

Mikro-mechanické vlastnosti plněného polypropylenu v závislosti na vzdálenosti od vtoku

Ing. Adam Dočkal, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Teze disertační práce

**Mikro-mechanické vlastnosti plněného
polypropylenu v závislosti na vzdálenosti od vtoku**

**Micro-mechanical Properties of Filled Polypropylene in
Dependence on Flow Length**

Autor: **Ing. Adam Dočkal, Ph.D.**

Studijní program: P3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 3909V013 Nástroje a procesy

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

Konzultant: doc. Ing. Martin Ovsík, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Robert Čep, Ph.D.
prof. Ing. Ivan Hudec, Ph.D.
prof. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Zlín, červen 2023

© Adam Dočkal

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2023

Klíčová slova: Tvrdost, mikro-mechanické vlastnosti, krystalizace, polypropylen, mastek, skleněná vlákna, vstřikování

Key words: hardness, micro-mechanical properties, crystallization, polypropylene, talc, glass fibers, injection molding

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

ISBN 978-80-7678-168-9

ABSTRAKT

Hlavním tématem této práce je výzkum mikro-mechanických vlastností vstříkovaného PP plněného různými koncentracemi mastku a skleněných vláken v závislosti na vzdálenosti od vtoku. V technické praxi se bere v potaz především uniformní tvrdost po celé délce výrobku, která však ne vždy odpovídá realitě.

V rámci disertační práce, byla vytvořena současná literární rešerše této problematiky zahrnující aktuální články týkající se všech jevů, které by mohly ovlivňovat tvrdost neplněného a plněného PP. Dále byla vypracována teoretická část obsahující výňatky z článků doplňující danou problematiku. V první řadě bylo popsáno vstříkování, což je podstatná část celého procesu přípravy testovacích vzorků. Následovala kapitola reologie, v níž se popisuje tok polymeru ve formě při utváření testovacích vzorků, a která má velký vliv na finální vlastnosti výrobku. Poté byly popsány plněné materiály a samotná plniva vybraná pro tuto studii – mastek a skleněná vlákna. Jako poslední část teorie byla popsána krystalizace polymerů a krystalizace plněných materiálů.

Poslední část této práce se zaměřuje na cíle disertační práce, metodologii a praktickou část obsahující výsledky měření.

ABSTRACT

The main topic of this work is research into the micro-mechanical properties of injected PP filled with different concentrations of talc and glass fibers depending on the distance from the gate. In technical practice, uniform hardness along the entire length of the product is taken into account, but this does not always correspond to reality.

As part of the dissertation, a current literature review of this issue was created, including current articles regarding all phenomena that could affect the hardness of pure and filled PP. Furthermore, a theoretical part containing excerpts from articles supplementing the given issue was developed. First of all, injection molding was described, which is an essential part of the entire process of preparing test samples. This was followed by a chapter on rheology, in which the flow of the polymer in the mold during the formation of the test samples is described, and which has a great influence on the final properties of the product. Then the filled materials and the fillers themselves chosen for this study - talc and glass fibers - were described. As the last part of the theory, crystallization of polymers and crystallization of filled materials was described.

The last part of this work focuses on the objectives of the dissertation, the methodology and the practical part containing the results of the work.

OBSAH

1. ÚVOD – SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	5
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	7
3. VSTŘIKOVÁNÍ.....	8
4. PLNIVA	9
5. KRYSTALIZACE.....	10
6. INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI – DSI.....	11
7. METODOLOGIE PŘI ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	12
7.1 Výběr polymerního materiálu.....	12
7.2 Příprava zkušebních těles.....	12
7.3 Měření délky spirály	12
7.4 Měření struktury.....	13
7.5 Instrumentovaná zkouška tvrdosti	13
7.6 Statistické vyhodnocení výsledků.....	14
8. HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	15
8.1 Délka zatečení	15
8.2 Obsah plniva	16
8.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	16
8.4 Měření mikro-mechanických vlastností metodou DSI při zatížení 1 N.17	
8.5 Měření mikro-mechanických vlastností metodou DSI při zatížení 5 N.20	
9. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI.....	23
10. DISKUSE VÝSLEDKŮ	24
11. ZÁVĚR.....	28
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	29
SEZNAM OBRÁZKŮ	31
SEZNAM TABULEK	31
ZKRATKY A SYMBOLY.....	32
SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA.....	33
Web of science články.....	33
Web of science konferenční příspěvky	34
Scopus články.....	34

1. ÚVOD – SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Předmětem této disertační práce je výzkum několika vybraných vlastností plněného materiálu o různých koncentracích, které se mění s délkou zatečení tohoto polymeru do vstřikovací formy. Pro vstřikování byl vybrán polypropylen (PP) obsahující částicové plnivo mastek nebo skleněná vlákna, s obsahem v rozsahu 0-50 hm. %. Kromě různého vstupního materiálu, se měnily také procesní podmínky vstřikování, a to především vstřikovací tlak. Připravené vzorky byly podrobeny testování mechanických vlastností, především pak indentační tvrdosti, modulu a creepu. V dalších fázích výzkumu bude provedena kompletní charakterizace vnitřní struktury vzorků zahrnující měření WAXD a DSC a pozorování polarizovaným optickým mikroskopem.

Jelikož plniva především zlepšují vlastnosti polymeru, musí se v první řadě brát v potaz vlastnosti neplněného polymeru. V rámci neplněného PP, se výzkumníci zabývali například vlivem procesních podmínek na mechanické vlastnosti výrobku. Práce týmu Wang et al. [1] byla zaměřena na vliv vstřikovací rychlosti na mechanické vlastnosti mikro-vstřikovaného vzorku z iPP. Bylo zjištěno, že se vzrůstající vstřikovací rychlostí se zvyšuje i tvrdost, a že tento parametr má větší vliv na vlastnosti kolmo k toku než ve směru toku. Touto problematikou se zabývali také Glogowska et al. [2], kteří vstřikovali vzorky za různých procesních podmínek, poté je podrtili, následně nechali nagraulovat, opět vstřikovali a až následovně měřili mechanické vlastnosti. Sykutera et al. [3] opět zkoumali vliv procesních podmínek, ovšem tentokrát se zaměřením na zdánlivou viskozitu měřenou přímo v dutině formy. Tradičně se reologické parametry měří v reometru, ovšem cílem této práce bylo poskytnout reálné hodnoty pocházející přímo z výrobního procesu.

Publikace Le et al. [4] pojednává o vlivu tlaku na krystalizační kinetiku při vstřikování. Pomocí termální sondy byla měřena velikost krystalizační teploty, která se měnila v závislosti na tlaku v dutině formy. Zjištěná změna v krystalizační teplotě umožnila identifikaci tlakové závislosti krystalizačních kinetických parametrů T_m a T_g , které se používají v Hoffman-Lauritzen rovnici. Na konec, Liu et al. [5] porovnávali morfologii iPP vzorků připravených konvenčním vstřikováním a mikro-vstřikováním. Vzorky byly studovány pomocí PLM, SEM, DSC a WAXD. Výsledky ukázaly, že ačkoliv měli vzorky připravené jinými metodami podobnou morfologickou strukturu, tak u mikro-vstřikovaných vzorků byl nalezen mnohem větší podíl smykově orientované vrstvy.

V oblasti studia vlivu plniv na mikro-mechanické a reologické vlastnosti polymerů a jejich krystalickou strukturu bylo také publikováno několik výzkumných článků. Například Rueda et al. [6] se zaměřili na vliv koncentrace

skleněných vláken na tok plněného PP. Bylo zjištěno, že malé variace v distribuci velikosti částic silně ovlivnily tokové vlastnosti plněného polymeru. Vlastnostem mastkem plněného PP se pak věnovali například Lapcik et al. [7], kteří se zaměřili zejména na vliv množství plniva na pevnost a křehkost výsledného vzorku. Tato publikace obsahuje celou škálu tradičního testování, například tahové a ohybové namáhání, test vrubové houževnatosti a další. Swietlicki et al. [8] pozorovali v první řadě vliv obsahu mastku na tvrdost a modul v různých indentačních hloubkách. Dále pak pozorovali míru krystalizace v celém materiálu, a to především v povrchové vrstvě, která byla podrobena tzv. scratch testu.

Krystalizace je schopnost materiálu vytvářet pevné struktury, které takto uspořádanému materiálu propůjčují specifické vlastnosti. Plnivy indukovaná krystalizace je téma, které se při vstřikování plněných materiálů nesmí opomenout, jelikož pevné částice plniva obsažené v matrici slouží jako zárodky pro krystalizaci, čímž se dle současných studií může zvyšovat míra krystalizace daného materiálu. Luciana et al [9] sledovali vliv různých koncentrací dvou typů plniv, z nichž jeden byl mastek, na výslednou míru krystalizace plněného materiálu. Vzorky byly podrobeny testům rentgenovým paprskem a diferenciální skenovací kalometrií. Xie et al [10] zkoumali vliv vyšších koncentrací dřevového plniva na tokové vlastnosti. Provedené testy byly především reologického charakteru, jelikož spirálová vstřikovací forma byla vyhodnocena jako nedostačující pro určení vlivu velikosti částic na tokové vlastnosti polymeru. V této práci byly také měřeny mechanické vlastnosti připraveného plněného materiálu. Kocic et al [11] publikovali článek, jež navrhuje využití Lauritzen-Hoffmann, Avrami a Ozawa teorií pro analýzu vlivu různých aditiv na krystalizaci polymerů. V této práci byly vyrobeny vzorky z iPP obohaceného mastkem, které byly poté podrobeny testování na WAXS a DSC. Získané hodnoty byly vloženy do výše zmíněných rovnic a vypočítané parametry porovnány s reálnými výsledky měření.

Všechny tyto studie se týkají jednotlivých problematik vstřikování plněných polymerů a vlivů, které jsou s tím úzce spojeny. Ovšem žádná publikace nenabízí komplexní výzkum vlivu plniv a procesních podmínek na mikro-mechanické vlastnosti plněného PP v různých vzdálenostech od vtoku. Způsob, jakým jsou tyto vlastnosti ovlivněny, spočívá v několika mechanismech, jako je například dodatečná krystalizace indukovaná krystalickou povahou plniv, či jednotlivé parametry, které ovlivňují délku zatečení. Toto téma může mít velký vliv na průmyslovou praxi, jelikož mikro-mechanické vlastnosti finálního výstřiku v dané pozici jsou důležité pro správnou činnost daného výrobku.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem této práce je vypracovat komplexní studii zabývající se mikro-mechanickými vlastnostmi PP, PP plněného mastkem a PP plněného skleněnými vlákny v závislosti na vzdálenosti od vtoku. Pro porozumění výsledků bude provedena optická, rentgenová a tepelná charakterizace vzorků. V rámci této práce budou provedeny následující kroky:

- vstřikování dvou sad vzorků ve tvaru spirály z materiálu PP + mastek a PP + krátká skleněná vlákna,
- mikro-mechanické měření v celé délce zkušební vzorku metodou DSI zahrnující parametry H_{IT} , E_{IT} a C_{IT} , a následné vyhodnocení metodou Oliver & Pharr,
- vyhodnocení krystalické struktury plněného PP metodou DSC a výzkum vybraných plniv v rámci jejich působení jako zárodeční bod nukleace,
- zjištění obsahu plniv v jednotlivých bodech zatečení metodou TMA,
- vyhodnocení vlivu procesních podmínek, zejména pak vstřikovacího tlaku, na výslednou tvrdost a distribuci vláken po celé délce výrobku,
- optické pozorování krystalické struktury jádra a povrchové a přechodové vrstvy pomocí polarizovaného mikroskopu.

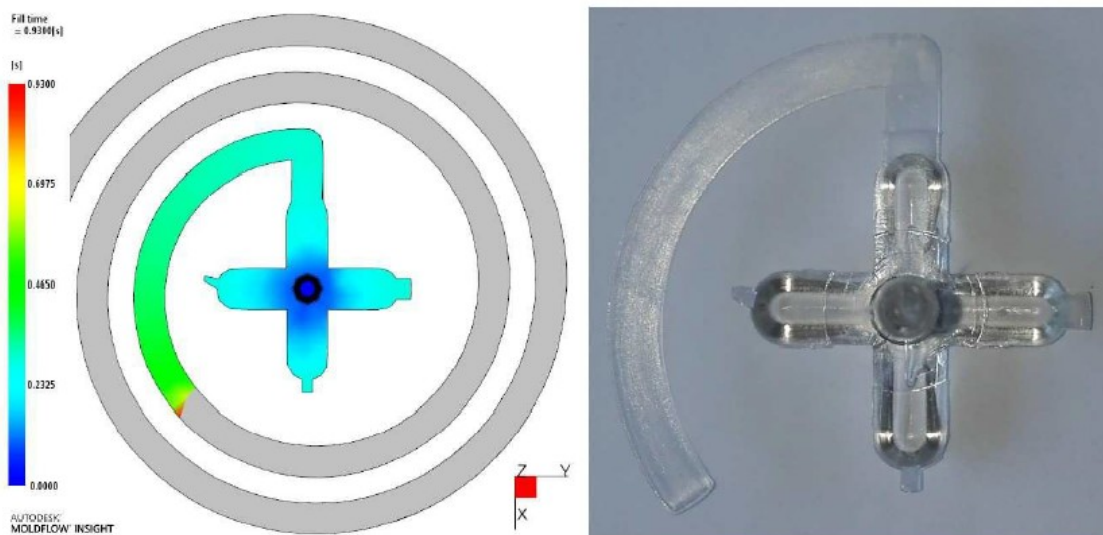
3. VSTŘIKOVÁNÍ

Vstřikování je proces, který obnáší vstříknutí polymerní taveniny do formy, v níž daný polymer ztuhne ve tvaru dutiny formy. Proces vstřikování lze rozdělit na dvě odlišné části. Ta první zahrnuje dopravu granulátu, tavení polymeru, míchání a vytvoření tlaku a toku. Tyto kroky vykonává plastikační jednotka vstřikovacího stroje. Druhá část procesu se odehrává v dutině formy a zahrnuje samotné tváření produktu.

Koncovým produktem plastikační části je polymerní tavenina, která se akumuluje před šnekem. Homogenita této taveniny ovlivňuje jak proces plnění, tak i finální kvalitu vstřikovaného dílu. Předpokladem pro tento cyklický výrobní proces je, že polymerní tavenina bude kvalitní a dobře promíchaná každý cyklus.

Pro úspěšné vstříknutí taveniny do formy musí být vyvozen příslušný tlak. Toho se tradičně dosahuje šnekovým či pístovým mechanismem. [12]

Jedním ze specializovaných typů vstřikování je vstřikování do spirálové formy, což je tradičně používaná technika pro zjištění schopnosti polymeru zatéct do dutiny formy. Dutina formy pro tuto testovací metodu je navržena do tvaru spirály (Archimédova spirála), v níž se vzdálenost od středu zvyšuje proporcionálně s rotačním úhlem (Obr. 3.1).



Obr. 3.1: Znárodnění způsobu vstřikování do spirálové formy [13]

4. PLNIVA

Za plniva se obecně považují pevné částice, které jsou zakomponovány do polymeru s účelem úpravy jeho fyzikálních (především mechanických) vlastností. Mezi hlavní parametry ovlivňující efekt zpevnění polymeru patří velikost samotných částic. Čím menší částice jsou, tím vyšší bude pevnost a modul výsledného polymeru. Další faktor, který hraje důležitou roli v koncových vlastnostech polymeru, je chemická podstata povrchu daného plniva. Minerální plniva, jako je například uhličitan vápenatý či oxid titaničitý, mají často funkční polární skupiny (např. hydroxylové) na svém povrchu. Pro zlepšení smáčivosti se směsi polymeru a plniva obohacují o spojovací činidlo.

Spojovací činidla jsou chemikálie, které se používají pro ošetření povrchu plniv. Tyto chemikálie tradičně obsahují dvě části, jedna se navazuje na povrch chemicky a druhá je kompatibilní s polymerem. Například plniva uhličitanu vápenatého se ošetřují kyselinou stearovou. Kyselinová skupina reaguje s povrchem, zatímco alifatické řetězce vycházejí z povrchu, a jsou tak kompatibilní s polymerní matricí.

Podstatná metoda pro zlepšení pevnosti a tuhosti polymerů spočívá právě v přidání plniv do polymeru. Tato plniva mohou mít tvar částic, krátkých či dlouhých vláken nebo například destiček. Plněné termoplastické materiály obsahující 50 až 70 hm. % skla, uhlíku či polyaramidu, díky čemuž jsou lehčí než hliník a pevnější než ocel. Ačkoliv je věda momentálně využívá především v oblasti automobilového, leteckého či vesmírného průmyslu, dá se v budoucnu očekávat také rozvětvení do průmyslu civilního stavebnictví. [14]

5. KRYSTALIZACE

Materiály s nízkou molekulovou hmotností (např. kovy) typicky existují jako krystaly v pevném stavu a jejich struktura se vyznačuje dlouhým periodickým uspořádáním. Síla zodpovědná za tvorbu těchto krystalů je redukce volné energie doprovázející proces krystalizace. Redukce volné energie se zvyšující se teplotou pro krystalizovaný i tavený polymer nastává kvůli relativnímu zvýšení poměru teplota – entropie.

Krystalizovat mohou i molekuly s dlouhými řetězci, tento jev nastává pro stejné důvody jako u molekul s krátkými řetězci. Ovšem aby mohl polymer krystalizovat, musí jeho chemická struktura vykazovat dostatečné uspořádání pro jednoduché vytvoření krystalické mřížky. Z tohoto důvodu krystalizuje sPP a iPP lépe než aPP. Krystalizaci dále omezuje přítomnost objemných vedlejších skupin (např. PS). Na druhou stranu, možnost tvorby vodíkových vazeb (např. PA) krystalizační proces podporuje.

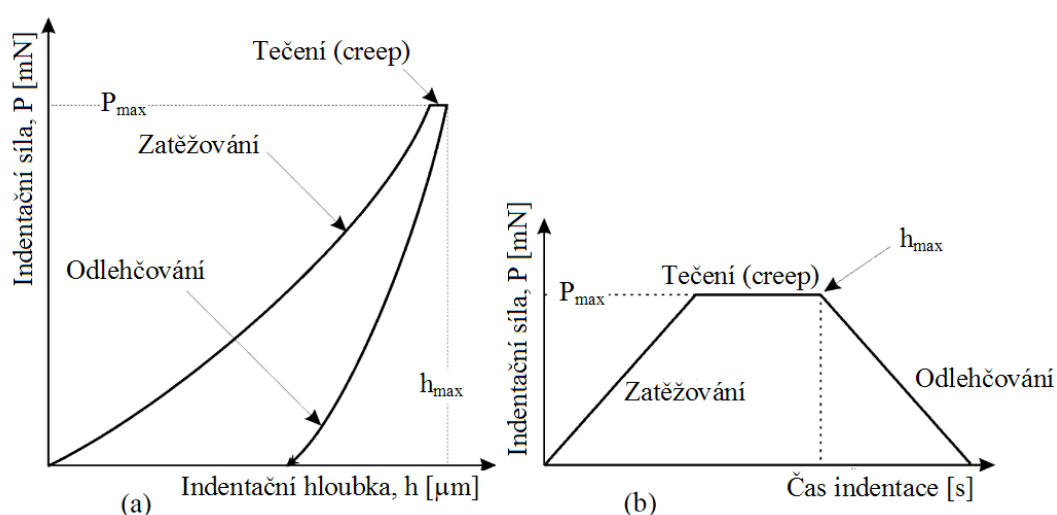
To, jestli v polymeru reálně proběhne krystalizační proces, záleží na termální historii daného vzorku. U makro-molekul existuje hybnost polymeru pouze nad teplotou skelného přechodu, a jelikož jsou energetické podmínky pro krystalizaci výhodné pouze pod bodem tání, tak může krystalizace nastat mezi teplotami T_m a T_g . Avšak krystalizace není instantní proces, nastává postupně přes nukleaci a růst krystalů, a tyto jednotlivé kroky zaberou čas. Pokud je míra chlazení taveniny dostatečně rychlá, pak může vzniknout zcela amorfní polymer. Z tohoto důvodu je možné získat plně amorfní vzorky pomalu krystalizujících polymerů, např. PET. Na druhou stranu, není možné získat plně amorfní vzorek rychle krystalizujících polymerů, např. PE.

Kromě teploty ovlivňují míru krystalizace i další faktory, mezi které patří napětí aplikované při toku taveniny. Tento parametr inklinuje k rovnání polymerních řetězců ve směru působení napětí. Napětí významně přispívá k celkové energetické rovnici fázových změn, a může tak vést k významnému zvětšení míry krystalizace. [14]

6. INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI – DSI

Tzv. klasická zobrazovací metoda založená na zjišťování rozměrů reziduálního vtisku se dříve používala pro měření tvrdosti. Tato metoda se postupně stala nedostatečnou především s rozvojem technologie tenkých vrstev a požadavků na měření lokálních mechanických vlastností. Její hlavní nevýhody spočívaly především v nemožnosti měřit mechanické vlastnosti velmi tenkých nebo velmi elastických vrstev. Zejména tyto důvody následně vedly ke vzniku nové indentační techniky nazývané DSI (Depth Sensing Indentation), pro niž byl zvolen český ekvivalent Instrumentovaná zkouška tvrdosti. Metoda DSI vznikla v sedmdesátých letech dvacátého století a za její autory jsou považováni Bulichev a Alekin, nicméně zásadní vylepšení analýzy, metodologie a shromáždění dat provedli až Oliver a Pharr na počátku osmdesátých let. DSI je tak v porovnání s ostatními metodami měření tvrdosti metodou novou. [15]

Principem této metody je současná detekce okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu a nárůstu/poklesu zatížení v průběhu celého zatěžovacího a odlehčovacího procesu. Charakteristická indentační křivka zatížení-hloubka vtisku je patrná v grafickém zpracování dat (obr. 6.1). První fázi klasického indentačního cyklu je řízené zatěžování, během kterého je na indentor definovanou rychlostí aplikována zatěžující síla. Druhá fáze cyklu se označuje jako odlehčování a spočívá v postupném snižování zatěžující síly až na nulovou hodnotu. Obvykle se mezi zatěžování a odlehčování vkládá prodleva (výdrž na aplikovaném zatížení), během které je vzorek vystaven maximální zatěžující síle, což umožňuje zkoumat creep (tečení). [16, 17]



Obr. 6.1: Indentační křivka (a), časový diagram indentační zkoušky (b) [16]

7. METODOLOGIE PŘI ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Disertační práce se zaměřuje na charakterizaci vlivu vzdálenosti od vtoku na tvrdost zvolených materiálů. Z tohoto důvodu byly při plánování metodologie zvoleny takové metody měření, které pomohou porozumět primárním jevům ovlivňující tvrdost vyrobené plastové spirály.

Hlavní metodou zvolenou pro měření tvrdosti bylo DSI, které umožňuje zaznamenávat tvrdost v průběhu měření. Jelikož je tvrdost odrazem struktury materiálu, bylo pro porozumění naměřených hodnot zvoleno také několik metod pozorování struktury materiálu. Pro vyhodnocení vlivu plniv bylo provedeno vypálení matrice za pomoci teplotně mechanické analýzy (TMA), které ukázalo procentuální zastoupení plniva po délce toku. Pro vyhodnocení krystalizace bylo provedeno měření DSC a daná struktura byla také pozorována polarizovaným optickým mikroskopem. Naměřené hodnoty byly dány do kontextu s naměřenou tvrdostí.

7.1 Výběr polymerního materiálu

Pro zkoumání vlivu vzdálenosti od vtoku na tvrdost výrobku byly zvoleny celkem tři typy materiálů. Jednalo se o neplněný PP a dva plněné PP, které byly plněné mastkem a skleněnými vlákny. PP plněný mastkem byl zvolen s 20, 30 a 50 hm. % (PP20M, PP30M a PP50M), zatímco PP se skleněnými vlákny byl zvolen s 20, 30 a 40 hm. % (PP20S, PP30S a PP40S).

7.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa z polypropylenu byla pro zkoušku mikrotvrdosti vyrobena technologií vstřikování na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 470 E. Zkušební tělesa byla připravena ve tvaru spirály. Vstřikovací parametry byly nastaveny dle doporučení výrobce materiálu. Každý plněný a neplněný PP byl vstřikován při vstřikovacích tlacích 40, 60 a 80 MPa.

7.3 Měření délky spirály

Délka spirály byla měřena v měřícím přípravku, který byl použit pro tento typ vzorků.

Délka spirál byla zjišťována u všech 10 vzorků pro každý studovaný materiál i pro všechny zvolené procesní podmínky. Po naměření byl spočítán průměr hodnot, ke kterému byla přiřazena směrodatná odchylka.

Po změření délky zatečení všech spirál byly určeny body měření rovnoměrně rozprostřené po celé délce.

Tabulka 7.1 Vzdálenost bodů měření od vtoku do formy pro neplněný PP vstříkovaný při různých tlacích

Vstříkovací tlak [MPa]	Vzdálenost bodu měření od vtoku [mm]						
	1	2	3	4	5	6	7
40	0	30	60	90	120	-	-
60						175	-
80						220	-

Tabulka 7.2 Vzdálenost bodů měření od vtoku do formy pro všechny plněné PP vstříkované při různých tlacích

Vstříkovací tlak [MPa]	Vzdálenost bodu měření od vtoku [mm]					
	1	2	3	4	5	6
40	0	25	50	75	-	-
60					115	-
80					155	-

7.4 Měření struktury

Po vstříkování bylo na vzorcích v jednotlivých bodech zjištěno procentuální zastoupení plniva na Mettler-Toledo TMA/SDTA 841 a krystalizace na Mettler-Toledo DSC Q20. Nakonec byly provedeny mikrotomové řezy na Leica RM 2255, které byly následně zkoumány polarizovaným optickým mikroskopem OLYMPUS BX41.

7.5 Instrumentovaná zkouška tvrdosti

Měření Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo provedeno na přístroji Micro Combi Tester od firmy CSM Instruments dle normy ČSN EN ISO 14 557.

Zvolené parametry zkoušky: aplikované zatížení - 1 N a 5 N, výdrž na maximálním zatížení - 90 s, zatěžující a odtěžující rychlost - 2 N/min (pro 1 N) a 10 N/min (pro 5 N), Poissonovo číslo - 0,3.

Jako vnikací tělísko (indenter) byl použit čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° (Vickersův indenter). Měření byla provedena metodou DSI (Depth Sensing Indentation) a vyhodnocení mikro-mechanických vlastností bylo provedeno metodou Oliver & Pharr.

7.6 Statistické vyhodnocení výsledků

Statistické vyhodnocení bylo provedeno metodou mezikvartilového rozpětí (IQR), na jejíž bázi bylo posouzeno ponechání či odstranění odlehlých hodnot.

Neprve se musí vypočítat 1. a 3. kvartil, ze kterých se potom podle rovnic 7.2 a 7.3 pro výpočet IQR dostane k dolní a horní mezi.

$$IQR = Q_3 - Q_1 \quad (7.1)$$

$$H_m = Q_3 + (1,5 \cdot IQR) \quad (7.2)$$

$$H_d = Q_1 - (1,5 \cdot IQR) \quad (7.3)$$

$$V_x = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (7.4)$$

Výsledky, u kterých je $V_x < 10 \%$ jsou statisticky významné. Výsledky, u kterých je $V_x > 10 \%$, jsou později v práci okomentovány a odůvodněny.

8. HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

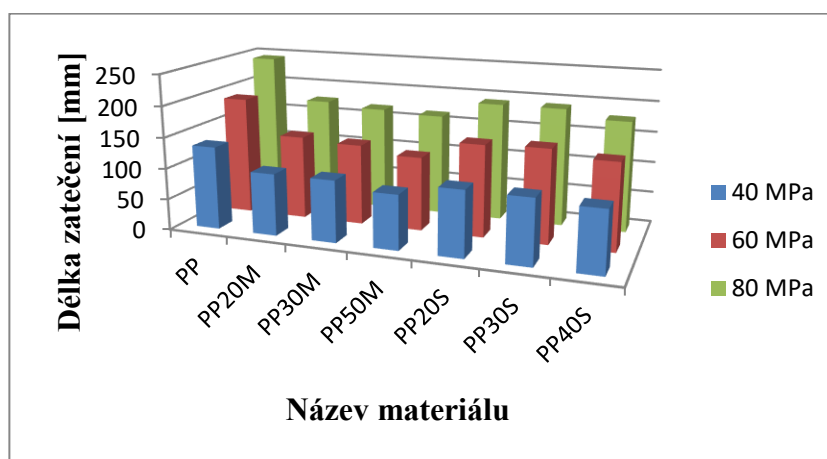
Materiály zvolené pro tuto práci byly zvoleny z řad polyolefinů, specificky dva plněné PP a jeden neplněný PP. Podle délky zatečení byly jednotlivým vzorkům určeny body měření, které se rozdělily úměrně po délce vzorku.

V těchto bodech potom byly provedeny testy pro vyhodnocení následujících parametrů:

- délky zatečení,
- obsahu plniva,
- krystalické složky,
- mikro-mechanických vlastností,
- podoby krystalické struktury.

8.1 Délka zatečení

Z reologického hlediska vstřikované taveniny lze očekávat, že nejdále doteče neplněný polymer s nejnižší viskozitou. Naopak vyšší viskozitu lze předpokládat u plněných polymerů a to v závislosti na míře plnění a typu samotného plniva. Jak lze vidět z Obr. 8.1, nejdále zatekl neplněný polymer, a to pro všechny vstřikovací tlaky. Druhou nejdelší dráhu toku vykazovaly polymery plněné skleněnými vlákny. Nejmenší dráha toku byla zaznamenána u polypropylenů plněných mastkem, jejichž hodnota poměru stran je nižší a ovlivňují tak více tok. V rámci vstřikovacího tlaku pak nejdále dotekly materiály vstřikované při tlaku 80 MPa, a to u všech plněných i neplněných variant.

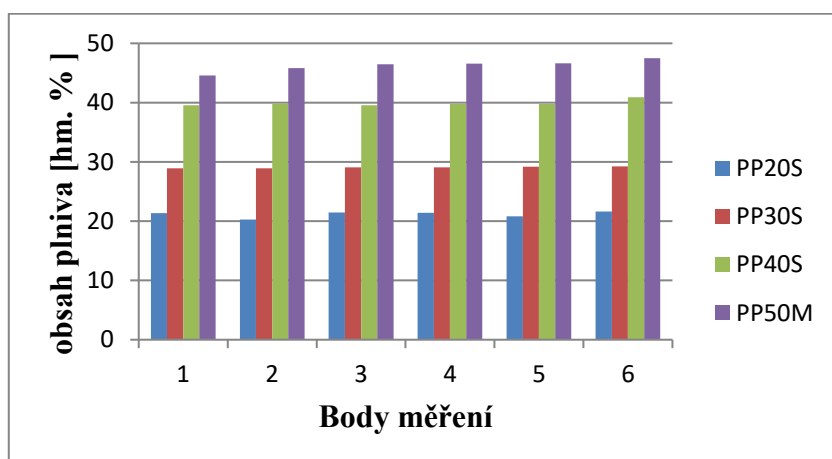


Obr. 8.1: Délka zatečení pro jednotlivé materiály s různým vstřikovacím tlakem

8.2 Obsah plniva

Proces vstřikování je závislý na mnoha parametrech, mezi které patří teplota taveniny či formy, viskozita, tlak a další. Stejně tak je to i u stylu toku, který ve vstřikovacích formách dominuje. Fontánový tok orientuje taveninu způsobem, jakým mu to procesní podmínky umožní a vzniklý výrobek má pak vlastnosti, které mohou mít často do uniformnosti daleko.

V případě vstřikování plněných materiálů se komplexnost toku zvyšuje, a díky tomu je o to těžší zachovat rovnoměrné vlastnosti po celé délce a šířce výrobku. Spálení matrice plněných polymerů je jednoduchý způsob, jak tuto nejednotvárnost odhalit. Obr. 8.2 ukazuje obsah plniva v jednotlivých bodech měření pro všechny měřené plněné materiály. Jak lze pozorovat, u všech plněných materiálů, kromě PP20S došlo k variaci obsahu plniv v závislosti na vzdálenosti od vtoku. Ve všech případech pak bylo nalezeno více plniva na konci toku, než v jiných měřených bodech. Tento jev mohl být způsoben obalováním svazků plniv taveninou, díky čemuž mohly tyto svazky zatuhnout až na konci toku.

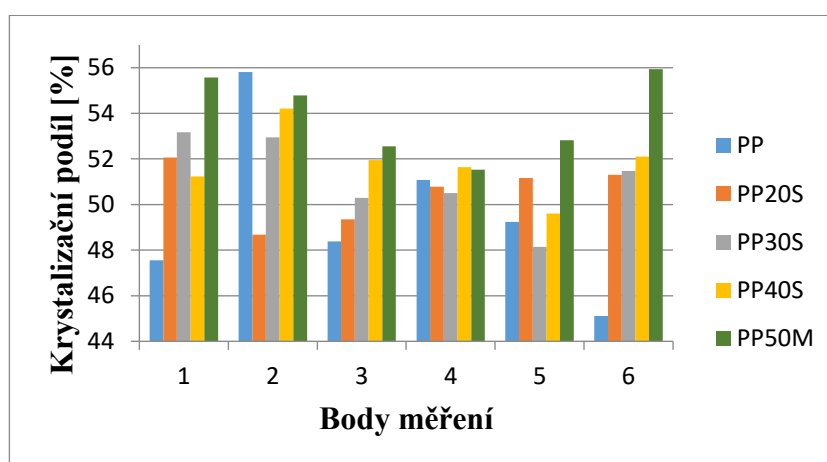


Obr. 8.2 obsah plniva v závislosti na vzdálenosti od vtoky v jednotlivých bodech měření

8.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

V rámci této disertační práce byly provedeny testy DSC na 5 vzorcích. Všechny vzorky byly vstřikovány při tlaku 80 MPa, a jednalo se o materiály PP, PP20S, PP30S, PP40S a PP50M. Jednotlivé navážky byly připraveny ze stejných pozic, ve kterých byly měřeny ostatní mikro-mechanické a jiné vlastnosti. Pro každý materiál jsou uvedeny grafy prezentující první ohřev, první chlazení a krystalizační podíl v jednotlivých bodech měření pro plněné materiály.

Průměrná krystalizace neplněného PP spočítaná z jednotlivých měření byla 49,39 %. Průměrná krystalizace pro vzorky plněné skleněnými vlákny vzrůstala úměrně s mírou plnění, přičemž u PP20S bylo naměřeno 50,55 %, u PP30S 51,09 % a u PP40S 51,79 %. Největší průměrný krystalizační podíl byl zjištěn u PP50M (53,87 %). Jak lze vidět z Obr. 8.3, krystalizace se měnila také podél toku, přičemž viděný trend se velmi podobá tomu, který lze pozorovat u dat naměřených metodou DSI. Obecně vzato, byl krystalizační podíl plněných materiálů vyšší než u neplněného PP, což mohlo být způsobeno právě pozitivním vlivem plniv na krystalizační mechanismy.



Obr. 8.3 Krystalizační podíl všech vzorků měřených DSC odebraných z jednotlivých sekcí s body měření

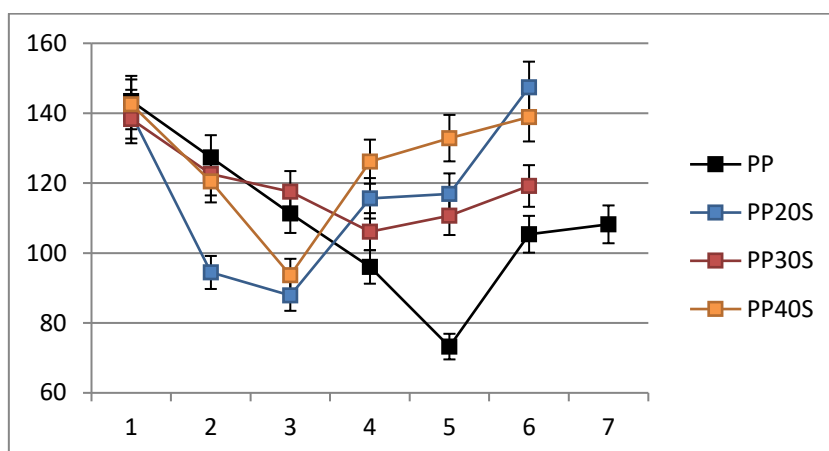
8.4 Měření mikro-mechanických vlastností metodou DSI při zatížení 1 N

Všechny připravené vzorky – PP, PP20S, PP30S, PP40S, PP20M, PP30M a PP50M, byly po vstřikování změřeny na délku zatečení, rozděleny na segmenty, ve kterých se měřilo, a poté změřeny metodou DSI se zatížením 1 a 5 N. Měření bylo vyhodnoceno metodou Oliver a Pharr, bylo provedeno interkvartilové rozpětí pro posouzení odlehlých hodnot a výsledky byly statisticky vyhodnoceny v podobě aritmetického průměru, výběrové směrodatné odchylky a variačního koeficientu.

a) Mikro-mechanické vlastnosti PP se skleněnými vlákny

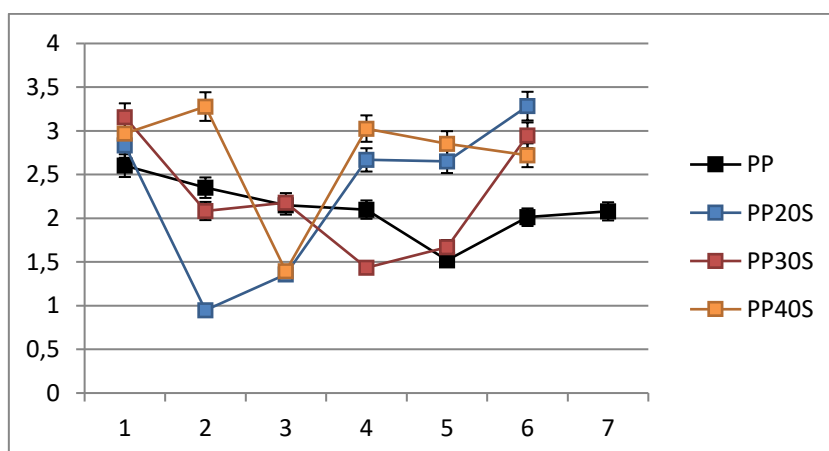
Obr. 8.4 ukazuje závislost vtiskové tvrdosti neplněného PP a PP plněného 20, 30 a 40 % skleněných vláken na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa. V závislostech se nachází lehce rozpoznatelný trend, kdy je v prvním bodě měření zaznamenána nejvyšší tvrdost, která je v tomto případě

dokonce v obdobné výši pro všechny materiály, ale tato tvrdost poté klesá, například pro neplněné PP až k hodnotě 72,23 MPa, a poté se znovu zvedá, kdy nejvyšší hodnota byla naměřena v bodě 6 pro PP20S, a to 147,37 MPa.



Obr. 8.4: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

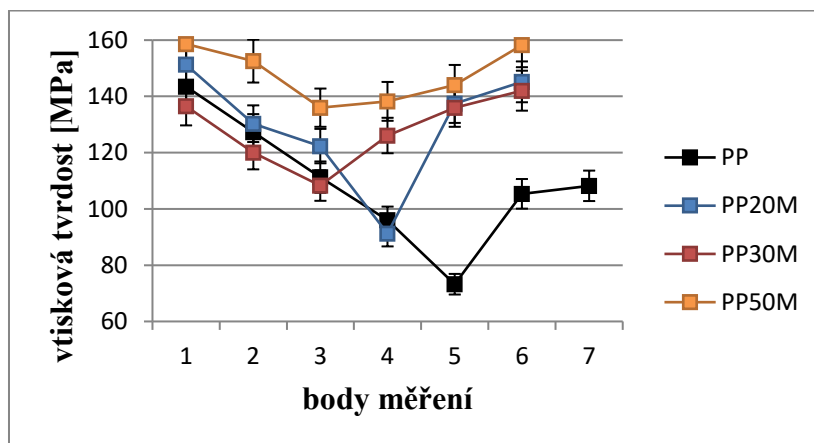
Obr. 8.5 zobrazuje závislost vtiskového modulu neplněného PP a PP plněného 20, 30 a 40 % skleněných vláken na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa. Zajímavá je především závislost PP40S, která oproti předchozím případům vykazuje opačný trend. V první části vtiskový modul stoupá, zatímco v druhé části klesá, jediná odlehlá hodnota byla naměřena ve třetím bodu, kdy modul pružnosti spadnul na druhou nejnižší hodnotu 1,4 GPa. Nejnižší hodnota modulu pružnosti (0,95 GPa) byla naměřena u PP20S v druhém bodu měření. V tomto bodě činila nejvyšší hodnota, která byla zároveň celkově druhá nejvyšší v rámci tohoto grafu, 3,28 GPa. Rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou byl 57,32 %.



Obr. 8.5: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

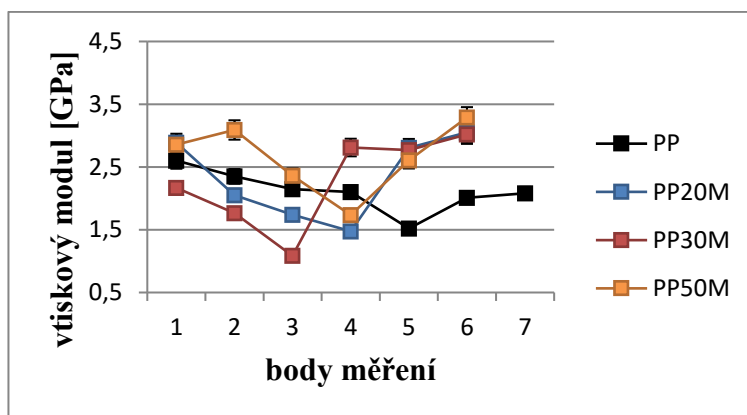
b) Mikro-mechanické vlastnosti PP s mastkem

U poslední sady testovaných vzorků, viz Obr. 8.6 byl také zpozorován obdobný trend. Ten by mohl být způsoben rozdílnou tloušťkou skin vrstvy, která bývá u vstřikovaných vzorků širší uprostřed a užší na začátku a na konci formy. Kdyby tento trend způsobovaly plniva, pak by průběh tvrdosti po délce toku pro neplněné PP musel vypadat jinak než jeho plněné varianty. Nicméně plniva mají zjevný vliv na tvrdost v jednotlivých bodech měření, přičemž největší rozdíl mezi hodnotami byl nalezen v bodě 5, kde činil přibližně 49 %. Nejvyšší hodnota (158,7 MPa) pak byla nalezena u PP50M v bodě měření 1, zatímco nejnižší hodnota (73,2 MPa) byla opět naměřena u neplněného PP v měřícím bodě 5.



Obr. 8.6: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

Naměřené výsledky vtiskového modulu pro vzorky vstřikované při tlaku 80 MPa vykazovaly poměrně nižší rozptyl hodnot než výsledky předchozí, jak je zjevné z Obr. 8.7. Nejvyšších hodnot bylo opět dosaženo u materiálu PP50M, ovšem rozdíly mezi ostatními materiály byly minimální. Celkově nejvyšší hodnota vtiskového modulu byla naměřena u PP50M (3,29 MPa) v bodě měření 6, zatímco nejnižší hodnota (1,09 GPa) byla zaznamenána u materiálu PP30M, a celkový rozdíl tak byl přibližně 66 %. Hodnoty vtiskového modulu neplněného PP se pohybovaly přibližně na středu grafu čili některé koncentrace plniva dokonce zhoršily lokální mikro-mechanické vlastnosti.



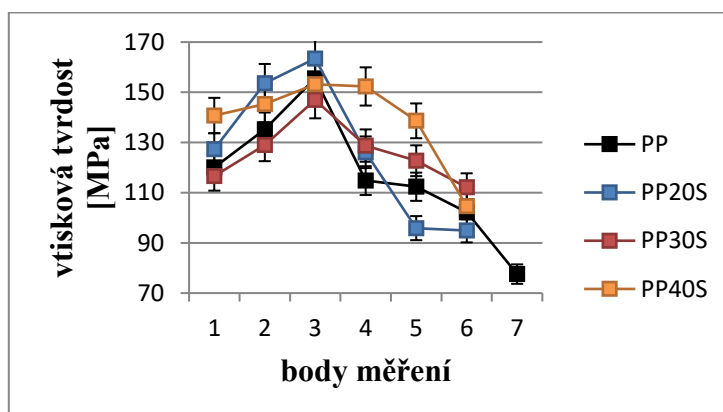
Obr. 8.7: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

8.5 Měření mikro-mechanických vlastností metodou DSI při zatížení 5 N

Vstřikované výrobky disponují kvůli metodě výroby velmi specifickou strukturou skládající se z vysoce orientované povrchové vrstvy, přechodové vrstvy a sférolitického jádra. Díky tomu se mění mikro-mechanické vlastnosti v průřezu směrem ke středu vstřikovaného výrobku. Z toho důvodu je důležité zkoumat také tuto část, do které je možné se dostat právě například vyšší indentační silou s metodou DSI.

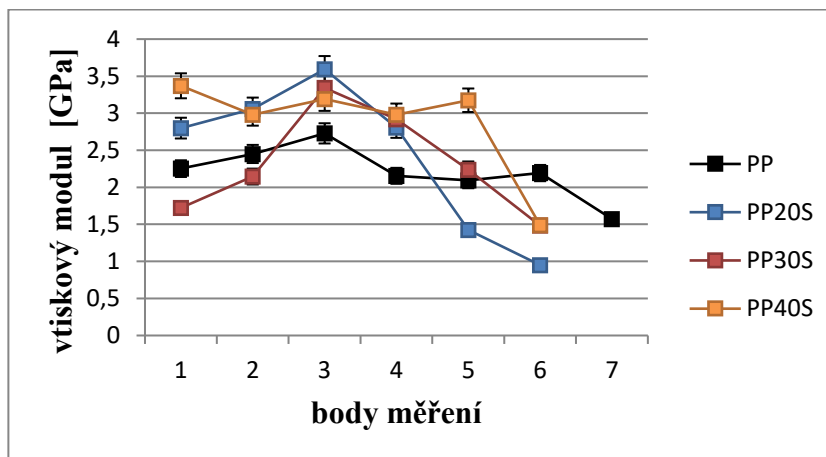
a) Mikro-mechanické vlastnosti PP se skleněnými vlákny

Průměrně nejvyšší tvrdost v Obr. 8.8 byla zaznamenána u materiálu PP40S, ovšem nejvyšší hodnota (163,4 MPa) byla naměřena v bodě 3 u PP20S. Nejnižší hodnota byla opět naměřena u neplněného PP (77,6 MPa), což je v porovnání s nejvyšší hodnotou rozdíl 52,5 %.



Obr. 8.8: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

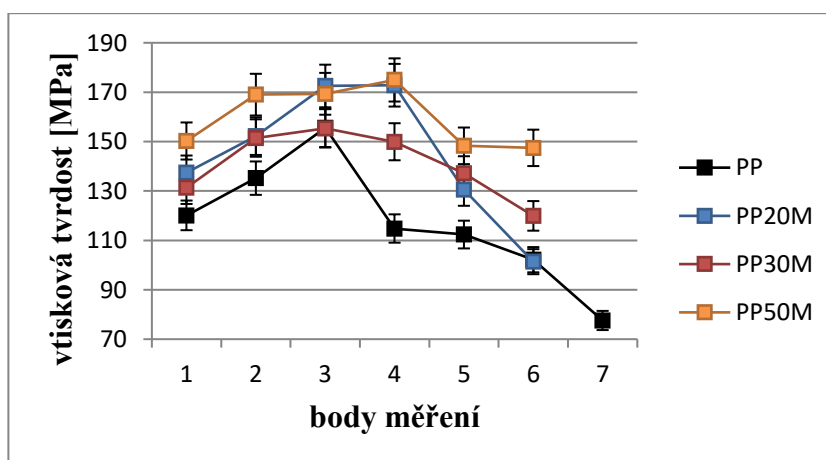
U vzorků vstříkovaných tlakem 80 MPa, jak lze pozorovat na Obr. 8.9, bylo dosaženo nejvyšší tvrdosti (3,59 GPa) v bodu měření 3, a to u všech vstříkovaných materiálů kromě PP40S, které toho dosáhlo hned u vtoku. Největší rozdíl naměřených hodnot byl zaznamenán v bodě 5, kde činil přibližně 55,2 %.



Obr. 8.9: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstříkovací tlak 80 MPa

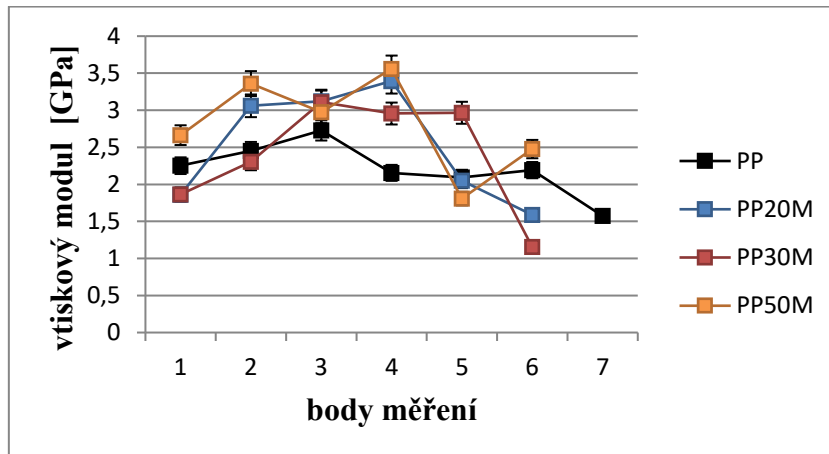
b) Mikro-mechanické vlastnosti PP s mastkem

Vzorky PP20M, PP30M a PP50M ukazují v Obr. 8.10 podobný trend jako v grafu předchozím, ovšem nejvyšší dosažená tvrdost je velmi podobná pro PP50M (174,96 MPa) i PP20M (172,52 MPa). Neplněný PP nepřesáhl tvrdost plněných polymerů v žádném z měřených bodů.



Obr. 8.10: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstříkovací tlak 80 MPa

V předchozích případech tiskového modulu byl uveden jeden případ, kdy se tento parametr dostal pod hodnotu neplněného PP. V Obr. 8.11 se tento případ objevil hned několikrát, například u celkově nejnižší hodnoty (1,15 GPa) vtiskového modulu, která byla naměřena v bodu 6 u PP30M. Naopak nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u PP50M, u kterého bylo v bodě 4 naměřeno 3,56 GPa.



Obr. 8.11: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa

9. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Přínos této disertační práce pro vědu spočívá v poskytnutí široké základny výzkumných dat a poznatků, které popisují vliv vzdálenosti od vtoku na mikro-mechanické vlastnosti neplněného PP a PP plněného mastkem a skleněnými vlákny. Tato práce může být považována za základní kámen budoucích výzkumů týkajících se této tematiky, které se zaměří na individuální části zkoumaného problému a budou se jím zabývat do hloubky. Velká část poznatků poslouží k tvorbě budoucích publikací, na které se snadno naváže, například s výzkumem zaměřujícím se na menší počet vzorků, ovšem mnohonásobně vyšším počtem měření. Takový typ práce by se mohl zaměřit na užší propojení krystalické struktury a mikro-mechanických vlastností vstřikovaného polymeru.

V neposlední řadě se na tento výzkum může navázat také s použitím jiného polymerního materiálu či plniva. Poznatky z této práce mohou být použity také ve výuce na UTB ve Zlíně, kde poslouží především v předmětech zaměřujících se na simulaci toku polymeru ve vstřikovací formě, zejména pak plněných polymerů, jejichž simulace mnohdy nereflektují skutečnost.

Přínos této práce pro technickou praxi spočívá v upřesnění vlastností výrobku z plněného materiálu v různých bodech daného vstřikovaného dílce. V současné době se v technické praxi na tvrdost dílce pohlíží poměrně zjednodušeně, bez ohledu na lišící se vlastnosti po délce toku polymeru ve vstřikovací formě. Poznatky plynoucí z této práce mohou konstruktérům pomoci v zajištění potřebné tvrdosti, například ve velmi namáhaném bodě, bez potřeby zpevnění celého výrobku. Plněné materiály navíc mnohdy představují velkou výzvu při vstřikování, jelikož jejich zatečení není vždy optimální. Poznatky z této práce by tak mohly pomoci s určením vhodných procesních podmínek a míry plnění polymeru pro dosažení optimálních výsledků.

10. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Předložené výsledky disertační práce popisují vliv vzdálenosti od vtoku na mikro-mechanické vlastnosti (vtisková tvrdost, modul a tečení) neplněného PP a PP plněného skleněnými vlákny (20, 30 a 40 %) a mastkem (20, 30 a 50 %). Materiály byly navíc vstříkovány s různými tlaky (40, 60 a 80 MPa). Na základě délky zatečení jednotlivých vzorků byly rozděleny úměrně své délce na individuální body měření, ve kterých byly později provedeny veškeré měření. Výsledky mikro-mechanických vlastností byly získány metodou DSI a pro jejich pochopení byly provedeny testy TMA, DSC a POM.

V rámci TMA bylo zjištěno, že procentuální zastoupení plniv pro materiály vstříkované s tlakem 80 MPa nebylo rovnoměrně distribuováno po celé délce zatečení. Jediný materiál, kde bylo dosaženo poměrně rovnoměrné distribuce plniva, byl PP20S, u kterého byla ve všech bodech měření zjištěna koncentrace kolem 21 %. Naopak materiál PP30S již rozdíl v koncentraci plniva vykazoval, přičemž na konci zatečení bylo naměřeno o 1,2 % více plniva než na jeho začátku. Výsledky naměřené mezi těmito body odpovídaly lineární progresi od začátku až do konce. Polymer plněný největším množstvím skleněných vláken pak dosáhl v bodě měření 1 hodnoty 39,54 hm. %, a v 6. bodě měření 40,88 hm. %. Největší rozdíl v koncentraci plniva mezi začátkem a koncem vstříkovaného vzorku byl pozorován u materiálu PP50M, kde tento rozdíl činil 6,1 %. Tyto rozdíly mezi začátkem a koncem toku mohly být způsobeny tím, jakým způsobem teče polymer ve formě. Fontánový tok expanduje od středu směrem ke studeným stěnám, kde tavenina zamrzá, zatímco tavenina pohybující se mezi těmito zamrzlými vrstvami pokračuje dál do formy. V provedené literární rešerši byl uveden výzkum, ve kterém se tento jev objevoval také. Polymerní plniva, obzvláště pak s vysokým poměrem stran, mohou být obalena taveninou, což jim znemožní tuhnutí v průběhu toku a zamrznou až na konci formy společně s taveninou, která je tam dopravila. To, že se polymer s plnivou nedostane preferenčně ke stěnám může být způsobeno vyšší viskozitou a menší pohyblivostí takového svazku.

Měření DSC bylo provedeno u materiálů PP, PP20S, PP30S, PP40S a PP50M, které byly vyrobeny se vstříkovacím tlakem 80 MPa. Z každé sekce obsahující bod měření byl odebrán vzorek, na kterém bylo provedeno měření DSC. Průměrná krystalizace neplněného PP spočítaná z jednotlivých měření byla 49,39 %. Průměrná krystalizace pro vzorky plněné skleněnými vlákny vzrůstala úměrně s mírou plnění, přičemž u PP20S bylo naměřeno 50,55 %, u PP30S 51,09 % a u PP40S 51,79 %. Největší průměrný krystalizační podíl byl zjištěn u PP50M (53,87 %). Krystalizace se měnila také po délce toku, což mohlo být způsobeno měnícími se krystalizačními podmínkami v závislosti na vzdálenosti od vtoku, na které má zásadní vliv uniformnost teploty formy a vstříkovacího tlaku. Z výsledků je zřejmé, že na začátku toku bylo dosaženo nižší krystalinity než v jeho středu, ovšem směrem od středu ke konci zatečení

byla zjištěna klesající tendence. Vyšší naměřená krystalinita na konci zatečení mohla být způsobena také přítomností většího množství plniv, což bylo potvrzeno testy TMA. Tyto výsledky korelují s tvrzením předložených článků v literární rešerši, které udávají, že přítomnost plniv zvyšuje krystalizaci a to úměrně k míře plnění.

Kromě vlivu na samotnou míru krystalizace měla plniva vliv také na teplotní rozsah, při kterém začínal proces tavení, ale hlavně krystalizace samotná. Krystalizace neplněného PP začala při teplotě 115 °C, vyvrcholila při 110 °C a skončila při 103 °C, zatímco krystalizace PP20S začala, vyvrcholila i skončila přibližně o 10 °C dříve. Velmi podobné hodnoty byly zaznamenány u PP50M, zatímco materiály s větší koncentrací skleněných vláken měly krystalizaci posunutou na dřívější teploty přibližně o další 2-3 °C. Z těchto výsledků vyplývá, že oba typy plniv podporují krystalizaci přibližně stejnou měrou, ovšem skleněná vlákna posunují začátek krystalizace více do vyšších teplot než mastek. Dřívější krystalizace plněných materiálů byla pravděpodobně způsobena menším obsahem krystalizujícího materiálu, ovšem při zachování velikosti tepelného toku.

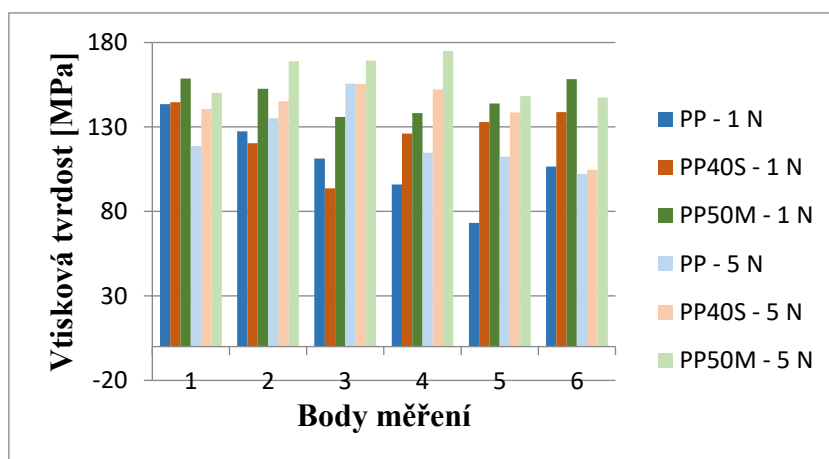
Hlavní výsledky této práce byly získány měřením metodou DSI. Měření probíhalo ve dvou režimech, a to se zatížením 1 N a 5 N, přičemž indentor dosahoval hloubky 20 a 100 μm. Získané výsledky byly podrobeny IQR analýze, která poukázala na odlehle hodnoty, které byly individuálně vyhodnoceny a dle zbytku datového souboru bylo rozhodnuto, zda budou vymazány nebo ponechány. Pro zbylé výsledky byl vypočítán variační koeficient, díky kterému může být vyhodnocena statistická významnost výsledků.

Z výsledků pořízených v obou režimech měření bylo zjištěno, že se mikro-mechanické vlastnosti mění v závislosti na vzdálenosti od vtoku. Obecně vzato byl u aplikovaného zatížení 1 N pozorován trend, kdy byly hodnoty u všech parametrů vyšší na začátku toku, poté klesaly směrem ke středu, a poté se opět zvýšily k původní hodnotě. Naopak u výsledků pořízených v režimu zatěžující síly 5 N bylo zjištěno, že naměřené mikro-mechanické vlastnosti nabíraly opačného trendu, čili byly nižší na začátku, vyšší ve středu vzorku a poté opět nižší na konci zatečení.

Opačný trend mohl být způsoben vyšší hloubkou penetrace, díky čemuž indentor proniknul do jiných vrstev materiálu. Vstřikované součásti nemají po délce toku rovnoměrnou tloušťku jednotlivých vrstev, díky čemuž mohl indentor sbírat data z různých vrstev v jednotlivých bodech měření. Rozdíl byl i v samotných mikro-mechanických vlastnostech, jelikož má krystalická struktura blíže ke středu vzorku více času růst a vytváří tak větší sférolity. Nutno dodat, že ačkoliv byly hodnoty měřené v režimu zatěžující síly 5 N nižší na začátku a konci toku, dosahovaly vyšších hodnot než ty, které byly naměřené ve středu vzorku získaném v režimu zatěžující síly 1 N.

Zjištěné změny mikro-mechanických vlastností jsou dány distribucí krystalické fáze a změnou uspořádání struktury (tvar a velikost sférolitů) podél toku výrobku, u kterého má zásadní vliv rovnoměrnost vstřikovacího tlaku, teploty formy a chlazení.

Získané výsledky umožňují také porovnání mikro-mechanických vlastností neplněného PP a plněného PP. Jak lze vidět z příloženého grafu, vtisková tvrdost naměřená v neplněném PP byla při porovnání s plněnými materiály nižší v řádech jednotek procent ve všech bodech měření. Tento rozdíl v tvrdosti byl způsoben základními vlastnostmi těchto dvou složek, přičemž plniva mastek a skleněná vlákna disponují vyšší tvrdostí než neplněný PP. V rámci vtiskového modulu byl rozdíl mezi neplněným PP a PP plněným 50 % mastku až 49,9 %. Naopak u vtiskového tečení byly hodnoty pro PP50M naměřeny nižší nežu neplněného PP. Rozdíl mezi plněným a neplněným materiálem ovšem nebyl pouze ve velikosti mikro-mechanických vlastností, ale také v konzistenci jednotlivých hodnot, kdy plniva dokázala poskytnout materiálu vyrovnanější výsledky podél toku, což mohlo být způsobeno právě konzistentní náturou plniv, které neprocházejí změnou při vystavení procesním podmínkám.

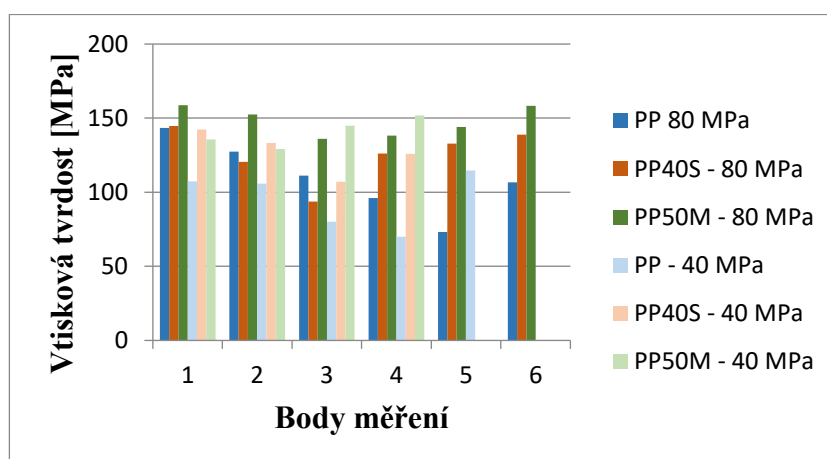


Obr. 10.1 Porovnání výsledků vtiskové tvrdosti naměřené při zatížení 1 N a 5 N

Měření vtiskového modulu vycházelo statisticky hůře než ostatní mikro-mechanické vlastnosti. Hned u několika výsledků vyšel variační koeficient vyšší než 10 %, což by mohlo poukazovat na statistickou nevýznamnost. Ovšem aritmetický průměr vtiskového modulu mohl být ovlivněn přítomností krystalických struktur shish-kebab, ze kterých mohl indenter měřit některé hodnoty. Takový datový soubor by pak mohl vykazovat reálné hodnoty, které nelze vyloučit po provedení metody statistického vyhodnocení odlehlých hodnot IQR.

V této disertační práci byl zkoumán také proměnlivý vstřikovací tlak, a to v hodnotách 40, 60 a 80 MPa. Příložený graf ukazuje nižší hodnoty vtiskové

tvrdosti dosažené u neplněného PP, a to ve všech měřených případech. Naopak u plněných polymerů je porovnání složitější a chybí zde jednoznačný verdikt, jelikož vtisková tvrdost plněných PP je v některých případech nižší pro 80 MPa než pro 40 MPa, a v jiných případech je tomu naopak. Tento jev by mohl být způsoben tokem indukovanou krystalizací, kdy aplikovaný vyšší tlak pomáhá utvářet krystalickou strukturu u neplněného PP, zatímco u plněných PP je tento efekt kompenzován zvýšenou krystalizací zapříčiněnou přítomností plniv.



Obr. 10.2 Porovnání vtiskové tvrdosti mezi vzorky vstřikovaných při 80 a 40 MPa

11. ZÁVĚR

Disertační práce se zabývá studiem vlivu vzdálenosti od vtoku na mikro-mechanické vlastnosti neplněného PP a PP plněného mastkem (20, 30 a 50 %) a skleněnými vlákny (20, 30 a 50 %). Zároveň je v práci zkoumán vliv procesních podmínek, zejména vstřikovacího tlaku, na výše uvedené vlastnosti.

Vybrané materiály byly vstřikovány do formy ve tvaru spirály. Po vstřikování byla u vzorků změřena délka zatečení. Z délky zatečení byly určeny body měření tak, aby naměřené výsledky reprezentovaly vzorek v celé jeho délce. V určených bodech měření bylo provedeno testování mikro-mechanických vlastností metodou DSI, a tyto hodnoty byly statisticky vyhodnoceny metodou IQR a výpočtem variačního koeficientu. Po měření mikro-mechanických vlastností byly vzorky rozřezány a následně měřeny pomocí TMA, DSC a POM. Pro měření TMA a DSC byla odebrána část segmentu obsahujícího jeden bod měření, která byla poté vložena do příslušného zařízení. Pro optické pozorování pomocí POM byly provedeny mikrotomové řezy o tloušťce 15 μm , z nichž se na mikroskopu pořídily snímky.

Z uvedených výsledků vyplývá, že mikro-mechanické vlastnosti nejsou homogenní po celé délce toku. V povrchové vrstvě mají hodnoty vtiskové tvrdosti a modulu tendenci klesat od začátku směrem ke středu, a stoupat od středu směrem ke konci. Opačný trend byl zjištěn v hloubce 100 μm , kde byla objevena tendence hodnot stoupat od začátku směrem ke středu a klesat od středu směrem ke konci vzorku. Na výsledky měl výrazný vliv krystalizační podíl v daném místě měření, použitý tlak, míra plnění i koncentrace plniv v jednotlivých bodech měření.

Z výsledků disertační práce vyplývá, že uvedený výzkum je velmi důležitý pro získání ideálních mikro-mechanických vlastností ve vstřikovaných součástech. Výsledné hodnoty lze ovlivnit celou řadou vstupních parametrů, jako je například míra plnění, typ plniva, zvolené procesní podmínky či místo, ve kterém se mikro-mechanické vlastnosti měří. Správná aplikace znalostí získaných z této práce v průmyslu by mohla vést k optimalizaci konstrukce vstřikovacích forem, ve kterých by se mohlo využít vyztužujícího efektu v místě namáhání změnou vstupních parametrů, a nemuselo by se tak kvůli jedné kritické části přecházet na dražší materiál, který by mohl velmi výrazně ovlivnit ekonomickou stránku vyráběného kusu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Wang, L., Zhang, Y., Jiang, L., Yang, X., Zhou, Y., Wang, X., Li, Q., Shen, C., & Turng, L.-S. (2018). Effect of injection speed on the mechanical properties of isotactic polypropylene micro injection molded parts based on a nanoindentation test. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(14), 47329.
- [2] Głogowska, K., Sikora, J., & Dulebová, L. (2016). The effect of multiple processing of polypropylene on selected properties of injection moulded parts. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 10(32), 65–72.
- [3] Sykutera, D., Wajer, Ł., Kościuszko, A., Szewczykowski, P. P., & Czyżewski, P. (2018). The influence of processing conditions on the polypropylene apparent viscosity measured directly in the mold cavity. *Macromolecular Symposia*, 378(1), 1700056.
- [4] Le, M. C., Belhabib, S., Nicolazo, C., Vachot, P., Mousseau, P., Sarda, A., & Deterre, R. (2011). Pressure influence on crystallization kinetics during injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(11), 1757–1763.
- [5] Liu, F., Guo, C., Wu, X., Qian, X., Liu, H., & Zhang, J. (2011). Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro-injection molding and conventional injection molding. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(3), 686–694.
- [6] Rueda, M. M., Fulchiron, R., Martin, G., & Cassagnau, P. Rheology of polypropylene filled with short-glass fibers: From low to concentrated filled composites. (2017) *European Polymer Journal*, 93, pp. 167–181.
- [7] Lapcik, L., Jindrova, P., Lapcikova, B., Tamblyn, R., Greenwood, R., & Rowson, N. Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites. (2008) *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (5), pp- 2742–2747.
- [8] Świetlicki, M., Chocyk, D., Klepka, T., Prószyński, A., Kwaśniewska, A., Borc, J., & Gładyszewski, G. The structure and mechanical properties of the surface layer of polypropylene polymers with talc additions. (2020) *Materials*, 13 (3), pp. 698.
- [9] Castillo, L. A., & Barbosa, S. E. Comparative analysis of crystallization behavior induced by different mineral fillers in polypropylene nanocomposites. (2020) *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10.
- [10] Lei Xie, Grueneberg, T., Steuernagel, L., Ziegmann, G., & Militz, H. Influence of particle concentration and type on flow, thermal, and mechanical properties of wood-polypropylene composites. (2009) *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 (13), pp. 1940–1951.
- [11] Kocic, N., Kretschmer, K., Bastian, M., & Heidemeyer, P. The influence of talc as a nucleation agent on the nonisothermal crystallization and morphology

of isotactic polypropylene: The application of the lauritzen-hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. (2012) *Journal of Applied Polymer Science*, 126 (4), pp. 1207–1217.

[12] TADMOR, Zehev a Costas G. GOGOS. *Principles of polymer processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2006, 982 s. ISBN 0-471-38770-3

[13] Ovsik, M., Stanek, M., Dockal, A., Fluxa, P., & Chalupa, V. (2021). The influence of surface quality on flow length and micro-mechanical properties of polycarbonate. *Materials*, 14(20)

[14] KUMAR, Anil a Rakesh K. Gupta. *Fundamentals of Polymer Engineering*, Third Edition. CRC Press, 2018, 616 s. ISBN 9781498759502

[15] DUŠEK, Jiří. *Tvrдость, mikrotvrдость, nanotvrдость – čisté kovy měřené metodou DSI*. Brno, 2008. 171 s. Dizertační práce. Masarykova univerzita v Brně.

[16] ČTVRTLÍK, R. *Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev*. Olomouc, 2012. 145 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.

[17] BLÁHOVÁ, O. *Nanoindentační měření povrchových vrstev*. Plzeň, 2007. 112 s. Habilitační práce na strojní fakultě Západočeské univerzity v Plzni.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 3.1: Znázornění způsobu vstřikování do spirálové formy [13]</i>	8
<i>Obr. 6.1: Indentační křivka (a), časový diagram indentační zkoušky (b) [16] ..</i>	11
<i>Obr. 8.1: Délka zatečení pro jednotlivé materiály s různým vstřikovacím tlakem</i>	15
<i>Obr. 8.2 obsah plniva v závislosti na vzdálenosti od vtoku v jednotlivých bodech měření.....</i>	16
<i>Obr. 8.3 Krystalizační podíl všech vzorků měřených DSC odebraných z jednotlivých sekcí s body měření</i>	17
<i>Obr. 8.4: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	18
<i>Obr. 8.5: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	18
<i>Obr. 8.6: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	19
<i>Obr. 8.7: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	20
<i>Obr. 8.8: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	20
<i>Obr. 8.9: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	21
<i>Obr. 8.10: Závislost vtiskové tvrdosti na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	21
<i>Obr. 8.11: Závislost vtiskového modulu na vzdálenosti od vtoku pro vstřikovací tlak 80 MPa</i>	22
<i>Obr. 10.1 Porovnání výsledků vtiskové tvrdosti naměřené při zatížení 1 N a 5 N</i>	26
<i>Obr. 10.2 Porovnání vtiskové tvrdosti mezi vzorky vstřikovaných při 80 a 40 MPa</i>	27

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 8.1 Vzdálenost bodů měření od vtoku do formy pro neplněný PP vstřikovaný při různých tlacích.....</i>	13
<i>Tabulka 8.2 Vzdálenost bodů měření od vtoku do formy pro všechny plněné PP vstřikované při různých tlacích</i>	13

ZKRATKY A SYMBOLY

Zkratky			
PP	polypropylen	PLM	Mikroskop s polarizovaným světlem
iPP	izotaktický polypropylen	PDI	polydispezní index
sPP	syndiotaktický polypropylen	ITT	index toku taveniny
aPP	ataktický polypropylen	Λ	polydisperzní faktor
DSC	diferenciální skenovací kalometrie	IPD	mezi částicová vzdálenost
DSI	instrumentovaná indentační zkouška		

Symboly			
$\dot{\gamma}$	rychlost smykové deformace	H_{IT}	vtisková tvrdost
η	smyková viskozita	E_{IT}	vtiskový modul pružnosti
η_E	elongační viskozita	C_{IT}	indentační creep
η_0	smyková viskozita při nulové rychlosti smykové deformace	α	koeficient plniv
η_r	relativní viskozita	K_g	nukleační parametr
τ	smykové napětí	d_{50}	velikost část plniva
G	smykový modul	E^*	redukovaný elastický modul
E	modul pružnosti	T_g	Teplota skelného přechodu
ε	poměrné délkové protažení	T_m	Teplota tavení
σ	mechanické napětí	σ_y	zdánlivá mez kluzu
Φ	objemové zastoupení plniva	S_v	charakteristická plocha povrchu
p	poměr rozměrů částic		

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Web of science články

Ovsik, M., Stanek, M., Dockal, A., Vanek, J., & Hylova, L. Influence of cross-linking agent concentration/beta radiation surface modification on the micro-mechanical properties of polyamide 6. (2021). *Materials*, 14(21), pp. 6407.

Ovsik, M., Stanek, M., Dockal, A., Fluxa, P., & Chalupa, V. The influence of surface quality on flow length and micro-mechanical properties of polycarbonate. (2021). *Materials*, 14(20), pp. 5910.

Ovsik, M., Manas, M., Stanek, M., Dockal, A., Vanek, J., Mizera, A., Adamek, M., & Stoklasek, P. Polyamide surface layer nano-indentation and thermal properties modified by irradiation. (2020). *Materials*, 13(13), pp.2915.

Fluxa, P., Stanek, M., Ovsik, M., & Dockal, A. Polyoxymethylene flow enhancement using the rough surface injection mould cavity. (2020). *MM Science Journal*, 2020(2), pp. 3878–3881.

Ovsik, M., Stanek, M., Dockal, A., & Fluxa, P. Improvement of polymer surface layer by electron radiation. (2020). *MM Science Journal*, 2020(2), pp. 3882–3886.

Ovsik, M., Stanek, M., Dockal, A., & Hylova, L. Utilizing instrumented hardness test to measure properties of Polyamide surface layer. (2020). *MM Science Journal*, 2020(2), pp. 3887–3891.

Ovsik, M., Manas, M., Stanek, M., Dockal, A., Mizera, A., Fluxa, P., Bednarik, M., & Adamek, M. Nano-mechanical properties of surface layers of polyethylene modified by irradiation. (2020). *Materials*, 13(4), pp. 929.

Dockal, A., Ovsik, M., Fluxa, P., Stanek, M., & Senkerik, V. Implementation of natural fillers in polyethylene and the resulting mechanical properties. (2020). *Materiali in Tehnologije*, 54(3), pp. 341–343.

Ovsik, M., Fluxa, P., Stanek, M., Dockal, A., & Reznicek, M. Influence of applied electron radiation on the properties of a polyamide 11 surface layer. (2020). *Materiali in Tehnologije*, 54(3), pp. 345–347.

Reznicek, M., Ovsik, M., Stanek, M., Merinska, D., & Dockal, A. The influence of the nano-filler filling amount on creep properties. (2019). *MM Science Journal*, 2019(01), pp. 2827–2831.

Web of science konferenční příspěvky

Ovsík, M., Staněk, M., Dočkal, A., & Fluxa, P. Local nano-mechanical properties of cross-linked polybutylene. (2020). *Acta Polytechnica CTU Proceedings*, 27, pp. 112–115.

Ovsík, M., Staněk, M., Dočkal, A., & Fluxa, P. Electron radiation effect on indentation creep of construction polymers. (2020). *Acta Polytechnica CTU Proceedings*, 27, pp. 116–120.

Ovsík, M., Fiala, T., Manas, M., & Dockal, A. Ultra-nano indentation properties of crosslinked PBT. (2018). *MATEC Web of Conferences*, 210, pp. 02038.

Ovsík, M., Hylova, L., Hudec, I., & Dockal, A. Nano-indentation test of electron beam irradiated polyamide 11. (2018). *MATEC Web of Conferences*, 210, pp. 02037.

Scopus články

Ovsík, M., Stanek, M., Dockal, A., Reznicek, M., & Hylova, L. (2019). Improving surface properties of linear polyethylene by radiation measured by Ultra-Nano indentation test. *Materials Science Forum*, 952, 172–179.

Reznicek, M., Měřínská, D., Ovsík, M., Stanek, M., Dockal, A., & Kopecka, K. (2019). Influence of nano-filler type on technological processing and resulting mechanical properties. *Materials Science Forum*, 952, 180–187.

Ovsík, M., Stanek, M., Dockal, A., Manas, M., & Hylova, L. (2019). Measurement of modified surface properties (micro-creep) of Polyamide by modern indentation method. *Materials Science Forum*, 952, 163–171.

Ovsík, M., Stanek, M., Dockal, A., Manas, M., & Senkerik, V. (2018). Ultra-nano indentation test of crosslinked PBT irradiated by beta rays. *International Journal of Mechanics*, 12, 239–245.

Ovsík, M., Stanek, M., Dockal, A., Reznicek, M., & Skrobak, A. (2018). Nano-indentation test of crosslinking polyamide 11 by electron beam. *International Journal of Mechanics*, 12, 232–238.

CURRICULUM VITAE

Osobní informace

Ing. Adam Dočkal, Ph.D.

10. 6. 1993

Zarámí 132, Zlín 760 01, Česká republika

a_dockal@utb.cz

+420 775 024 656



Vzdělání

2013–2016 Bc.

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
Bakalářský titul v oboru – Technologická zařízení (*B3909*)

2016–2018 Ing.

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
Magisterský titul v oboru – Konstrukce technologických
zařízení (*N3909*)

2018–2023 Ph.D.

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
Doktorský titul v oboru – Nástroje a procesy (*P3909*)

Osobní dovednosti

Mateřský jazyk čeština

Jiné jazyky angličtina – C2

Italština – A1

Řidičský průkaz B

PC dovednosti Microsoft Office Tools

CATIA V5

Autodesk Fusion

AutoCAD

Ing. Adam Dočkal, Ph.D.

Mikro-mechanické vlastnosti plněného polypropylenu v závislosti na vzdálenosti od vtoku

Micro-mechanical Properties of Filled Polypropylene in Dependence on Flow
Length

Teze disertační práce

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

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2023

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7678-168-9

