

Studium vlivu procesních parametrů na tvrdost vstříkovaných polymerů

Ing. Tomáš Fiala, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Teze disertační práce

Studium vlivu procesních parametrů na tvrdost vstřikovaných polymerů

**Study of the influence of process parameters on hardness
of injected polymers**

Autor: Ing. Tomáš Fiala, Ph.D.

Studijní program: P3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 3909V013 Nástroje a procesy

Školitel: doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.

Konzultanti: Ing. Aleš Mizera, Ph.D., Ing. Martin Ovsík, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Ivan Hudec, Ph.D.
prof. Ing. Karel Kocman, DrSc.
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld, FEng.

Zlín: červen 2019

© Tomáš Fiala

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2019

Klíčová slova: *polymery, instrumentovaná zkouška tvrdosti, vstřikování, parametry vstřikování, mikrotvrдость, nanotvrдость.*

Key words: *polymers, depth sensing indentation, injection molding, injection parameters, microhardness, nanohardness.*

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-850-5

Věnování:

Tuto práci bych rád věnoval svému školiteli, příteli, a především skvělému člověku doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D., který nás tak náhle opustil, ale v myšlenkách je pořád s námi.

Poděkování:

Srdečně bych chtěl poděkovat svému školiteli doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D. a doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, CSc. za odborné vedení disertační práce, stejně jako za cenné rady, připomínky a zkušenosti a zároveň za nekonečnou podporu a trpělivost, kterou se mnou měli. Velké poděkování patří i Ing. Martinu Ovsíkovi, Ph.D. a zejména Ing. Aleši Mizerovi, Ph.D. za konzultace a odbornou, ale i lidskou podporu při měření a vyhodnocování naměřených dat, která vedla ke zkvalitnění disertační práce.

Vám všem velké díky.

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá výzkumem vlastností polymerních materiálů a jejich závislosti na parametrech vstřikovacího procesu. Pro porovnání byly zkoušeny dva komoditní polymery, jako zástupce amorfních materiálů byl vybrán polykarbonát a semikrystalických polyetylen. Pro zkoumání a měření mechanických vlastností a jejich změn byla použita metoda instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti (DSI – Depth Sensing Indentation) a morfologie byla zkoumána mikroskopickými metodami. Byly sledovány změny vlastností v závislosti na teplotě taveniny a teplotě formy.

Klíčová slova: Polymery, Instrumentovaná zkouška tvrdosti, Vstřikování, Parametry vstřikování, Mikrotvrdość, Nanotvrdość.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with research of the polymer material properties and their dependence on the parameters of injection process. There were two commodity materials compared in this study. As the amorphous one the polycarbonate and polyethylene as the semicrystalline were selected. For measuring and investigating of mechanical properties and their changes the depth sensing indentation (DSI) method was used. The structure of injected polymers was checked by microscopy methods. There were the property changes based on the melt temperature studied in this thesis.

Keywords: Polymers, Depth Sensing Indentation, Injection molding, Injection parameters, Microhardness, Nanohardness.

OBSAH PRÁCE

SEZNAM ILUSTRACÍ	5
SEZNAM TABULEK	6
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	7
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	9
1.1 Vliv procesních parametrů na mechanické vlastnosti vstříkovaných dílů	9
1.2 OPTIMALIZACE VSTŘIKOVACÍHO PROCESU	10
1.3 MIKRO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI POVRCHOVÉ VRSTVY	10
2 CÍL PRÁCE.....	12
3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	13
3.1 VÝBĚR POLYMERNÍHO MATERIÁLU	13
3.2 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	13
3.3 INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI	14
3.4 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP S ENERGIIVĚ DISPERZNÍM ANALYZÁTOREM (SEM/EDS).....	16
3.5 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	16
3.6 STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	16
4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	19
4.1 POLYKARBONÁT (PC).....	19
4.2 VYSOKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN (HDPE).....	26
4.3 DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	30
5 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	32
6 ZÁVĚR.....	33
LITERATURA	34
SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	39
CV AUTORA.....	40

SEZNAM ILUSTRACÍ

<i>Obr. 3.1: Rozměry zkušebního tělesa.....</i>	13
<i>Obr. 3.2: Indentační křivka (a), časovým diagramem indentační zkoušky (b) [40]......</i>	15
<i>Obr. 4.1: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 80\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	22
<i>Obr. 4.2: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 90\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	22
<i>Obr. 4.3: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 100\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	22
<i>Obr. 4.4: PC – Okraj lomové plochy (zvětšeno 5000x).</i>	23
<i>Obr. 4.5: PC – Okraj lomové plochy (zvětšeno 10000x).</i>	23
<i>Obr. 4.6: PC – EDS analýza obsahu kyslíku pro teplotu taveniny $280\text{ }^\circ\text{C}$. ...</i>	25
<i>Obr. 4.7: PC – EDS analýza obsahu prvků pro teplotu taveniny $280\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	25
<i>Obr. 4.8: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 40\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	27
<i>Obr. 4.9: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 50\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	27
<i>Obr. 4.10: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 60\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	27
<i>Obr. 4.11: HDPE – Okraj lomové plochy (zvětšeno 5000x).</i>	28
<i>Obr. 4.12: HDPE – Okraj lomové plochy (zvětšeno 10000x).</i>	28
<i>Obr. 4.13: HDPE – Příklad záznamu z měření DSC.</i>	30

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 3.1: Procesní parametry při výrobě zkušebních těles.</i>	14
<i>Tab. 3.2: Hodnoty koeficientu k na počtu opakování měření</i>	18
<i>Tab. 4.1: Statistické vyhodnocení naměřených hodnot (PC), vstřikovací teplota 280 °C, teplota formy 80 °C.</i>	21
<i>Tab. 4.2: Závislost obsahu kyslíku v povrchové vrstvě na teplotě taveniny ...</i>	24
<i>Tab. 4.3: HDPE - Závislost obsahu kyslíku v povrchové vrstvě na teplotě taveniny.</i>	29
<i>Tab. 4.4: HDPE – Výsledky měření DSC.</i>	30

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DSI	Instrumentovaná zkouška tvrdosti
PC	Polykarbonát
HDPE	Vysokohustotní polyethylen (High Density Polyethylene)
H	Tvrdość
HV	Tvrdość podle Vickerse
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
EDS	Vlnově disperzní analyzátor
WD	Pracovní vzdálenost rastrovacího el. Mikroskopu
Al	Hliník
N ₂	Dusík
X	Odhad aritmetického průměru
$s^2(x_i)$	Výběrový rozptyl
$s^2(X)$	Rozptyl výběrových průměrů
U _A	Standardní nejistota typu A
n	Počet měření
m	Medián
s	Směrodatná odchylka výběrového souboru
min	Minimální hodnota výběrového souboru
max	Maximální hodnota výběrového souboru
T _m	Teplota taveniny
T _f	Teplota formy
HV _{0,00005}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 0,5 mN
HV _{0,000075}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 0,75 mN
HV _{0,0001}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 1 mN
HV _{0,001}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 10 mN
HV _{0,005}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 50 mN
HV _{0,01}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 100 mN
HV _{0,025}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 250 mN
HV _{0,05}	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 500 mN

$HV_{0,1}$	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 1000 mN
$HV_{0,5}$	Vickersova tvrdost při zatížení indentoru 5000 mN
$h_{\max 0,00005}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 0,5 mN
$h_{\max 0,000075}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 0,75 mN
$h_{\max 0,0001}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 1 mN
$h_{\max 0,001}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 10 mN
$h_{\max 0,005}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 50 mN
$h_{\max 0,01}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 100 mN
$h_{\max 0,025}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 250 mN
$h_{\max 0,05}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 500 mN
$h_{\max 0,1}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 1000 mN
$h_{\max 0,5}$	Maximální hloubka vniku indentoru při zatížení 5000 mN

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Polymery se v přírodě vyskytují hojně a jsou součástí všech živých systémů. Materiály jako dřevo, papír, kůže nebo např. přírodní vlákna, byly člověkem používány už od pravěku. Tyto přírodní polymery si zachovaly svůj význam i dnes, ale v současné době se většinou používají syntetické polymery. Ve druhé polovině devatenáctého století byly chemickou modifikací přírodních materiálů vytvořeny první umělé polymery a plně syntetické polymery byly vyvinuty ve století dvacátém. Tento vývoj byl poháněn rychlou expanzí průmyslové výroby [1]. Polymerní materiály jsou v současné době nejrychleji se rozšiřující materiálovou skupinou a mezi všemi technickými materiály představují, podle objemu, nejvýznamnější odvětví výroby a spotřeby.

Jejich rychlé rozšíření a obliba ve zpracovatelském průmyslu je založena na relativní jednoduchosti a energetické nenáročnosti zpracování v porovnání s jinými druhy materiálů, a zároveň na specifických vlastnostech polymerů, které je možno ještě dodatečně modifikovat. Vzniká tak nepřeberné množství materiálů, kdy některé jsou vytvářeny na míru pro konkrétní aplikace.

Vedle výhod polymerních materiálů, jimiž jsou například nízká hustota, malá tepelná vodivost, elektroizolační vlastnosti apod., mají tyto materiály i své nevýhody. Těmi jsou například silná závislost mechanických vlastností na teplotě, tečení materiálu pod stálým zatížením (creep) nebo omezená odolnost proti povětrnostním vlivům, chemikáliím apod.

Výsledné vlastnosti výrobku z polymeru jsou proto ve značné míře závislé nejenom na samotném druhu polymeru, ale také na látkách přidávaných do základního materiálu (aditiva, plniva, barviva...), které vylepšují jeho vlastnosti nebo snižují jeho cenu. Dalším faktorem ovlivňujícím konečný výrobek je způsob zpracování polymeru a procesní podmínky výroby. Tyto mohou, při nevhodném nastavení procesu, způsobit například lokální přehřívání materiálu a tím zapříčinit degradaci polymeru, čímž se zhoršují výsledné vlastnosti a životnost finálního výrobku.

Tato práce se zabývá vlivem změny procesních parametrů technologie vstřikování polymerů (teplota taveniny a teplota formy), na mechanické vlastnosti povrchové vrstvy výrobku charakterizované jeho tvrdostí.

1.1 Vliv procesních parametrů na mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů

Vstřikování je tvářecí metoda zpracování polymerů. Tato metoda vznikla na základě myšlenky bratří Hyattů vyrábět kulečnické koule podobně jako tlakové lití kovů. Od té doby urazila technologie vstřikování polymerů veliký kus cesty a díky jednoduchosti, efektivitě výroby a možnosti vyrábět složité díly bez nutnosti dalšího opracování se stala, spolu s vytlačováním, nejrozšířenější technologií zpracování polymerů [1].

V posledních letech se velké množství prací zabývá studiem morfologie polymerů v závislosti na změně procesních parametrů vstřikování. Optimální procesní podmínky zabezpečují kvalitu vstřikovaných dílů, která je závislá na struktuře polymeru a jeho termokinetice [2]. Morfologie polymeru ovlivňuje chování výsledného dílu, zejména jeho mechanické vlastnosti, které jsou v závislosti na morfologii různé [3][4][5][6][7][8], z čehož vyplývá, že mechanické vlastnosti vstřikovaného dílu jsou závislé jak na druhu použitého polymeru, tak i na procesních parametrech, jako jsou vstřikovací rychlost, dotlak, teplota taveniny atd. Změní-li se některý z procesních parametrů při zpracování polymerů, mohou se změnit i mechanické vlastnosti výsledného produktu, aniž by to bylo patrné na kvalitě vzhledu výrobku [9].

Do jaké míry mohou procesní parametry ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti je předmětem mnoha zkoumání. Jsou posuzovány především vlivy vstřikovací rychlosti, tlaku a dotlaku (základních parametrů vstřikovací fáze technologie vstřikování polymerů) a teploty formy na mechanické vlastnosti a vnitřní strukturu výsledného produktu. Tyto vlastnosti jsou zjišťovány klasickými metodami a následně porovnávány [10][11]. Za klasické metody jsou považovány zkoušky v tahu a ohybu, tvrdosti; dále pak diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a zjištění teploty měknutí Vicat (VST) [12][13][14][15][16].

1.2 Optimalizace vstřikovacího procesu

S příchodem počítačů a zejména s jejich rostoucím výpočetním výkonem se stalo v dnešní době běžnou praxí využití programů pro optimalizaci dílů a vstřikovacího procesu. Tyto metody umožňují optimalizaci tvarů a rozměrů plastových dílů i optimální podmínky procesu vstřikování, což zkracuje celou cestu od návrhu až po finální výrobek s danými vlastnostmi [17][18]. Nicméně, ne vždy optimální rozměry a vstřikovací podmínky získané ze softwaru automaticky znamenají úspěch. Testování reálných výrobků při různých procesních podmínkách je však zdlouhavou a komplikovanou záležitostí.

Existuje mnoho statistických přístupů, kterými lze predikovat výsledné chování výrobků. Jednou z využívaných metod je Taguchiho přístup ke kvalitě a řízení kvality z pohledu vnášení kvality do designu výrobku. I přesto, že je tato metoda velmi kontroverzní, je její efektivita potvrzena v mnoha publikacích [19][20][21][22][23].

1.3 Mikro-mechanické vlastnosti povrchové vrstvy

Nejen procesní podmínky a samotný polymerní materiál mají vliv na výsledné vlastnosti plastového výrobku. Velkou roli zde hraje i návrh samotného nástroje (formy) pro výrobu daného dílu. Určitou roli hraje i samotný vtokový systém a jeho umístění na výrobku. Nevhodně navržený vtokový systém může vést k nadměrnému zatěžování taveniny polymeru v důsledku vysokých smykových deformací, což bývá příčinou teplotní degradace ovlivňující výsledné vlastnosti

dílu [24]. Umístění vtokového ústí dále ovlivňuje pozice stokových čar, které mohou rovněž ovlivnit pevnost vstřikovaného dílu [25]. Kvalita povrchu finálního dílu se odvíjí od kvality opracování (drsnoti) tvarové dutiny formy. Vstřikováním lze vyrobit velice hladké povrchy s drsností Ra 0,1 μm a v přesnosti nevyžadující další opracování [26][27][28].

Mikro-mechanickými vlastnostmi povrchové vrstvy vstřikovaných polymerů se dlouhou řadu let zabývala skupina vědců z univerzity Tomáše Bati ve Zlíně pod vedením doc. Davida Maňase. Nicméně, stále se nepodařilo zcela objasnit vztah mezi nastavenými procesními podmínkami vstřikovacího procesu a vlastnostmi výrobku, zejména jeho povrchové vrstvy. V publikovaných článcích je řešena problematika optimálně vyrobeného zkušebního tělesa, které bylo testováno instrumentovanou zkouškou tvrdosti (metodou DSI) při daném zatížení [29][30][31][32]. Touto problematikou se rovněž zabývá i mnoho dalších publikací, které se snaží popsat, jaký vliv mají procesní parametry na povrchovou tvrdost polymerů [33][34][35][36][37][38]. Nicméně doposud se všichni zabývají mikro-mechanickými vlastnosti povrchové vrstvy, která se pohybuje řádově v mikrometrech, ale co se děje v hloubkách několika desítek až stovek nanometrů pod povrchem je stále velkou neznámou. Pro hlubší porozumění a nalezení určitého vztahu mezi nastavenými procesními podmínkami a nano-mechanickými vlastnostmi povrchové vrstvy plastových dílů je potřeba využít širokou škálu zatížení (od 0,5 mN do 5000 mN). Změnou zatížení je možno ovlivňovat hloubku vniknutí indentoru do měřeného povrchu a tím i studovat změny mechanických vlastností v jednotlivých vrstvách pod povrchem způsobených rozdílnými procesními parametry, zejména teplotou taveniny a teplotou vstřikovací formy.

Při výzkumu tohoto problému jsme se zaměřili pouze na dva parametry vstřikovacího procesu, a to na teplotu taveniny a teplotu formy. Na rozdíl od veličin vstřikovacího tlaku, dotlaku a vstřikovací rychlosti, jejichž hodnoty jsou v praxi ve velké míře závislé na tvaru výrobku a kvalitě formy, je teplota taveniny a teplota formy, resp. jejich rozsah, předepsán výrobcem materiálu. Standardně jsou voleny střední hodnoty doporučených teplot a jsou upravovány hlavně při nutnosti korekce vad výrobku nebo při špatném plnění dutiny formy.

Jak jsou ovlivněny vlastnosti výsledného vzorku, bylo zjišťováno pomocí metody DSI Instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti. Tato metoda je oproti standardně používané klasické zobrazovací metodě, kdy se výsledky zjišťují z rozměrů reziduálního vtisku, založena na principu současné detekce okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu a nárůstu nebo poklesu zatížení v průběhu celého zatěžovacího a odlehčovacího procesu. Metoda DSI umožňuje měřit mechanické vlastnosti velmi tenkých nebo velmi elastických vrstev.

2 CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce je studium vlivu vybraných procesních parametrů vstřikování, teploty taveniny a teploty formy, na povrchové vlastnosti výrobků zhotovených z komerčně dostupných polymerů. Byli vybráni zástupci amorfních a semikrystalických polymerů, u kterých se hodnotily vlastnosti povrchové vrstvy na základě výsledků instrumentované zkoušky tvrdosti – metoda DSI. Získané výsledky mohou sloužit jako zdroj užitečných informací pro výrobce a zpracovatele polymerů, stejně jako pro technology a konstruktéry, kteří mohou využít výsledky práce k usnadnění a urychlení nastavení procesních parametrů vstřikování pro konkrétní aplikace na základě výsledků vlastností povrchové vrstvy měřené pomocí instrumentované zkoušky tvrdosti.

Postup při řešení disertační práce:

- Volba vhodných typů polymerních materiálů.
- Příprava zkušebních těles vstřikováním, dle normy ČSN EN ISO 527-2 [39].
- Provedení mechanických zkoušek na připravených zkušebních tělesech v oblasti povrchové vrstvy.
- Provedení dalších testů umožňujících detailnější popis povrchové vrstvy polymerů.
- Statistické vyhodnocení naměřených dat.
- Porovnání naměřených dat a určení vzájemných korelací.

3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

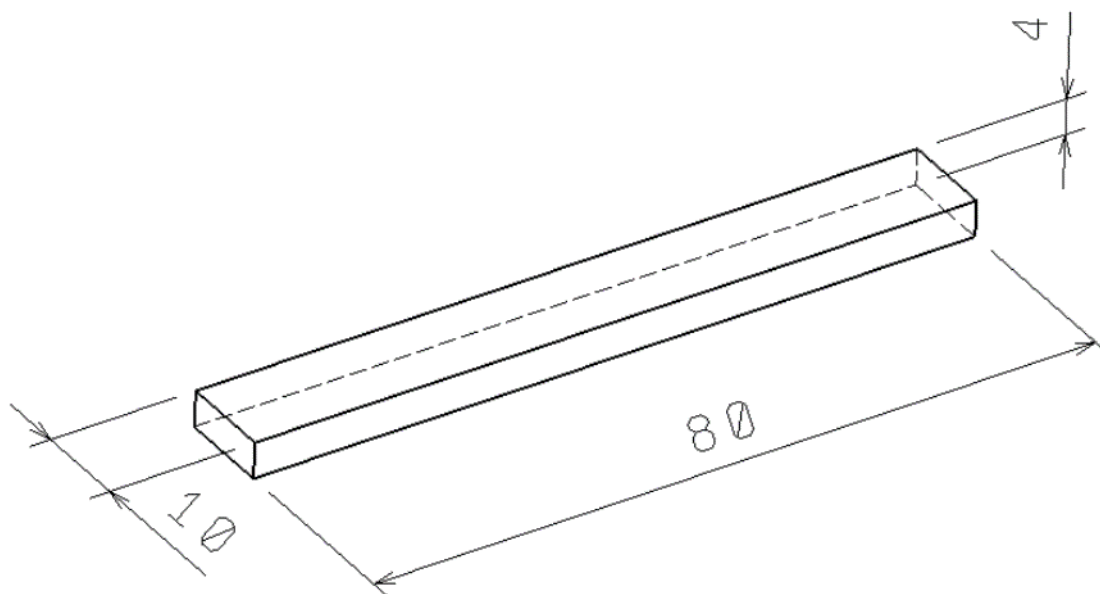
Disertační práce se zabývá výzkumem povrchových vlastností polymerů zpracovaných technologií vstřikování v závislosti na teplotě taveniny a teplotě formy. K zjištění povrchových vlastností byla použita Instrumentovaná zkouška tvrdosti (metoda DSI).

3.1 Výběr polymerního materiálu

Jedinými kritérii pro volbu vhodných materiálů pro experimentální část byly dostupnost, nenáročnost na zpracování a dostatečně široký rozsah teploty taveniny. Jako zástupce semikrystalických komerčních polymerů byl vybrán vysokohustotní polyetylen (HDPE) DOW HDPE 25055E. Jako zástupce skupiny amorfních polymerů polykarbonát (PC) LEXAN ML 3729.

3.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla vyrobena technologií vstřikování na stroji ARBURG 470H 1000-400 s průměrem vstřikovacího šneku 40 mm. Měření teploty taveniny bylo prováděno v části trysky, teplotním čidlem integrovaným v systému vstřikovacího stroje, verifikace teploty taveniny byla provedena vpichovacím teploměrem s jehlovou sondou. Tvar zkušebních těles byl vyroben dle normy ČSN EN ISO 527-2 (*Obr. 3.1*) [39].



Obr. 3.1: Rozměry zkušebního tělesa.

Nastavení vstřikovacího procesu u obou materiálů bylo provedeno standardní cestou. Nejdříve byla teplota vstřikovacího válce, stejně jako teplota formy, nastavena na střední hodnotu doporučeného rozsahu (na výstupní zóně s lineárně rostoucím teplotním profilem od dávkovací zóny). Objem dávky byl postupně zvyšován až na 95 % vypočítaného objemu výrobku spolu s postupným zvyšováním vstřikovací rychlosti, tak až bylo dosaženo zaplnění dutiny formy bez

přetoků. Následně byla do vstřikovacího cyklu zařazena fáze dotlaku s dvou-
stupňovým profilem, který byl nastaven tak, aby nedošlo k přetokům materiálu
do dělicí roviny a zároveň aby byl výrobek s maximální hmotností a bez vad.
Konečné hodnoty základních parametrů vstřikovacího procesu výroby vzorků
jsou zobrazeny v *Tab. 3.1*.

Po ustálení vstřikovacího cyklu byla měřena teplota taveniny. Regulací teploty
vstřikovacího válce byla nastavena teplota taveniny ve středu doporučeného
rozsahu teplot (HDPE 225 °C, PC 290 °C). Z ustálené produkce bylo po 30 mi-
nutách odebráno 10 vzorků. Následně se nastavila teplota formy na spodní hra-
nici doporučeného rozsahu a po ustálení cyklu se opět odebralo 10 vzorků. Celý
proces se opakoval s teplotou formy na horní hranici doporučeného rozsahu. Ná-
sledně se teplota taveniny nastavila na spodní hranici (HDPE 200 °C, PC 280
°C) a celý proces se změnami teplot formy se opakoval. Po odebrání vzorků se
teplota taveniny zvýšila na horní hranici doporučeného rozsahu teplot (HDPE
250 °C, PC 300 °C). Po ustálení procesu bylo po 30 minutách opět odebráno 10
vzorků.

Tab. 3.1: Procesní parametry při výrobě zkušebních těles.

Materiál	Teplota taveniny [°C]	Vstřikovací rychlost [mm/s]	Dotlak [MPa]	Teplota formy [°C]		
				Dolní	Střední	Horní
DOW HDPE 25055E	200	60	660	40	50	60
	225	60	660	40	50	60
	250	60	660	40	50	60
PC Lexan ML3729	280	90	680	80	90	100
	290	90	680	80	90	100
	300	90	680	80	90	100

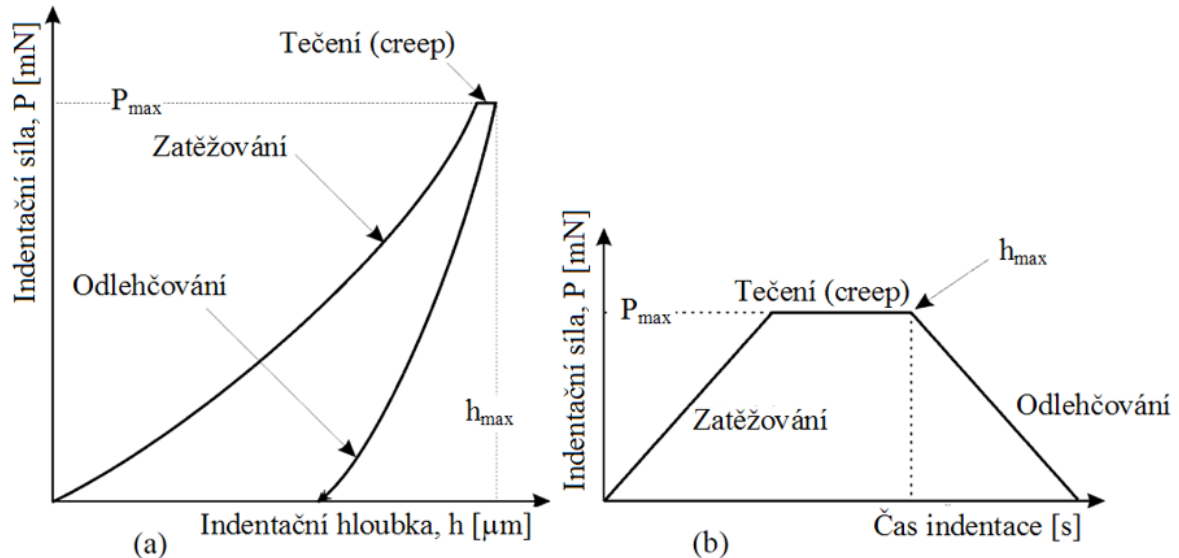
3.3 Instrumentovaná zkouška tvrdosti

Standardní zkoušky tvrdosti umožňují stanovení čísla tvrdosti na základě vy-
hodnocení hloubky nebo obrazu vtisku. DSI instrumentovaná vnikací zkouška
tvrdosti je metoda, při které je detekována okamžitá změna hloubky vtisku in-
dentoru ve zkoumaném materiálu a zároveň je snímán průběh zatížení během
celého měřicího cyklu.

Průběh DSI lze rozdělit na dvě základní fáze. Během první zatěžující fáze je
na indenter vyvíjena zvyšující se síla definovanou rychlostí. Ke snižování zatí-
žení až na nulovou hodnotu dochází potom ve fázi druhé. Mezi tyto stupně je
často zařazena prodleva s aplikovaným maximálním zatížením. Tento časový
úsek umožňuje zkoumat tok materiálu za studena pod zatížením – tzv. creep. Z

takto získaných dat je možno sestavit indentační křivku – tj. závislost indentační síly na indentační hloubce, a časový diagram indentační zkoušky – tj. závislost indentační síly na čase, viz Obr. 3.2.

DSI metoda umožňuje vyhodnocovat tvrdost, elastický modul, creep a práci vynaloženou na vtisk. Vzhledem k tomu, že indentační křivka, resp. její tvar vyjadřuje reakci zkoušeného materiálu na zatěžovací sílu, lze z ní vyčíst, vedle výpočtu tvrdosti a modulu pružnosti i další důležité informace. Např. fázová transformace, trhliny a delaminace vrstvy se projevují na indentační křivce nespojitým průběhem [40].



Obr. 3.2: Indentační křivka (a), časovým diagramem indentační zkoušky (b) [40].

Měření Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 14577-[41] na třech přístrojích:

1) Mikrotvrdoměr MICRO – COMBI TESTER od firmy CSM Instruments.

Parametry zkoušky:

- aplikované zatížení – 500 / 1 000 / 5 000 mN
- výdrž na maximálním zatížení – 90 / 90 / 90 s
- rychlost zatěžování a odlehčování – 1 000 / 2 000 / 10 000 mN/min

Měření bylo provedeno metodou DSI s Vickers indentorem (čtyřbokým jehlan s vrcholovým úhlem 136°) jako vnikacím tělískem. Mechanické vlastnosti byly vyhodnoceny metodou Oliver&Pharr.

2) Nanotvrdoměr NHT2 od firmy CSM Instruments.

Parametry zkoušky:

- aplikované zatížení – 10 / 50 / 250 mN

- výdrž na maximálním zatížení – 90 / 90 / 90 s
- rychlost zatěžování a odlehčování – 20 / 100 / 500 mN/min

Měření bylo provedeno metodou DSI s Berkovich indentorem (tříboký jehlan s vrcholovým úhlem 142,3 °C) jako vnikacím tělískem. Mechanické vlastnosti byly vyhodnoceny metodou Oliver&Pharr.

3) Ultra nanotvrdoměr UNHT od firmy Anton Paar.

Parametry zkoušky:

- aplikované zatížení – 0,5 / 0,75 / 1 mN
- výdrž na maximálním zatížení – 90 / 90 / 90 s
- rychlost zatěžování a odlehčování – 1 / 1,5 / 2 mN/min

Měření bylo provedeno metodou DSI s Berkovich indentorem (tříboký jehlan s vrcholovým úhlem 142,3 °C) jako vnikacím tělískem. Mechanické vlastnosti byly vyhodnoceny metodou Oliver&Pharr.

3.4 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS)

Struktura lomových ploch byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL 7500F. Lomové plochy pro SEM se připravovaly přelomením zkušebních těles po zchlazení v tekutém dusíku. Zkušební tělesa s lomovými plochami byla pomocí disperzního lepidla přilepena k terčíkům a pokovena zla-tem v argonové atmosféře na naprašovací zařízení Balzars. SEM obrázky byly snímány ve formátu *.bmp programem PC SEM. Použité urychlovací napětí bylo 15 kV a pracovní vzdálenost (WD) od 6 do 9 mm. Dodatečným zařízením SEM je vlnově disperzní analyzátor (EDS), který slouží k analýze složení povrchové vrstvy. Prvková analýza je prováděna na základě charakteristického rentgenového záření, které jednotlivé prvky vyzářují.

3.5 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Měření bylo prováděno na zařízení DSC 1 od společnosti METTLER TOLEDO. Zkušební vzorky o navážce (20 ± 10) mg byly zalisovány do hliníkových (Al) pánviček s víčky. Jako reference byla použita prázdná Al pánvička. Měření probíhala v teplotním rozsahu (80 – 160) °C rychlostí ohřevu i chlazení při prvním a druhém cyklu 10 °C/min v inertní dusíkové (N₂) atmosféře s průtokem média 20 ml/min. Výsledky byly vyhodnocovány pomocí programu STA-Re, METTLER TOLEDO.

3.6 Statistické vyhodnocení naměřených dat

Ke statistickému vyhodnocení bylo využito programu MS Excel 2016. Vyhodnocování probíhalo dle normy ČSN ISO 2602 [42], která určuje statistickou

interpretaci výsledků měření - odhadem průměrů a konfidenčních intervalů. Je předpokládáno, že konečný/nekonečný základní soubor se řídí základním Gaussovým rozdělením pravděpodobnosti. Nicméně tohoto souboru lze velmi těžko dosáhnout, je využíván výběrový statistický soubor dat, který se skládá z určitého počtu měření n . Aby byl výběrový statistický soubor dostatečně přesný, doporučuje se počet měření n minimálně deset [42][43][44].

Kvantil nazývaný medián je hodnota souboru určitého znaku, který tento soubor rozděluje na dvě části. Jedna část obsahuje hodnoty menší nebo stejné, než je medián, druhá část obsahuje hodnoty větší nebo stejné, než medián. Medián je střední hodnotou z lichého souboru dat. Pokud je sudý soubor dat, mediánem je průměr dvou středních hodnot. Výhodou je, že medián není ovlivněn vychýlenými hodnotami, na rozdíl od aritmetického průměru X [42][43][44].

$$X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6.1)$$

Odhad rozptylu naměřených hodnot, rovněž označovaný jako výběrový rozptyl $s^2(x_i)$ je určen vztahem:

$$s^2(x_i) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{n - 1} \quad (6.2)$$

Výběrová směrodatná odchylka $s(x_i)$ je odmocninou výběrového rozptylu. Tato hodnota ukazuje rozptyl naměřených hodnot okolo výběrového průměru X . Rozptyl výběrových průměrů $s^2(X)$ je určen vztahem:

$$s^2(X) = \frac{s^2(x_i)}{n} \quad (6.3)$$

Směrodatná odchylka výběrového průměru $s^2(X)$ je považována za standardní nejistotu typu A (označení u_A). Všeobecně neznámé příčiny způsobené náhodnými chybami jsou zde obsaženy. Standardní nejistota typu A se získává statistickou analýzou série pozorování z opakovaných měření stejné hodnoty (veličiny) za stejných podmínek. Čím je větší počet opakovaných měření, tím je menší nejistota měření [42][43][44].

$$u_A \equiv s(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{n \cdot (n - 1)} \quad (6.4)$$

Jestli je počet opakování měření menší než deset, určí se korigovaná nejistota u_{Ak} ze vztahu:

$$u_{Ak} = k \cdot s(X) \quad (6.5)$$

Koeficient k je závislý na počtu opakování měření (*Tab. 3.2*) [42][43][44].

Tab. 3.2: Hodnoty koeficientu k na počtu opakování měření

n	9	8	7	6	5	4	3	2
k	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,7	2,3	7,0

Korigovanou nejistota u_{Ak} lze určit i na základě kvalifikovaného odhadu, na základě vlastních zkušeností.

4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

PC se řadí do skupiny amorfních polymerů, které netvoří uspořádanou strukturu, jako polymery semikrystalické (např. HDPE apod.). Kvůli jejich vnitřní neuspořádanosti mají amorfní polymery širší zpracovatelské okno a nižší deformace či smrštění.

Zástupcem semikrystalických polymerů byl vybrán HDPE, se kterým se běžně setkáváme v domácnostech při běžných činnostech. Např. z tohoto materiálu se vyrábějí obaly a domácí potřeby. Důležitým předpokladem je dlouhá trvanlivost povrchu proti poškrábání a ostatním nepříznivým vlivům. Změna vlastností povrchové vrstvy je závislá na uspořádání a množství amorfního podílu.

V celé práci je vyhodnocována Vickersova tvrdost, která není závislá na aplikovaném zatížení indentoru, což umožnilo měření velmi tenkých povrchových vrstev na několika instrumentovaných měřicích přístrojích (ultranano, nano a mikro tvrdoměr). Metoda „Depth Sensing Indentation“ (DSI) byla vyvinuta k instrumentovanému měření tvrdosti povrchových vrstev. Přičemž Oliver a Pharr tuto metodu (zejména podstatu vyhodnocování naměřených dat) zdokonalili tak, že v současné době je považována za jednu z nejpřesnějších pro hodnocení velmi tenkých povrchových vrstev.

4.1 Polykarbonát (PC)

Hodnoty uvedené v *Tab. 4.1* představují vzorový příklad statistického vyhodnocení tvrdosti (HV) a maximální indentační hloubky (h_{\max}) v nm pro definované zatížení, které je značeno spodním indexem. Např. u $HV_{0,5}$ bylo použito zatížení 0,5 kg, což odpovídá zatěžovací síle 5 N.

Jak vyplývá z grafického vyjádření na *Obr. 4.1* až *Obr. 4.3* tvrdost povrchové vrstvy vstříkovaného výrobku z PC měřená při zatížení 0,5 až 1 mN vykazuje se vzrůstající teplotou taveniny mírný pokles. Uvedená tendence je zřetelná zejména při aplikaci nejnižších použitých zatížení, tj. zatížení 0,5 a 0,75 mN, a to při všech teplotách vstřikovací formy. Naměřená tvrdost kolísá v rozmezí 21 až 18 HV. Při aplikaci těchto zatížení je dosaženo nejmenší hloubky vtisku pohybující se v rozsahu od 370 do 560 nm. Aplikace uvedeného zatížení byla zjišťována povrchová tvrdost v nejmenší indentační hloubce, kterou bylo možné při použití dostupného zařízení identifikovat. Zjištěné výsledky velmi dobře korelují s mikroskopickými snímky (*Obr. 4.4* a *Obr. 4.5*), u kterých je možno identifikovat tři podpovrchové vrstvy lišící se mikrostrukturou. Nejmenší identifikovaná vrstva I těsně pod povrchem je v rozsahu do cca 100 nm. Ačkoliv je pracoviště vybaveno vysoce citlivými přístroji pro měření tvrdosti (mikrotvrdost, nanotvrdost a ultranantvrdost) je jejich rozsah pro posouzení mechanických vlastností této vrstvy nedostatečný. Tvrdost této první identifikované vrstvy (vrstva I) nebylo možné změřit. Další mikroskopicky identifikovaná vrstva (vrstva II) dosahuje hloubky do cca 500 nm. S ohledem na maximální hloubku indentace od

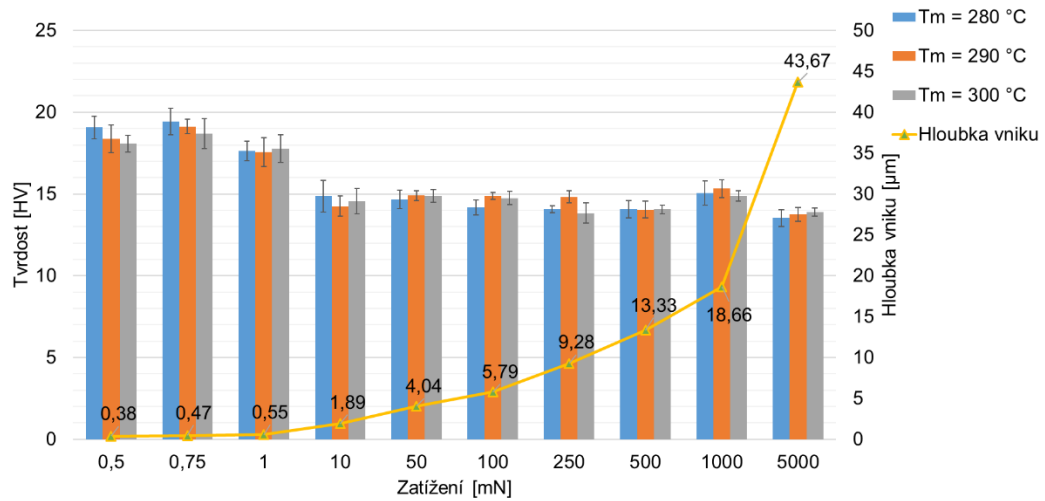
370 do 550 nm je možno konstatovat, že při zatížení 0,5 – 1 mN je měřena tvrdost této vrstvy. Výsledky vykazují, že u PC je tvrdost povrchové vrstvy do hloubky cca 500 nm nejvyšší s mírným poklesem při zvyšující se teplotě taveniny. Pokles však není větší než 5 %. Tato tendence je zachována u všech teplot vstříkovací formy. Při použití vyšší indentační síly, od 10 do 100 mN, byl zaznamenán průnik indentoru až do hloubky téměř 5800 nm (vrstva III). Z hlediska výsledků tvrdosti se jedná o měření tvrdosti třetí identifikované povrchové vrstvy III, jak je zřejmé z naměřených hodnot s minimálními rozdíly tvrdosti HV při aplikaci zatížení od 10 do 100 mN. Naměřené hodnoty tvrdosti třetí identifikované vrstvy (vrstva III) jsou podstatně nižší než v případě první povrchové vrstvy a kolísají okolo 15 HV s mírným poklesem při zvyšující se teplotě taveniny a poklesem teploty formy. Zároveň je zjištěna větší indentační hloubka zvyšující se s rostoucí indentační silou s minimem cca 4000 nm při zatěžující síle 10 mN a maximem cca 5800 nm při zatěžující síle 100 mN.

Při aplikaci nejvyšší použité zatěžující síly (250–5000 mN), byl zjištěn další pokles tvrdosti, která oscilovala mezi 13 a 14 HV. Vyšší zatěžující síla měla za následek významný průnik indentoru do testovaného materiálu. Hodnota indentační hloubky dosahovala od 9200 nm při zatížení silou 250 mN až po 43700 nm při maximální aplikované zatěžovací síle 5000 mN, doprovázené snížením tvrdosti. Hodnoty naměřené tvrdosti klesaly při zvyšující se zátěžné síle a rostoucí indentační hloubce. Maximální rozdíl tvrdosti povrchové vrstvy a substrátem dosáhl od 25 % při teplotě taveniny 300 °C a teplotě formy 80 °C až po více než 30 % při teplotě 290 °C a teplotě formy 90 °C.

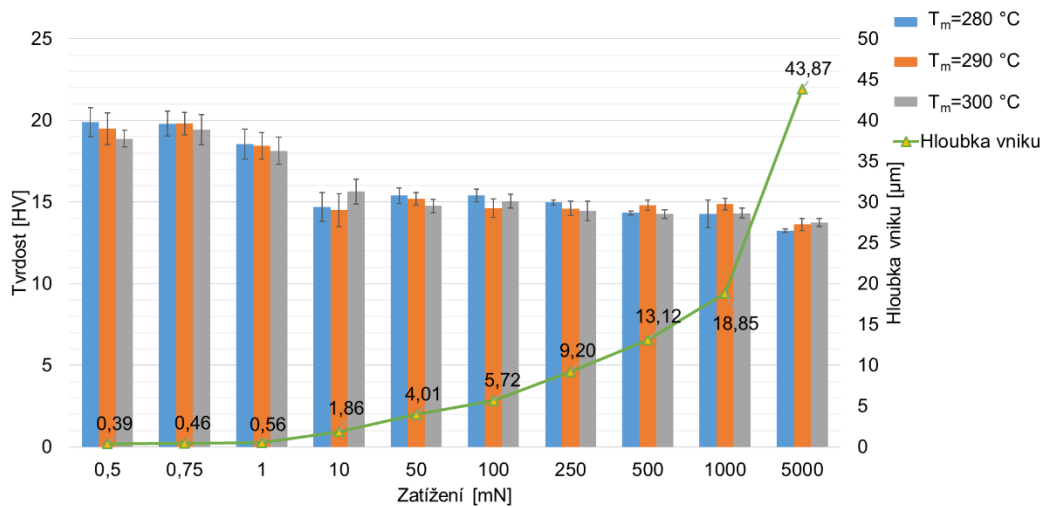
Z výsledků studie vyplývá, že povrch vstříkovaného zkušební tělesa z PC má vyšší tvrdost než vlastní polymer. Z naměřených hodnot lze vyvozovat, že u výrobků z PC zhotovených technologií vstříkovaní dochází k ovlivnění tvrdosti povrchové vrstvy, přičemž ovlivněná vrstva sahá až do hloubky cca 5 μm . Mikroskopicky byly identifikovány tři vrstvy pod povrchem výrobku. Nejtenčí vrstva dosahuje tloušťky řádově v desítkách nanometrů. Ačkoliv pracoviště disponuje velmi přesnými přístroji (ultrananotvrdoměr), nebylo možno tvrdost této vrstvy objektivně posoudit. Další vrstva zasahuje do hloubky řádově stovek nanometrů a její tvrdost byla změřena. Naměřené hodnoty prezentované v grafické podobě průměrných hodnot tvrdosti vykazují relativně snadno identifikovatelnou tendenci poklesu tvrdosti s teplotou taveniny vstříkovaného PC, přičemž tato tendence je zachována pro všechny testované teploty formy. Poslední identifikovaná vrstva dosahuje hloubky řádově v tisících nanometrů a byl u ní zaznamenán výrazný pokles tvrdosti.

Tab. 4.1: Statistické vyhodnocení naměřených hodnot (PC), vstřikovací teplota 280 °C, teplota formy 80 °C.

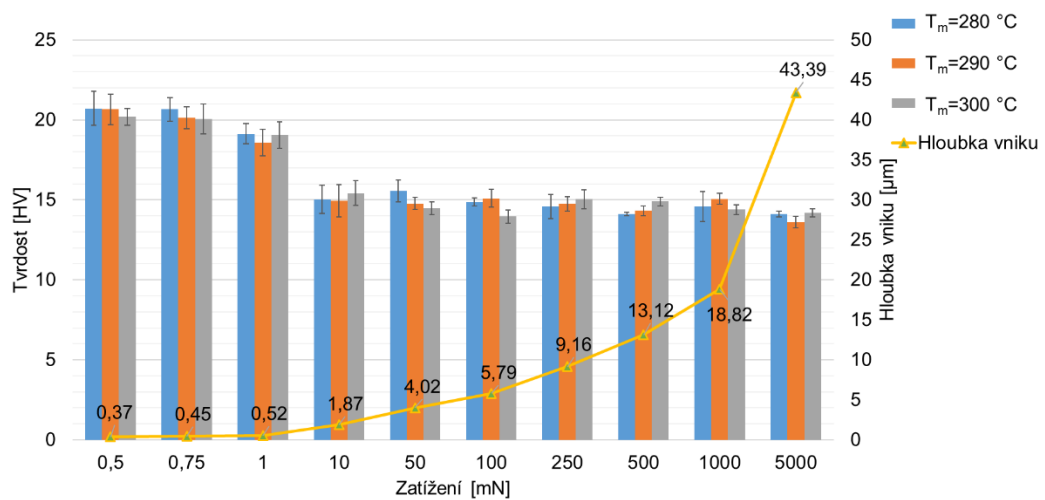
n = 10	X	m	s	U_A	min	max
HV_{0,00005} [-]	19,1	19,3	0,7	0,2	18,1	19,8
h_{max 0,00005} [nm]	393	394	11	3	377	410
HV_{0,000075} [-]	19,4	19,1	0,8	0,3	18,4	20,8
h_{max 0,000075} [nm]	473	462	17	5	455	495
HV_{0,0001} [-]	17,6	17,6	0,6	0,2	16,6	18,4
h_{max 0,0001} [nm]	563	572	28	9	516	597
HV_{0,001} [-]	14,9	15,4	1,0	0,3	13,3	15,8
h_{max 0,001} [nm]	1886	1900	36	11	1820	1928
HV_{0,005} [-]	14,7	14,8	0,6	0,2	14,0	15,5
h_{max 0,005} [nm]	4063	4050	70	22	3964	4149
HV_{0,01} [-]	14,2	13,9	0,5	0,1	13,7	14,9
h_{max 0,01} [nm]	5863	5921	80	25	5735	5933
HV_{0,025} [-]	14,1	14,0	0,2	0,1	13,9	14,4
h_{max 0,025} [nm]	9365	9376	60	19	9282	9435
HV_{0,05} [-]	14,1	13,9	0,5	0,2	13,5	15,1
h_{max 0,05} [nm]	13265	13322	225	71	12844	13508
HV_{0,1} [-]	15,0	15,5	0,7	0,2	14,0	15,9
h_{max 0,1} [nm]	19088	18257	1096	347	18082	20480
HV_{0,5} [-]	13,5	13,2	0,5	0,2	13,0	14,2
h_{max 0,5} [nm]	44006	44385	692	219	43137	44789



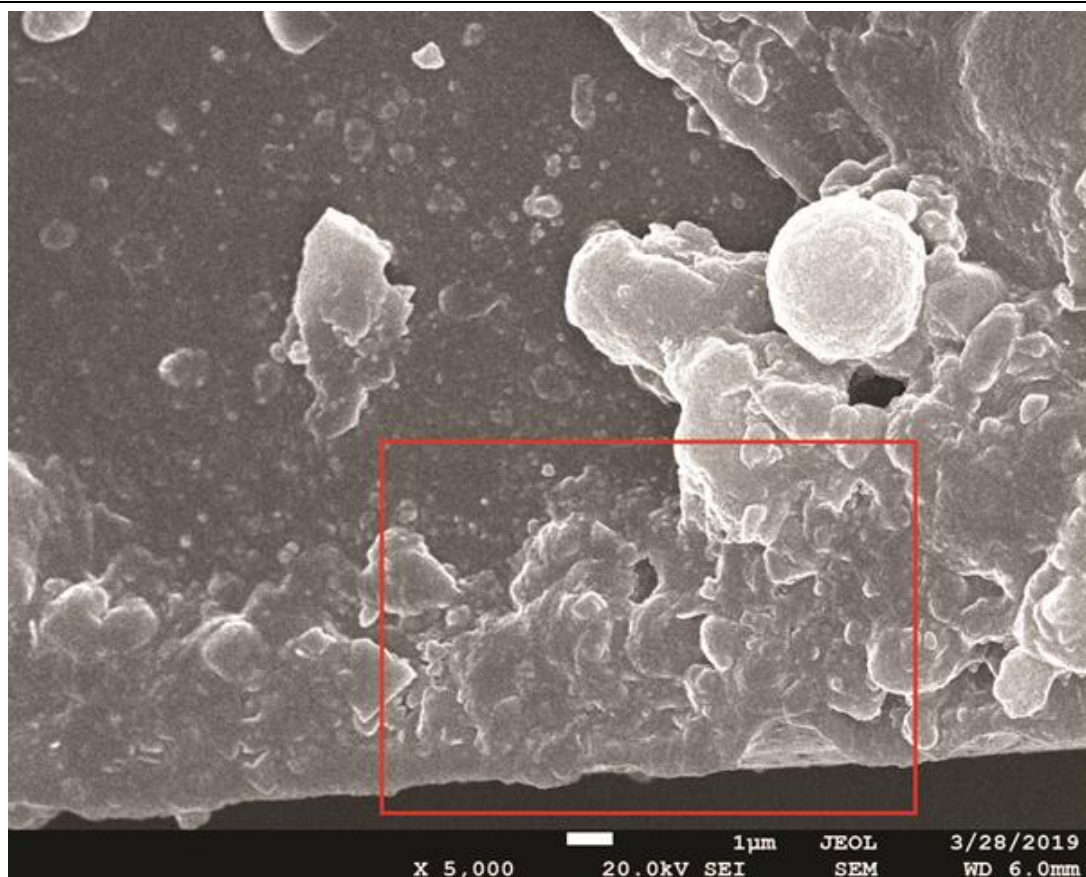
Obr. 4.1: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 80\text{ °C}$.



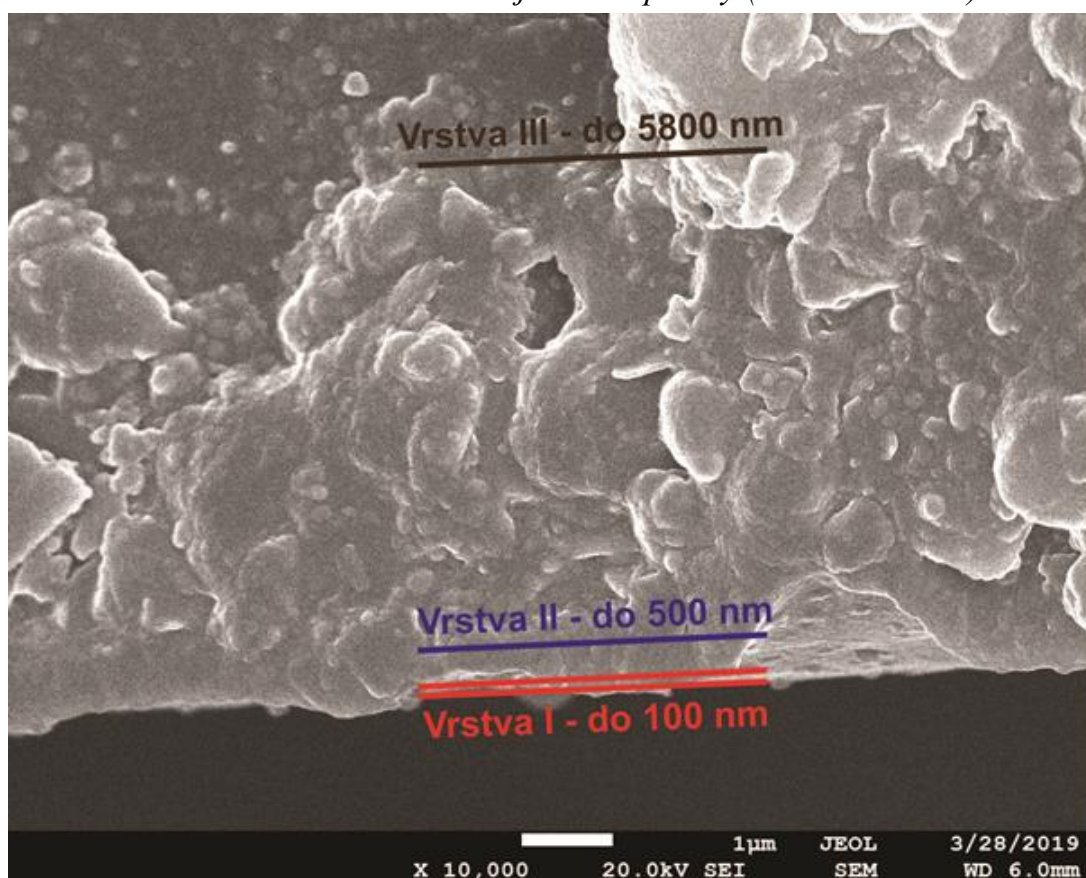
Obr. 4.2: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 90\text{ °C}$.



Obr. 4.3: PC – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 100\text{ °C}$.



Obr. 4.4: PC – Okraj lomové plochy (zvětšeno 5000x).



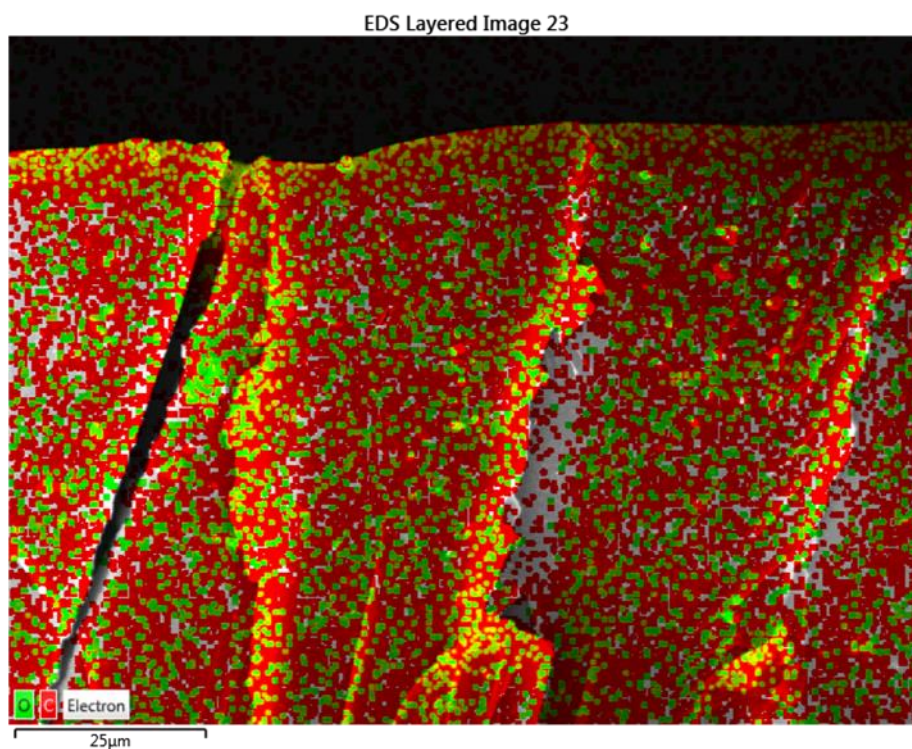
Obr. 4.5: PC – Okraj lomové plochy (zvětšeno 10000x).

Dále byl k hodnocení povrchových vlastností použit rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS) od společnosti JEOL. Mikroskop pracuje s tenkým svazkem elektronů, který postupně dopadá na povrch zkušební tělesa. Při interakci elektronů s povrchem vzniká mnoho druhů záření. Tato záření jsou detekována a převáděna na různé typy obrazů, které přináší informace o zkoumaném povrchu. Nejčastěji je vyhodnocován obraz sekundárních elektronů, které přináší informaci o morfologii povrchu, zpětně odražené elektrony určují topografii povrchu. SEM dokáže pracovat pouze s vodivými povrchy, u polymerů, které jsou zpravidla nevodivé je potřeba povrchy upravovat napařováním zlata či palladia, aby docházelo k odvodu elektrostatického náboje, který vzniká při dopadu primárních elektronů. Dodatečným zařízením SEM je vlnově disperzní analyzátor (EDS), který slouží k analýze složení povrchové vrstvy. Prvková analýza je prováděna na základě charakteristického rentgenového záření, které jednotlivé prvky vyzařují.

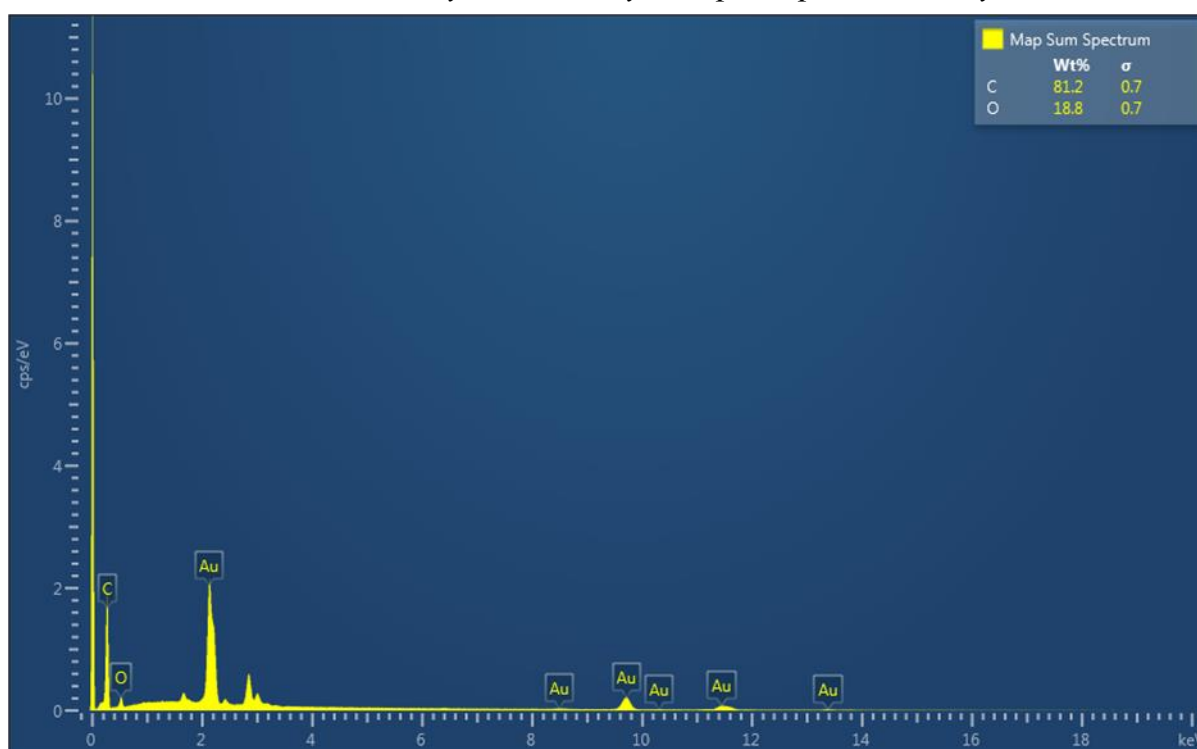
Tab. 4.2: Závislost obsahu kyslíku v povrchové vrstvě na teplotě taveniny

Teplota taveniny [°C]	Obsah kyslíku na povrchu [hm. %]	Obsah kyslíku v povrchové vrstvě lomu [hm. %]
280	16,1 $\delta = 1,4$	18,8 $\delta = 0,7$
290	16,4 $\delta = 1,1$	17,8 $\delta = 0,4$
300	17,3 $\delta = 1,8$	17,2 $\delta = 0,4$

Výsledky vyhodnocení obsahu kyslíku v povrchové vrstvě lomu a na povrchu zkušebních těles (místa měření nano-tvrlosti) pomocí EDS analýzy v elektronovém mikroskopu jsou znázorněny v Tab. 4.2. Tloušťka hodnocené vrstvy na lomové ploše od povrchu je cca 75 μm . Z výsledků vyplývá, že u povrchové vrstvy dochází ke zvyšování obsahu kyslíku s rostoucí teplotou taveniny. Oproti tomu v povrchové vrstvě lomu dochází ke snižování obsahu kyslíku s rostoucí teplotou taveniny. Nicméně u teploty taveniny došlo k naměření prakticky shodné hodnoty obsahu kyslíku (17,3 hm. %) jak v povrchové vrstvě, tak v povrchové vrstvě lomu.



Obr. 4.6: PC – EDS analýza obsahu kyslíku pro teplotu taveniny 280 °C.



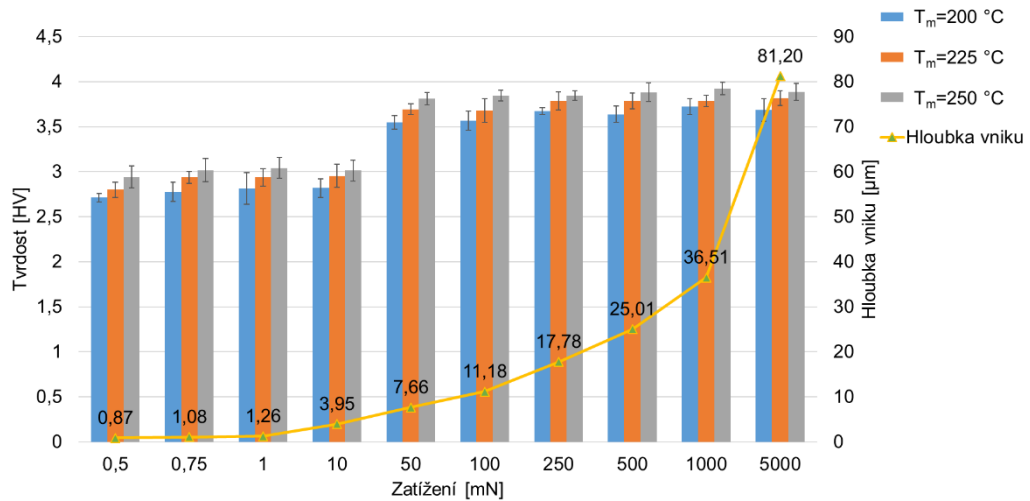
Obr. 4.7: PC – EDS analýza obsahu prvků pro teplotu taveniny 280 °C.

4.2 Vysokohustotní polyetylen (HDPE)

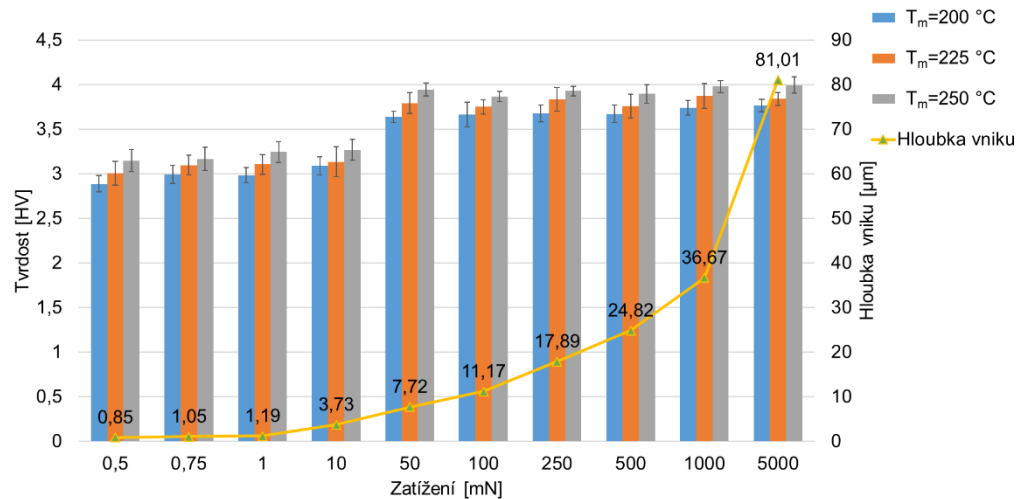
Za stejných podmínek jako v případě PC probíhalo testování tvrdosti vstříkovaných HDPE zkušebních těles. Statistické vyhodnocení naměřených dat je ve stejném duchu jako u PC v *Tab. 4.1*

Při nejnižším aplikovaném zatížení (0,5 – 10 mN) docházelo k velmi mírnému nárůstu tvrdosti (cca 3-5 %), viz *Obr. 4.8* až *Obr. 4.10*, při zvyšující se teplotě taveniny a zvyšující se teplotě formy. K významné změně tvrdosti (cca 20 %) došlo při aplikaci zatížení 50 mN, kde se hloubka vtisku pohybovala do 10 μm . Další zvyšování indentační síly přineslo zvětšení hloubky vtisku, ale tvrdost se měnila s hloubkou vtisku jen nepatrně. Obdobný průběh tvrdostí byl zaznamenán u všech teplot taveniny i formy.

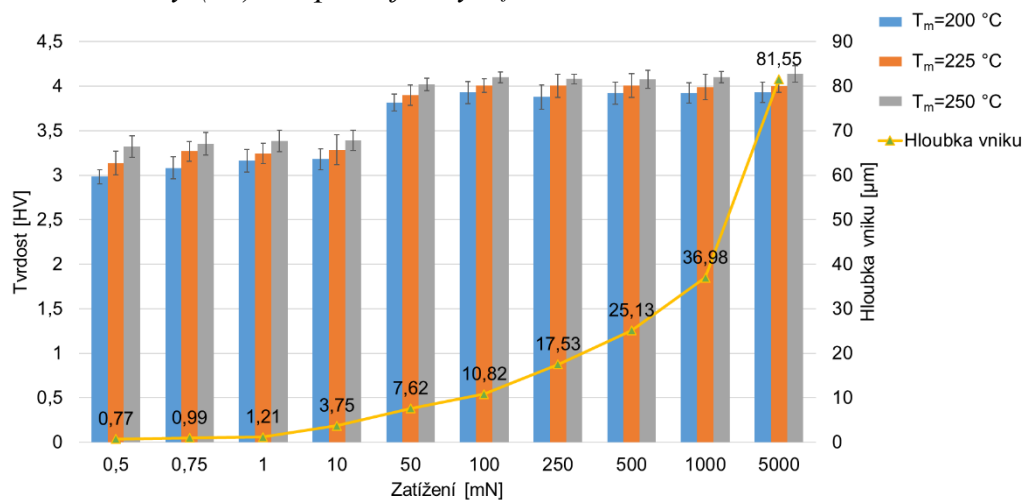
Z mikroskopických snímků je možno identifikovat dvě vrstvy. Vrstva I má tloušťku cca 1 μm (*Obr. 4.11* a *Obr. 4.12*). Z hlediska měření tvrdosti odpovídá zatížení indentoru v rozsahu 0,5 – 1 mN. Tloušťka uvedené vrstvy je v rozsahu možností měření dostupnými tvrdoměry, v konkrétním případě ultranano tvrdoměr. Tvrdost HV vrstvy I je v rozsahu 2,7 – 3,0. Tvrdost vrstvy II se pohybuje v rozsahu 3,5 – 3,8 a tvrdost „substrátu“ zůstává v podstatě stejná při každém zvoleném zatížení indentoru, což je v souladu s naměřenou hloubkou indentace.



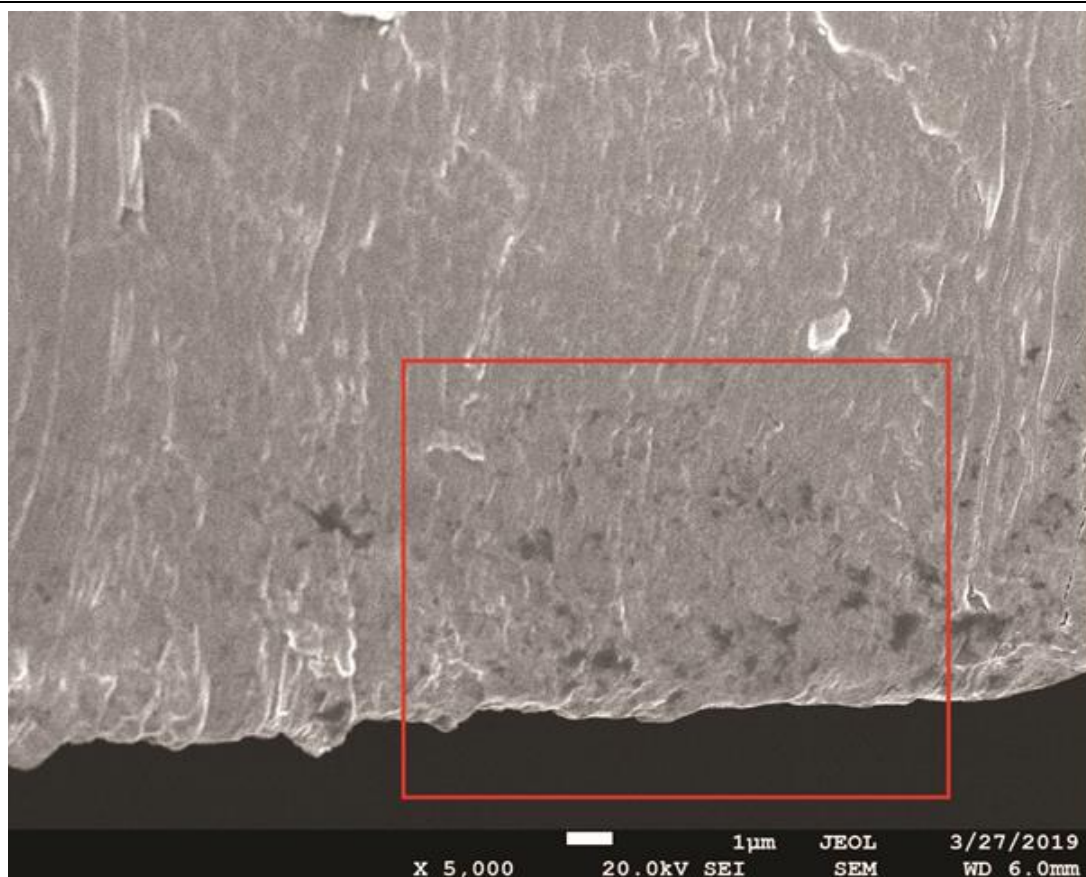
Obr. 4.8: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 40\text{ °C}$.



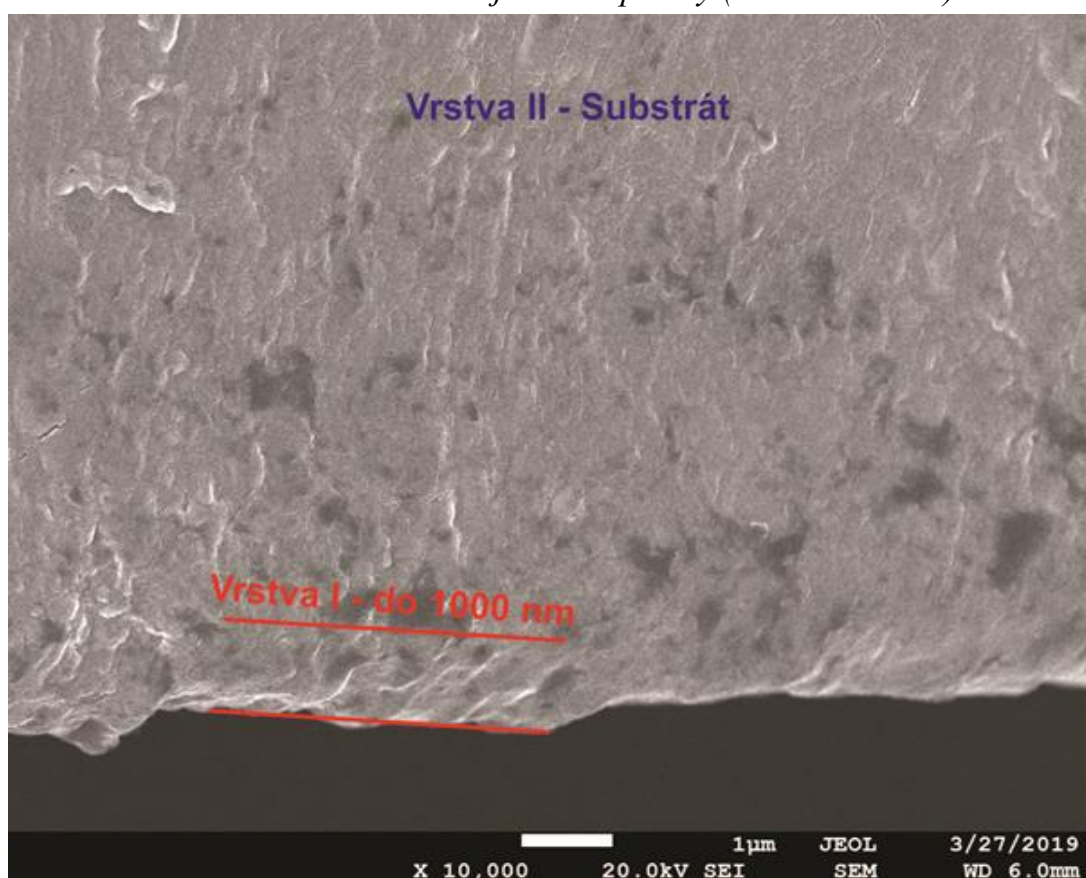
Obr. 4.9: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 50\text{ °C}$.



Obr. 4.10: HDPE – Závislost tvrdosti a hloubky vniku na zatížení při třech teplotách taveniny (T_m) a teplotě formy $T_f = 60\text{ °C}$.



Obr. 4.11: HDPE – Okraj lomové plochy (zvětšeno 5000x).



Obr. 4.12: HDPE – Okraj lomové plochy (zvětšeno 10000x).

Stejně jako u PC byl k hodnocení povrchových vlastností použit rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS) od společnosti JEOL. Výsledky vyhodnocení obsahu kyslíku v povrchové vrstvě lomu a na povrchu zkušebních těles (místa měření nano-tvrdomosti) pomoci EDS analýzy v elektronovém mikroskopu jsou znázorněny v *Tab. 4.3*. Tloušťka hodnocené vrstvy na lomové ploše od povrchu je cca 75 μm . Z výsledků vyplývá, že u povrchové vrstvy i u povrchové vrstvy lomu dochází ke snižování obsahu kyslíku s rostoucí teplotou taveniny. Oproti tomu v povrchové vrstvě lomu dochází ke snižování obsahu kyslíku s rostoucí teplotou taveniny. Při teplotě taveniny 250 $^{\circ}\text{C}$ došlo k téměř dvojnásobnému zvýšení obsahu kyslíku v povrchové vrstvě oproti povrchové vrstvě lomu (podpovrchové vrstvě). Což může způsobovat větší citlivost HDPE k termooxidační degradaci.

Tab. 4.3: HDPE - Závislost obsahu kyslíku v povrchové vrstvě na teplotě taveniny.

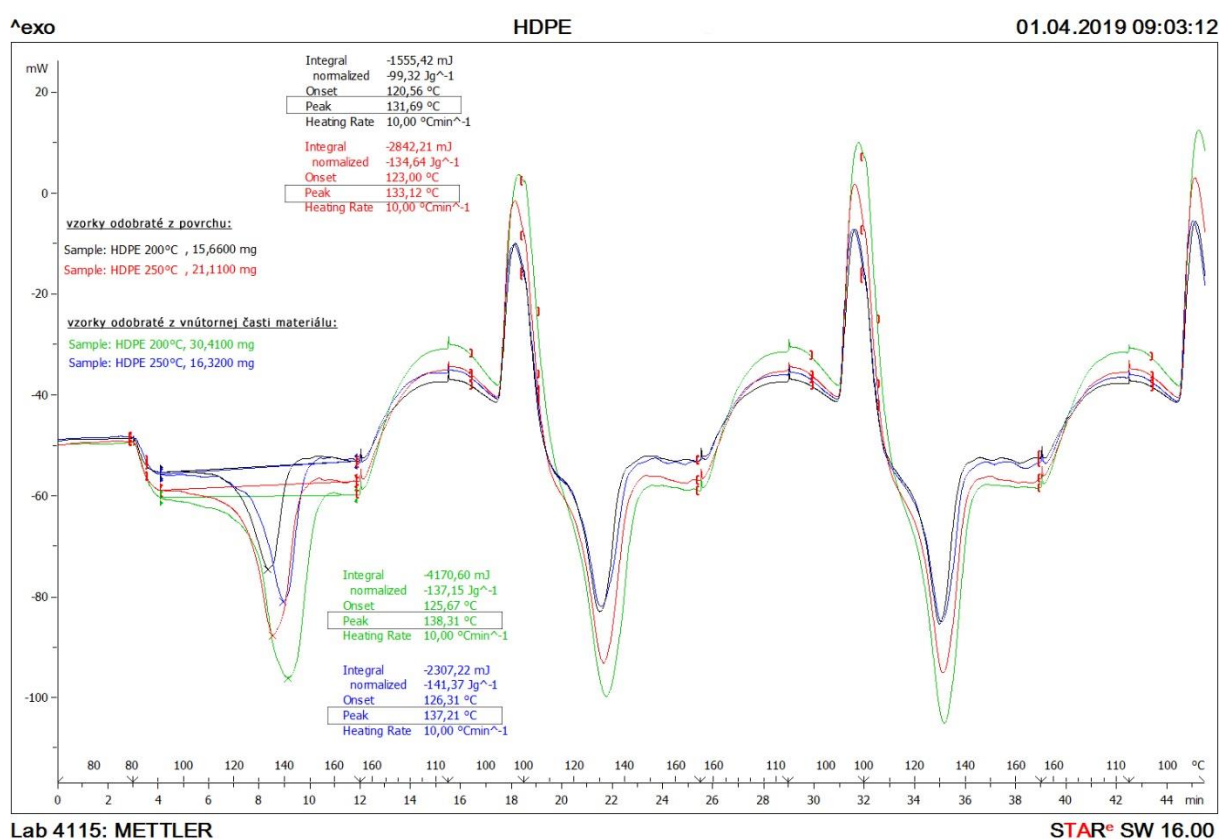
Teplota taveniny [$^{\circ}\text{C}$]	Obsah kyslíku na povrchu [hm. %]	Obsah kyslíku v povrchové vrstvě lomu [hm. %]
200	8,4 $\delta = 1,4$	7,5 $\delta = 0,7$
225	6,6 $\delta = 1,1$	6,7 $\delta = 0,8$
250	3,6 $\delta = 0,6$	1,8 $\delta = 0,6$

Diferenční skenovací kalorimetrie byla použita k hodnocení povrchové a vnitřní vrstvy zkušebních těles z HDPE. U PC nebyly zaznamenány žádné změny, kvůli vnitřní neuspořádané struktuře (amorfní struktura). Výsledky z DSC měření povrchové vrstvy (mikrotomové řezy) a vnitřní vrstvy zkušebních těles jsou zobrazeny v *Tab. 4.4*.

Z výsledků měření DSC zkušebních těles HDPE s rozdílnou teplotou taveniny vyplývá, že povrchová vrstva vykazuje nižší teplotu tavení krystalitů a současně i nižší normalizované teplo tavení krystalitů než podpovrchové vrstvy a současně s nárůstem teploty taveniny dochází k zvyšování teploty tavení a normalizovaného tepla tavení krystalitů v povrchové vrstvě (mikrotomové řezy z povrchu zkušebního tělesa). To znamená, že proces krystalizace je rozdílný při různých teplotách taveniny a charakter vytvořených krystalitů je zřejmě jiný, což se projevilo i ve změně tvrdosti povrchové vrstvy.

Tab. 4.4: HDPE – Výsledky měření DSC.

HDPE	Maximum teploty tavení, °C	Maximum teploty tavení, °C	Normalizované teplo tavení krystalitů, J/g	Normalizované teplo tavení krystalitů, J/g
Teplota, °C	Povrchová vrstva tělesa	Vnitřní vrstva tělesa	Povrchová vrstva tělesa	Vnitřní vrstva tělesa
200	131,69	138,31	99,32	137,15
250	133,12	137,21	134,64	141,37



Obr. 4.13: HDPE – Příklad záznamu z měření DSC.

4.3 Diskuze výsledků

Byla vyhodnocována změna vlastností povrchové vrstvy vstříkovaných výrobků/zkušebních těles z PC a HDPE. K posouzení změn mechanických vlastností byla využita metoda měření tvrdosti při použití škály hodnot zatížení indentoru od 0,5 mN do 5 N Zároveň byla měřena hloubka vtisku k posouzení velikosti/tloušťky ovlivněné vrstvy. Existence ovlivněné vrstvy a její tloušťky byla zároveň identifikována na snímcích z elektronového mikroskopu a byl vyhodnocován obsah kyslíku na povrchu zkušebních těles.

Z výsledků měření vyplývá, že povrch vstříkovaného zkušební tělesa z PC má vyšší tvrdost než vlastní polymer. Z naměřených hodnot lze vyvozovat, že u

výrobků z PC zhotovených technologií vstříkovaní dochází k ovlivnění tvrdosti povrchové vrstvy, přičemž ovlivněná vrstva sahá až do hloubky cca 5 μm . Mikroskopicky byly identifikovány tři vrstvy pod povrchem výrobku. Nejtenčí vrstva dosahuje tloušťky řádově v desítkách nanometrů. Tvrdost této vrstvy nebylo možné experimentálně zjistit. Ačkoliv pracoviště disponuje velmi přesnými přístroji (ultranano tvrdoměr), nebylo možno tvrdost této vrstvy objektivně posoudit. Další vrstva zasahuje do hloubky řádově stovek nanometrů a její tvrdost byla změřena. Naměřené hodnoty prezentované v grafické podobě průměrných hodnot tvrdosti vykazují relativně snadno identifikovatelnou tendenci poklesu tvrdosti s teplotou taveniny vstříkovaného PC, přičemž tato tendence je zachována pro všechny testované teploty formy. Poslední identifikovaná vrstva dosahuje hloubky řádově v tisících nanometrů a byl u ní zaznamenán výrazný pokles tvrdosti.

Při zkoumání vstříkovaných výrobků z HDPE je možno z mikroskopických snímků identifikovat dvě vrstvy. Vrstva I má tloušťku cca 1 μm . Z hlediska měření tvrdosti odpovídá zatížení indentoru v rozsahu 0,5 – 1 mN. Tloušťka uvedené vrstvy je v rozsahu možností měření dostupnými tvrdoměry, v konkrétním případě ultranano tvrdoměr. Tvrdost HV vrstvy I je v rozsahu 2,7 – 3,0. Je patrná relativně velmi malá změna tvrdosti se změnou hloubky vtisku. K významné změně tvrdosti (cca o 20 %) došlo při aplikaci zatížení 50 mN, kdy se hloubka vtisku pohybovala do 10 μm . Tvrdost vrstvy II (substrátu) se pohybuje v rozsahu 3,5 – 3,8 HV. Po této skokové změně tvrdosti přisuzované druhé identifikované vrstvě, se tvrdost nemění. Tvrdost „substrátu“ zůstává v podstatě stejná při všech použitých zatíženích indentoru, bez ohledu na hloubce indentace. Obdobný průběh tvrdostí byl zaznamenán u všech teplot taveniny i formy.

Z vyhodnocení obsahu kyslíku v povrchové vrstvě zkoumaných zkušebních těles vyplývá, že povrchová vrstva obsahuje vyšší procento kyslíku než podpovrchové vrstvy a současně s nárůstem teploty dochází ke snižování obsahu kyslíku jak povrchové vrstvě, tak na lomech. Tato změna je podstatně výraznější u HDPE, který je citlivější na termooxidační degradaci v porovnání s PC.

Z výsledků DSC kalorimetrie těles z HDPE s rozdílnou teplotou vyplývá, že povrchová vrstva vykazuje nižší teplotu tání krystalitů a současně i nižší normalizované teplo tání krystalitů než podpovrchové vrstvy. Současně dochází se zvyšováním teploty ke zvyšování teploty tání a normalizovaného tepla tání krystalitů v povrchové vrstvě. Z toho vyplývá, že proces krystalizace je při různých teplotách rozdílný a zřejmě je i jiný charakter vytvořených krystalitů, což velmi dobře koreluje se změnami nanotvrdosti.

5 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Výsledky realizované studie přinesly nové poznatky o chování polymerů při zpracování technologií vstřikování. Zároveň ukázaly, že je možné rozsah těchto změn dostupnými metodami, mezi které patří i metoda Instrumentované zkoušky tvrdosti, poměrně spolehlivě identifikovat. Jedná se o vysoce přesnou metodu měření tvrdosti umožňující zároveň přesnou detekci hloubky indentace. Významným přínosem pro další bádání v této oblasti je taky ověření významu pečlivé přípravy povrchů zkoumaných materiálů. Potvrdilo se, že způsob přípravy zkušebních těles hraje velmi významnou roli s přímým dopadem na výsledky měření a možnosti jejich intepretace. Dále se potvrdil velký význam skenovací mikroskopie pro vizuální identifikaci jednotlivých vrstev lišících se vzájemně svou strukturou.

Význam práce pro praxi spočívá zejména v možnosti definovat vliv procesních parametrů na mechanické vlastnosti povrchové vrstvy vstřikovaných výrobků. Bylo prokázáno, že zejména u amorfních polymerů dochází ke zvýšení tvrdosti povrchové vrstvy v porovnání s tvrdostí základního polymeru. Nové poznání v této oblasti umožní hlubší pochopení mechanického chování a rozšíření použitelnosti polymerů do dalších oblastí.

6 ZÁVĚR

Předložená práce se zabývá vlivem procesních parametrů na mechanické vlastnosti povrchových vrstev vstřikovaných výrobků. Byl posuzován vliv procesních parametrů (teploty taveniny a teploty formy) u výrobků z amorfního polymeru (PC) a semikrystalického polymeru (HDPE). Pro posuzování mechanického chování a hloubky ovlivněné vrstvy bylo využito zejména měření tvrdosti a mikroskopie. Ze získaných výsledků vyplývá, že:

- sledované procesní parametry vstřikovacího procesu ovlivňují mechanické chování povrchové vrstvy testovaných polymerů;
- použité metody zkoumání umožnily identifikovat rozdílné vrstvy pod povrchem výrobku, lišících se tvrdostí a strukturou;
- u amorfního polymeru (PC) byla naměřena nejvyšší tvrdost ve vrstvě nejbliže povrchu, s větší hloubkou tvrdost klesala;
- u semikrystalického polymeru (HDPE) byla ve vrstvě nejbliže povrchu naměřena nejnižší tvrdost. S větší hloubkou tvrdost roste;
- uvedené tendence se projevovaly při všech teplotách taveniny i formy.

Z hlediska detailnějšího popisu studované problematiky a možnosti zobecnění získaných výsledků by bylo vhodné na uvedené problematice i nadále pracovat.

LITERATURA

- [1] KULKARNI, S. *Robust process development and scientific molding: theory and practice*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2010. ISBN 978-3-446-42275-9.
- [2] ZINET, Matthieu et al. Thermophysical characterisation and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers. *Journal of Modern Physics*. 2013, vol. 4, pp. 28-37. ISSN 2153-1196.
- [3] KUZMANOVIĆ, Maja et al. The Effect of Injection Molding Temperature on the Morphology and Mechanical Properties of PP/PET Blends and Microfibrillar Composites. *Polymers*. 2016, vol. 8, iss. 10, pp. 1-16. ISSN 2073-4360.
- [4] RAJAKUMAR, P.R. et al. Mechanical, thermal and morphological behaviours of polybutylene terephthalate/polycarbonate blend nanocomposites. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 2013, vol. 9, pp. 15-36. ISSN 2299-3843.
- [5] HNATKOVA, E. and DVORAK, Z. Effect of the skin-core morphology on the mechanical properties of injection-moulded parts. *Materials and technology*. 2016, vol. 50, iss. 2, pp. 195-198. ISSN 1580-2949.
- [6] MATHUROSEMONTRI, Suchalinee et al. The Effect of Injection Speed on Morphology and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Poly(Lactic Acid) Blends. *Energy Procedia*. 2014, vol. 56, pp. 57-64. ISSN 1876-6102.
- [7] BAI, Shibing and WANG Qi. Effect of injection speed on phase morphology, crystallization behavior, and mechanical properties of polyoxymethylene/poly(ethylene oxide) crystalline/crystalline blend in injection processing. *Polymer Engineering and Science*. 2012, vol. 52, iss. 9, pp. 1938-1944. ISSN 1548-2634.
- [8] LIPAROTI, Sara et al. Mechanical Properties Distribution within Polypropylene Injection Molded Samples: Effect of Mold Temperature under Uneven Thermal Conditions. *Polymers*. 2017, vol. 9, iss. 11, pp. 1-18. ISSN 2073-4360.
- [9] RAOS, P. and STOJSIC, J. Influence of Injection Moulding Parameters on Tensile Strength of In-jection Moulded Part. *Technical University of Košice: Journal of Manufacturing and Industrial Engineering*. 2014, vol. 13, pp. 1-3. ISSN 1339-2972.

- [10] CERMAK, Roman et. al. Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters. *European Polymer Journal*. 2005, vol. 41, iss. 8, pp. 1838-1845. ISSN 0014-3057.
- [11] CERMAK, Roman et. al. Injection-moulded α - and β -polypropylenes: II. Tensile properties vs. processing parameters. *European Polymer Journal*. 2006, vol. 42, iss. 9, pp. 2185-2191. ISSN 0014-3057.
- [12] SAHIN, Senol and YAYLA Pasa. Effects of processing parameters on the mechanical properties of polypropylene random copolymer. *Polymer Testing*. 2005, vol. 24, pp. 1012-1021. ISSN 0142-9418.
- [13] RAHIMI, Mohammad et al. Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014, vol. 214, iss. 11, pp. 2359-2365. ISSN 0924-0136.
- [14] NAGAOKA, T. et. al. Effect of molding parameters on the properties of PP/PP sandwich injection moldings. *Polymer Testing*. 2005, vol. 24, pp. 1062-1070. ISSN 0142-9418.
- [15] FETECAU, Catalin. et. al. Influence of injection molding parameters on mechanical properties of low density polyethylene filled with multiwalled carbon nanotubes. *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE 2011, November 11-17, 2011, Denver, Colorado, USA*.
- [16] LEYVA-PORRAS, C. et al. Effect of molding parameters on Young's modulus of an injection molded low-density polyethylene (LDPE). *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013, vol. 52, iss. 16, pp. 5666-5671. ISSN 0888-5885.
- [17] STANEK, Michal et al. Optimization of injection molding process. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2011, vol. 5, iss. 5, pp. 413-421. ISSN 1998-0159.
- [18] STANEK, Michal et al. SW and HW optimization of injection molding process. *International Journal of Mechanics*. 2014, vol. 8, pp. 85-92. ISSN 1998-4448.
- [19] OZCELIK, Babur. Optimization of injection parameters for mechanical properties of specimens with weld line of polypropylene using Taguchi method. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2011, vol. 38, pp. 1067-1072. ISSN 0735-1933.
- [20] KC, B. et. al. Sisal-glass fiber hybrid biocomposite: Optimization of injection molding parameters using Taguchi method for reducing shrinkage. *Composites: Part A*. 2016, vol. 83, pp. 152-159. ISSN 1359-835X.

- [21] MEHAT, N.M. and KAMARUDDIN, S. Optimization of mechanical properties of recycled plastic products via optimal processing parameters using the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*. 2011, vol. 211, pp. 1989-1994. ISSN 0924-0136.
- [22] OZCELIK, Babur et. al. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2010, vol. 37, pp. 1359-1365. ISSN 0735-1933.
- [23] ZHU, Jie et. al. Tensile strength and optimization of injection molding processing parameters using the Taguchi method. *The international Journal of Modern Engineering*. 2004, vol. 4, pp. 1-10. ISSN 2249-6645.
- [24] SANDA, Stepan et. al. Gate effect on quality of injected part. *Chemicke Listy*. 2011, vol. 105, pp. 301-303. ISSN 1213-7103.
- [25] Tosello, G. et. al. Characterization and analysis of weld lines on micro-injection moulded parts using atomic force microscopy (AFM). *Wear*. 2009, vol. 266, pp. 534-538. ISSN 0043-1648.
- [26] STANEK, Michal et. al. Influence of surface roughness on fluidity of thermoplastics materials. *Chemicke Listy*. 2009, vol. 103, pp. 91-95. ISSN 1213-7103.
- [27] ZHU, Wei et. al. Investigation into mechanical and microstructural properties of polypropylene manufactured by selective laser sintering in comparison with injection molding counterparts. *Materials and Design*. 2015, vol. 82, pp. 37-45. ISSN 0264-1275.
- [28] ARAI, S. et. al. Comparison of crystallization characteristics and mechanical properties of poly(butylene terephthalate) processed by laser sintering and injection molding. *Materials and Design*. 2017, vol. 113, pp. 214-222. ISSN 0264-1275.
- [29] MANAS, David et al. Microhardness of electron beam irradiated polycarbonate. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 4, pp. 526-533. ISSN 1998-4448.
- [30] OVSİK, Martin et al. Microhardness of PA6 influenced by beta low irradiation doses. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2012, vol. 6, iss. 6, pp. 575-583. ISSN 1998-0159.
- [31] KRATKY, Petr et al. Nanohardness of electron beam irradiated polyamide 11. *International Journal of Mechanics*. 2014, vol. 8 pp. 37-44. ISSN 1998-4448.

- [32] FIALA, Tomas et al. Effect of high beta irradiation on mechanical properties of surface layer of injection moulded low density polyethylene (LDPE). *MM Science Journal*. 2016, vol. 2016 pp. 1-6. ISSN 1805-0476.
- [33] LORENZO, V., MARCO C., GOMEZ M. A. a GOMEZ J. G.. Influence of composition and molecular weights on the microhardness of poly(ethylene oxide)-isotactic poly(methyl methacrylate) blends. *Journal of Materials Science Letters*. 1990, 9(9), 1011-1013. DOI: 10.1007/BF00727861. ISSN 0261-8028. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00727861>>
- [34] EVANS, B. L. The microhardness of injection moulded polystyrene and polyethylene. *Journal of Materials Science*. 1989, 24(1), 173-182. DOI: 10.1007/BF00660950. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00660950>>
- [35] CALLEJA, F. J. Baltá, BARANOWSKA, J., RUEDA, D. R. a BAYER, R. K.. Correlation of microhardness and morphology in injection-moulded poly(ethylene terephthalate). *Journal of Materials Science* [online]. 1993, 28(22), 6074-6080 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1007/BF00365024. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00365024>>
- [36] UCHIYAMA, T., SUYAMA, M., ALAM, M.M., ASANO, T., HENNING, S., FLORES, A., CALLEJA, F.J. Baltá, MINA, M.F., Layer structure formation in oriented poly(ethylene terephthalate) relating to micromechanical properties, *Polymer*, Volume 48, Issue 2, 2007, Pages 542-555, ISSN 0032-3861, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.030>.
- [37] BOYANOVA, M., CALLEJA, F. J. Baltá, FAKIROV, S., KUEHNERT, I. a MENNIG, G.. Influence of processing conditions on the weld line in doubly injection-molded glassy polycarbonate and polystyrene: Microindentation hardness study. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2005, 24(1), 14-20 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1002/adv.20028. ISSN 0730-6679. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adv.20028>>
- [38] RUEDA, D. R., CALLEJA, F. J. Baltá a R. K. BAYER. Influence of processing conditions on the structure and surface microhardness of injection-moulded polyethylene. *Journal of Materials Science* [online]. 1981, 16(12), 3371-3380 [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1007/BF00586299. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00586299>
- [39] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1998. 10 s. Třídící znak 64 0604.
- [40] ČTVRTLÍK, R. *Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev*. Olomouc, 2012. 145 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.

-
- [41] ČSN EN ISO 14577-1. *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Říjen 2002. 31s. Třídící znak 42 0378.
- [42] ČSN ISO 2602. *Statistická interpretace výsledků zkoušek – Odhad průměru – Konfidenční interval*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1993. 12 s. Třídící znak 01 0231.
- [43] HINDLS, Richard et al. *Statistika pro ekonomy*. Praha: Professional Publishing, 2007. ISBN 978-80-86946-43-6.
- [44] KUBANOVÁ, Jana. *Statistické metody pro ekonomickou a technickou praxi*. Bratislava: STATIS, 2004. ISBN 80-85659-37-9.

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Publikace evidované v databázi SCOPUS (6):

- [1] OVSÍK, Martin, **FIALA, Tomas** et al. The Influence of Process Parameters of Injection on Nano-mechanical Properties of Polypropylene. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (23rd International Conference on Manufacturing, Manufacturing 2018; Kecskemet; Hungary; 7 June 2018 through 8 June 2018)*. 2018, vol. 448, iss. 1, pp. 1-6. ISSN 1757-8981.
- [2] OVSÍK, Martin, **FIALA, Tomas** et al. Ultra-nano indentation properties of crosslinked PBT. *MATEC Web of Conferences (22nd International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers, CSCC 2018; Majorca; Spain; 14 July 2018 through 17 July 2018)*. 2018, vol. 210, pp. 1-5. ISSN 2261-236X.
- [3] SENKERIK, Vojtech, **FIALA, Tomas** et al. Influence of Mixing Recycled Polycarbonate to Charpy Impact Properties at Increased Temperature. *MATEC Web of Conferences (22nd International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers, CSCC 2018; Majorca; Spain; 14 July 2018 through 17 July 2018)*. 2018, vol. 210, pp. 1-4. ISSN 2261-236X.
- [4] **FIALA, Tomas** et al. Mechanical properties of low density polyethylene (LDPE) irradiated by low doses beta irradiation measurement by ultra nanoindentation test. *MM Science Journal*. 2018, vol. 2018, iss. 3, pp. 1937-1941. ISSN 2162-2166.
- [5] **FIALA, Tomas** et al. Effect of high beta irradiation on mechanical properties of surface layer of injection moulded low density polyethylene (LDPE). *MM Science Journal*. 2016, vol. 2016, iss. 10, pp. 1095-1099. ISSN 2162-2166.
- [6] MANAS, David, **FIALA, Tomas** et al. Evaluation of mechanical properties of surface layer injection molded polypropylene by nanoindentation test. *Key Engineering Materials*. 2016, vol. 699, pp. 86-90. ISSN 1013-9826.

CV AUTORA

Jméno a příjmení: Tomáš Fiala

Vzdělání:

- 9/2013 – 6/2019** UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
doktorský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Nástroje a procesy
- 9/2010 – 6/2012** Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
magisterský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Výrobní inženýrství
- 9/2007 – 6/2010** Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
bakalářský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Technologická zařízení
- 9/1990 – 6/1994** Střední odborná škola elektrotechnická
Benešov
obor: Mechanik - elektronik
zaměření: Číslicová a řídicí technika

Pracovní zkušenosti:

- 11/2016 – dosud** Jander Engineering GmbH, Kirchberg, GE
Konstruktér plastových dílů a vstřikovacích forem
- 09/2013 – 11/2016** MGPT spol. s r.o., Rožnov p. R.
Konstruktér plastových dílů a vstřikovacích forem
- 03/2011 – 08/2013** Schneider Electric, Písek
Specialista vstřikování plastů
- 11/2006 – 02/2011** IKEA HANIM spol. s r.o., Praha
Technik plastových výrobků
- 11/2003 – 10/2006** ARBURG spol. s r.o., Brno
Servisní technik vstřikovacích strojů
- 08/1998 – 10/2003** HiPo spol. s r.o., Radošovice
Elektrotechnik

Cizí jazyky:

- Angličtina – středně pokročilý (B2)
Němčina – začátečník (A1)

Ing. Tomáš Fiala, Ph.D.

**Studium vlivu procesních parametrů na tvrdost
vstřikovaných polymerů**

Study of the influence of process parameters on hardness of
injected polymers

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Tomáš Fiala

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání: 2019

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-850-5

