

# **Vliv pigmentů na vlastnosti plastového výrobku**

Ing. Václav Janoščík, Ph.D.

Teze disertační práce



# Univerzita Tomáše Bati

## Fakulta technologická

Teze disertační práce

### **Vliv pigmentů na vlastnosti plastového výrobku**

### **The Effect of Pigments on the Plastic Product Properties**

Autor: **Ing. Václav Janošík, Ph.D.**

Studijní program: P3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 3909V013 Nástroje a procesy

Školitel: doc. Ing. Michal Staněk, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Ivan Hudec, Ph.D.  
prof. Ing. Karel Kocman, DrSc.

Zlín, Listopad 2019

© Václav Janošík

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

**Klíčová slova:** vstřikování, barvení, barevný koncentrát, mechanické vlastnosti, rozměrová stabilita, kolorimetrie, SEM, polykarbonát, polypropylen

**Keywords:** injection molding, coloring, masterbatch, mechanical properties, dimensional stability, colorimetric, SEM, polycarbonate, polypropylen

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-867-3

*Motto:*

*„Jestli najdeš v životě cestu bez překážek, určitě nikam nevede.“*

*Arthur C. Clarke*

*Poděkování:*

V první řadě bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Michalu Staňkovi, Ph.D. za cenné rady a zkušenosti, které mi poskytoval nejen v rámci této práce, ale během celého mého vysokoškolského studia. Dále bych také rád poděkoval zesnulému doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D., který patřil mezi nejvstřícnější lidi, které jsem za svůj život mohl poznat. Vždy jsem se na něj mohl obrátit, jak po stránce profesní, tak mnohdy i osobní. Velký dík patří prof. Dr. Ing. Vladimíru Patovi, na kterého jsem se kdykoliv mohl obrátit pro radu po stránce statistické, jeho cenné rady a připomínky pomohly zvýšit kvalitu této práce.

Poděkování patří také všem profesorům, docentům a doktorům, které jsem během svého studia na Fakultě technologické potkal a od kterých jsem čerpal znalosti a moudrost. Také bych rád poděkoval všem svým kolegům doktorandům a doktorům, s kterými jsem měl možnost během svého studia spolupracovat.

Velký dík patří mé rodině a známým, kteří mě během studia podporovali a dodávali mi energii k dokončení disertační práce.

Tato disertační práce byla spolufinancována z projektu Interní Grantové Agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2019/002

## Obsah

1. SOUČASNÝ STAV .....	8
1.1 Materiály zpracovávané technologií vstřikování .....	10
1.1.1 Termoplasty .....	10
1.2 Vstřikování polymerních materiálů .....	11
1.3 Reologie vstřikování .....	12
1.3.1 Charakteristika vstřikování .....	12
1.3.2 Fontánový tok .....	13
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....	15
3. Zvolená metodika zpracování .....	16
3.1 Volba polymerního materiálu .....	16
3.2 Volba barvicích koncentrátů .....	16
3.3 Tvorba barevných směsí .....	17
3.4 Výroba zkušebních vzorků .....	17
3.5 Zvolené metody zpracování .....	18
3.5.1 Tahová zkouška .....	18
3.5.2 Rázová houževnatost metodou Charpy .....	18
3.5.3 Měření kolorimetrických vlastností .....	18
3.5.4 Stanovení smrštění .....	19
3.5.5 Skenovací elektronová mikroskopie .....	19
3.6 Způsob vyhodnocení dat .....	19
3.6.1 Analýza rozptylů ANOVA jednocestná metoda .....	19
3.7 Mechanické vlastnosti PC .....	20
3.7.1 Stanovení tahových vlastností – tahová zkouška .....	20
3.7.2 Mechanické vlastnosti polypropylenu .....	29
3.8 Kolorimetrické vlastnosti .....	34
3.8.1 PC a červený barevný koncentrát .....	35
3.9 Smrštění polymerních materiálů .....	37
3.9.1 Měření smrštění .....	37
3.9.2 Koncepce formy .....	38

3.9.3	Kontrola rozměrů tvarové dutiny formy .....	39
3.9.4	Měření smrštění dle normy ČSN EN ISO 294 – 4 .....	41
3.9.5	Smrštění PC .....	42
3.9.6	Smrštění PP .....	43
3.10	Skenovací elektronová analýza .....	45
3.10.1	Index toku taveniny .....	47
4.	Diskuze výsledků .....	49
5.	Přínos pro vědu a praxi .....	50
6.	Závěr .....	51
	Seznam použitých symbolů a zkratk .....	60

## ABSTRAKT

Tato dizertační práce se zabývá zkoumáním vlivu koncentrace komerčních barevných koncentrátů na výsledné vlastnosti plastového dílu. Pro experimentální účely byly zvoleny dva polymerní materiály. Jedním byl zástupce amorfních materiálů a to polykarbonát prodáváný pod obchodním názvem Lexan 923a a druhý zvolený materiál byl zástupcem ze semikrystalických materiálů polypropylen distribuovaný pod obchodním názvem Mosten. Tyto materiály se běžně používají v průmyslové praxi a zpracovávají se technologií vstřikování. Pro zkoumání vlivu barevných koncentrátů byly vybrány tři komerční barevné koncentráty od firmy Lifocolor pro barvení polykarbonátu a dva barevné koncentráty od firmy Maxithen pro barvení polypropylenu.

V první části disertační práce byl zkoumán vliv barevných koncentrátů na mechanické vlastnosti polymerních materiálů. Důraz byl kladen na provedení tahové zkoušky a rázové houževnatosti. Z provedené tahové zkoušky byly vyhodnocovány parametry meze pevnosti, Youngova modulu pružnosti a poměrného prodloužení. Z testu rázové houževnatosti byly vyhodnocovány parametry součinitele vrubové houževnatosti a maximální síly. Další část byla zaměřena na měření kolorimetrických vlastností a kvantifikování barevného odstínu, včetně stupně probarvení pomocí kolorimetrického zařízení. Následně byl kladen důraz na měření rozměrové stability, a sice jakým způsobem koncentrace barevného koncentrátu v polymerním materiálu tuto stabilitu ovlivní. Následně byla navržena a vyrobena vstřikovací forma na výrobu zkušebních těles pro měření smrštění. Na těchto zkušebních tělesech byl ověřen charakter rozměrové stability a smrštění v hlavním a vedlejším směru.

V další části byly zkušební vzorky podrobeny skenovací elektronové analýze. Výsledky z této analýzy poukazují především na velikosti pigmentových částic, které jsou součástí barevného koncentrátu a také jak je homogenně rozptýlen uvnitř směsi. V poslední řadě bylo otestováno, jakým způsobem ovlivní přítomnost barevného koncentrátu index toku taveniny polymerních materiálů.

Bylo prokázáno, že barevné koncentráty mají statisticky významný vliv na mechanické vlastnosti, ovlivňují kolorimetrické vlastnosti a také rozměrovou stabilitu. Avšak tento vliv se u různých barevných koncentrátů mírně liší. Jako optimální koncentrace z hlediska uvedených vlastností se dá považovat koncentrace 3 % barevného koncentrátu.

## ABSTRACT

This dissertation thesis deals with the influence of the concentration of commercial color concentrates on the final properties of plastic part. Two polymeric materials were chosen for experimental purposes. One was a representative of amorphous materials; namely polycarbonate sold under the trade name Lexan 923a. The other material was a representative of semi-crystalline polypropylene distributed under the trade name Mosten. These materials are commonly used in industry and they are usually processed by injection technology. Three commercial color concentrates from Lifocolor company for coloring polycarbonate and two color concentrates from Maxithen company for coloring polypropylene were chosen in order to investigate the effect of color concentrates. These above mentioned color concentrates are recommended by manufacturers for dyeing selected polymeric materials.

In the first part of the thesis, the influence of color concentrates on the mechanical properties of polymeric materials was investigated. Emphasis was placed on measurement of tensile test and impact strength. The tensile test measurements were evaluated by the parameters of ultimate strength, Young's modulus and elongation. Parameters of notch toughness coefficient and maximum force were evaluated from impact test. The next part was focused on the measurement of colorimetric properties and quantification of the color shade, including the degree of coloring using a colorimetric device. The emphasis was also placed on measuring the dimensional stability. It means how the concentration of the color concentrate in the polymeric material affects this stability. Subsequently, an injection mold for the manufacture of shrinkage test specimens was designed and manufactured. The character of dimensional stability and shrinkage in the main and minor directions was verified on these test specimens.

In the following part, the test samples were subjected to scanning electron analysis. The results of this analysis show pigment particle size that means the homogeneity of pigments dispersion within the mixture. Lastly, the influence of a colored concentrate presence on the melt index of polymeric materials was tested.

Color concentrates have been shown to have a statistically significant effect on mechanical properties, affect colorimetric properties and dimensional stability. This effect differs slightly from color concentrate to color. A concentration of 3% of the color concentrate can be considered as the optimum concentration with respect to said properties.



# 1. SOUČASNÝ STAV

V celém našem prostředí jsme obklopeni barvami. Mohou to být přirozené barvy flóry a fauny nebo synteticky zbarvené oděvy, popřípadě výrobky, které se nacházejí v každé domácnosti.

Mnoho položek, které používáme denně, je vyrobeno z barevných plastů. Přestože technické normy pro barvení plastů již dávno existují, znovu a znovu vznikají otázky, týkající se problému a chyb, které vznikají při zpracování. Vznik těchto otázek však není překvapující s ohledem na všechny dostupné suroviny (polymery, pigmenty a barviva), pravidla a předpisy a specifické požadavky zákazníků na dané výrobky. Tyto specifické požadavky mohou vyžadovat zejména diskusi mezi dodavatelem přípravy barev a jejich zákazníky, protože některé požadavky se mohou vzájemně vylučovat, působit proti sobě, nebo nemohou být plně splněny po celou dobu.

Zkušenosti ukazují, že zpracovatelé plastů mají často omezené znalosti týkající se složitosti přípravy barev. Stejně tak jsou omezeny také koloristické znalosti o zpracování plastů. Intenzivní výměna informací mezi oběma stranami je proto velmi důležitá. Tímto způsobem se významně zlepší pochopení každého z nich, aby bylo možné dosáhnout vyššího standardu kvality produktů každého z nich.

Zpracovatel plastů má na výběr mezi dvěma různými produktovými řadami, aby dodal barvu svým výrobkům: buď to používá masově zbarvený plastový materiál, nebo sám přidává barvu pomocí barevného koncentráту. Obě tyto metody mají své technické a ekonomické výhody a nevýhody.

Použití materiálů v provedení barevných směsí je výhodné pro předměty, u kterých je třeba zaručit určité vlastnosti, jako je mechanická pevnost při dlouhodobém používání, požadavky týkající se nehořlavosti nebo jiné vlastnosti v oblasti elektronických součástek. Tento postup platí zejména pro všechny technické díly a zařízení s určitými požadovanými vlastnostmi garantovanými zpracovatelem předmětu. V těchto případech barva jako taková není tak důležitá, protože je pevně stanovena podle mezinárodních standardů. Pro tyto aplikace je výhodný masově zbarvený plastový materiál. Všichni výrobci plastů nabízejí ve své nabídce výrobků ve standardizovaných barvách i speciální třídy. Navíc dodávají speciální barvy přizpůsobené zákazníkovi, pokud je objednané množství dostatečně velké, aby umožnilo hospodárnou výrobu. Důvodem takového požadavku je často přání zpracovatele plastů používat své firemní barvy jako marketingový nástroj. V poslední době značně vzrostlo minimální množství barev přizpůsobených zákazníkům a tento trend bude pokračovat i v budoucnu. Kvůli tomuto zvýšení je pro zpracovatele plastů stále obtížnější přijímat potřebná

množství v přijatelném cenovém rozpětí. Alternativou je použití barevných přípravků namísto masově zbarveného plastového materiálu.

V případě plastových výrobků určených pro každodenní použití existuje zcela jiná situace. Ve spotřebním zboží hraje velmi důležitou roli správná barva, kromě toho se barva těchto výrobků mění v závislosti na měnící se módě víceméně ročně. Zpracovatelé plastů mohou sledovat pouze nejnovější barevné trendy pomocí barevných preparátů. Pouze při použití barevných koncentrátů je proces zpracování plastu dostatečně flexibilní, aby odpovídal nárokům výrobku na rychle se měnící barevné trendy a módu. Zároveň jsou také barevné koncentráty volné pro výběr nejvhodnějšího druhu polymeru pro každý výrobek, anebo mohou reagovat na různé alternativy polymerních materiálů, které mají víceméně podobné vlastnosti. Oproti již zakoupeným barevným směsím je nutné pořídit další dodatečná vybavení, například dávkovače, zařízení pro předběžné míchání a kontrolu barvy. Není nutné držet velké sklady barvených směsí, neboť stačí skladovat malé množství barevných koncentrátů a skladování základního polymeru. Dále je možnost vysokého stupně pružnosti v barevném přizpůsobení, rychlý servis a dodávka nových barevných koncentrátů a také snadná a rychlá změna barvy během výroby na zpracovatelském stroji.

S ohledem na všechny výhody vlastního zbarvení to není překvapivě standardní postup při výrobě spotřebního zboží. Předpoklad pro vlastní zbarvení je dostupnost barevných přípravků. Tyto jsou celosvětově poskytovány velkým počtem výrobců. Aby bylo možné vyvinout nejpříznivější přípravu barev z hlediska sladění požadované barvy, jejího zpracovatelského chování a vlastností barevného výrobku, je třeba vzít v úvahu všechny různé parametry, včetně všech specifických požadavků, které zákazník často velmi podrobně uvádí.

V řadě teoretických zdrojů je uvedeno, že přítomnost pigmentů a barviv v základním materiálu neovlivňují vlastnosti základního materiálu, avšak otázky vznesené z praxe predikují, že k ovlivnění může docházet. Některé průmyslové firmy zpracovávající materiály technologií vstřikování, které pro barvení základního materiálu používá barevné koncentráty, potvrzují, že při použití rozdílných barevných koncentrátů dosahuje rozdílné kvality výroby zejména v rozměrové stabilitě a kontinuitě vstřikovacího procesu. Právě tyto podmínky daly možnost vzniku této práce. [1]

## 1.1 Materiály zpracovávané technologií vstřikování

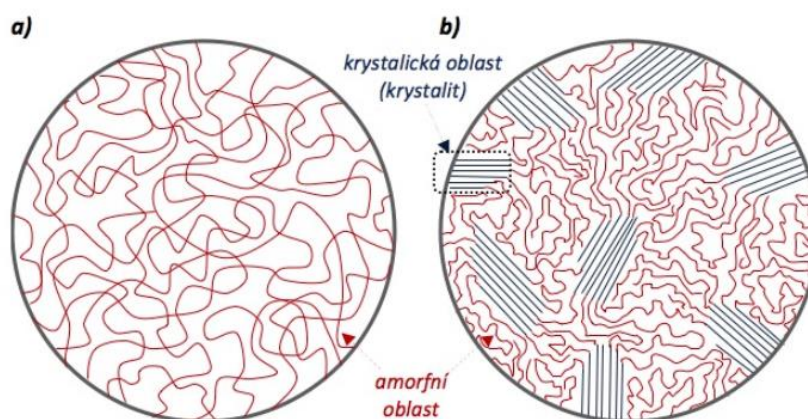
Polymerní materiály jsou látky z makromolekul, které obsahují zejména atomy C, H, O často také N, Cl či jiné prvky. V určitém stádiu zpracování se polymery nacházejí v plastickém stavu i ve stavu taveniny, který umožňuje tyto materiály tvářet a udělit jim tvar budoucího výrobku za zvýšené teploty a tlaku.

Vstřikovat lze jak termoplasty, tak i reaktoplasty a elastomerní směsi. Zatímco u termoplastů je interval pro tvářeni teoreticky neomezený, u reaktoplastů je tento interval omezený probíhající sít'ováním a u elastomeru je omezen probíhající vulkanizací. S rostoucí teplotou tvářeni se tvářecí interval zkracuje. [2, 3, 4]

### 1.1.1 Termoplasty

Jedná se o polymerní materiály, které při zvyšování teploty přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních nenewtonovských kapalin (pseudoplastických), kde je možnost snadného tvářeni a zpracovávání různými technologiemi. K zafixování tvaru dochází pouze fyzikální změnou ochlazením pod teplotu tání  $T_m$  (semikrystalické plasty), respektive pod teplotu viskózního toku  $T_f$  (amorfní plasty). Protože při zvyšování teploty nad  $T_m$  nebo  $T_g$  nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí cyklicky opakovat teoreticky bez omezení. [5, 6, 7]

Z hlediska vstřikovacího procesu a následného použití daného výrobku je velmi důležité rozdělit termoplasty podle nadmolekulární struktury (morfologie) na amorfní a semikrystalické, neboť chování při zahřívání a následném vstřikování je pro obě cílové skupiny odlišné a projeví se také ve vlastnostech finálního výrobku. [8, 7, 9]



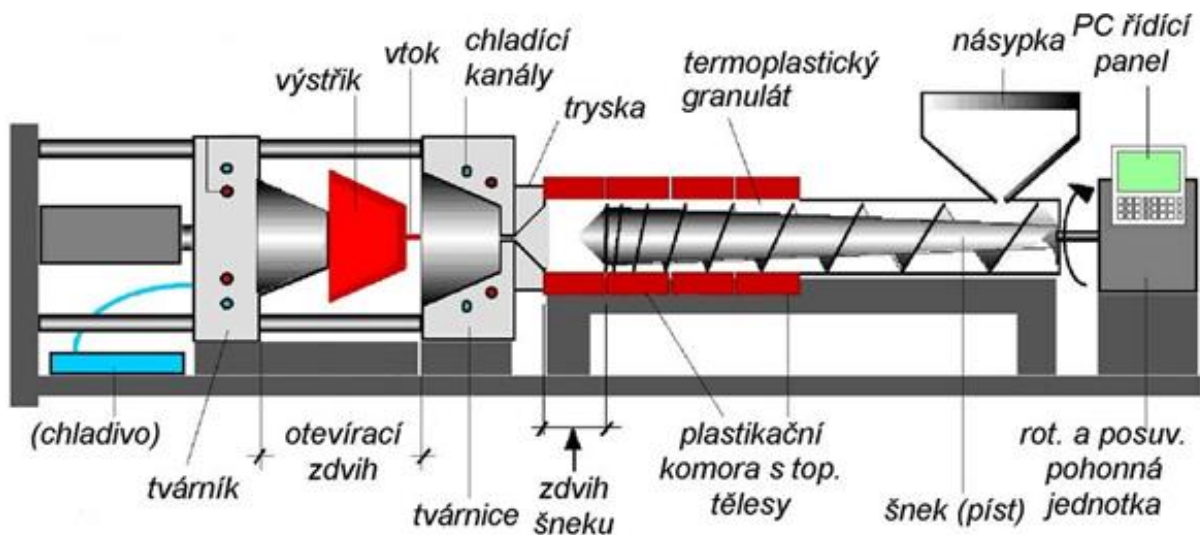
Obr. 1.: Schéma nadmolekulární struktury polymerů a) amorfní; b) semikrystalické [10]

- **Amorfní polymery** mají makromolekulární řetězce nepravidelně prostorově uspořádány. Jejich charakteristickými mechanickými vlastnostmi je vysoká tvrdost, křehkost, vysoká pevnost, a jsou vzhledem k nízkému indexu lomu (1,4 až 1,6) transparentní. Dle propustnosti světla se dělí na čiré (92 % propustnosti světla), transparentní anebo průhledné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti je nižší než u semikrystalických polymerů. Také se vyznačují relativně malým smrštěním proti dutině formy (1 %), což je velkou výhodou při výrobě rozměrově přesných dílu a součástí. Pro amorfní polymery je dominantní teplota  $T_g$  (skelného přechodu). Tato teplota limituje použitelnost výrobku v teplotním intervalu. [5, 6, 11]

- **Semikrystalické polymery** mají podstatnou část řetězců pravidelně a těsně uspořádanou a tvoří krystalické útvary. Zbylá část řetězců má amorfní uspořádání. Podíl mezi krystalickou a amorfní částí se vyjadřuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90 %). Semikrystalický polymer nemůže nikdy dosáhnout 100 % krystalizace, proto se krystalické polymery označují jako semikrystalické. Díky krystalické části řetězců bývají zpravidla mléčně zakalené, index lomu je větší a jsou charakterizovány větší houževnatostí materiálu. Jejich pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Semikrystalické polymery se používají do teploty tání  $T_m$ . Skutečnost tvorby semikrystalické struktury má za následek větší smrštění výstřiků proti dutině formy, které se pohybuje od 1 do 2,5 %. Výstřiky ze standardních semikrystalických polymerů, v důsledku tvorby sférolitické struktury, nemohou být plně transparentní jako výrobky z polymerů amorfních. [5, 6, 8, 12, 13, 11]

## 1.2 Vstřikování polymerních materiálů

Vstřikování je termodynamický cyklický proces tváření polymerních materiálů, při kterém se nejprve materiál z pevné fáze ve formě granulí, převede do plastického stavu pomocí působení tepelné a disipační energie. Poté je materiál v plastickém stavu homogenizován, a následně plněn vysokou rychlostí a tlakem do uzavřené dutiny formy, která je temperována. U vstřikování termoplastů má vstřikovací forma výrazně nižší teplotu než je teplota taveniny. Materiál se plastikuje v plastikační jednotce, jejíž základ je tvořen válcem a šnekem. Tato jednotka je součástí vstřikovacího stroje. Plastikací se rozumí proces převádění materiálu do plastického stavu. [2]



Obr. 2.: Schéma vstřikovacího stroje [14]

Účinkem vstřikovacího tlaku teče plastovaný materiál vstřikovací tryskou a vtokovými kanály do dutiny formy. Vstřikovací tryska zabezpečuje dočasné utěsněné spojení plastikační jednotky s vstřikovací formou. Vstřikovací trysky se mění podle druhu zpracovávaného materiálu. [2]

Teplota vstřikovací trysky se často označuje jako teplota vstřikování. Forma je temperována. Účelem temperování je dosáhnout rovnoměrného tepelného pole a uzavíraná uzavírací silou vyvinutou hydraulickým, mechanickým, elektrickým nebo hybridním mechanismem. Během fáze vstřikování a fáze dotlaku je forma přidržována uzavírací silou, která musí zabezpečit její těsnost. [2, 14, 6]

Teplota formy při vstřikování termoplastu je vždy nižší než teplota vstřikování (teplota taveniny). Dochází zde k fyzikálnímu zafixování tvaru (ochlazením). [15]

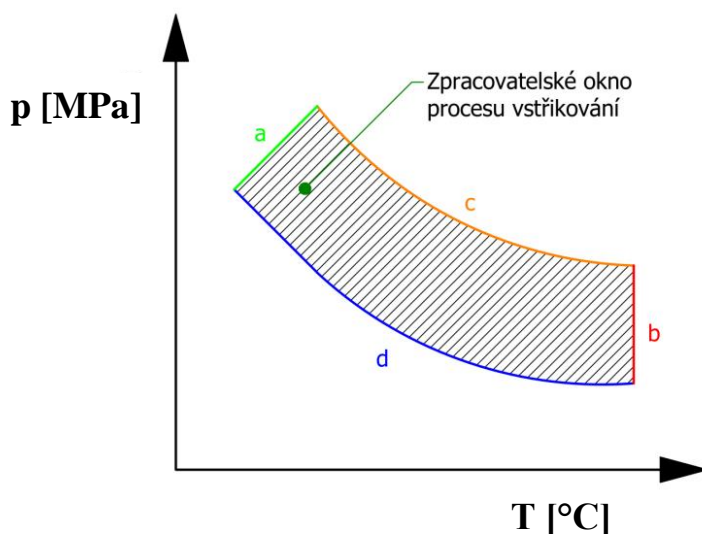
### 1.3 Reologie vstřikování

Při vstřikování výrobků z polymerů jsou z reologického pohledu kladeny důrazy na dopravu taveniny z plastikační jednotky do dutiny formy s minimálním tlakovým spádem a množstvím materiálu. Při vstřikování se také nesmí generovat velký odpor a proto je snaha používat krátké divergující kanály. Dále musí být vtokové ústí navrženo tak, aby se zde docházelo ke generování nízkého smykové napětí. [16, 3, 17]

#### 1.3.1 Charakteristika vstřikování

Proces vstřikování se dá charakterizovat diagramem MAD (Moulding Area Diagram). MAD je v podstatě diagram, který definuje zpracovatelské okno pro

zhotovení daného výrobku. Diagram se stanovuje experimentálně, ovšem analýzy vstřikování mohou významně pomoci. [16, 3, 17]



Obr. 3.: Pracovní diagram vstřikovacího stroje (MAD) [16]

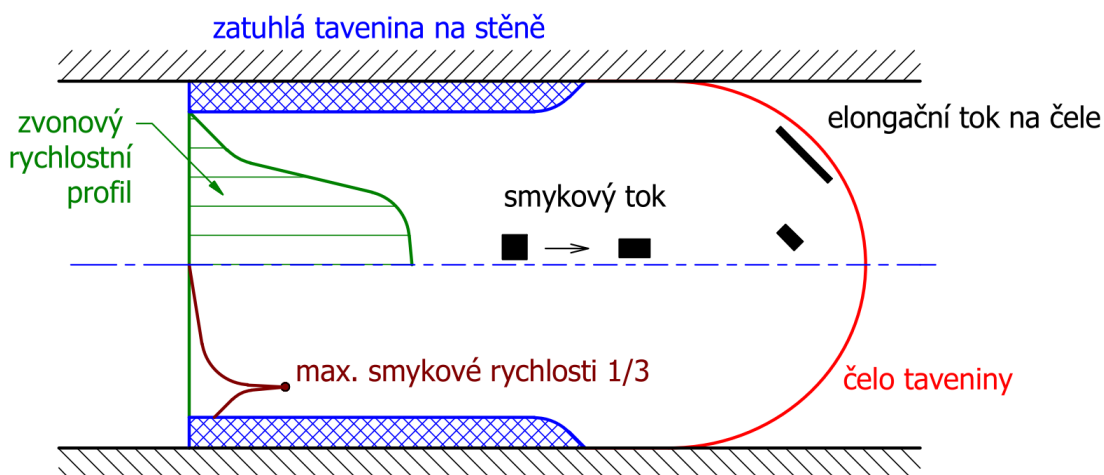
Křivka  $a$  – charakterizuje zpracovatelské podmínky, při kterých je nízká teplota a dochází k rychlému ztuhnutí, křivka  $b$  – charakterizuje zpracovatelské podmínky, při nichž je již vysoká teplota a dochází k degradaci materiálu, křivka  $c$  – charakterizuje zpracovatelské podmínky, při kterých je již tlak příliš vysoký a dochází k otevření formy a křivka  $d$  – charakterizuje podmínky, při nichž nedochází k zatečení taveniny do dutiny formy. [16]

### 1.3.2 Fontánový tok

Pro vstřikování je typický fontánový tok, který je způsoben absencí skluzu mezi taveninou a stěnou. Tento jev nelze modelovat jako tok mezi dvěma deskami a je nutno použít složitější modely. Rychlostní profil při vstřikování není parabolický, ale zvonovitý, mění se zde křivka z konkávní na konvexní, rychlost smykové deformace dosahuje maximální hodnoty v  $1/3$  od stěny směrem k ose toku.

Struktura vlákna se zde v každé vrstvě od kraje mění, v zamrznuté vrstvě se tvoří nahodilá orientace. V  $1/3$  se nahodilá orientace mění na radiální orientaci vláken. Orientace vláken je zde paralelně se směrem toku v důsledku smykového toku. Pod touto vrstvou se nachází vrstva s orientací vláken v obvodovém směru. Zde je dominantní tangenciální složka rychlosti, což je nutno brát v úvahu zejména při vstřikování materiálu s plnivy a barvivy. Z tohoto důvodu vzniká anizotropní struktura, která se dá částečně ovlivnit rychlostí vstřikování a významně polymerní maticí. Důležitým faktorem je zde index nenewtonského chování  $n$ . Růst pseudoplastického chování taveniny s klesajícím  $n$  klesá, což

způsobuje hladší rychlostní profil, tudíž je užší oblast vysokého smýkání, a tak vzniká menší tloušťka vrstev orientovaných paralelně ke směru toku. [3, 16]



Obr. 4.: Charakter fontánového toku [16]

Na proces vstřikování má velmi významný vliv elongační viskozita. Velká elongační viskozita vstřikovací taveniny snižuje zatékavost do dutiny formy. V dutině formy převažuje elongační tok. Čím je elongační viskozita větší, tím je nutnější větší tlak na vyplnění dutiny formy. Dalším faktorem ovlivňujícím proces vstřikování je smyková viskozita, která má vliv na tvar čela polymerní taveniny. [16, 3]

## 2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce je studium vlivu vybraných barevných koncentrátů a jejich koncentrace na ovlivnění mechanických kolorimetrických a rozměrových vlastností vybraných polymerních materiálů. Vybrané polymerní materiály a barevné koncentráty byly zvoleny s ohledem na použití v průmyslové praxi ve firmě Obzor Zlín, která tyto materiály a barevné koncentráty používá jako jedny z nejrozšířenějších.

Dizertační práce je členěna do následujících dílčích kroků:

- Zpracování literární rešerše, která se zabývá popisem materiálů zpracovávaných technologií vstřikování, reologickým chováním během vstřikování a měřením kolorimetrických parametrů.
- Volba základního materiálu
- Volba barevných koncentrátů
- Přípravou barevných směsí dle dodržení průmyslového postupu barvení.
- Výrobou zkušebních těles technologií vstřikování z připravených směsí.
- Měření mechanických vlastností.
- Měření kolorimetrických vlastností.
- Měření rozměrových vlastností (smrštění).
- Statistické vyhodnocení naměřených hodnot
- SEM analýza.



### **3. Zvolená metodika zpracování**

#### **3.1 Volba polymerního materiálu**

Volba základního polymerního materiálu pro zkoumání vlivu koncentrace barevných koncentrátů byla spojena s použitelností materiálů v průmyslu. Mezi nejrozšířenější materiál zpracovávaný technologií vstřikování ve firmě Obzor Zlín patří polykarbonát. Tento materiál patří do skupiny konstrukčních materiálů a jeho struktura je amorfní. Vyznačuje se svými dobrými mechanickými vlastnostmi a díky své amorfní struktuře se z něj dají vyrábět i transparentní výrobky. Jako první základní materiál byl zvolen polykarbonát s obchodním názvem Lexan 923a (dále jen PC). Druhým zvoleným základním materiálem byl polypropylen s obchodním názvem Mosten TB 003 Natural (dále jen PP). Tento materiál patří do skupiny komoditních materiálů, a má semikrystalickou strukturu. V průmyslové praxi se používá na výrobky, u kterých nejsou tak vysoké požadavky na mechanickou odolnost. Díky své semikrystalické struktuře se z polypropylenu obtížně vyrábí transparentní výrobky. S druhým základním materiálem se tvořili již směsi vybraných koncentrací, neboť jak ukázaly první výsledky, vliv barevných koncentrátů je lineární a tudíž se dá vliv mezi 1% – 3% a 3% – 5% dobře predikovat

#### **3.2 Volba barvicích koncentrátů**

Základem barevného koncentrátu je směs barviv a pigmentů, které jsou neseny na PC nosiči konkrétní receptura je chráněna výrobním know-how.

***Lifocor – CR – červený 3620 F/PC*** – dále jen červený barevný koncentrát.

Zde jsou jako pigmenty použity: Oxid železa, a uhlíková čern, dále červené barvivo.

***Lifocor – CR – zelený 4842 F/PC*** – dále jen zelený barevný koncentrát.

Zde jsou jako pigmenty použity: Ftalocyanin mědi, titanová běloba, uhlíková čern a afla – ftalocyanin mědi. Barviva zde nejsou žádná.

***Lifocor – CR – modrý 50009 F/PC*** – dále jen modrý barevný koncentrát.

Zde jsou jako pigmenty použity: Titanová běloba, beta – ftalocyanin mědi a modré barvivo

***Maxithen PP 616297*** – dále jen zelený transparentní barevný koncentrát.

***Maxithen PP 620577/12*** – dále jen neprůhledný zelený barevný koncentrát.

### 3.3 Tvorba barevných směsí

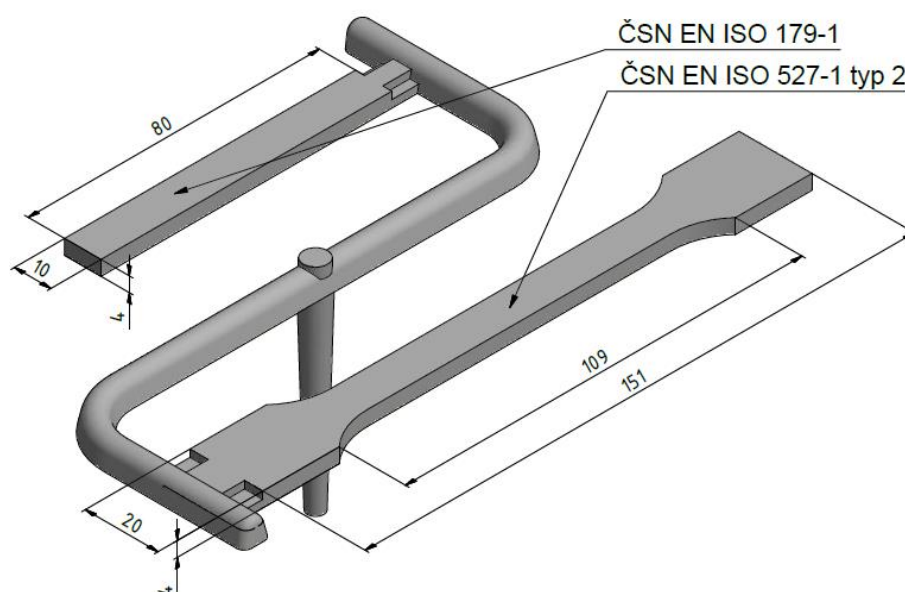
Pro přípravu polymerních směsí bylo použito suché míchání. Míchání bylo vždy prováděno v přesném poměru granulátu základního polymeru s určitým typem barevného koncentrátu. Byl použit systém hmotnostního dávkování, který se běžně používá v průmyslové praxi. Směsi byly smíchány v koncentracích 1 – 6%; celková hmotnost konečné směsi byla 1500g. K vážení byly použity přesné laboratorní váhy HELAGO HL – 2000i.

Tabulka 1 Hmotnostní dávkování pro tvorbu PC směsí

$C_{\text{pigment}} [\%]$	$C_{\text{polymer}} [\%]$	$m_{\text{pigment}} [\text{g}]$	$m_{\text{polymer}} [\text{g}]$	$m_{\text{mix}} [\text{g}]$
1	99	15	1 485	1 500
2	98	30	1 470	1 500
3	97	45	1 455	1 500
4	96	60	1 440	1 500
5	95	75	1 425	1 500
6	94	90	1 410	1 500

### 3.4 Výroba zkušebních vzorků

Zkušební tělesa byla vyrobena technologií vstřikování na stroji ARBURG Allrounder 470H 1000 – 400. Byla vybrána vstřikovací forma pro dva typy standardizovaných zkušebních těles. První těleso je navrženo pro stanovení tahových vlastností [18] a druhé těleso pro stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy je definováno podle ČSN EN ISO 179 – 1. [19] Podmínky zpracování byly voleny na základě informací získaných z materiálových listů a doporučení výrobcí materiálu a barevných koncentrátů.



Obr. 5.: Schéma použitých zkušebních těles

Parametry vstřikovacího procesu byly zvoleny na základě materiálových listů a dle doporučení dodavatele polymerních materiálů.

### **3.5 Zvolené metody zpracování**

Tato dizertační práce se zabývá vlivem koncentrace barevných koncentrátů na vlastnosti plastového výrobku. Do souhrnu těchto vlastností jsou zahrnuty mechanické vlastnosti, kolorimetrické vlastnosti, rozměrové vlastnosti a SEM analýza. Zvolené metody zpracování byly zvoleny tak, aby poskytly a rozhodly o platnosti vlivů koncentrace na tyto vlastnosti.

#### **3.5.1 Tahová zkouška**

Stanovení tahových vlastností bylo provedeno dle technické normy ČSN EN ISO 527 – 1. Pro zvolené polymerní materiály byly použity stejné parametry průběhu zkoušky. Rychlost posuvu příčnicku byla nastavena na 50 mm/min. Tahová zkouška umožňuje experimentálně stavit řadu hodnot, které umožňují charakterizovat základní materiálové vlastnosti. Mezi tyto hodnoty patří Youngův modul pružnosti  $E$  [MPa], mez pevnosti  $R_m$  [MPa] a poměrné prodloužení  $\varepsilon$  [%]. [18] Zde byl nejvýznamnější parametr meze pevnosti, neboť z praktického hlediska a z hlediska dimenzování má největší význam.

#### **3.5.2 Rázová houževnatost metodou Charpy**

Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy probíhalo dle normy ČSN EN ISO 179 – 1 [19]. Pro zvolené materiály byly použity opět stejné podmínky. Testování probíhalo na zkušebním zařízení ZWICK HIT50P, hloubka vrubu 2 mm. Zde byly vyhodnocovány dva parametry, a to součinitel vrubové houževnatosti  $A_k$  [kJ/m<sup>2</sup>] a síla  $F$  [N].

#### **3.5.3 Měření kolorimetrických vlastností**

Měření probíhalo na zařízení UltraScan PRO. Toto zařízení je navrženo jako referenční nástroj pro měření odrážené i přenášené barvy. Splňuje směrnice CIE, ASTM a USP pro přesné měření barevnosti. Optická rozlišitelnost přístroje je 5 nm. Umožňuje měření barev pomocí barviv s ostrými mezními charakteristikami. Zdroj osvětlení D65 je kalibrován od ultrafialové oblasti až do vlnových délek blízkého infračerveného záření. Pro měření barevnosti obsahuje celé spektrum vlnových délek vnímaných lidským okem. [20]

### 3.5.4 Stanovení smrštění

Stanovení smrštění probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO294 – 4. Dle této normy bylo provedeno pilotní měření, na kterém bol prokázán vliv barevných koncentrátů na velikost smrštění, a poté byla provedena měření dle této normy.

### 3.5.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Distribuce a rozměr pigmentů v základním materiálu byla zkoumaná s využití skenovací elektronovou mikroskopií. Měření probíhalo pomocí stolního rastrovacího elektronového mikroskopu Phenom Pro. Uvedené zařízení rovněž umožňuje BSD topografický a materiálově kontrastní režim s možností, urychlovacího napětí 5 a 10 kV. Měřené vzorky pro skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) byly připraveny nadrcením zkušebních těles. Z drtě byl vybrán plochý vzorek, který byl nadále testován.

## 3.6 Způsob vyhodnocení dat

Naměřená data byla importována do softwaru Microsoft Excel 2016 a zkontrolována na hrubé chyby v softwaru Minitab 17. Uvedené software byly rovněž použity pro vyhodnocení získaných výsledků. Data byla kontrolována několika způsoby. První kontrola byla provedena pomocí bodového diagramu za účelem vizualizace dat a odhalení hrubých chyb.

Ke druhému stupni ověření naměřených dat byly použity boxplotové diagramy, které slouží k zobrazení podezřelých hodnot a k rozdělení hodnot souborů na kvartily. Boxplotové diagramy při měření a interpretaci naměřených dat pomáhají k rychlému a přehlednému porovnání analyzované vlastnosti.

Nakonec bylo použito testování hypotéz. Jelikož se jednalo o víceparametrální soubory dat, nebylo možné použít t – testu, ale musela být použita ANOVA jednocestná metoda pro určení významnosti naměřených dat.

### 3.6.1 Analýza rozptylů ANOVA jednocestná metoda

Tato metoda umožňuje ověřit, zda na hodnotu náhodné veličiny pro určitou vlastnost má statisticky významný vliv hodnota některého znaku, který se u vlastnosti dá pozorovat. Tento znak musí nabývat jen konečného množství hodnot, a slouží k rozdělení vlastností do vzájemně porovnatelných skupin.

Pomocí ANOVA metody se testuje shoda středních hodnot pro více výběrových souborů.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 \quad (3.6.1.1)$$

$$H_a: \text{NON} \quad (3.6.1.2)$$

Při hladině významnosti:  $1 - \alpha = 0,95$

$$p = 0,000 < \alpha = 0,050 \Rightarrow \text{Zámítnutí } H_0 \Rightarrow \text{Potvrzení } H_a \quad (3.6.1.3)$$

V programu Minitab 17 bylo provedeno testování o shodě rozptylů. Pro toto vyhodnocení byl použit Bartlettův test na jeho základě byla určena hodnota parametru P. Hodnota P byla porovnána s hladinou významnosti  $\alpha$  nastavenou v tomto testu na  $\alpha = 0,05$ , pokud bude  $P < \alpha$  zamítá se nulová hypotéza o rovnosti vyhodnocovaného parametru ve prospěch hypotézy alternativní.

### 3.7 Mechanické vlastnosti PC

První část dizertační práce je zaměřena na měření a vyhodnocování mechanických vlastností PC a barevných směsí.

#### 3.7.1 Stanovení tahových vlastností – tahová zkouška

První zkouška pro stanovení mechanických vlastností byla vybrána tahová zkouška. Nejprve byl vyhodnocován parametr meze pevnosti, následně modulu pružnosti a poměrné prodloužení.

Pro měření zde bylo vybráno vždy 20 zkušebních vzorků od příslušné koncentrace.

$$H_0: \mu_{Rm_1}^{C_1} = \mu_{Rm_2}^{C_2} = \mu_{Rm_3}^{C_3} = \mu_{Rm_4}^{C_4} = \mu_{Rm_5}^{C_5} = \mu_{Rm_6}^{C_6} \quad (3.8.1.1)$$

$$H_a: \text{NON} \quad (3.8.1.2)$$

$$\text{Při hladině významnosti: } 1 - \alpha = 0,95 \quad (3.8.1.3)$$

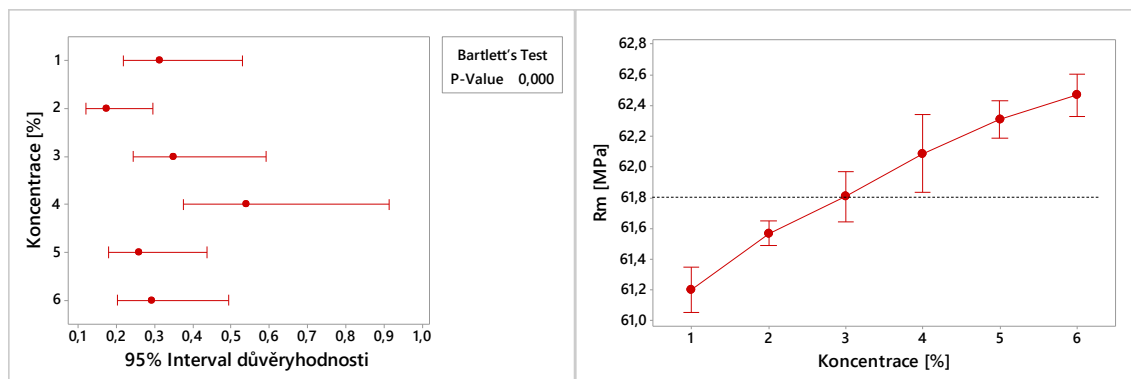
#### *Mez pevnosti – PC a červený barevný koncentrát*

Tabulka 2 Mez pevnosti PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem

n = 20	Rm – Mez pevnosti						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [MPa]	61,78	61,21	61,57	61,81	62,09	62,31	62,47
$s_x$ [MPa]	0,19	0,31	0,17	0,34	0,53	0,25	0,28
$V_x$ [%]	0,31	0,50	0,28	0,55	0,85	0,40	0,46

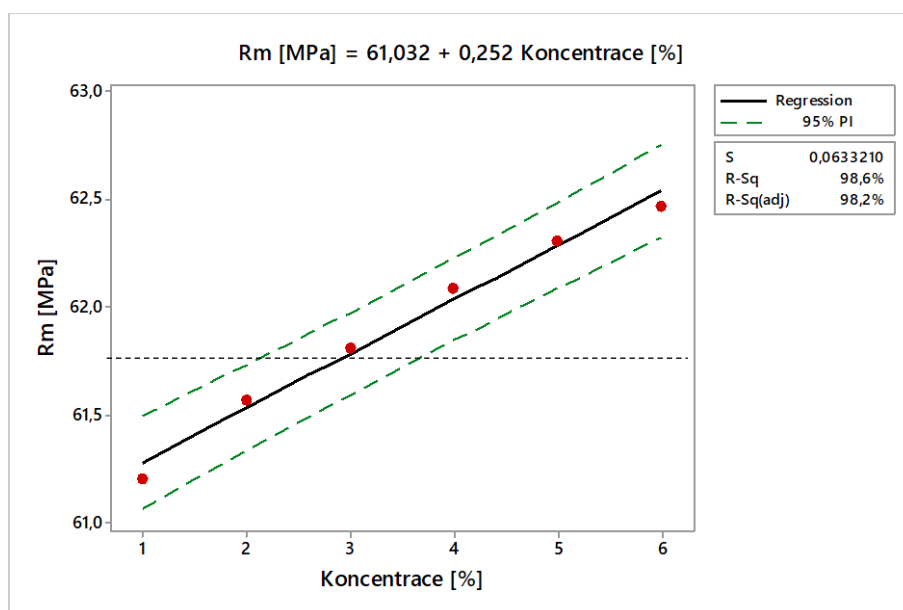
Nejprve byla provedena analýza rozptylů meze pevnosti. Po provedení Bartlettova testu byla stanovena hodnota  $P = 0,000$ . Následně byla P hodnota porovnána s parametrem významnosti  $\alpha = 0,05$ . Je možné tedy psát  $P < \alpha$  což znázorňuje, že dochází k zamítnutí nulové hypotézy. Tudiž přítomnost červeného barevného koncentrátu v základním materiálu má statisticky významný vliv na ovlivnění meze pevnosti s pravděpodobností 95%. Aby bylo možné dokázat, jaký

charakter má přítomnost barevného koncentrátu v základním materiálu, je nutné dále pokračovat ANOVA jednocestnou metodou, která dokáže, jak se od sebe soubory liší.



Obr. 6.: Kontrola rozptylů meze pevnosti a ANOVA jednocestná metoda

Po provedení ANOVA jednocestné metody pak může být tvrzeno, že červený pigment ovlivňuje mez pevnosti pozitivním vzrůstajícím trendem.



Obr. 7.: Regresní analýza meze pevnosti červeného barevného koncentrátu

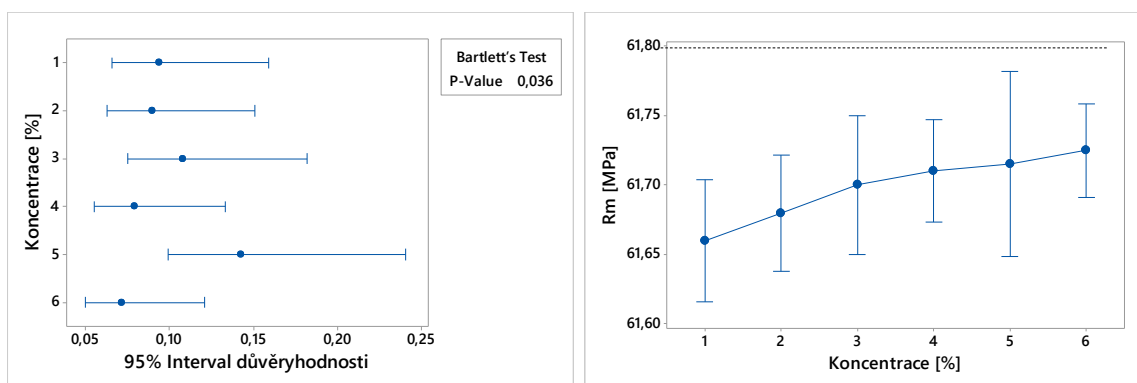
Tuto závislost je také možno řešit pomocí regresní analýzy. Při řešení se předpokládá, že hodnoty na ose x jsou konvenčně pravé hodnoty koncentrace pigmentů, a hodnoty na ose y jsou zatíženy pouze chybou náhodnou. Lineární regrese představuje aproximaci daných hodnot přímkou, pomocí metody nejmenších čtverců.

## Mez pevnosti – PC a modrý barevný koncentrát

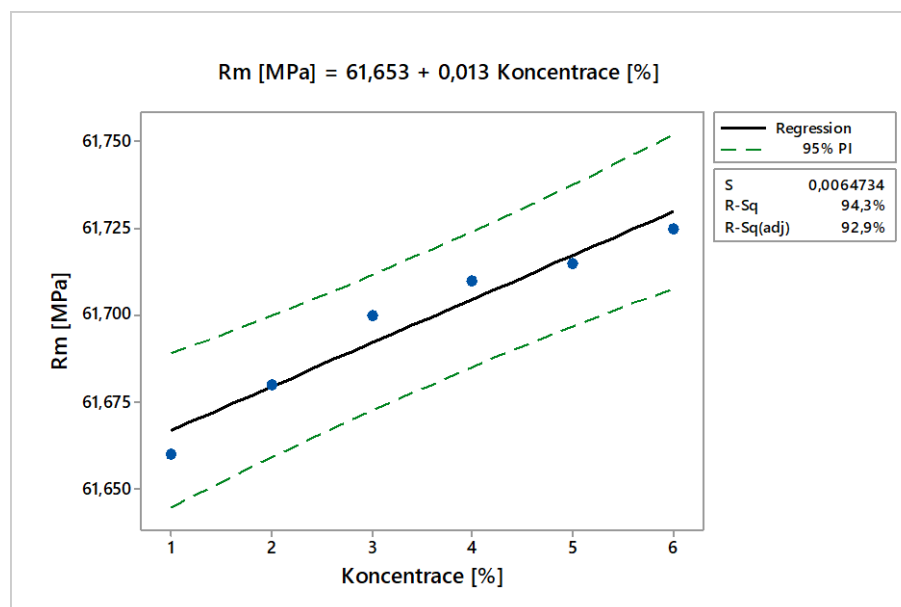
U analýzy modrého barevného koncentrátu se postupovalo zcela totožným způsobem. Po analýze rozptylů meze pevnosti a stanovení  $P = 0,036$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost modrého barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění meze pevnosti

Tabulka 3 Mez pevnosti PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem

n = 20	Rm – Mez pevnosti						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [MPa]	61,78	61,66	61,68	61,70	61,71	61,72	61,73
$s_x$ [MPa]	0,19	0,09	0,09	0,10	0,08	0,14	0,07
$V_x$ [%]	0,32	0,22	0,16	0,19	0,23	0,23	0,12



Obr. 8.: Kontrola rozptylů meze pevnosti a ANOVA jednocestná metoda



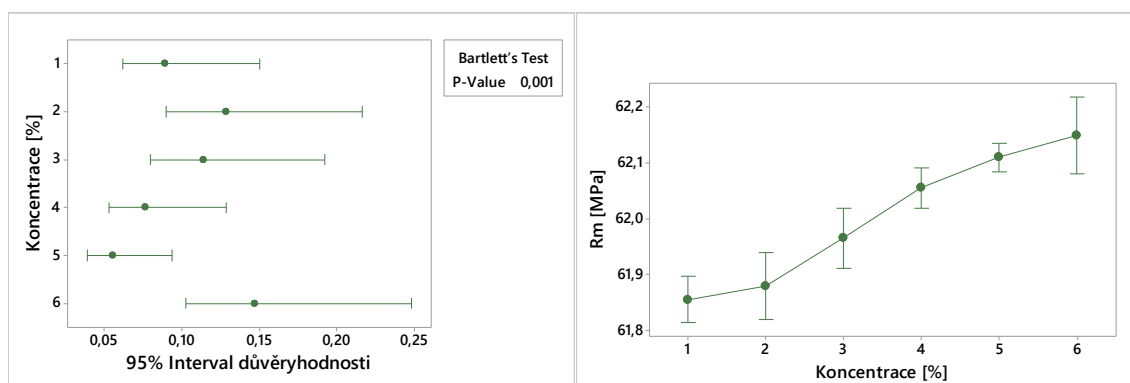
Obr. 9.: Regresní analýza meze pevnosti modrého barevného koncentrátů

## Mez pevnosti – PC a zelený barevný koncentrát

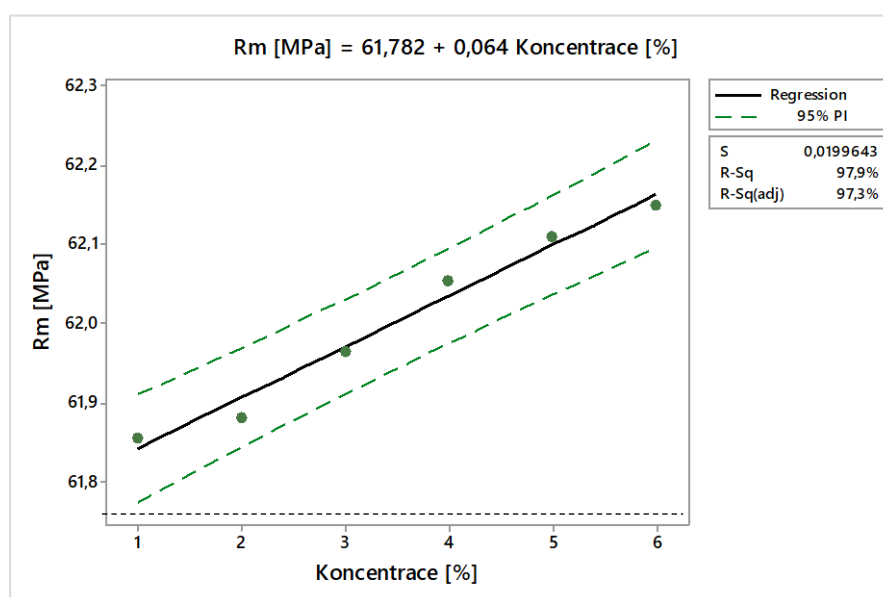
U analýzy zeleného barevného koncentrátu se postupovalo zcela totožným způsobem. Po analýze rozptylů meze pevnosti a stanovení  $P = 0,001$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost zeleného barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění meze pevnosti.

Tabulka 4 Mez pevnosti PC ovlivněného zeleným barevným koncentrátem

n = 20	Rm – Mez pevnosti							
	C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [MPa]		61,775	61,855	61,86	61,965	61,965	62,055	62,15
$s_x$ [MPa]		0,19	0,09	0,14	0,11	0,11	0,07	0,14
$V_x$ [%]		0,31	0,14	0,22	0,18	0,18	0,12	0,23



Obr. 10.: Kontrola rozptylů a ANOVA jednocestná metoda



Obr. 11.: Regresní analýza meze pevnosti zeleného barevného koncentráti



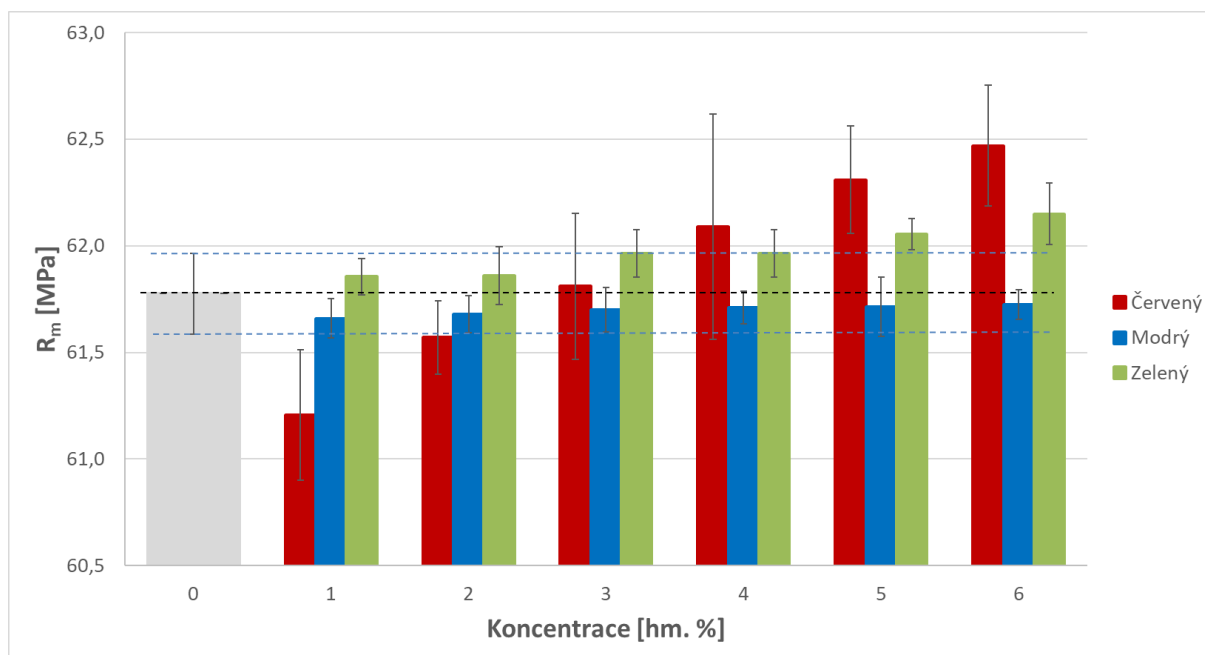
## Vzájemné porovnání

Teorii hypotéz bylo prokázáno, že statisticky významný vliv na parametry stanovené z tahové zkoušky má přítomnost barevných koncentrátů zejména na mez pevnosti. Hypotézy vycházely obdobně i se zahrnutím hodnoty základního materiálu do výpočtu rovnosti rozptylů.

Na ovlivnění vlastností se převážně podílejí pigmenty, tedy pevné částice, které jsou součástí barevných koncentrátů. Tyto pevné částice jsou pro každou barevnou kombinaci rozdílné, a proto se dá předpokládat i rozdílné ovlivnění. Aby bylo ovlivnění minimální, měla by být velikost částic co nejmenší. Na následujícím obrázku můžeme vidět, že při použití červeného barevného koncentrátu dochází nejprve k mírnému snížení pevnosti a následně s rostoucí koncentrací roste i pevnost vybraných směsí. V tomto případě se pigmenty chovají jako plnivo a mají nepatrně ztužující účinek. Pro tvorbu neprůhledných červených odstínů se jako pigmenty používají oxidy železa.

U zeleného barevného koncentrátu je patrný podobný trend jako u červeného. Mez pevnosti stoupá s rostoucí koncentrací koncentrace zeleného barevného koncentrátu. Pigmenty pro tvorbu zeleného odstínu jsou založeny na bázi oxidů mědi.

U modrého barevného koncentrátu dochází k minimálnímu ovlivnění, a to pravděpodobně díky použití malého množství pigmentů a většího množství barviva. Jako pigment zde bylo použito malé množství titanové běloby.



Obr. 12.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na mez pevnosti

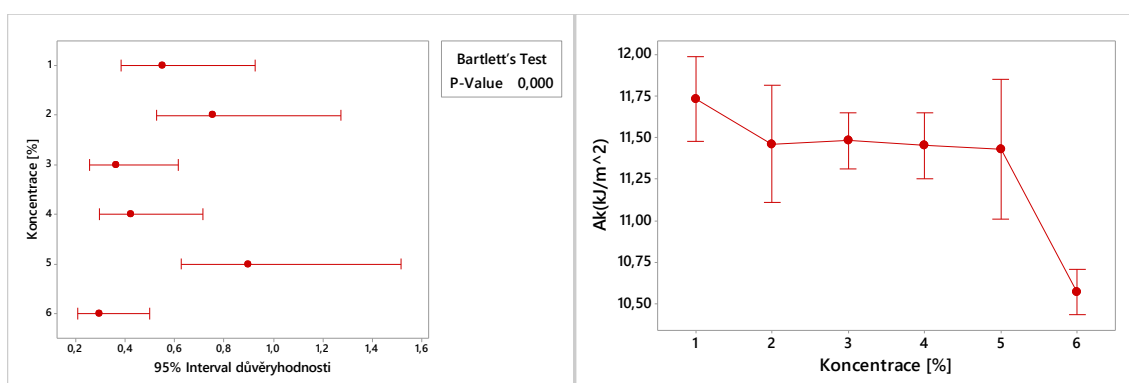
## 4.4.2 Rázová zkouška v ohybu

### Vrubová houževnatost – PC a červený barevný koncentrát

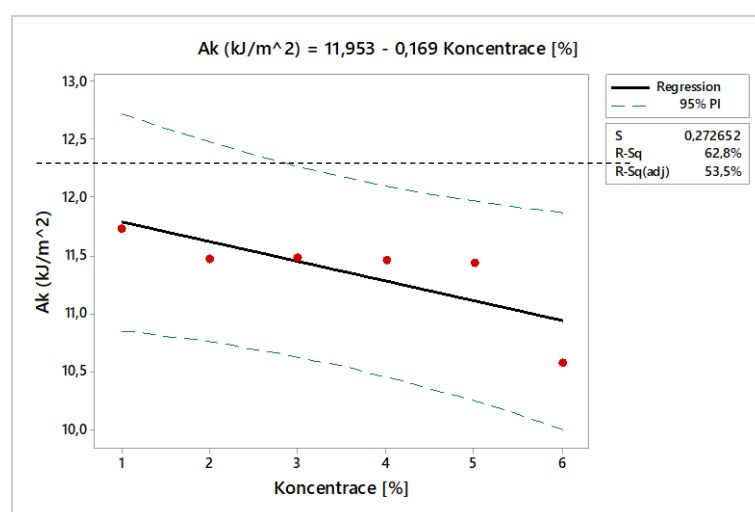
U analýzy červeného barevného koncentrátu a vrubové houževnatosti se postupovalo zcela totožným způsobem. Po analýze rozptylů meze pevnosti a stanovení  $P = 0,001$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost červeného barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění vrubové houževnatosti s pravděpodobností 95%.

Tabulka 5 Vrubové houževnatost PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem

n = 20	Ak – Součinitel vrubové houževnatosti						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,45	11,73	11,46	11,48	11,45	11,43	10,57
$s_x$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,90	0,53	0,74	0,35	0,41	0,87	0,29
$V_x$ [%]	7,21	4,56	6,41	3,08	3,60	7,65	2,71



Obr. 13.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda



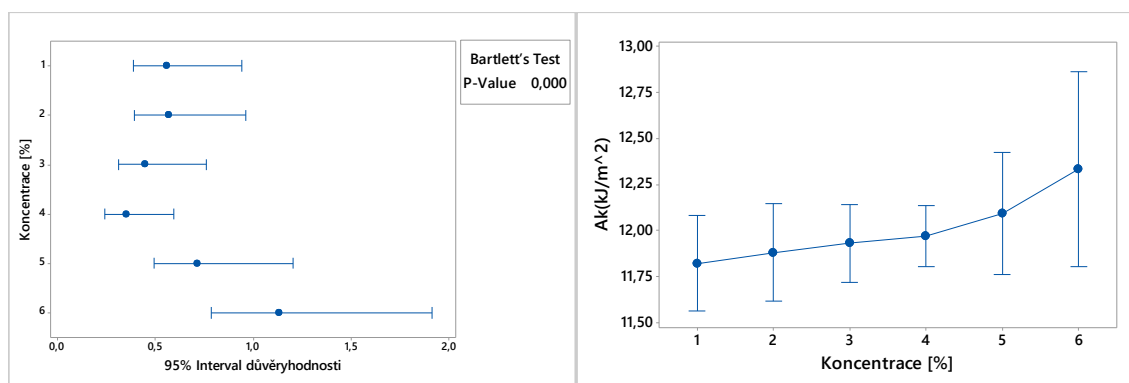
Obr. 14.: Regresní analýza vrubové houževnatosti červeného barevného koncentrátu

### Vrubová houževnatost – PC a modrý barevný koncentrát

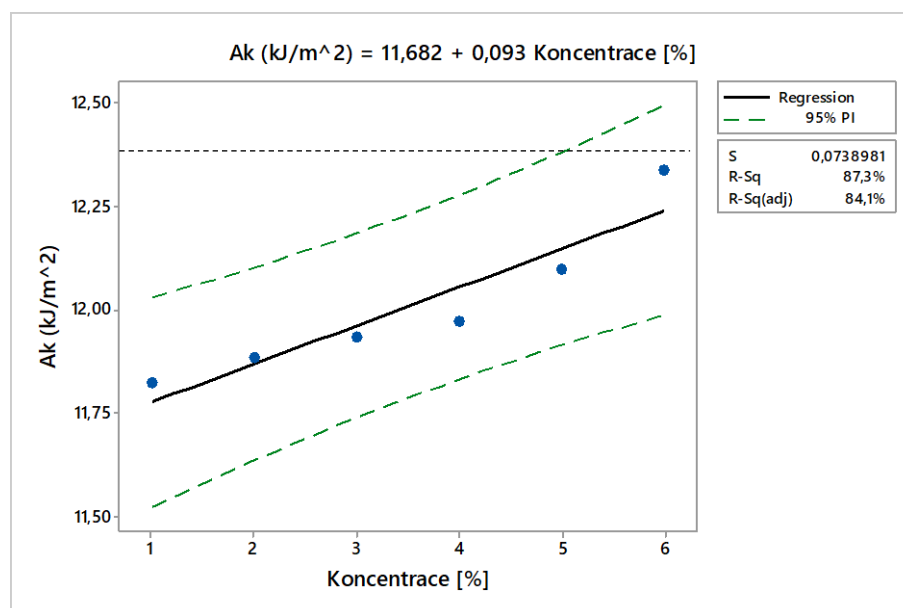
U analýzy modrého barevného koncentrátu se postupovalo totožným způsobem jako v předchozím případě, a to nejprve analýzou rozptylu vrubové houževnatosti. Po stanovení  $P = 0,000$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost modrého barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění vrubové houževnatosti s pravděpodobností 95%.

Tabulka 6 Vrubové houževnatost PC ovlivněného modrým barevným koncentrátem

n = 20	Ak – Součinitel vrubové houževnatosti						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,45	11,82	11,88	11,93	11,97	12,10	12,34
$s_x$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,90	0,54	0,55	0,44	0,34	0,70	1,10
$V_x$ [%]	7,21	4,61	4,67	3,68	2,87	5,75	8,94



Obr. 15.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda



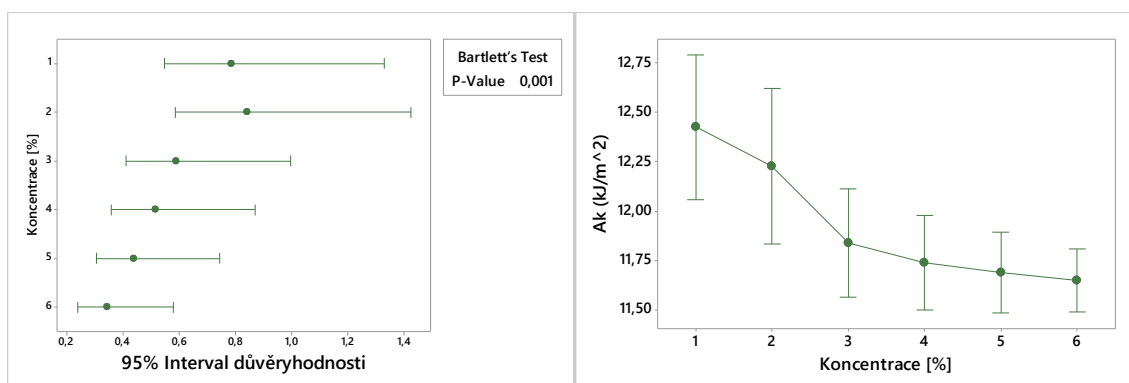
Obr. 16.: Regresní analýza vrubové houževnatosti modrého barevného koncentrátu

### Vrubová houževnatost – PC a zelený barevný koncentrát

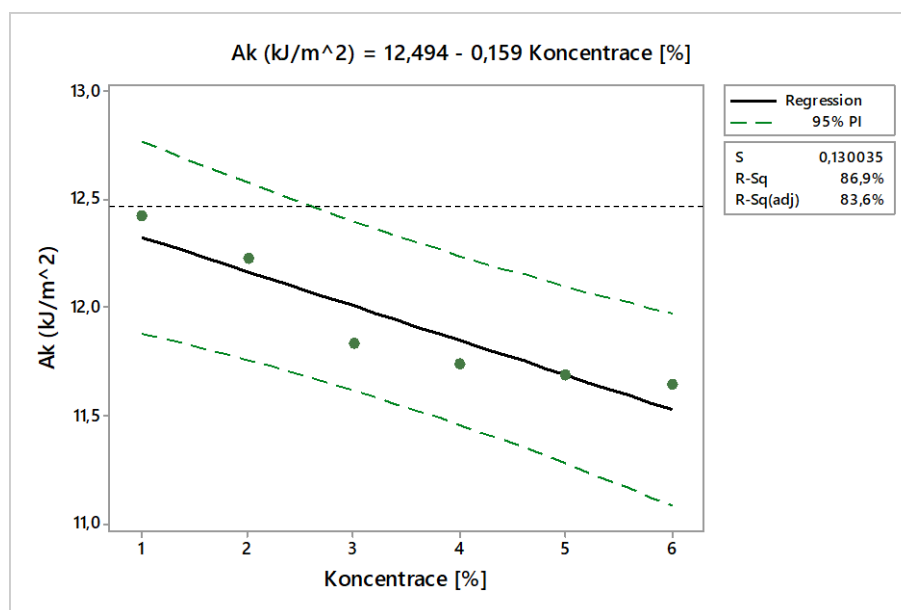
U analýzy zeleného barevného koncentrátu se postupovalo totožným způsobem jako v předchozím případě, a to nejprve analýzou rozptylu vrubové houževnatosti. Po stanovení  $P = 0,001$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost zeleného barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění vrubové houževnatosti s pravděpodobností 95%.

Tabulka 7 Vrubové houževnatosti PC ovlivněného modrým barevným koncentrátem

n = 20	Ak – Součinitel vrubové houževnatosti						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,45	12,43	12,23	11,84	11,74	11,69	11,65
$s_x$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,90	0,77	0,82	0,57	0,50	0,43	0,33
$V_x$ [%]	7,21	6,16	6,71	4,85	4,26	3,66	2,86



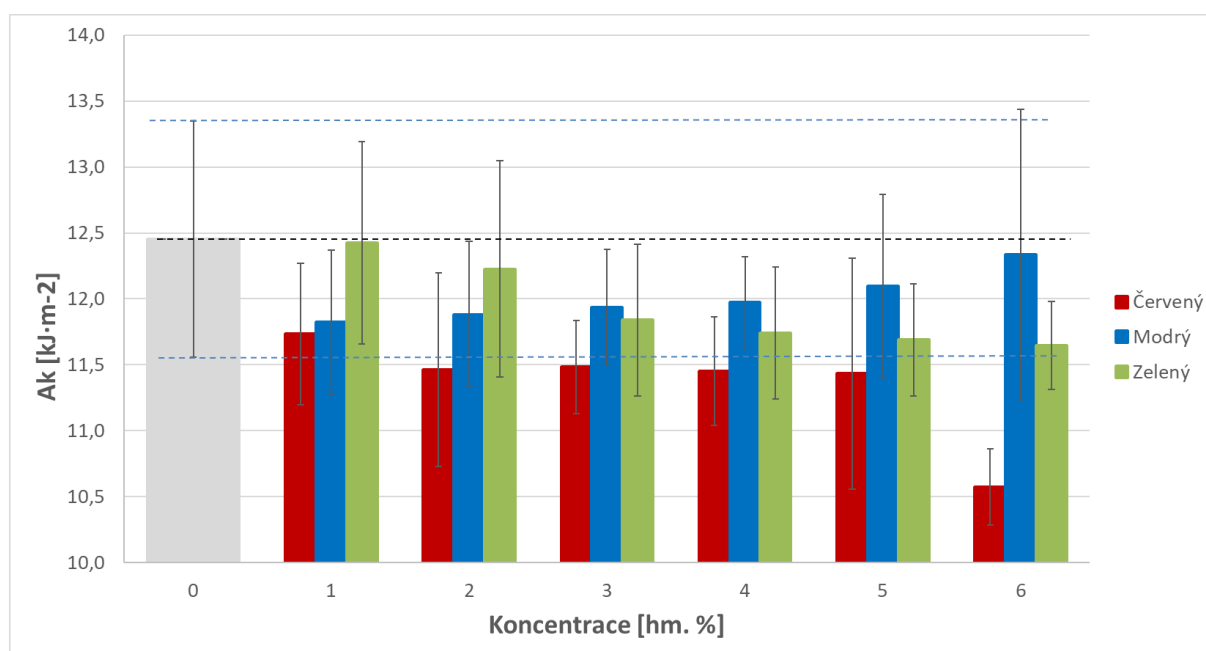
Obr. 17.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda



Obr. 18.: Regresní analýza vrubové houževnatosti zeleného barevného koncentrátu

### *Vzájemné porovnání*

Na následujícím grafu je vidět, že přítomnost rozdílných barevných koncentrátů ovlivňuje i součinitel vrubové houževnatosti rozdílně. Tento parametr je ovlivněn převážně velikostí pevných částic. Tyto částice narušují polymerní matici, a tudíž snižují soudržnost makromolekulárních řetězců. U červeného a zeleného barevného koncentrátu dochází téměř k lineárnímu snížení součinitele vrubové houževnatosti. Je to zapříčiněno větší koncentrací pevných částic ve směsi. Naproti tomu u modrého barevného koncentrátu dochází v první fázi k mírnému poklesu a následně dochází ke stabilizaci v úrovni základního materiálu. Tento jev je zapříčiněn převážně proto, barevný koncentrát obsahuje malé množství titanová běloba, které je zde použita jako pigment a také obsahuje poměrně malé množství barviva méně než 2 % v celém barevném koncentrátu. Následná směs barevného koncentrátu je pouze tvořena maticí, která je na bázi PC. Také si můžeme povšimnout, že u modrého barevného koncentrátu nebyla téměř změněna relativní vrubová houževnatost. Dalším zajímavým trendem, kterého je možné si všimnout, při 3% koncentraci je odchylka od vlivu vrubové houževnatost u vybraných barevných koncentrátu minimální. Z hlediska vrubové houževnatosti může být považována 3% koncentrace za optimální.



*Obr. 19.: Vliv koncentrace pigmentů na vrubovou houževnatost*

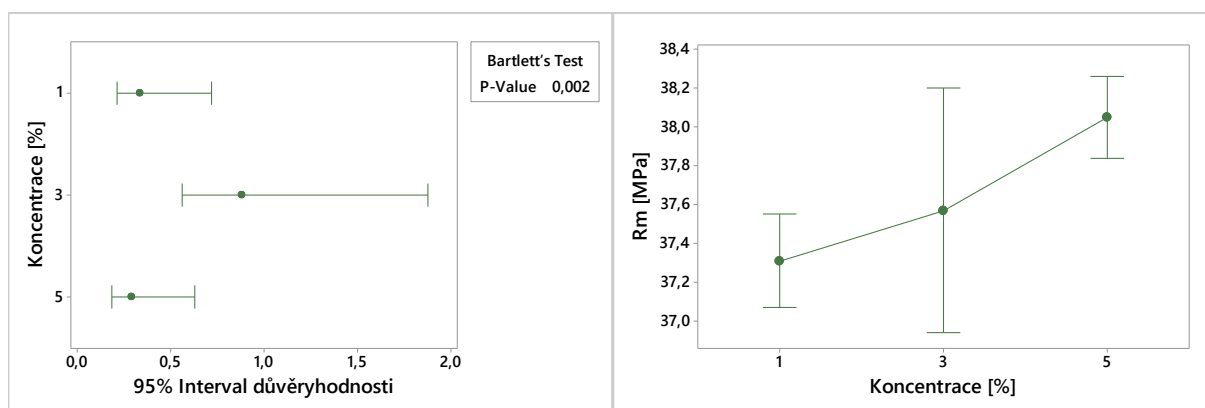
### 3.7.2 Mechanické vlastnosti polypropylenu

#### Mez pevnosti – PP a zelený neprůhledný barevný koncentrát

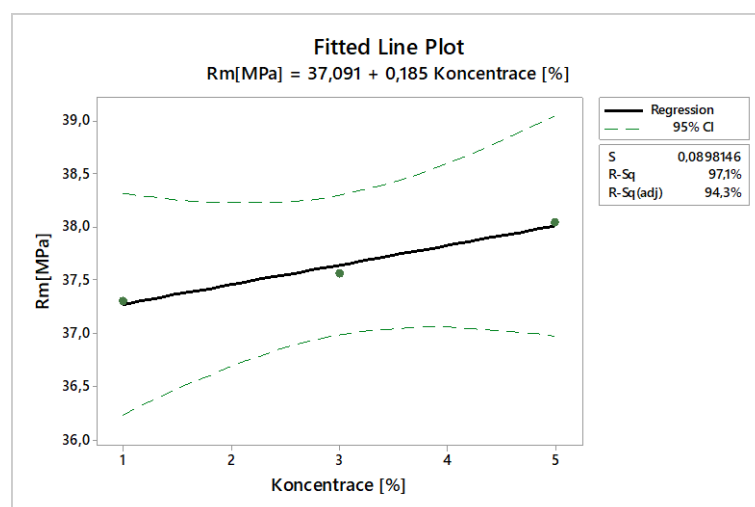
U analýzy zeleného barevného koncentrátu se postupovalo zcela totožným způsobem. Po analýze rozptylů meze pevnosti a stanovení  $P = 0,002$  a lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost zeleného barevného koncentrátu má statistický významný vliv na ovlivnění meze pevnosti.

Tabulka 8 Mez pevnosti PP ovlivněného zeleným neprůhledným barevným koncentrátem

n = 10	Rm – Mez pevnosti			
C [%]	0	1	3	5
$\bar{x}$ [Mpa]	34,30	37,31	37,57	38,05
$s_x$ [Mpa]	0,30	0,32	0,84	0,28
$V_x$ [%]	0,87	0,86	2,23	0,74



Obr. 20.: Kontrola rozptylů modulu pružnosti a ANOVA jednocestná metoda

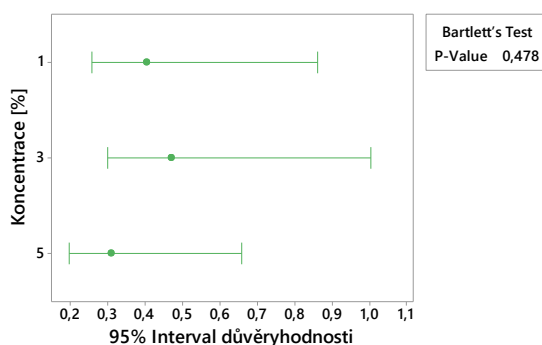


Obr. 21.: Regresní analýza meze pevnosti PP a zeleného barevného koncentrátu

## Mez pevnosti – PP a zelený transparentní barevný koncentrát

Tabulka 9 Mez pevnosti PP ovlivněného zeleným trans. barevným koncentrátem

n = 10	Rm – Mez pevnosti			
	0	1	3	5
$\bar{x}$ [Mpa]	34,30	36,00	36,22	36,47
$s_x$ [Mpa]	0,30	0,42	0,43	0,29
$V_x$ [%]	0,87	1,17	1,19	0,80



Po provedení Bartlettova testu byla stanovena hodnota  $P = 0,478$ . Je možné psát  $P > \alpha$  a tudíž je potvrzena hypotéza nulová. Přítomnost transparentního zeleného barevného koncentrátu nemá statisticky významný vliv na ovlivnění meze pevnosti pravděpodobností 95%.

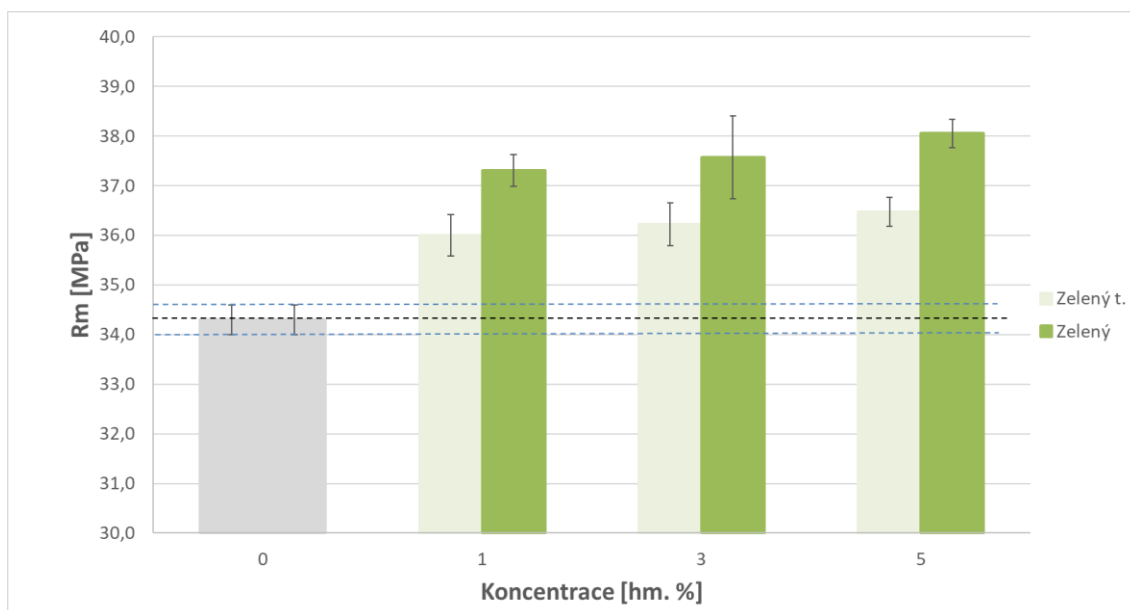
Obr. 22.: Kontrola rozptylů meze pevnosti

## Vzájemné porovnání

Tabulka 10 výsledky hypotéz se základním materiálem

Koncentrát	Parametr	P – hodnota	hypotéza
Zelený transparentní	Rm	0,528	$H_0$
Zelený neprůhledný	Rm	0,002	$H_a$

Je patrné, že u semikrystalického polypropylenu bude situace poněkud odlišnější než u amorfního polykarbonátu, a to zejména z důvodu, že přítomnost pevných částic uvnitř základního materiálu jako jsou pigmenty, vyvolá změny zejména v morfologii polymeru. Přítomnost pigmentu ve směsi základního materiálu tím vytváří nukleační zárodky, které ovlivní mechanické vlastnosti. Vliv na vlastnosti je závislý na velikosti pigmentů, a tedy na velikosti nukleačních zárodků. Čím menší budou nukleační zárodky, tím bude heterogenější struktura vzniklých krystalů uvnitř výrobku. Při použití zeleného neprůhledného barevného koncentrátu vzrostla pevnost výrazněji než při použití transparentního barevného koncentrátu, kde i velikost částic musela být menší než rozlišitelnost lidského oka, aby bylo docíleno transparentního efektu.



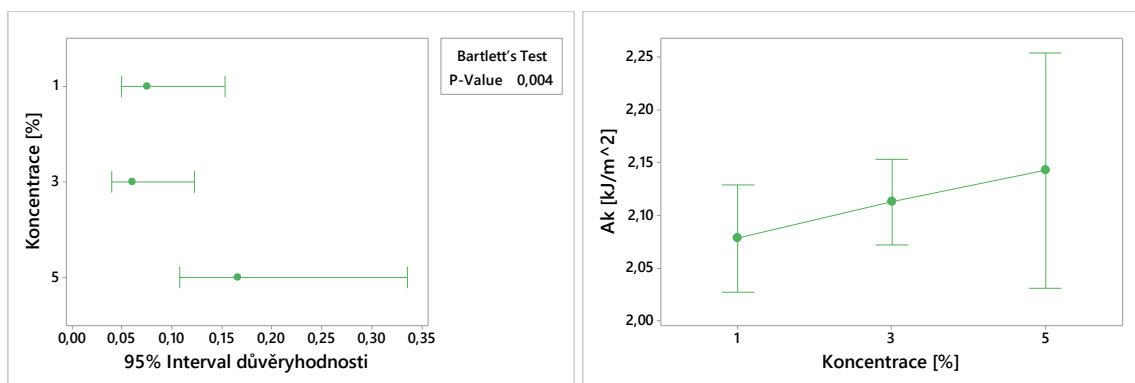
Obr. 23.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na mez pevnosti

### Vrubová houževnatost – PP a zelený transparentní barevný koncentrát

Po analýze rozptylů součinitele vrubové houževnatosti a stanovení  $P = 0,004$ , lze psát  $P < \alpha$  což dokazuje, že přítomnost zeleného barevného koncentráту má statistický významný vliv na ovlivnění součinitele vrubové houževnatosti.

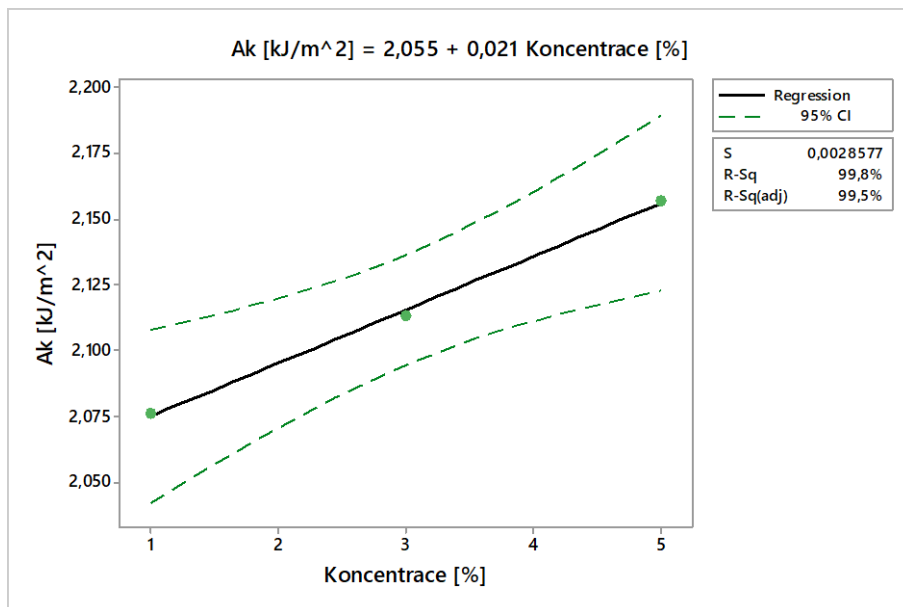
Tabulka 11 Vrubová houževnatost PP ovlivněného zeleným trans. barevným koncentrátem

<b>n = 10</b>	<b>Ak – Součinitel vrubové houževnatosti</b>			
<b>C [%]</b>	0	1	3	5
$\bar{x}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	2,50	2,08	2,11	2,16
$s_x$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,51	0,08	0,06	0,16
$V_x$ [%]	20,47	3,63	2,87	7,39



Obr. 24.: Kontrola rozptylů srubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda



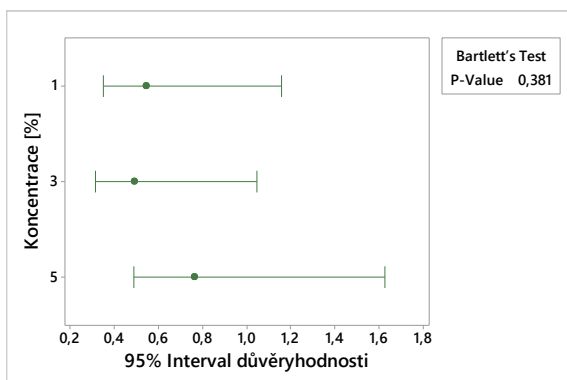


*Obr. 25.: Regresní analýza vrubové houževnatosti PP a zeleného transparentního barevného koncentrátu*

## Vrubová houževnatost – PP a zelený barevný koncentrát

Tabulka 12 Vrubová houževnatost PP ovlivněného zeleným barevným koncentrátem

n = 10	Ak – Součinitel vrubové houževnatosti			
C [%]	0	1	3	5
$\bar{x}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	2,50	2,71	2,76	2,75
$s_x$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	0,51	0,52	0,47	0,72
$V_x$ [%]	20,47	19,00	16,87	26,31

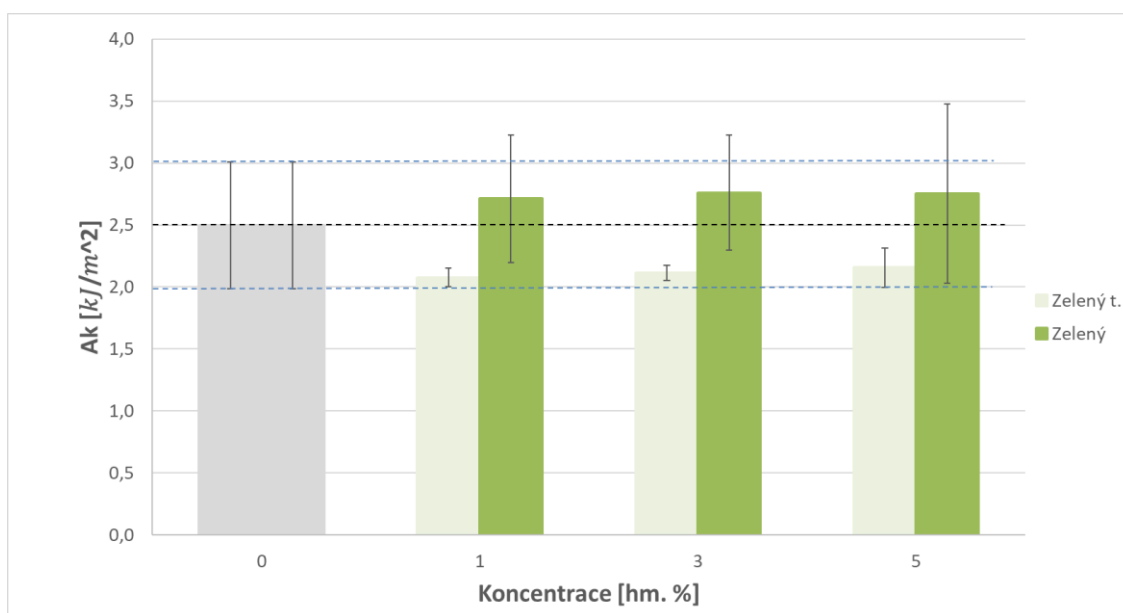


Po provedení Bartlettova testu byla stanovena hodnota  $P = 0,381$ . Je možné psát  $P > \alpha$  a tudíž je potvrzena hypotéza nulová. Přítomnost zeleného barevného koncentrátu nemá statisticky významný vliv na ovlivnění vrubové houževnatosti s pravděpodobností 95%.

Obr. 26.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti

### Vzájemné porovnání

Hypotézy se zahrnutím hodnot nulové koncentrace vycházely vždy  $P > \alpha$ , a tudíž nebyla zamítnuta nulová hypotéza. Jak dokazují i následující grafy, relativní hodnota vrubové houževnatosti nebyla rozdílnou koncentrací změněna.



Obr. 27.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na vrubovou houževnatost

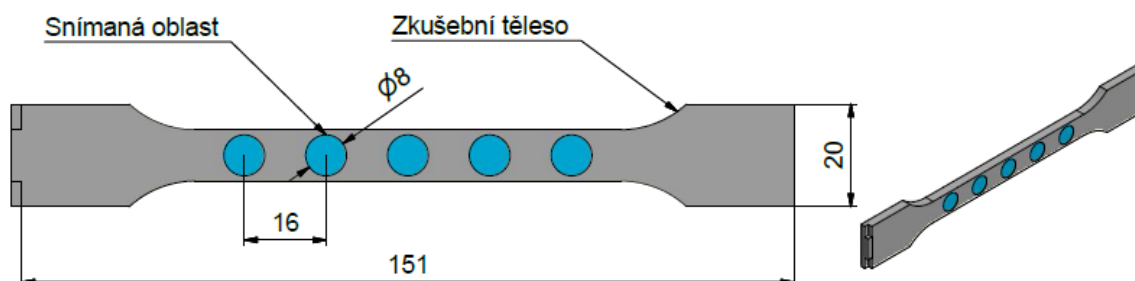
### 3.8 Kolorimetrické vlastnosti

V technické praxi probíhá první posouzení kolorimetrických vlastností již první vizuální kontrolou. Následně se vzorky můžou měřit na kolorimetrických zařízeních, které kontrolují kvalitu a stálost výroby. Také v tomto případě proběhlo posouzení pouhým okem, kdy se již na první pohled dala ohodnotit homogenita probarvení. Toto je v zásadě srovnávací technika, která ovšem neumožňuje žádné kvantifikování barevného odstínu.



Obr. 28.: Kolorimetrické zařízení UltraScan Pro

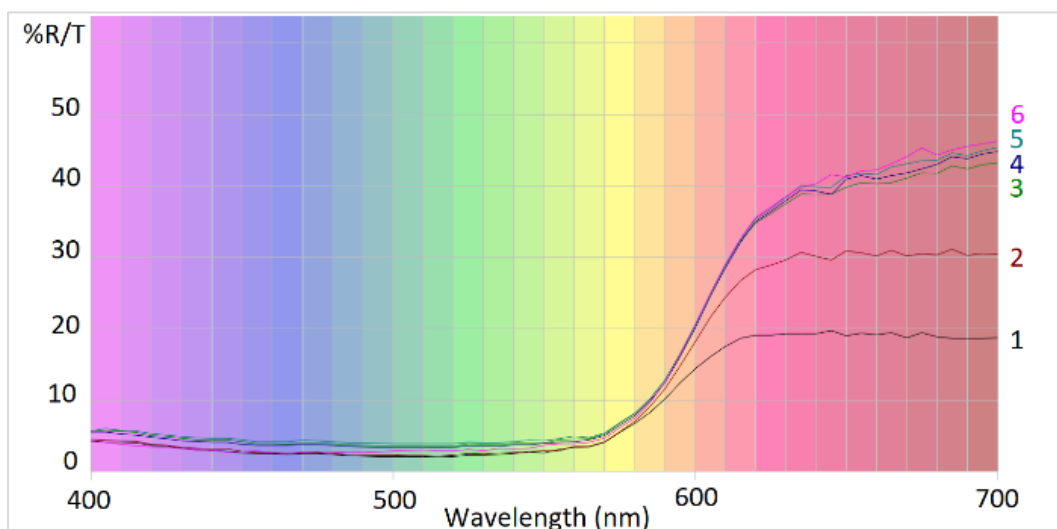
Pro kvantifikování barevného odstínu bylo použito zařízení UltraScan PRO Spectrophotometer. Toto zařízení umožňuje měření kolorimetrie a vyhodnocení v CIE souřadnicích. Pro každý odstín bylo vybráno 10 zkušebních těles. Tato tělesa byly změřeny v pěti místech postupně vzdálených od vtokového ústí. Následující kolorimetrické parametry jsou uvedeny jako průměrné hodnoty v příslušných koncentracích.



Obr. 29.: Znárodnění snímané oblasti na zkušebních tělesech

### 3.8.1 PC a červený barevný koncentrát

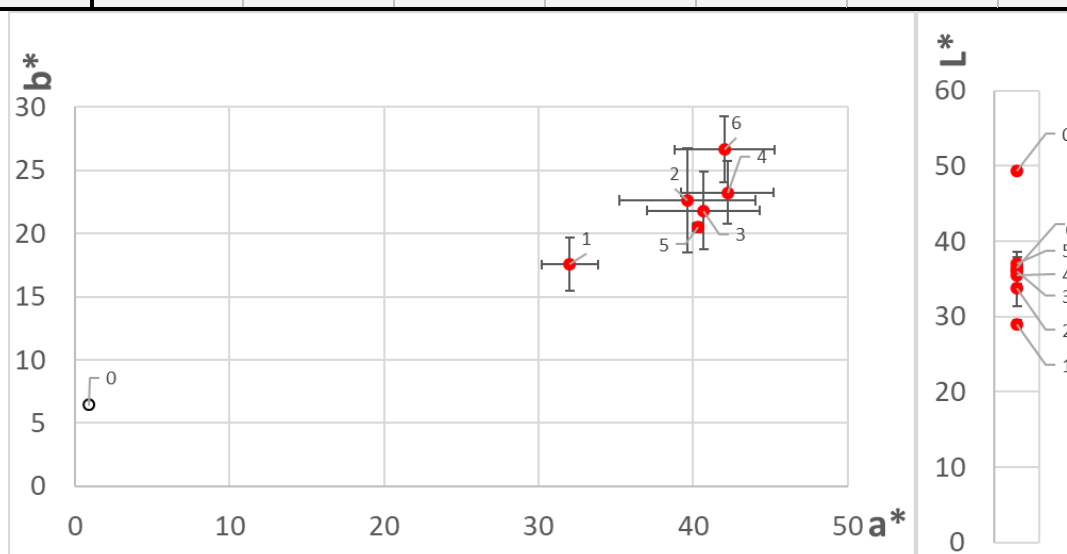
Na následujícím obrázku jsou znázorněna průměrná reflexní spektra pro červený pigment. Je patrné, že při použití červeného pigmentu závisí velmi na vhodné koncentraci ve směsi. Až do 3% koncentrace pigmentu ve směsi se výrazně mění barevný odstín. Barevná variace vychází z parametrů  $a^*$  a  $b^*$ , často označovaných jako chroma C.



Obr. 30.: Průměrné reflexní spektrum

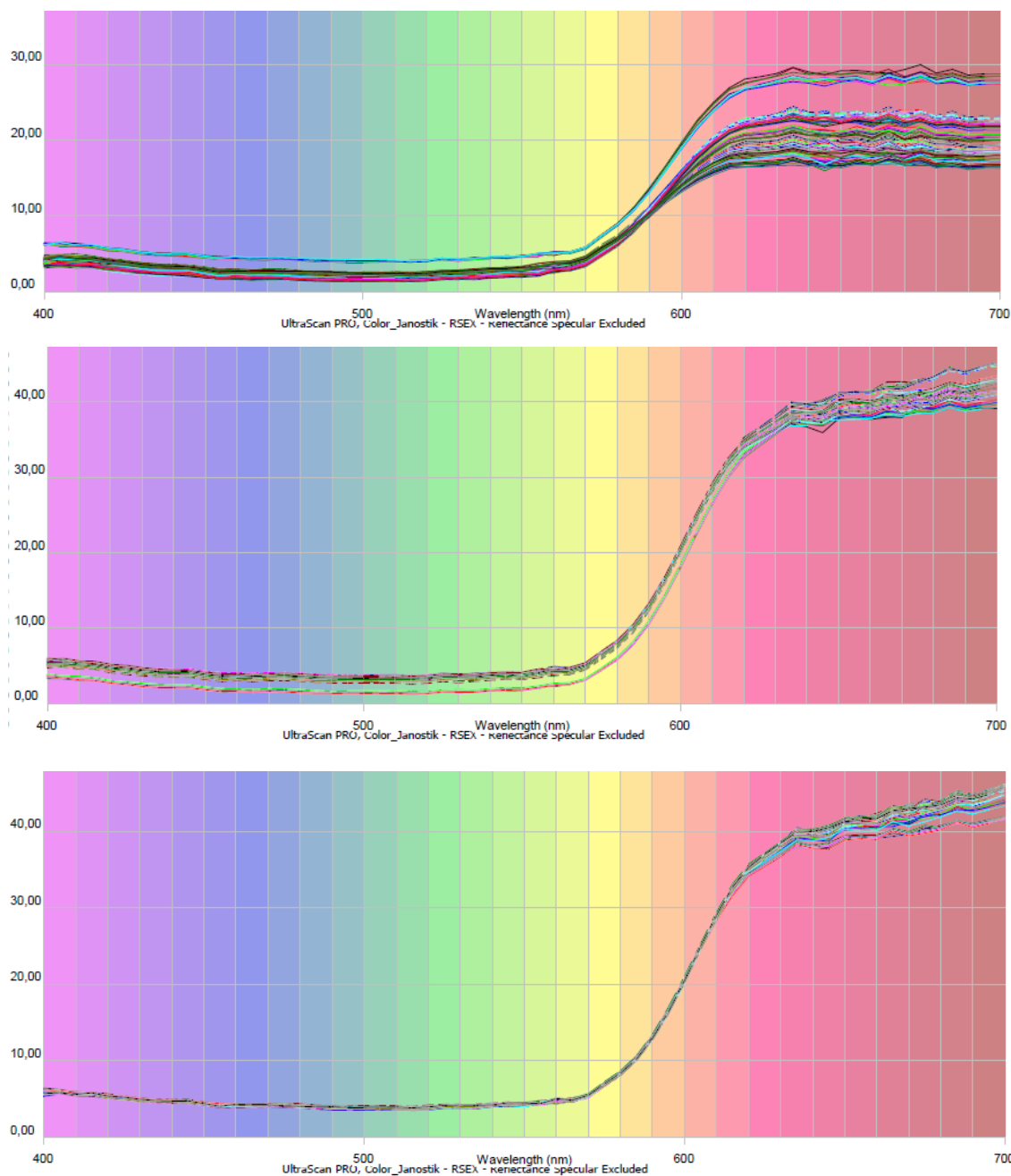
Tabulka 13 Průměrné CIELAB parametry PC a červeného barevného koncentrátu

n = 50	PC	PC + 1%	PC + 2%	PC + 3%	PC + 4%	PC + 5%	PC + 6%
$L^*$	49,40	29,00	33,80	36,02	35,46	37,00	36,50
$a^*$	0,92	32,01	39,64	40,69	42,22	40,29	42,01
$b^*$	6,41	17,55	22,62	21,80	23,23	20,47	26,63



Obr. 31.: Poloha jednotlivých souborů v barevném prostoru CIELAB

Při pozorování padesáti měření v jednom diagramu s reflexním spektrem pro 1% koncentraci lze pozorovat výraznou nehomogenitu v daném výrobku. S rostoucí koncentrací pigmentu ve zkušebních tělesech dochází k poklesu rozptylu intervalu v reflexních spektrech.



Obr. 32.: Rozptyly homogenity na reflexních spektrech u koncentrací 1%, 3% a 5 %

Při 3% koncentraci již docházelo k optimálnímu pro barvení, které bylo porovnáno optickou kontrolou. Při kvantifikování barevného odstínu již nedocházelo k výrazné změně barevnosti. Bylo možné pozorovat pouze lepší homogenitu probarvení zkušebních vzorků. Smrštění polymerních materiálů

### 3.9 Smrštění polymerních materiálů

Smrštění, neboli rozměrová stabilita, je hodnota, o kterou se liší rozměry mezi dutinou formy a hotového výrobku. Rozměrovou stabilitu také ovlivňuje konstrukce formy a podmínky vstřikovacího procesu. Tyto rozdíly mohou záviset na velikosti vstřikovací formy a jejím tvaru, na směru a průtoku při plnění dutiny, a především na volbě technologických parametrů vstřikovacího procesu. Měření výroby a dodatečného smrštění je vhodné pro porovnání různých termoplastů a pro kontrolu jednotnosti výroby. Údaje získané touto metodou jsou prospěšné pro určení vhodnosti materiálu pro výrobu přesně tvarovaných vstřikovaných výrobků. [6]

Měření smrštění se dá rozdělit na měření smrštění při výrobě a dodatečné smrštění. Smrštění výrobní se měří téměř okamžitě po vystříknutí tělesa. Doba mezi měřením výrobním a smrštěním dodatečným musí být definována příslušnou materiálovou normou, nebo dohodnutá mezi zúčastněnými stranami. Nicméně nejčastěji je měřeno smrštění celkové, které zahrnuje smrštění výrobní i smrštění celkové, a je měřeno určitý čas po dokončení výrobku.

Měření smrštění se provádí pomocí měřidla, které je schopno měřit délku a šířku zkušební tělesa a tvaru dutiny formy s přesností 0,02 mm. Měření se provádí mezi středy protilehlých stran, nebo mezi dvěma referenčními značkami. Smrštění se měří v hlavním směru (ve směru průtoku) a ve směru vedlejším, který je na tento směr kolmý. [6]

$$S_{p1} = 100 \frac{l_1 - l_2}{l_1} \quad (3.10.1)$$

$$S_{p2} = 100 \cdot \frac{b_1 - b_2}{b_1} \quad (3.10.2)$$

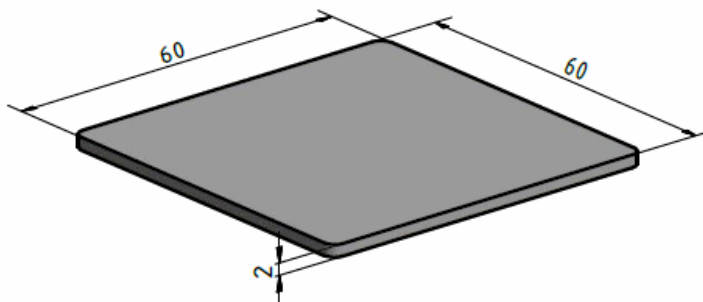
Zkušební tělesa byla hodnocena čtyři dny po vstřikování. Byla dodržena norma ISO 294-4 s úpravou zkušební vzorku. Zkušební těleso bylo ve tvaru hranolu o rozměru 80 x 10 x 4 mm. Smrštění bylo měřeno v hlavním směru (ve směru toku), a ve směru vedlejším (směr kolmý ke směru toku). Pro každou sadu měření bylo použito deset zkušebních vzorků. Testovací tělesa byla kondicionována a měřena ve zkušební místnosti při 20°C.

#### 3.9.1 Měření smrštění

První hodnoty smrštění byly měřeny na zkušebních tělesech pro vrubovou houževnatost. Měření probíhalo na portálovém měřicím stroji Zeiss Contura G2. Nejprve byly definovány protilehlé roviny pomocí tří bodů, a následně byla vypočítána průměrná hodnota mezi těmito rovinami. Po zhodnocení výsledků byla navrhována a vyrobena vstřikovací forma na výrobu zkušebních těles pro měření smrštění dle normy ČSN EN ISO 294 – 4.

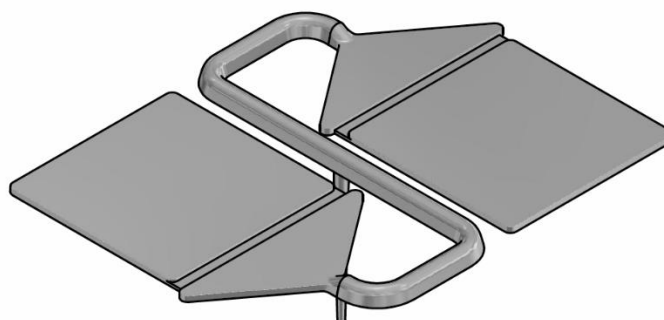
### 3.9.2 Koncepce formy

Po provedení prvotního testování velikosti smrštění byla navržena vstřikovací forma pro výrobu zkušebních těles na měření smrštění. Základní geometrické parametry, které je nutno dodržet jsou popsány v normě ČSN EN ISO 294 – 4.



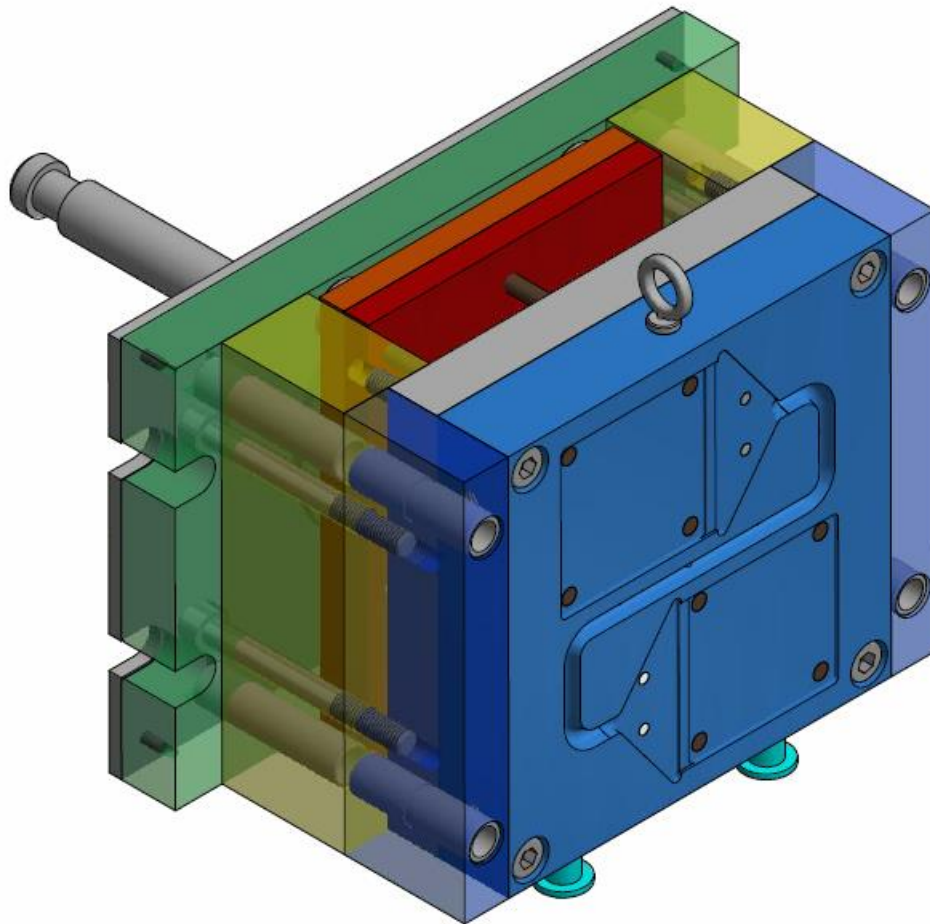
*Obr. 33.: Zkušební těleso na měření smrštění dle normy ČSN EN ISO 294 – 4*

Jsou zde primárně uvedeny rozměry zkušebních těles, které je (60x60x2) mm, poloha a rozměr vyhazovačů a také minimální délka a tvar rozvodného kanálu. Poté byla navrhnutá koncepce vstřikovaného výrobku. Výrobek byl navrhnut dle příslušné normy. Forma byla navržena jako dvounásobná s filmovým vtokem a lichoběžníkovým rozvodným kanálem. Byly dodrženy všechny podmínky na konstrukci jednotlivých částí dle příslušné normy.



*Obr. 34.: Koncepce vstřikovaných těles*

Po návrhu koncepce byly vyrobeny tvarové vložky do univerzálního rámu a také vyhazovací systém. Nejdůležitější částí vstřikovací formy byla pravá strana, která obsahovala kompletní tvarové provedení a vyhazovací systém, levá strana byla tvořena pouze rovinou dosedací tvarovou deskou.

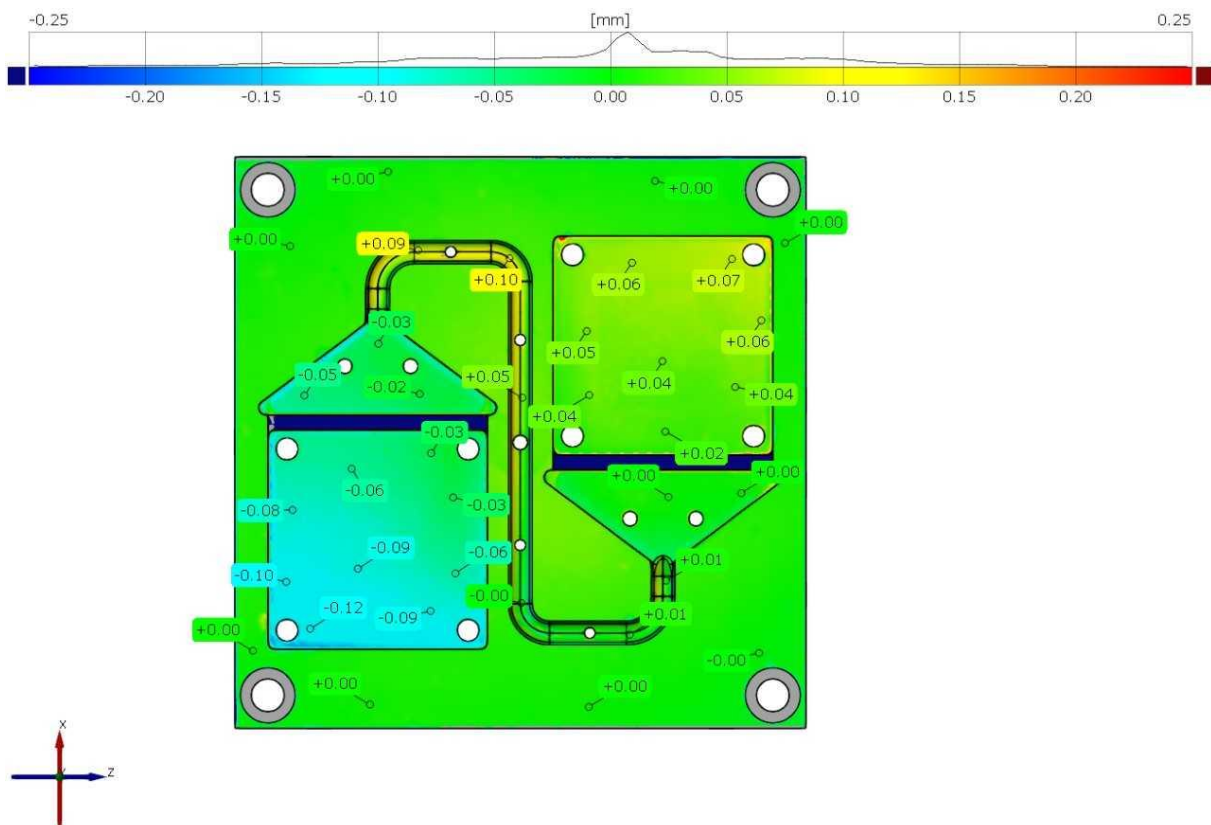


*Obr. 35.: Model do levé poloviny vstřikovací formy*

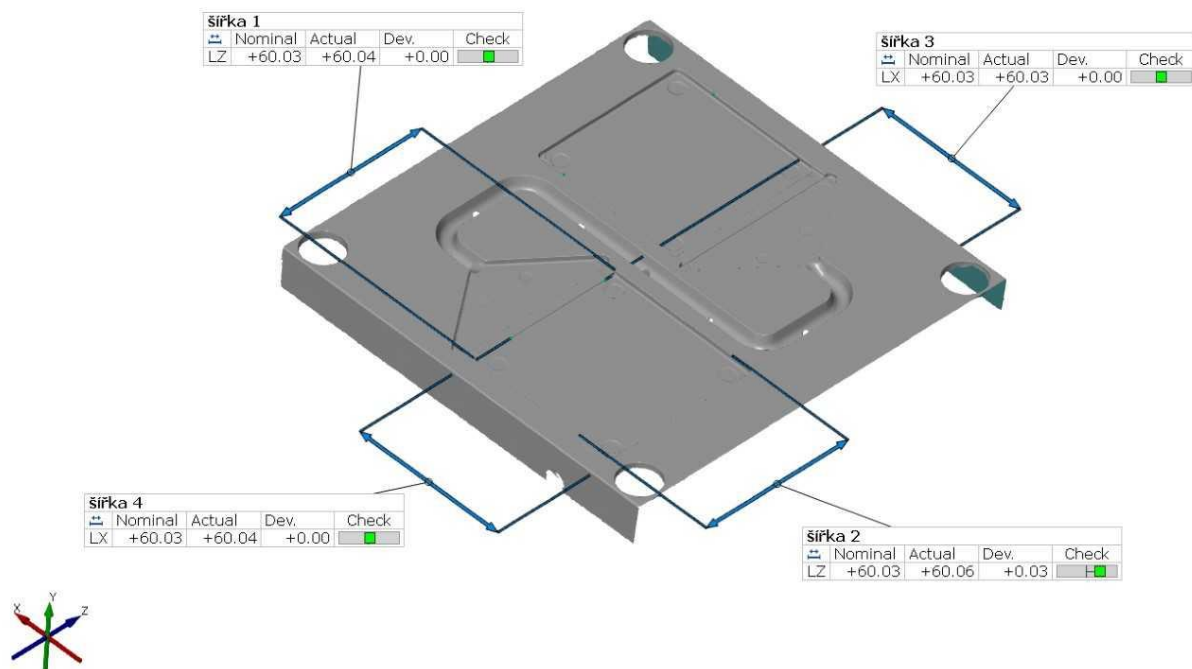
### **3.9.3 Kontrola rozměrů tvarové dutiny formy**

Po vyrobení tvarové dutiny formy byla dutina formy změřena na optickém skeneru Atos triple scan II. Zde se převážně vyhodnocovala přesnost obrobené tvarové dutiny. Po měření hloubky kapes v dutině formy bylo zjištěno, že se pohybují v toleranci, která je stanovena také v části této normy. Hlavní parametry, které bylo nutno stanovit, jsou rozměry dutiny formy, od těchto rozměrů se dále odvíjí velikost zkušebního vzorku a také vstupují do výpočtu smrštění v hlavním směru. Předepsané rozměrové tolerance pro výrobu nástroje v normě ČSN EN ISO 294 – 4 jsou  $\pm 0,1\text{mm}$ . Tolerance na nástroji vyrobeném se pohybovaly v rámci délkových rozměrů  $60 \pm 0,05\text{mm}$  a v rámci tloušťkového rozměru v toleranci  $2 \pm 0,1\text{mm}$ . Díky zjištěním těchto hodnot může být forma považována za vhodnou pro výrobu zkušebních těles na měření smrštění polymerních materiálů.





Obr. 36.: Kontrola rovinnosti tvarové desky

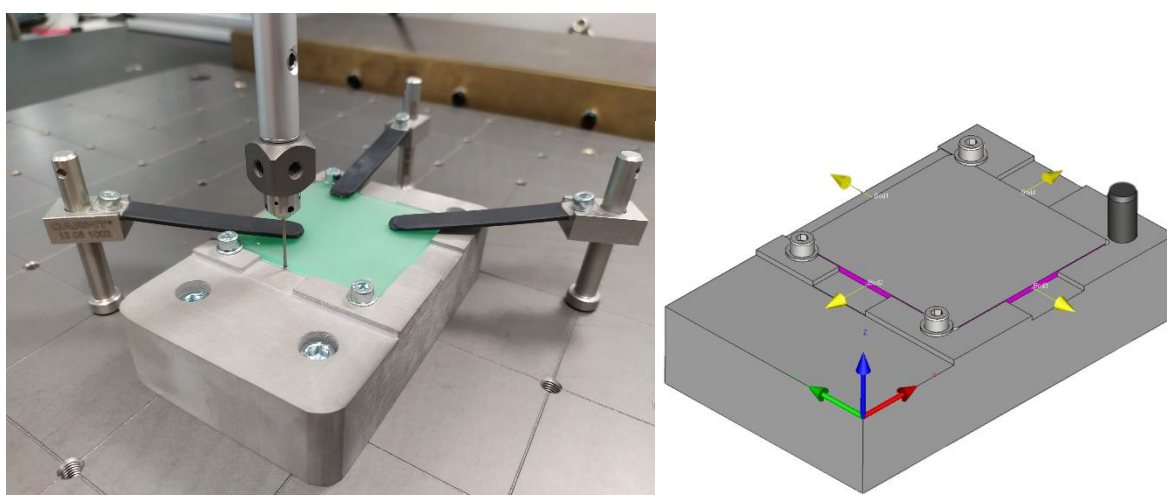


Obr. 37.: Kontrola rozměrů dutiny vstřikovací formy

V další části této normy je popsána metodika měření smrštění. Při měření délky zkušební tělesa je nutné měřit ve vzdálenosti 0,5 mm nad ústím vtoku na zkušebním tělese. Při použití mechanického měřicího zařízení je nutné zajistit, aby nedocházelo k významnému vtlačení jeho čelistí. Výrobní smrštění je možné stanovovat při různých hodnotách dotlaku v dutině formy. Dalším důležitým faktorem je oddělení zkušební tělesa od vtokového zbytku bezprostředně po vystříknutí, aby bylo minimalizováno borcení a vliv vtokového systému na smrštění v hlavním směru. Poté se zkušební tělesa nechají ochladit na pokojovou teplotu. Po ochlazení zkušební tělesa se skladují 16 – 24h a poté jsou připravena k měření smrštění.

### 3.9.4 Měření smrštění dle normy ČSN EN ISO 294 – 4

Pro měření smrštění byl zvolen portálový měřicí stroj Contura Zeiss G2 a to zejména díky vysoké přesnosti, vysoké reprodukovatelnosti výsledků a částečné automatizaci měření. Toto zařízení měří s přesností Přesnost  $1,8 \mu\text{m} +1/300\text{mm}$ . Pro měření na tomto zařízení, byl navrhnout upínací přípravek, do kterého bylo umístěno zkušební těleso. Tento přípravek zajišťoval téměř vždy totožnou polohu měření a bylo možné automatizovat měřicí CNC program. Měření probíhalo pouze bodově, tak jako to stanovuje norma. Pro měření délky  $l$  a šířky  $b$  mechanickým měřicím přístrojem jsou vhodné volit referenční středy  $Z_e$  tří vstříkovaných stran zkušební tělesa a střed  $G$  plochy nad vtokovým zbytkem. Polohy těchto bodů jsou zaznačeny směry vektorů příjezdů měřicí sondy. Rozměry byly zaznamenány a vyhodnoceny v softwaru Calypso.



Obr. 38.: Měření rozměrů zkušebních těles

### 3.9.5 Smrštění PC

Opět byla stanovena hypotéza a stanovena P hodnota, ve všech případech vycházela  $P < \alpha$ , a tudíž barevné koncentráty ovlivňují smrštění.

Tabulka 14 Hodnoty smrštění červená barevný koncentrát

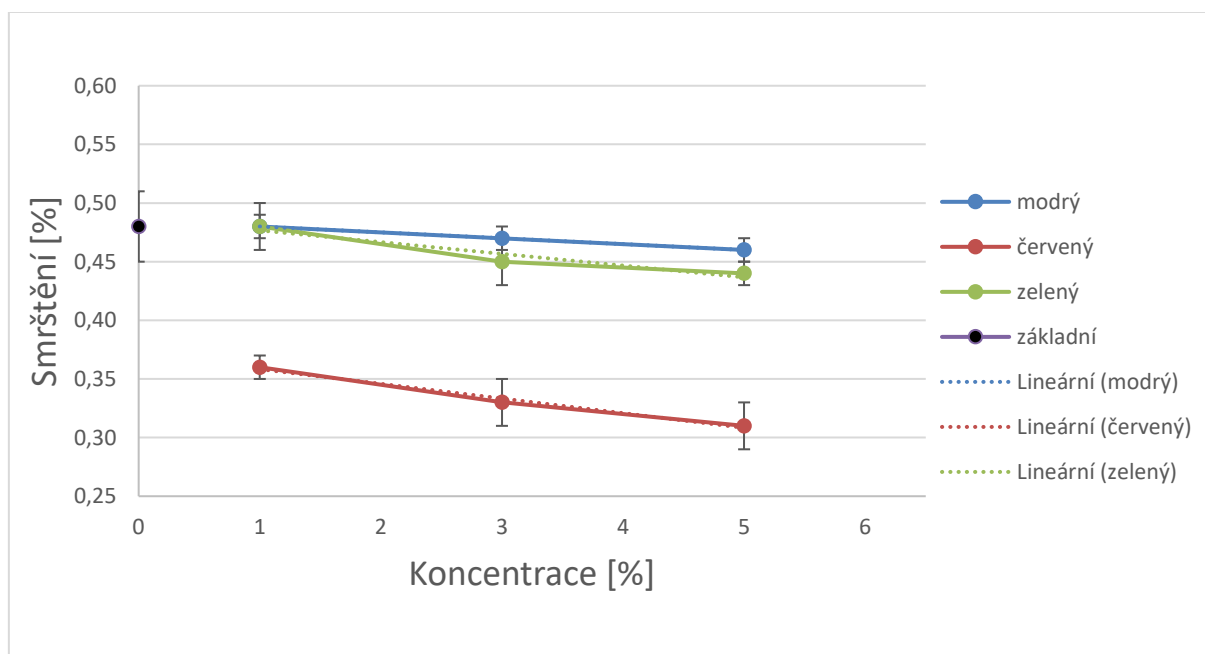
n = 15	Smrštění v hlavním směru				Smrštění ve vedlejším směru			
	C [%]	0	1	3	5	0	1	3
$\bar{x}$ [%]	0,48	0,36	0,33	0,31	0,33	0,18	0,16	0,12
$s_x$ [%]	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
$V_x$ [%]	5,64	4,13	6,28	4,87	3,42	8,42	14,03	11,08

Tabulka 15 Hodnoty smrštění modrý barevný koncentrát

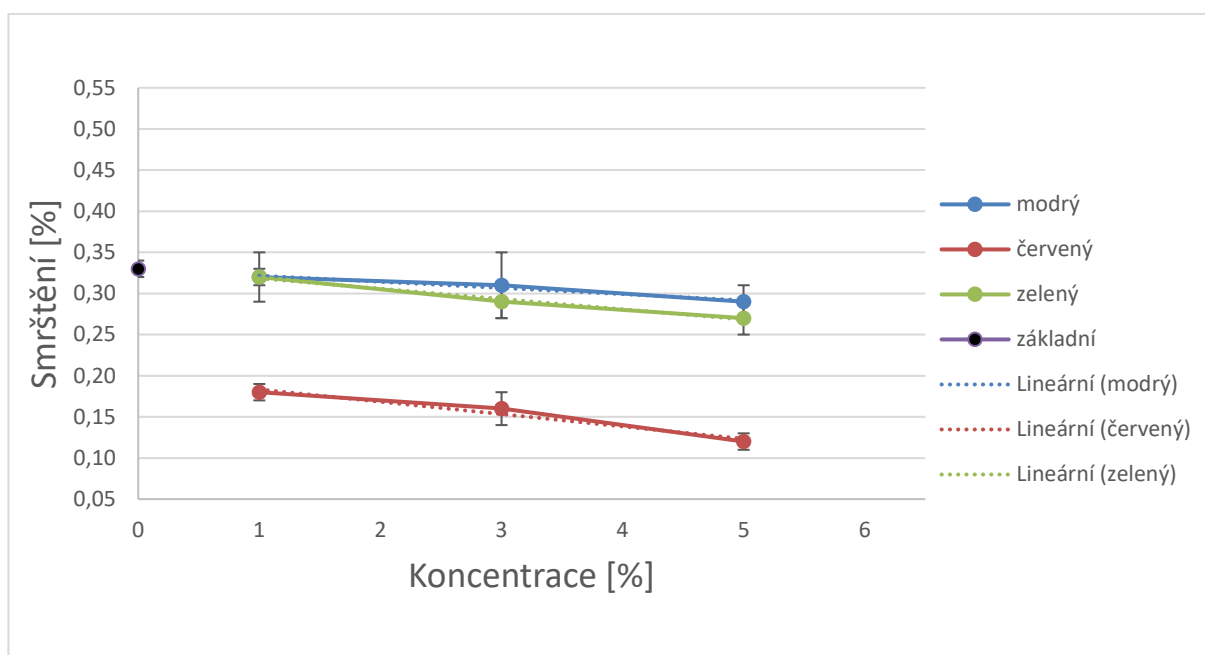
n = 15	Smrštění v hlavním směru				Smrštění ve vedlejším směru			
	C [%]	0	1	3	5	0	1	3
$\bar{x}$ [%]	0,48	0,48	0,47	0,46	0,33	0,32	0,31	0,29
$s_x$ [%]	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02
$V_x$ [%]	1,62	4,19	2,55	2,87	3,42	3,47	14,05	6,50

Tabulka 16 Hodnoty smrštění zelený barevný koncentrát

n = 15	Smrštění v hlavním směru				Smrštění ve vedlejším směru			
	C [%]	0	1	3	5	0	1	3
$\bar{x}$ [%]	0,48	0,48	0,45	0,44	0,33	0,32	0,29	0,27
$s_x$ [%]	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02
$V_x$ [%]	1,62	1,84	3,56	2,82	3,42	8,64	7,92	5,78



Obr. 39.: Smrštění v hlavním směru PC



Obr. 40.: Smrštění ve vedlejším směru PC

Při otestování smrštění v hlavním směru a vedlejším směru na zkušebním tělese dle normy ČSN EN ISO 294 – 4 si lze povšimnout, že významný vliv na charakter smrštění má tvar testovaného výrobku. Při měření smrštění na tomto typu zkušebního tělesa bylo zjištěno, že charakter smrštění v hlavním směru je stejný jako u smrštění ve vedlejším směru. Přítomnost barevných koncentrátů snižuje smrštění v hlavním i vedlejším směru. Toto smrštění ovlivňuje převážně přítomnost a velikost pevných částic v základním materiálu. Jak bylo již dokázáno při testování mechanických vlastností, přítomnost pigmentů má částečný efekt, jako přítomnost plniva. Obecně platí, že přítomnost plniva snižuje smrštění polymerních materiálu. Což lze zde u amorfního PC pozorovat.

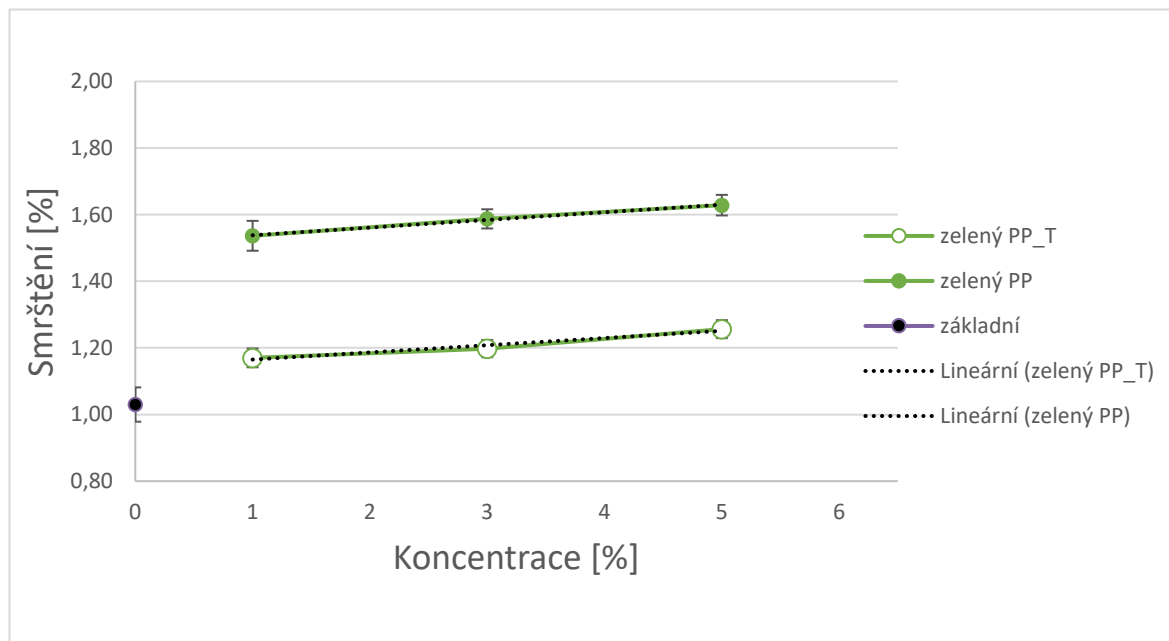
### 3.9.6 Smrštění PP

Tabulka 17 Hodnoty smrštění zeleného transparentního barevný koncentrát

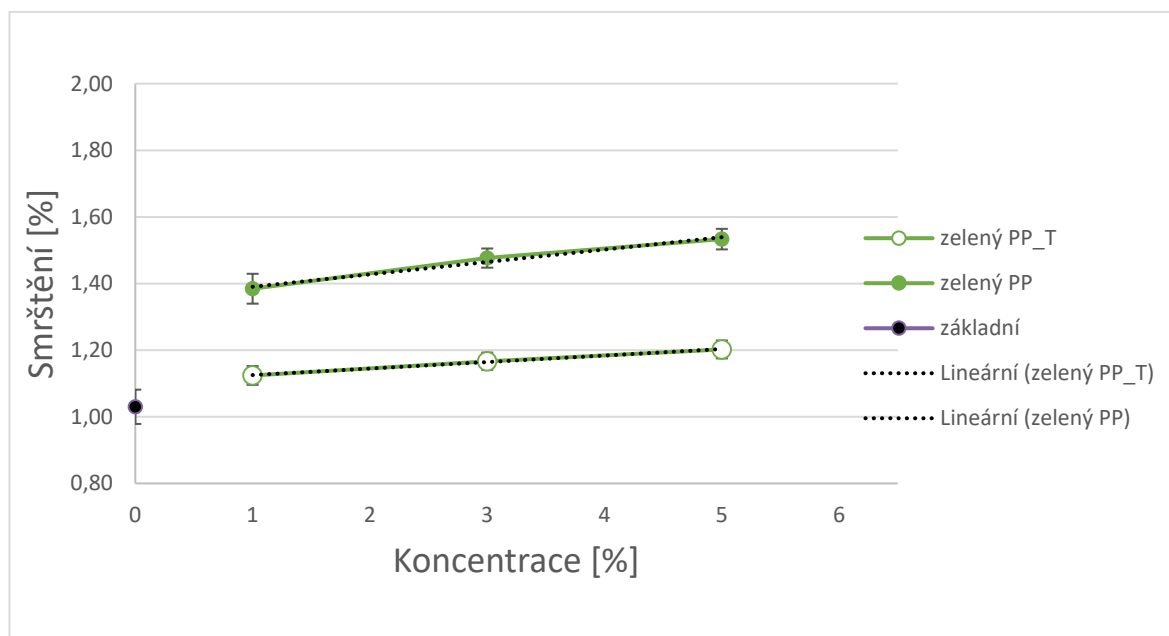
n = 15	Smrštění v hlavním směru				Smrštění ve vedlejším směru				
	C [%]	0	1	3	5	0	1	3	5
$\bar{x}$ [%]		1,03	1,17	1,20	1,26	0,99	1,12	1,17	1,20
$s_x$ [%]		0,001	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03
$V_x$ [%]		0,05	2,41	2,16	2,15	2,05	3,64	1,66	2,81

Tabulka 18 Hodnoty smrštění zeleného barevný koncentrát

n = 15	Smrštění v hlavním směru				Smrštění ve vedlejším směru			
	C [%]	0	1	3	5	0	1	3
$\bar{x}$ [%]	1,03	1,54	1,59	1,63	0,99	1,38	1,48	1,5
$s_x$ [%]	0,001	0,04	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03	0,0
$V_x$ [%]	0,05	2,92	1,82	1,90	2,05	3,86	1,85	2,09



Obr. 41.: Smrštění v hlavním směru PP

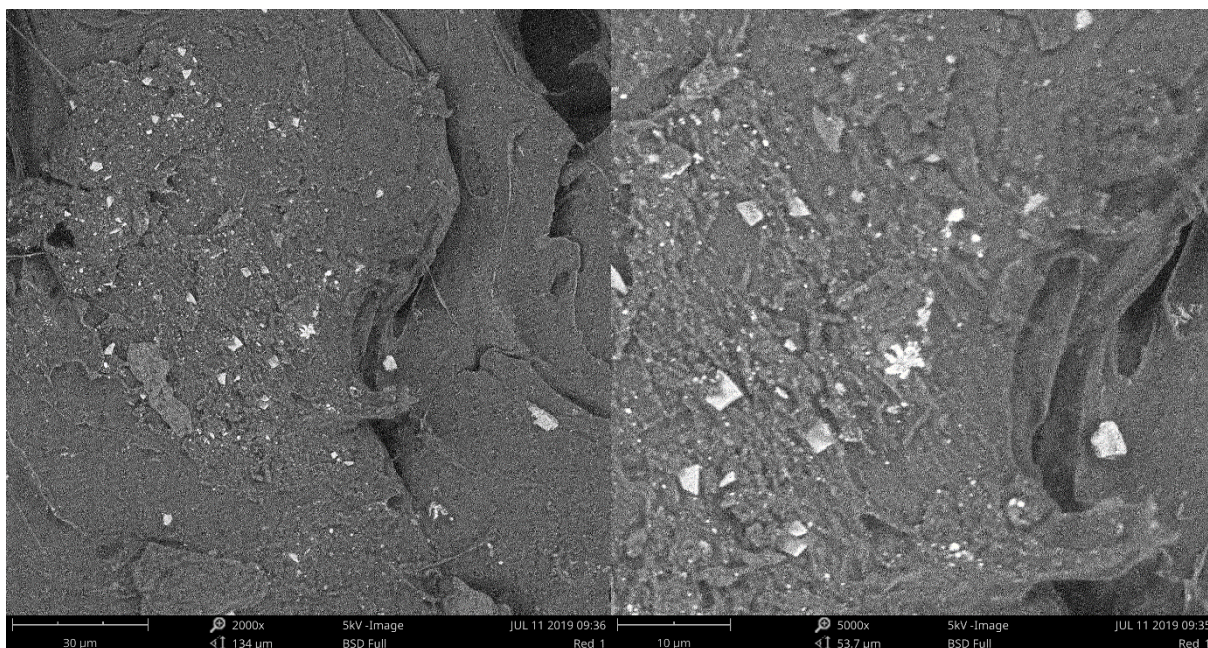


Obr. 42.: Smrštění ve vedlejším směru PP

U semikrystalického PP byl pozorován zcela opačný trend než u PC. Opět bylo dokázáno, že přítomnost barevných koncentrátů ovlivňuje smrštění základního materiálu, avšak v tomto případě se velikost smrštění zvětšuje. Tento jev je pravděpodobně zapříčiněn z důvodu ovlivnění morfologie polymeru. Díky tomu, že přítomnost pigmentů (pevných částic) v semikrystalickém polymeru také plní funkci nukleačního činidla ovlivňuje se tedy i krystalická struktura. Díky tomuto uspořádání se může výrobek více smršťovat.

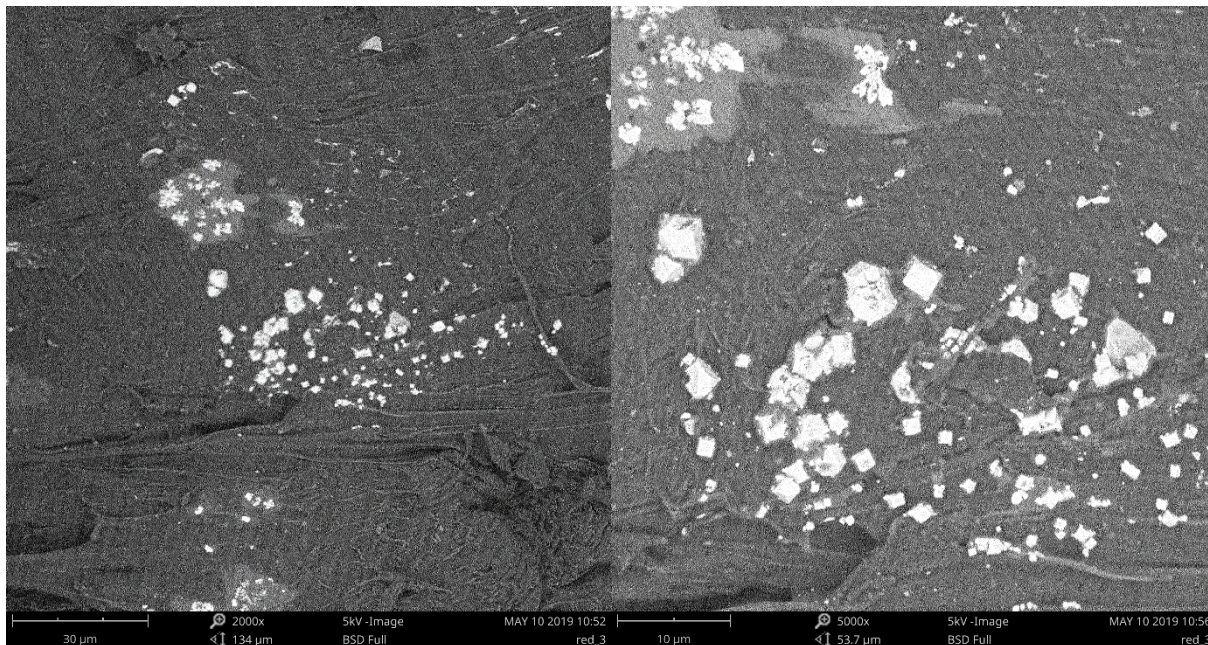
### 3.10 Skenovací elektronová analýza

Na následujících obrázcích je možno pozorovat přítomnost pigmentu v základním materiálu. Obrázky budou vždy 2000x a 5000x zvětšeny. U červeného koncentrátu se velikost částic pohybuje od 5 – 1  $\mu\text{m}$ . Obecně platí pravidlo, že čím menší je rozměr částic tím bude lepší dispergace a bude potřeba menší množství pigmentu v barevném koncentrátu.



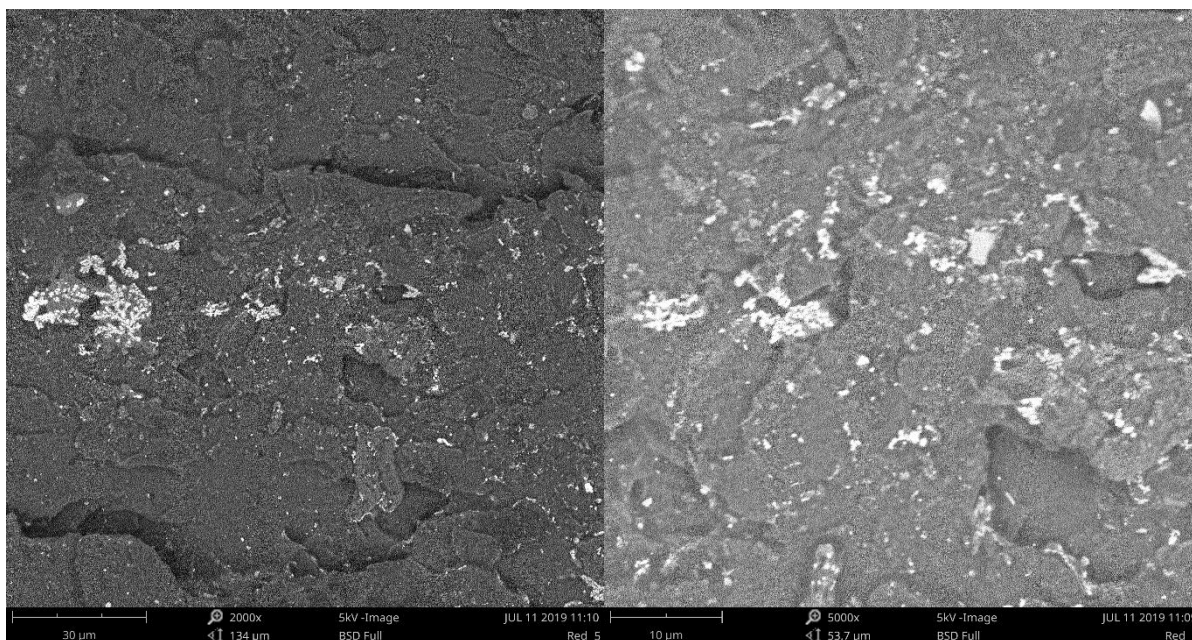
*Obr. 43.: SEM 1% směsi PC a červeného barevného koncentrátu*

Při rostoucí koncentraci u červeného barevného koncentrátu si může být pozorováno, že při této koncentraci jsou částečně ve směsi tvořeny větší shluky aglomerátu, a že nejsou rovnoměrně rozptýleny pevné částice v základním materiálu.



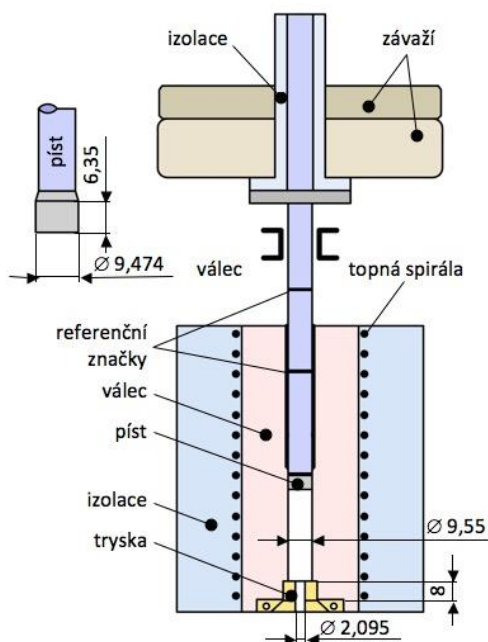
*Obr. 44.: SEM 3% směsi PC a červeného barevného koncentrátu*

U 5% koncentrace již docházelo k deaglomeraci a k rovnoměrnému rozptýlení pigmentů v základním materiálu.



### 3.10.1 Index toku taveniny

Index toku taveniny (MFI) je měřítkem tekutosti polymerní taveniny. Je definován jako hmotnost polymeru v gramech, která proteče kapilárou o specifickém průměru a délce za deset minut. Tlak je vyvíjený přes předepsané gravimetrické závaží. Index toku taveniny je nepřímým měřítkem molekulové hmotnosti. Vysoký index toku taveniny odpovídá nízké molekulové hmotnosti. Současně je index toku taveniny měřítkem schopnosti taveniny materiálu proudit pod tlakem. Pro tento případ měření byla vybrána metoda A podle definice normy ISO 1133.



Obr. 45.: Schéma výtlačného reometru [21]

Index toku taveniny byl měřen při 300°C jak udává norma a také bylo použito závaží o hmotnosti 1,2 kg. Hmotnost závaží byla volena také podle příslušné normy. Vzorky byly odřezávány v intervalech 10 s a následně byla přepočtena na hodnotu ITT [g/10min] dle vztahu, který je rovněž uveden v příslušné normě.

$$ITT_{(T,m_{nom})} = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (3.12.1.1)$$

- $T$  – zkušební teplota [°C]
- $m_{nom}$  – nominální zatížení [kg]
- $m$  – průměrná hmotnost vzorku [g]
- 600 – faktor přepočtu [ $g/s$ ] na [ $g/10min$ ]
- $t$  – interval odřezávání [s]



Tabulka 19 Index toku taveniny červeného barevného koncentráту a PC

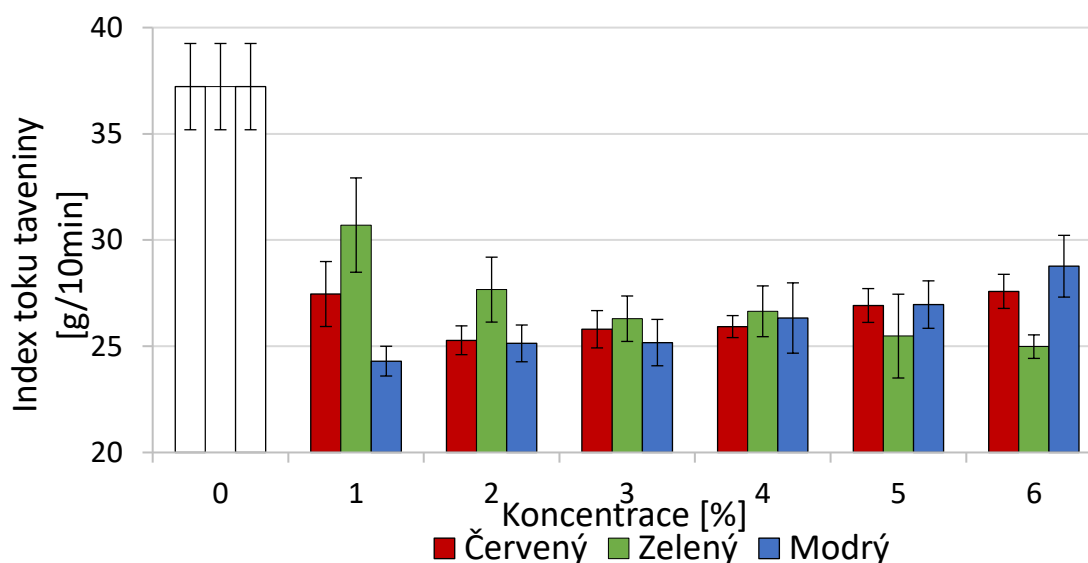
n = 10	ITT – Index toku taveniny						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [g/10min]	37,22	27,46	25,28	25,80	25,93	26,92	27,58
$s_x$ [g/10min]	2,03	1,53	0,68	0,88	0,52	0,80	0,80
$V_x$ [%]	5,46	5,57	2,68	3,40	2,00	2,96	2,91

Tabulka 20 Index toku taveniny zeleného barevného koncentráту a PC

n = 10	ITT – Index toku taveniny						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [g/10min]	37,22	30,70	27,67	26,30	26,65	25,48	24,9
$s_x$ [g/10min]	2,03	2,22	1,53	1,07	1,20	1,97	0,55
$V_x$ [%]	5,46	7,23	5,52	4,07	4,48	7,74	2,22

Tabulka 21 Index toku taveniny zeleného barevného koncentráту a PC

n = 10	ITT – Index toku taveniny						
C [%]	0	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$ [g/10min]	37,22	24,30	25,13	25,17	26,33	26,96	28,77
$s_x$ [g/10min]	2,03	0,70	0,87	1,09	1,66	1,12	1,45
$V_x$ [%]	5,46	2,88	3,44	4,33	6,29	4,14	5,05



Obr. 46.: Index toku taveniny PC

Měření indexu toku taveniny bylo měřeno k doplnění práce, jak je znázorněno na předchozím obrázku přítomnost barevného koncentráту výrazně ovlivňuje index toku taveniny. Přítomnost pevných částic ovlivňuje pohyblivost a tepelnou vodivost makromolekulárních řetězců, opět dochází k rozdílným trendům u rozdílných barevných koncentráту, ale lze pozorovat, že při koncentraci (3 – 4) % je chování zkoušených barevných koncentráту podobné.

## 4. Diskuze výsledků

Na základě získaných výsledků může být konstatováno, že použití barevných koncentrátů ovlivňuje mechanické vlastnosti. Přítomnost barevných koncentrátů ovlivňuje mez pevnosti spíše v pozitivním smyslu a projevuje se zde nepatrně ztužující efekt. U amorfního polykarbonátu je tento jev poměrně méně výrazný než u semikrystalického polypropylenu. Nejvýraznější ovlivnění u amorfního PC vykazoval červený barevný koncentrát. S největší pravděpodobností právě proto, že zde byl jako pigment použit oxid železa. Při 1% koncentraci barevného koncentráту v základním materiálu klesla mez pevnosti o 1 % vzhledem k základnímu materiálu. Při 6% koncentraci naopak mez pevnosti vzrostla o 1,2 % vzhledem k základnímu materiálu. Jako optimální koncentrace může být považována koncentrace 3 %, při které je relativní mez pevnosti nezměněna. To platí i pro testovaný modrý a zelený barevný koncentrát.

Ovlivnění vrubové houževnatosti mělo spíše negativní vliv na amorfní PC. Opět k nejvýraznějšímu ovlivnění docházelo u červeného barevného koncentrátu. Při 1% koncentraci v základním materiálu došlo k poklesu součinitele vrubové houževnatosti o 6 %. Se vzrůstající koncentrací barevného koncentrátu klesala vrubová houževnatost. Při 6% koncentraci došlo k 15% poklesu vrubové houževnatosti. U vrubové houževnatosti docházelo k podobnému jevu, jako u meze pevnosti při 3% koncentraci byla odchylka mezi rozdílnými barevnými koncentráty nejmenší, a proto se 3% koncentrace může z pohledu mechanických vlastností jevit jako optimální.

U semikrystalického polypropylenu byl vliv na mez pevnosti daleko výraznější. Při použití transparentního barevného koncentrátu došlo již při 1% koncentraci k 5% nárůstu meze pevnosti. Dále již zvyšující koncentrace výrazně nepřispívala k zvyšování meze pevnosti. Při 5% koncentraci vzrostla mez pevnosti o 6,3% vzhledem k základnímu materiálu. Při použití neprůhledného zeleného barevného koncentrátu docházelo k výraznějšímu nárůstu meze pevnosti. Při 1% koncentraci vzrostla mez pevnosti o 8,8 %. Následná vzrůstající koncentrace již ovlivňovala mez pevnosti. Při 5% koncentraci docházelo k 11% zvýšení meze pevnosti. Tento rozdíl mezi transparentním a neprůhledným materiálem je pravděpodobně ovlivněn velikostí použitých částic pigmentů. Pro tvorbu transparentních barev je nutné použít pigmenty, které mají menší rozměr, než je rozlišovací schopnost lidského oka. Při posuzování výsledků u vrubové houževnatosti došlo ke zjištění, že relativní vrubová houževnatost je nezměněna, a tudíž přítomnost pigmentů u semikrystalického PP neovlivňuje parametr vrubové houževnatosti.

Při měření kolorimetrických vlastností bylo dle očekávání pozorováno, že s rostoucí koncentrací barevného koncentráту v základním materiálu se snižuje odchylka od reflexních spekter. Jako optimální hodnota může být považována hodnota 3 %. Při této hodnotě již byla zkušební tělesa probarvena na požadovaný odstín a probarvení těles bylo homogenní. S rostoucí koncentrací se měnila i poloha v barevném diagramu CIELAB, avšak tato změna nebyla již lidským okem pozorovatelná. Tyto výsledky korespondují s pozorováním u skenovací elektronové mikroskopie. S rostoucí koncentrací barevného koncentráту roste i homogenita dispergování pigmentů v základním materiálu, avšak jako dokazují kolorimetrická měření, není nutné zvyšovat hodnotu nad 3 %, neboť při této koncentraci je dispergace dostatečně vysoká, což se projevuje dostatečným probarvením výrobku v celém objemu.

Výsledky získané z měření smrštění dle normy ČSN EN 294 – 4 ukazují, že hodnota smrštění v hlavním a vedlejším směru základního materiálu se nepatrně liší, avšak přítomnost barevného koncentráту tyto rozdíly zvětšuje. U amorfního PC se s přítomností barevného koncentráту smršťování snižovalo. K největšímu smrštění docházelo s červeným barevným koncentrátem. Smrštění v hlavním směru při 3% koncentraci červeného barevného koncentráту kleslo z hodnoty základního materiálu 0,48 % na 0,33 % a ve vedlejším směru z hodnoty 0,33 % na 0,16 %. U semikrystalického PP se hodnota smrštění zvětšuje. Při 3% koncentraci zeleného neprůhledného barevného koncentráту se hodnota smrštění v hlavním směru zvětšila z 1,03 % na 1,59 % a ve vedlejším směru z 0,99 % na 1,48 %.

Při měření indexu toku taveniny bylo zjištěno, že přítomnost barevných koncentrátů ovlivňuje reologické chování. Již při 1% koncentraci pigmentu ve směsi došlo k poklesu ITT cca o 30 %, následně bylo však chování směsí rozdílné. Avšak v intervalu 3–4 % je chování směsí s rozdílnými pigmenty podobné s poklesem o 27 % ITT oproti základnímu materiálu.

## **5. Přínos pro vědu a praxi**

Velmi důležitým přínosem pro vědu a praxi je, jak již bylo v průběhu práce zmíněno, že přítomnost barevných koncentrátů ovlivňuje statisticky významně mechanické vlastnosti a rozměrovou stabilitu. Teoretické zdroje uváděly, že přítomnost barevného koncentráту a jeho koncentrace nemá vliv na mechanické vlastnosti.

Také by se dalo zobecnit, že do 3% koncentrace, pro tyto vybrané základní typy materiálů, nemá přítomnost barevných koncentrátů významný vliv za předpokladu, že jsou barevné koncentráty inertní k základní polymerní matici.

Velmi významným přínosem pro praxi je nutnost brání v úvahu rozdílné hodnoty smrštění, které vzniká pouze záměnou barevných koncentrátů. V praxi by mohlo dojít k situaci, kdy se vyrábí dva výrobky z rozdílných barev, které spolu mají vzájemně lícovat, avšak pokud by došlo ke změně barevných koncentrátů, mohlo by dojít ke změně rozměrů a výrobky by nemusely být v tolerančním poli. Proto by mělo být doporučením pro praxi volit barevné koncentráty, které ovlivňují smrštění podobně, aby nedocházelo k výrazným rozměrovým nestabilitám.

## **6. Závěr**

Barvení je velmi častou modifikací polymerních materiálů, a hlavním cílem je probarvení na požadovaný odstín. Často je však opomíjen vliv přidaného barevného koncentrátu na mechanické vlastnosti, na vlastnosti zpracovatelské a také na rozměrovou stabilitu výrobků. Cílem této práce bylo prozkoumat, zdali přidání poměrně malého množství barevného koncentrátu ovlivňuje vlastnosti základního materiálu. Řada teoretických zdrojů a učebnic předpokládá a tvrdí, že k ovlivnění přidáním barevného koncentrátu nedochází. Otázky z praxe však naznačují, že k minimálnímu ovlivnění vlivem přidání barevných koncentrátů může docházet.

Pro experimentální účely byly použity dva rozdílné polymerní materiály. Jedním byl zástupce amorfních polymerů – polykarbonát a druhým byl zástupce semikrystalických polymerů – polypropylen. K těmto zvoleným materiálům byly vybrány komerční barevné koncentráty, které se běžně používají v průmyslové praxi k barvení těchto typů materiálů.

Po vyhodnocení výsledků mechanických zkoušek u polykarbonátu bylo prokázáno, že vybrané barevné koncentráty mají statisticky významný vliv na mez pevnosti a rázovou houževnatost. U meze pevnosti byl pozorován spíše vzrůstající trend, avšak u každého barevného koncentrátu byl trend mírně odlišný. Zvyšování meze pevnosti je způsobeno přítomností pevných částic (pigmentů) v barevném koncentrátu. Tyto pigmenty mají částečně ztužující efekt a částečně se v polymerní matici chovají jako plnivo. Při vyhodnocování vrubové houževnatosti bylo prokázáno, že barevné koncentráty ovlivňují vrubovou houževnatost spíše v negativním smyslu. Také bylo pozorováno mírně odlišné

chování u různých barevných koncentrátů. U 5% koncentrace ve směsi PC a červeného barevného koncentrátu bylo pozorováno snížení vrubové houževnatosti až o 15%. U polypropylenu byl pozorován vliv na tahové vlastnosti. Díky tomu, že přítomnost pigmentů u semikrystalických polymerů může ovlivňovat morfologii a stupeň krystalinity, tvoří takzvané nukleační zárodky, dochází i k větším změnám než u amorfního polymeru. Změna těchto vlastností je přímo závislá na složení barevného koncentrátu a převážně na velikosti a množství pevných částic.

Ze získaných výsledků z hlediska mechanického chování bylo zjištěno, že optimální koncentrace je 3 %. Při této koncentraci se vybrané pigmenty chovaly podobně.

Při zkoumání kolorimetrických vlastností bylo prokázáno, že při nižších koncentracích pigmentů ve směsi dochází k velké rozmanitosti a velké barevné nehomogenitě. Tato nehomogenita se projevuje jak optickým pozorováním pouhým okem, tak i číselným kvantifikováním v reflexních spektrech, a také v různých polohách v barevném diagramu CIE. Při 3% koncentraci se již výsledky pohybují v uspokojivých hodnotách homogenity i barevného probarvení. Vzorky s touto koncentrací už nevykazují negativní vady v podobě viditelné nehomogenity, a také u reflexních křivek dochází k minimálním odchylkám. Zvyšování koncentrace nad 3 % pigmentu již nehraje významnou roli. Nad touto úrovní již lidským okem nebylo možno pozorovat rozdíly. Po proměření kolorimetrických vlastností bylo dokázáno, že odchylky od reflexních spekter jsou také minimální. Pouze u transparentního polypropylenu se barevný odstín s rostoucí koncentrací měnil, avšak homogenita při zvolených koncentracích byla dostatečná. To se projevovalo malými odchylkami od polohy v barevném prostoru CIELAB a také malými odchylkami od reflexních spekter.

Smrštění je také významným parametrem při výrobě plastových dílů. Zde se postupovalo v souladu s normami ČSN EN ISO 294 – 4. Bylo dokázáno, že při přidání vybraných barevných koncentrátů do směsi docházelo ke zmenšení hodnoty smrštění v hlavním směru. Tato závislost byla lineární a změna smrštění byla řádově v jednotkách procent. Naopak hodnota smrštění ve vedlejším směru se oproti základnímu materiálu (materiál bez pigmentů) zvýšila. Hodnota smrštění je závislá na tvaru a velikosti výrobku. Také bylo dokázáno, že toto smrštění je ze statistického hlediska významné. Po zjištění tohoto vlivu byla navržena vstříkovací forma pro výrobu zkušebních těles typu malá deska (60 x 60 x 2) mm. Tyto zkušební tělesa jsou určena k měření celkového smrštění v hlavním a vedlejším směru. Zde byl ověřen charakter smrštění v hlavním směru. U amorfního polykarbonátu hodnota smrštění klesala. Hodnota smrštění ve

vedlejší směru také klesala. Zde se dá konstatovat, že se pevné částice chovají jako plnivo a snižují smrštění polymeru. Zcela opačnému chování docházelo u semikrystalického polypropylenu, kde byl trend v hlavním i vedlejšímu směru vzrůstající. Toto opět souvisí s ovlivněním krystalické struktury. Čím více bude krystalická struktura uspořádaná a heterogenější, tím i celkové smrštění bude větší.

V dalším kroku byly vzorky podrobeny analýze SEM, z které převážně vyplývá, jaká velikost a tvary pevných částic (pigmentů) byly použity v barevných koncentrátech a také jak homogenně byl rozptýlen v základním materiálu. Tyto výsledky korespondují s výsledky získané z kolorimetrie. Čím větší je podíl barevného koncentrátu, tím lepší je distribuční homogenita pigmentů v základním materiálu a také lepší kryvost barevného koncentrátu. Velikost částic ve vybraných barevných koncentrátech se pohybovala 0,1 – 10  $\mu\text{m}$ .

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MÜLLER, Albrecht. Coloring of plastics: fundamentals, colorants, preparations. Munich: Carl Hanser Verlag, c2003, ix, 269 s. ISBN 1-56990-352-2. Dostupné také z: <http://www.loc.gov/catdir/toc/ecip044/2003011850.html>.
- [2] TOMIS, František. Gumárenská a plastikářská technologie: Zpracovatelské procesy. 2. přepr.vyd. Brno: VUT, 1987, 289 s. ISBN gumárenská a plastikářská technologie..
- [3] Konstrukce forem: Ing. Michal Staněk, Ph.D. Zlín, 2012/2013. T5KF. Přednášky. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [4] SPINA, Roberto, Marcel SPEKOWIUS a Christian HOPMANN. Multiphysics simulation of thermoplastic polymer crystallization. Materials [online]. Elsevier, 2016, 95, 455-469 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.123. ISSN 02641275..
- [5] BOBČÍK, L. a kol. Formy pro zpracování plastů I. díl – Vstřikování termoplastů. 2. vyd. - Brno: UNIPLAST, 1999. 134 s..
- [6] Technická univerzita Liberec: Katedra strojírenské technologie, oddělení tváření plastů.[online]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm).
- [7] SPYCHAJ, Stanisława. Polymer Morphology. Polimery. 2016, vol. 61, no. 5379. ISSN:0032-2725..
- [8] LENFELD, Doc. Dr. Ing. Petr. Speciální způsoby vstřikování plastů [online]. Technická univerzita v Liberci: Katedra strojírenské technologie tváření kovů a plastů [cit. 2015-02-01].Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_pla](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_pla).
- [9] Christie, Robert M. The Early History of Dyes and Pigments. Colour Chemistry (2nd edition). 2015, str. 3-20. ISBN: 978-1-84973-328-1..
- [10] BĚHÁNEK Luboš. Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti. Polymery [online]. [cit. 2019-05-29]. ISBN 978-80-88058-68-7 Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>.
- [11] GUO, Qipeng. [2016]. Polymer morphology: principles, characterization, and processing. Hoboken: Wiley, xvi, 445 s..
- [12] Viskozita tekutin a její měření [elektronická skripta]. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2010. Plný text je dostupný z: <http://www.338.vsb.cz/PDF/TEXTviskozitaPDF.pdf>.
- [13] BALIEU, R; LAURO, F; BENNANI, B; HAUGOU, G; CHAARI, F; MATSUMOTO, T; MOTTOLA, E. Poškození při vysokém kmitočtu v polokrystalických polymerech. Mezinárodní žurnál impaktního inženýrství . 2015, sv. 76 s. 1-8. ISSN: 0734-743X..
- [14] Technická univerzita v Liberci [online]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/04.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm).

- [15] Vysoké učení technické v Brně: Ústav strojírenské technologie. [online]. Dostupné z: [http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/cviceni\\_soubory/htn\\_\\_tvareci\\_nastroje\\_vstrikovaci\\_for my\\_\\_zak.pdf..](http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/cviceni_soubory/htn__tvareci_nastroje_vstrikovaci_for my__zak.pdf..)
- [16] Aplikovaná reologie: prof. Ing. Martin Zatloukal, Ph.D. DSc. Zlín, 2013/2014. T7AR. Přednášky. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně...
- [17] GREEN, Phil, MACDONALD Lindsay. Colour engineering: achieving device independent colour. Reprinted with corrections. Chichester: Wiley, 2003, ISBN 04-714-8688-4..
- [18] ČSN EN ISO 527-1 (640604) Plasty - Stanovení tahových vlastností. Část 1, Obecné principy = Plastics - Determination of tensile properties. Part 1, General principles. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012..
- [19] ČSN EN ISO 179-1 (640612) A Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Část 1, Neinstrumentovaná rázová zkouška = Plastics - Determination of Charpy impact properties. Part 1, Non-instrumented impact test. Praha: Úřad pro technickou normaliza.
- [20] Hunterlab [online]. 31.07.2019 [cit. 2019-07-31]. Dostupné z: <https://www.hunterlab.com/ultrascan-pro-spectrophotometer.html>.
- [21] P. P. [ . 2.-0.-2. D. z. <https://publi.cz/books/180/08.html>.
- [22] Univerzita Pardubice [online]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/luva3059/merenibarevnosti.pdf>.
- [23] OHTA, Noboru a ROBERTSON, Alan. Colorimetry: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2005, ISBN 04-700-9472-9..
- [24] MÜLLER, Albrecht. Coloring of plastics: fundamentals, colorants, preparations. Munich: Carl Hanser Verlag, c2003, ix, 269 s. ISBN 1-56990-352-2. Dostupné také z: <http://www.loc.gov/catdir/toc/ecip044/2003011850.html>.
- [25] ZSÍROS, László; Török, Dániel; KOVÁCS, József Gábor. The Effect of Masterbatch Recipes on the Homogenization Properties of Injection Molded Parts. International Journal of Polymer Science. 2017, vol. 2017 s. 1-7. ISSN:1687-9422..
- [26] J. G. Rosas and M. Blanco, "A criterion for assessing homogeneity distribution in hyperspectral images. Part 1: homogeneity index bases and blending processes," Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, vol. 70, pp. 680–690, 2012.
- [27] BERRENDORF, Matthias; VELTEL, Jürgen. Zařízení pro granulaci polymerů.. 2018,..
- [28] VAN LEEUWEN, Johan; GAMBREL, Timothy W; ZOGG, JR., Michael J. System a metoda pro granulaci polymerů s vysokou i nízkou viskozitou.. 2017,..
- [29] SRIAMORNSAK, Pornsak, Jurairat NUNTHANID, Manee LUANGTANA-ANAN a Satit PUTTIPIATKHACHORN. Alginate-based pellets prepared by



extrusion/spheronization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* [online]. Elsevier B.V, 2007, 67(1), 227-235 [ci.

- [30] LENFELD, P. *Technologie II – 2. část (Zpracování plastů)*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-037-X..
- [31] LINDBORG, Permagus a Anders k FRIBERG. Colour Association with Music Is Mediated by Emotion. *PLoS ONE* [online]. Public Library Science, 2015, 10(12), e0144013-e0144025 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1371/journal.pone.0144013. ISSN 19326203..
- [32] MAGUBANE, Sibongile elizabeth, Mbuso MLAMBO, Mbongeni hezekia MABASO, Sindisiwe fortunate MUTHWA, Hendrik g KRUGER a Phumlane selby MDLULI. Optimization of CIELab/Yxy colour system for colorimetric devices fabricated with gold nanoparticles. *Journal of Mo*.
- [33] XU, B, Y HUANG a M. d WATSON. Cotton Color Distributions in the CIE Lab System. *Textile Research Journal* [online]. SAGE Publications, 2001, 71(11), 1010-1015 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1177/004051750107101112. ISSN 00405175..
- [34] B. Lotz, J. C. Wittmann, and A. J. Lovinger, “Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis,” *Polymer*, vol. 37, no. 22, pp. 4979–4992, 1996.
- [35] B. Monasse and J. M. Haudin, “Growth transition and morphology change in polypropylene,” *Colloid & Polymer Science*, vol. 263, no. 10, pp. 822–831, 1985.
- [36] M. Blomenhofer, S. Ganzleben, D. Hanft et al., ““Designer” nucleating agents for polypropylene,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 9, pp. 3688–3695, 2005.
- [37] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, “Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 30, no. 12, pp. 1185–1222, 2005.
- [38] J. Andrzejewski, N. Tutak, and M. Szostak, “Polypropylene composites obtained from self-reinforced hybrid fiber system,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 15, article 43283, 2016.
- [39] M. Dobrzyńska-Mizera, M. Dutkiewicz, T. Sterzyński, and M. L. Di Lorenzo, “Polypropylene-based composites containing sorbitol-based nucleating agent and siloxane-silsesquioxane resin,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 22, Article ID 43476.
- [40] M. Gahleitner, C. Grein, S. Kheirandish, and J. Wolfschwenger, “Nucleation of polypropylene homo- and copolymers,” *International Polymer Processing*, vol. 26, no. 1, pp. 2–20, 201.

- [41] A. Brzowska-Stanuch, S. Rabiej, J. Fabia, and J. Nowak, "Changes in thermal properties of isotactic polypropylene with different additives during aging process," *Polimery/Polymers*, vol. 59, no. 4, pp. 302–307, 2014.
- [42] J. C. Wittmann and B. Lotz, "Epitaxial crystallization of polyethylene on organic substrates: a reappraisal of the mode of action of selected nucleating agents," *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer physics*, vol. 19, no. 12, pp. 1837–1851, 1981.
- [43] A. Bhatia, V. N. Jayaratne, G. P. Simon, G. H. Edward, and T. W. Turney, "Nucleation of isotactic polypropylene with metal monoglycerolates," *Polymer*, vol. 59, pp. 110–116, 2015..
- [44] A. Zubrowska, R. Masirek, E. Piorkowska, and L. Pietrzak, "Structure, thermal and mechanical properties of polypropylene composites with nano- and micro-diamonds," *Polimery/Polymers*, vol. 60, no. 5, pp. 331–336, 2015.
- [45] Thi Hai Van Nguyen, Tat Thang Nguyen, Xiaodi Ji, and Minghui Guo Predicting Color Change in Wood During Heat.
- [46] Thi Hai Van Nguyen, Tat Thang Nguyen, Xiaodi Ji, a and Minghui Guo, Predicting Color Change in Wood During Heat Treatment Using an Artificial Neural Network Model June 2018 *Bioresources* 13(3):6250-6264.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1.: Schéma nadmolekulární struktury polymerů a) amorfni; b) semikrystalické [10] ....</i>	<i>10</i>
<i>Obr. 2.: Schéma vstřikovacího stroje [14].....</i>	<i>12</i>
<i>Obr. 3.: Pracovní diagram vstřikovacího stroje (MAD) [16].....</i>	<i>13</i>
<i>Obr. 4.: Charakter fontánového toku [16].....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 5.: Schéma použitých zkušebních těles .....</i>	<i>17</i>
<i>Obr. 6.: Kontrola rozptylů meze pevnosti a ANOVA jednocestná metoda .....</i>	<i>21</i>
<i>Obr. 7.: Regresní analýza meze pevnosti červeného barevného koncentrátu .....</i>	<i>21</i>
<i>Obr. 8.: Kontrola rozptylů meze pevnosti a ANOVA jednocestná metoda .....</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 9.: Regresní analýza meze pevnosti modrého barevného koncentrátu.....</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 10.: Kontrola rozptylů a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 11.: Regresní analýza meze pevnosti zeleného barevného koncentrátu.....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 12.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na mez pevnosti.....</i>	<i>24</i>
<i>Obr. 13.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 14.: Regresní analýza vrubové houževnatosti červeného barevného koncentrátu.....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 15.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 16.: Regresní analýza vrubové houževnatosti modrého barevného koncentrátu .....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 17.: Kontrola rozptylů vrubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 18.: Regresní analýza vrubové houževnatosti zeleného barevného koncentrátu .....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 19.: Vliv koncentrace pigmentů na vrubovou houževnatost .....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 20.: Kontrola rozptylů modulu pružnosti a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>29</i>
<i>Obr. 21.: Regresní analýza meze pevnosti PP a zeleného barevného koncentrátu .....</i>	<i>29</i>
<i>Obr. 22.: Kontrola rozptylů .....</i>	<i>30</i>
<i>Obr. 23.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na mez pevnosti.....</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 24.: Kontrola rozptylů srubové houževnatosti a ANOVA jednocestná metoda.....</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 25.: Regresní analýza vrubové houževnatosti PP a zeleného transparentního barevného koncentrátu.....</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 26.: Kontrola rozptylů .....</i>	<i>33</i>
<i>Obr. 27.: Vliv koncentrace barevných koncentrátů na vrubovou houževnatost .....</i>	<i>33</i>
<i>Obr. 28.: Kolorimetrické zařízení UltraScan Pro.....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. 29.: Znázornění snímané oblasti na zkušebních tělesech .....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. 30.: Průměrné reflexní spektrum .....</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 31.: Poloha jednotlivých souborů v barevném prostoru CIELAB.....</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 32.: Rozptyly homogenity na reflexních spektrech u koncentrací 1%, 3% a 5 % .....</i>	<i>36</i>
<i>Obr. 33.: Zkušební těleso na měření smrštění dle normy ČSN EN ISO 294 – 4.....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 34.: Koncepce vstřikovaných těles.....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 35.: Model do levé poloviny vstřikovací formy.....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 36.: Kontrola rovinnosti tvarové desky .....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 37.: Kontrola rozměrů dutiny vstřikovací formy .....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 38.: Měření rozměrů zkušebních těles .....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 39.: Smrštění v hlavním směru PC .....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 40.: Smrštění ve vedlejším směru PC .....</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 41.: Smrštění v hlavním směru PP.....</i>	<i>44</i>

<i>Obr. 42.: Smrštění ve vedlejším směru PP</i> .....	44
<i>Obr. 43.: SEM 1% směsi PC a červeného barevného koncentrátu</i> .....	45
<i>Obr. 44.: SEM 3% směsi PC a červeného barevného koncentrátu</i> .....	46
<i>Obr. 45.: Schéma výtlačného reometru [21]</i> .....	47
<i>Obr. 46.: Index toku taveniny PC</i> .....	48

## **SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Hmotnostní dávkování pro tvorbu PC směsí .....	17
Tabulka 2 Mez pevnosti PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem ..	20
Tabulka 3 Mez pevnosti PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem ..	22
Tabulka 4 Mez pevnosti PC ovlivněného zeleným barevným koncentrátem ....	23
Tabulka 5 Vrubové houževnatost PC ovlivněného červeným barevným koncentrátem .....	25
Tabulka 6 Vrubové houževnatost PC ovlivněného modrým barevným koncentrátem .....	26
Tabulka 7 Vrubové houževnatosti PC ovlivněného modrým barevným koncentrátem .....	27
Tabulka 8 Mez pevnosti PP ovlivněného zeleným neprůhledným barevným koncentrátem .....	29
Tabulka 9 Mez pevnosti PP ovlivněného zeleným trans. barevným koncentrátem .....	30
Tabulka 10 výsledky hypotéz se základním materiálem .....	30
Tabulka 11 Vrubová houževnatost PP ovlivněného zeleným trans. barevným koncentrátem .....	31
Tabulka 12 Vrubová houževnatost PP ovlivněného zeleným barevným koncentrátem .....	33
Tabulka 13 Průměrné CIELAB parametry PC a červeného barevného koncentrátu .....	35
Tabulka 14 Hodnoty smrštění červená barevný koncentrát .....	42
Tabulka 15 Hodnoty smrštění modrý barevný koncentrát .....	42
Tabulka 16 Hodnoty smrštění zelený barevný koncentrát .....	42
Tabulka 17 Hodnoty smrštění zeleného transparentního barevný koncentrát .....	43
Tabulka 18 Hodnoty smrštění zeleného barevný koncentrát .....	44
Tabulka 19 Index toku taveniny červeného barevného koncentrátu a PC .....	48
Tabulka 20 Index toku taveniny zeleného barevného koncentrátu a PC .....	48
Tabulka 21 Index toku taveniny zeleného barevného koncentrátu a PC .....	48

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>PC</i>	polykarbonát
<i>C</i>	uhlík
<i>H</i>	vodík
<i>O</i>	kyslík
<i>N</i>	dusík
<i>Cl</i>	chlor
<i>T<sub>m</sub></i>	teplota tání
<i>T<sub>f</sub></i>	teplota tečení
<i>T<sub>g</sub></i>	teplota skelného přechodu
<i>PE</i>	polyethylen
<i>PA</i>	polyamid
<i>PP</i>	polypropylen
<i>MAD</i>	moulding area diagram
$\lambda$	vlnová délka
<i>I<sub>o</sub></i>	intenzita dopadajícího světla
<i>I</i>	intenzita odraženého světla
<i>R</i>	parametr reflektance
<i>M<sub>e</sub></i>	spektrální intenzita vyzařování
<i>CIE</i>	International Commission on Illumination
<i>L*</i>	měrná světlost
<i>a*</i>	osa s barvami od zelené po červenou
<i>b*</i>	osa s barvami od modré po žlutou
<i>R<sub>m</sub></i>	mez pevnosti
<i>E</i>	modul pružnosti
$\varepsilon$	poměrné prodloužení
<i>LED</i>	Light–Emitting Diode
<i>A<sub>k</sub></i>	součinitel vrubové houževnatosti
<i>F</i>	maximální síla
<i>P</i>	p–hodnota
$\alpha$	hladina významnosti
<i>n</i>	velikost základního souboru
<i>C</i>	koncentrace
$\bar{x}$	aritmetický průměr
<i>s<sub>x</sub></i>	směrodatná odchylka
<i>V<sub>x</sub></i>	variační koeficient

# Životopis

## OSOBNÍ ÚDAJE



## Janošík Václav

📍 Sportovní 798, 76362 Tlumačov (Česko)

☎ (+420) 778 431 020

✉ vjanostik@utb.cz

Pohlaví Muž | Datum narození 02/06/1991 | Státní příslušnost/í Česká republika

## VZDĚLÁNÍ, ODBORNÁ PŘÍPRAVA A KURZY

2015–do současnosti	<b>Studium prezenčního doktorského studijního oboru Nástroje a procesy.</b> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (Česko) Téma dizertační práce: Vliv pigmentů na vlastnosti plastového výrobku.	Úroveň EQF 8
2013–2015	<b>Získání akademického titulu "inženýr" ve zkratce "Ing."</b> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (Česko) Fakulta technologická, studijní program Procesní inženýrství, obor 3201T007 Konstrukce technologických zařízení.	Úroveň EQF 7
2010–2013	<b>Získání akademického titulu "bakalář" ve zkratce "Bc."</b> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (Česko) Fakulta technologická, studijní program Procesní inženýrství, obor 3201R001 Technologická zařízení.	Úroveň EQF 6
2006–2010	<b>Maturitní vysvědčení v oboru Počítačová podpora konstrukce a výroby</b> Střední průmyslová škola Uherské Hradiště, Uherské Hradiště (Česko)	Úroveň EQF 4

## PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

09/2015–do současnosti	<b>Výzkumný projektový pracovník CEBIA-TECH</b> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (Česko) - podílení na řešení dílčích výzkumných úkolů DVT vyplývajících z výzkumného programu, - podílení na řešení smluvním výzkumu, - realizace plnění monitorovaných indikátorů, zejména publikačních výstupů.
02/2018–do současnosti	<b>Konstruktor ve strojírenství</b> SOLVETECH ENGINEERING s.r.o. Konstrukční práce: - Jednoučelové stroje, ocelové konstrukce, formy pro vakuové tvarování, přípravky.

07/2013–07/2015 **Technik konstruktér ve strojírenství/technička konstruktérka ve strojírenství**  
**SEKON plast s.r.o., Zlín (Česko)**  
 - Konstrukce jednoúčelových strojů, intenzifikace výrobních linek, - tvorba výkresové dokumentace.

2016–2019 **Pedagogická činnost**  
**CAD I** - Catia kurz začátečníci - výuka 2. ročníku bakalářského studia.  
**CAD II** - Catia kurz mírně pokročilý - výuka 3. ročníku bakalářského studia.  
**CAD III** - Catia kurz pokročilý - výuka 3. ročníku bakalářského studia.  
**Úvod do CAD** - AutoCad začátečnický kurz - výuka 1. ročníku bakalářského studia.  
**Počítačová podpora konstrukce** - výuka 1. ročníku bakalářského studia.  
**Aplikovaná Mechanika** - výuka 1. ročníku bakalářského studia.  
**Základy výrobních procesů** - výuka 1. ročníku bakalářského studia.

#### Vedení kvalifikačních prací

##### Diplomové práce:

Tvorba postprocesoru v NX pro frézování a soustružení – *Bc. Rostislav Machů.*

##### Bakalářské práce:

Návrh vstřikovací formy pro výrobu dílu z termoplastu – *Polášek Marek.*

Konstrukce vstřikovací formy pro díl z termoplastu – *Mahda Daniel.*

Konstrukce vstřikovací formy pro výrobu zkušebních těles – *Kaloda Vít.*

01/2018–do současnosti **Členem akademického senátu fakulty technologické AS FT UTB ve Zlíně**

#### OSOBNÍ DOVEDNOSTI

Mateřský/é jazyk/y čeština

#### Další jazyk/y

angličtina

němčina

	POROZUMĚNÍ		MLUVENÍ		PÍSEMNÝ PROJEV
	Poslech	Čtení	Ústní interakce	Samostatný ústní projev	
angličtina	A2	B1	A2	A2	B1
němčina	A1	A1	A1	A1	A1

Úroveň: A1 a A2: základní uživatel - B1 a B2: samostatný uživatel - C1 a C2: zkušený uživatel  
Společný evropský referenční rámec pro jazyky

#### Digitální dovednosti

SEBEHODNOCENÍ				
Zpracování informací	Komunikace	Vytváření obsahu	Bezpečnost	Řešení problému
Zkušený uživatel	Zkušený uživatel	Zkušený uživatel	Zkušený uživatel	Zkušený uživatel

#### Digitální dovednosti - Stupnice pro sebehodnocení

**Catia V5** - výborná, **Autodesk Inventor** - výborná, **AutoCAD** - výborná, **NX** - dobrá, **SolidWorks** - dobrá, **SolidWorks** - dobrá, **Autodesk Simulation Moldflow** - dobrá, **Solid edge** - dobrá, **Cadmould** - dobrá

Řidičský průkaz B

## PUBLIKAČNÍ AKTIVITA AUTORA

### Kvalifikační práce:

1. JANOŠTÍK Václav. Konstrukce vstřikovací formy pro výrobu krytu motoru. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 93 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/24789>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Staněk, Michal.
2. JANOŠTÍK Václav. Návrh vstřikovací formy pro výrobu technického dílu. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 121 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/33664>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Staněk, Michal.

### Publikace uvedené v databázi Web of Science:

1. JANOŠTÍK Václav, Michal STANĚK, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS a Vojtěch ŠENKERŤÍK. The Influence of runner system on producti on of injection molds. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016) [online]. Corfu: EDP Sciences, 2016 [cit. 2018–11–22]. ISSN 2261–236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02022.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf_csc2016_02022.pdf).
2. JANOŠTÍK, Václav, Lenka HÝLOVÁ, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Lenka GAJZLEROVÁ, Aleš MIZERA a Michal STANĚK. Local mechanical properties of irradiated cross-linked polypropylene. Materiali in Tehnologije [online]. 2018, vol. 52, iss. 1, s. 31–33. [cit. 2018–11–22]. ISSN 1580–2949. Dostupné z: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit181/janostik.pdf>.
3. ŠKROBÁK, Adam, Václav JANOŠTÍK, Michal STANĚK, David MAŇAS, Martin OVSÍK, Vojtěch ŠENKERŤÍK a Martin ŘEZNÍČEK. Mechanical Properties of Injection Molded and Compression Molded Samples from Nature–Butadiene Rubber. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016). Corfu: EDP Sciences, 2016. ISSN 2261–236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02023.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf_csc2016_02023.pdf)
4. JANOSTIK, V., L. HYLOVA, D. MANAS, M. MANAS, L. GAJZLEROVA, A. MIZERA a M. STANEK. Local mechanical properties of irradiated cross-linked polypropylene. Materiali in tehnologije [online]. 2018, 52(1), 31-33 [cit. 2019-08-28]. DOI: 10.17222/mit.2017.097. ISSN 15802949. Dostupné z: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit181/janostik.pdf>
5. ŠENKERŤÍK, Vojtěch, Michal STANĚK, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Václav JANOŠTÍK a Martin OVSÍK. Influence of length of glass fibers in recycled polypropylene on tensile properties. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016) [online]. Corfu: EDP Sciences, 2016 [cit. 2019-08-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02021.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf_csc2016_02021.pdf)
6. STANĚK, Michal, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Adam ŠKROBÁK, Václav JANOŠTÍK a Vojtěch ŠENKERŤÍK. Polymer fluidity influenced by type and amount of filler. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016) [online]. Corfu: EDP Sciences, 2016 [cit. 2019-08-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02020.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf_csc2016_02020.pdf)



7. STANĚK, Michal, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Adam ŠKROBÁK, Václav JANOŠTÍK a Vojtěch ŠENKERĚK. Polymer fluidity influenced by type and amount of filler. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016) [online]. Corfu: EDP Sciences, 2016 [cit. 2019-08-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02020/mateconf\\_csc2016\\_02020.html](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2016/39/mateconf_csc2016_02020/mateconf_csc2016_02020.html).

## Publikace uvedené v databázi Scopus:

1. JANOŠTÍK Václav, Vojtěch ŠENKERĚK. Effect of Pigment Concentration on Mechanical Properties of Polycarbonate MATEC Web of Conferences. Volume 125, 4 October 2017, Article number 02052. 21st International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers, CSCC 2017; Agia Pelagia Beach Heraklion, Crete; Greece; 14 July 2017 through 17 July 2017; Code 130915. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/39/mateconf\\_csc2017\\_02052.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/39/mateconf_csc2017_02052.pdf)
2. JANOŠTÍK Václav, Vojtěch ŠENKERĚK, Kristýna JELÍNKOVÁ a Michal STANĚK. Effect of pigment concentration on mechanical properties and on color stability of polycarbonate. WSEAS Transactions on Environment and Development. 2017, vol. 13, s. 487–494. ISSN 1790–5079. Dostupné z: <http://www.wseas.org/multimedia/journals/environment/2017/a985915-003.pdf>
3. JANOŠTÍK, Václav, Michal STANĚK, Vojtěch ŠENKERĚK, Petr FLUXA a Lenka HÝLOVÁ. Effect of the pigment concentration on the dimensional stability and the melt flow index of polycarbonate. Manufacturing Technology [online]. 2019, vol. 19, iss. 3, s. 404-408. [cit. 2019-08-28]. ISSN 1213-2489. Dostupné z: <https://ar1.ujep.cz/ar1-ujep/cs/csg/?repo=ujeprepo&key=11534245111>
4. ŠKROBÁK Adam, Vojtěch ŠENKERĚK, Václav JANOŠTÍK. The Effect of Injection Molding on Physical Properties of EPDM Rubber. MATEC Web of Conferences Volume 210, 5 October 2018, Article number 02039 22nd International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers, CSCC 2018 Majorca Spain 14 July 2018 through 17 July 2018; Code 140904 dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf\\_csc2018\\_02039.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf_csc2018_02039.pdf)
5. STANĚK Michal, Miroslav MAŇAS, Václav JANOŠTÍK, Martin ŘEZNÍČEK, Petr FLUXA, Jiří MORAVEK. How the surface quality of injection mold influence polymer flow. MATEC Web of Conferences Volume 210, 5 October 2018, Article number 02042. 22nd International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers, CSCC 2018; Majorca; Spain; 14 July 2018 through 17 July 2018; Code 140904 dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf\\_csc2018\\_02042.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf_csc2018_02042.pdf)
6. OVSÍK Martin, Michal STANĚK, Václav JANOŠTÍK, Martin ŘEZNÍČEK. Electron beam irradiated polyamide measured by indentation on hardness. MM Science Journal Open Volume 2018, vydání března, březen 2018, strany 2149–2152. dostupné z: <https://www.mm-science.eu/journal/issues/march-2018/articles/electron-beam-irradiated-polyamide-measured-by-indentation-hardness>
7. HÝLOVÁ Lenka, Martin ŘEZNÍČEK, Martin OVSÍK, Václav JANOŠTÍK. Correlation of the prediction curve of the creep behaviour of polymeric materials. WSEAS Transactions on Business and Economics Volume 14, 1 January 2017, Pages 391–396. Dostupné z: <http://www.wseas.org/multimedia/journals/economics/2017/a805907-039.pdf>.
8. BEDNAŘÍK Martin, Adam ŠKROBÁK a Václav JANOŠTÍK. Mechanical Properties of selected types thermoplastic materials modified by high doses of ionizing beta radiation under thermal stress. Key Engineering Materials. 2017, vol. 756, s. 35–43. ISSN 1013–9826. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.756.35>.

9. STANĚK Michal, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Adam ŠKROBÁK, Václav JANOŠTÍK a Vojtěch ŠENKERŤÍK. Polymer fluidity influenced by type and amount of filler. In: MATEC Web of Conferences 20th International Conference on Circuits, Systems, Communications and Computers (CSCC 2016) . Corfu: EDP Sciences, 201. ISSN 2261–236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf\\_csc2016\\_02020.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2016/39/mateconf_csc2016_02020.pdf).
10. ŠENKERŤÍK, Vojtěch, Martin OVSÍK, Martin ŘEZNÍČEK a Václav JANOŠTÍK. Reprocessing of styrene acrylonitrile and the influence of the particle size on tensile properties. MM Science Journal [online]. 2019, iss. March, s. 2823-2826. [cit. 2019-08-28]. ISSN 1803-1269. Dostupné z: <https://www.mmscience.eu/journal/issues/march-2019/articles/reprocessing-of-styrene-acrylonitrile-and-the-influence-of-the-particle-size-on-tensile-properties>.
11. STRNAD, Jan, Martin ŘEZNÍČEK, Kristýna JELÍNKOVÁ, Václav JANOŠTÍK a Martin OVSÍK. Possibilities of creating a mechanism on FDM 3D printer. Manufacturing Technology [online]. 2019, vol. 19, iss. 3, s. 508-512. [cit. 2019-08-28]. ISSN 1213-2489. Dostupné z: <https://ar1.ujep.cz/ar1-ujep/cs/csg/?repo=ujeprepo&key=51705288492>
12. STANĚK, Michal, Miroslav MAŇAS, Martin OVSÍK, Martin ŘEZNÍČEK, Vojtěch ŠENKERŤÍK a Václav JANOŠTÍK. Polymer flow influenced by mold cavity surface roughness. Manufacturing Technology. 2019, vol. 19, iss. 2, s. 327-331. ISSN 1213-2489.
13. STANĚK, Michal, Miroslav MAŇAS, Václav JANOŠTÍK, Martin ŘEZNÍČEK, Petr FLUXA a Jiří MORÁVEK. How the surface quality of injection mold influence polymer flow. In: MATEC Web of Conferences [online]. Majorca: EDP Sciences, 2018 [cit. 2019-08-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf\\_csc2018\\_02042.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/69/mateconf_csc2018_02042.pdf)
14. ŠKROBÁK, Adam, Martin ŘEZNÍČEK, Martin OVSÍK a Václav JANOŠTÍK. The influence of injection molding on tensile and tear properties of EPDM rubber. *WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics*. 2018, vol. 13, s. 150-156. ISSN 1991-8747.
15. ŘEZNÍČEK, Martin, Václav JANOŠTÍK a Ondřej BÍLEK. The influence of regression curve parameters of creep behaviour on measured data prediction. In: *MATEC Web of Conferences* [online]. Crete Island: EDP Sciences, 2017 [cit. 2019-08-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: [https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/39/mateconf\\_csc2017\\_02041.pdf](https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/39/mateconf_csc2017_02041.pdf)

Ing. Václav Janošík, Ph.D.

## **Vliv pigmentů na vlastnosti plastového výrobku**

The Effect of Pigments on the Plastic Product Properties

Teze disertační práce

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

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Ing. Václav Janošík, Ph.D.

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2019

Pořadí vydání: První

ISBN 978-80-7454-867-3

