- [19] PUBLI, [online]. [cit. 2018.04-20]. Dostupné z
https://www.oringsusa.com/html/durometer_of_o-rings.html
- [20] SCIELO, [online]. [cit. 2018.05-01]. Dostupné z
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392004000300018

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HDPE	High density polyetylen (vysoko hustotní polyetylen)
A	Povrch plniva
V	Objem plniva
γ	Síla zpevnění v daném směru
σ_y	Napětí ve směru y
σ_O	Napětí v ohybu
k	Materiálová konstanta
d	Průměr zrna plniva
HB	Brinellova tvrdost
DSI	Depth sensing indentation (hloubková indentace)
IRHD	International rubber hardness degree (mezinárodní škála tvrdosti kaučuků)
T_g	Teplota skelného přechodu
d_{mat}	Průměr vtisku
h	Hloubka deformace
HV	Vickersova tvrdost
h_c	Kontaktní hloubka
g	Úhel špičky indentoru
HK	Knoopovo číslo tvrdosti
L	Délka uhlopříčky
C_p	Korekční faktor pro tvar indentoru
E	Elastický modul
H	Tvrdost
P	Zátěž vyvozená tlakem
μ	Modul pružnosti ve smyku

ν	Poissonovo číslo
A_c	Povrch indentoru
S	Tuhost materiálu
H_{IT}	Vtisková tvrdost
E_{IT}	Vtiskový modul pružnosti
C_{IT}	Indentační krep
HV_{IT}	Vickersova tvrdost
W_{elast}	Deformační práce elastická
W_{plast}	Deformační práce plastická

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 různé druhy výrobků z polymerů</i>	12
<i>Obr. 2 schematické zobrazení pojmu monomer a polymer</i>	13
<i>Obr. 3 dělení polymerů</i>	15
<i>Obr. 4 rozdíl mezi amorfním a semikrystalickým uspořádáním</i>	18
<i>Obr. 5 Molekulární struktura HDPE</i>	20
<i>Obr. 6 Distribuce molekulové hmotnosti</i>	20
<i>Obr. 7 cylindrické vlákno v polymeru: a) nedeformovaný stav; b) deformovaný stav při zátěži</i>	24
<i>Obr. 8 rozdíl mezi poměry stran pro destičky a vlákna</i>	25
<i>Obr. 9 Tvary jednotlivých plniv, hlavní osa a síla efektu v daném směru [18]</i>	33
<i>Obr. 10 Poldiho kladívko</i>	36
<i>Obr. 11 Baumanovo kladívko</i>	37
<i>Obr. 12 Shoreho skleroskop</i>	38
<i>Obr. 13 Duroskop</i>	39
<i>Obr. 14 znázornění nejvíce užívaných metod pro měření tvrdosti</i>	39
<i>Obr. 15 Vickersův indentor</i>	45
<i>Obr. 16 Indentační schéma</i>	45
<i>Obr. 17 Knoopův indentor</i>	46
<i>Obr. 18 Testovaný materiál před a po indentaci</i>	48
<i>Obr. 19 znázornění chování materiálu při uvolnění zatížení</i>	49
<i>Obr. 20 schematické zobrazení závislosti deformace testovaného vzorku při zatěžování a relaxaci</i>	49
<i>Obr. 21 rozměry zkušebního tělesa</i>	52
<i>Obr. 22 rentgen na měření mikrostruktury</i>	56
<i>Obr. 23 uchycení vzorku v čelistech rentgenu</i>	56
<i>Obr. 24 Difraktogram čistého HDPE</i>	57
<i>Obr. 25 Difraktogram HDPE + Cloi 93A</i>	58
<i>Obr. 26 Difraktogram HDPE a sférického ZnO</i>	59
<i>Obr. 27 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	60
<i>Obr. 28 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	61
<i>Obr. 29 Závislost indentačního krepku na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	62

<i>Obr. 30 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	63
<i>Obr. 31 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	64
<i>Obr. 32 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva Cloi 93A v HDPE</i>	65
<i>Obr. 33 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	66
<i>Obr. 34 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	67
<i>Obr. 35 Závislost indentačního křeepu na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	68
<i>Obr. 36 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	69
<i>Obr. 37 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	70
<i>Obr. 38 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva ZnO 81P v HDPE</i>	71
<i>Obr. 39 Závislost vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	72
<i>Obr. 40 Závislost vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	73
<i>Obr. 41 Závislost indentačního křeepu na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	74
<i>Obr. 42 Závislost Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	75
<i>Obr. 43 Závislost deformační plastické práce na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	76
<i>Obr. 44 Závislost deformační elastické práce na koncentraci plniva ZnO 155 P2 v HDPE</i>	77
<i>Obr. 45 porovnání závislosti vtiskové tvrdosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva</i>	78
<i>Obr. 46 porovnání závislosti vtiskového modulu pružnosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva</i>	79
<i>Obr. 47 porovnání závislosti indentačního křeepu na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva</i>	80
<i>Obr. 48 porovnání závislosti Vickersovi tvrdosti na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva</i>	81
<i>Obr. 49 porovnání závislosti deformační práce plastické na koncentraci plniva pro všechny měřené plniva</i>	82

*Obr. 50 porovnání závislosti deformační práce plastické na koncentraci plniva pro
všechny měřené plniva..... 83*

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Rozdělení zkoušek dle Vickerse</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 2 základní vlastnosti HDPE 8810 Horgen</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 3 procesní podmínky nastavené na vstřikovacím stroji</i>	<i>55</i>