

Vliv procesních podmínek při vstřikování na mechanické vlastnosti a morfologii poly(-1-butenů)

Bc. Jan Olšák

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan OLŠÁK**

Osobní číslo: **T100004**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vliv procesních podmínek při vstřikování na
mechanické vlastnosti a morfologii poly(1-butenů).**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerši na zadané téma, kde bude popsán materiál a vliv zvolené zpracovatelské technologie a procesních parametrů na morfologii a mechanické vlastnosti.
2. Experimentální část bude obsahovat popis zkušebních metod a procesu. Mechanické vlastnosti budou hodnoceny na základě procesních parametrů a sledován jejich vliv na morfologii.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- Suh, J., White, J.L.; Structure development of various polyolefins in injection molding; (2006) Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, 2, pp. 760-765.
- Kalay, G., Kalay, C.R.; Structure and physical property relationships in processed polybutene-1; (2003) Journal of Applied Polymer Science, 88 (3), pp. 814-824.
- Kalay, G., Kalay, C.R.; Interlocking Shish-Kebab morphology in polybutene-1; (2002) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 40 (17), pp. 1828-1834.
- Shao, H., Yao, W., Huang, B., Zhao, Y.; Effect of crystallinity and spherulite structure on the mechanical properties of poly(1-butene); (2009) Journal of Polymer Engineering, 29 (6), pp. 341-354.
- Chvátalová, L., Beníček, L., Berková, K., Čermák, R., Obadal, M., Verney, V., Commereuc, S.; Effect of annealing temperature on phase composition and tensile properties in isotactic poly(1-butene); (2011) Journal of Applied Polymer Science,
- Čermák, R., Obadal, M., Ponížil, P., Polášková, M., Stoklasa, K., Hečková, J.; Injection-moulded β - and α -polypropylenes: II. Tensile properties vs. processing parameters; (2006) European Polymer Journal, 42 (9), pp. 2185-2191.
- Čermák, R., Obadal, M., Ponížil, P., Polášková, M., Stoklasa, K., Lengálová, A.; Injection-moulded β - and α -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters; (2005) European Polymer Journal, 41 (8), pp. 1838-1845.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

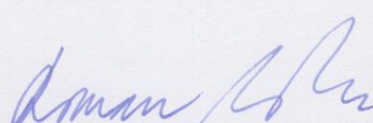
Datum zadání diplomové práce: **10. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

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

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

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

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Teoretická část diplomové práce všeobecně nastiňuje vlastnosti použitého materiálu poly(-1-butenu) a jeho strukturní vlastnosti, včetně jeho specifické transformace do několika různých krystalických forem, které se liší např. teplotou tání, mechanickými vlastnostmi atd. Jedna z nejčastější průmyslová technologie zpracování polymerního materiálu je technologie vstřikování a je jí v teoretické části také věnována pozornost.

Následující experimentální část se věnuje specifikacím samotného zadání diplomové práce; tj. vlastnostem a morfologii zkušebních těles vstřikovaných za různých procesních podmínek. Měnily se čtyři technologické parametry při vstřikování. Jednalo se o vstřikovací rychlost, vstřikovací tlak, dobu dotlaku a tlak dotlaku. Po navstřikování zkušebních těles se provedla zkouška tvrdosti, rozdíl hmotností, tahová zkouška, rentgenografie a optická mikroskopie.

Klíčová slova: poly(-1-buten), struktura, vstřikování, morfologie, procesní podmínky

ABSTRACT

The theoretical part of the thesis outlines the general properties of the material poly (1-butene) and its structural properties, including specific transformation behavior resulting in several forms, which differ in the melting temperature, mechanical properties etc. The most common industrial processing technology of polymeric material is injection molding technology and a chapter is devoted to this processing technology.

The following experimental part is focused on practical specifications of this thesis, which deals with properties and morphology of injection molded test specimens under various processing conditions. The four important technological parameters of the injection molding were changed; namely: injection speed, injection pressure, holding pressure and holding pressure time. After preparation of specimens, hardness test were performed, the difference in weight, tensile test, x-ray diffraction and optical microscopy.

Keywords: poly(-1-butene), structure, injection molding, morphology, processing conditions

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce, Ing. Lubomíru Beníčkoví, Ph.D. za pomoc a čas, který mi věnoval. Také Ing. Jiřímu Kalousovi za asistenci při měření na diplomovou práci. Zároveň chci poděkovat své rodině za trpělivost u mého studia, i u psaní této práce. Zvláště Mgr. Pavle Olšákové za značné gramatické korektury, psychickou podporu a Petru Zeliosovi za úpravu pořízených fotografií.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval, odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLY(-1-BUTEN) (PB-1)	12
1.1 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	12
1.2 VLASTNOSTI MATERIÁLU	13
1.2.1 Krystalické modifikace	14
2 POLYMERNÍ TAVENINA	16
2.1 ZPRACOVÁNÍ POLYMERNÍ TAVENINY VSTŘIKOVÁNÍM	16
2.1.1 Vstřikovací cyklus.....	17
2.1.2 Vstřikovací stroj	19
2.2 NASTAVENÍ ČASŮ VSTŘIKOVACÍHO CYKLU	20
2.2.1 Doba vstřikování	20
2.2.2 Doba dotlaku	21
2.2.3 Doba plastikace	22
2.2.4 Doba chlazení.....	22
2.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KVALITU VÝROBKŮ	23
2.3.1 Tok taveniny ve formě	24
3 STRUKTURA A KRYSTALIZACE POLYMERŮ	25
3.1 MOŽNÉ KRYSTALICKÉ STRUKTURY	28
3.2 MODELY KRYSTALICKÉ STRUKTURY	29
3.2.1 Šis-kebab struktura.....	30
3.3 PŘEDPOKLADY PRO KRYSTALIZACI	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 CÍL EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	33
5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	34
5.1 ZKUŠEBNÍ TĚLESA PŘIPRAVENÁ VSTŘIKOVÁNÍM	34
5.2 NASTAVENÍ PARAMETRŮ VSTŘIKOVACÍHO STROJE	35
6 ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ MATERIÁLU	38
6.1 MECHANICKÉ ZKOUŠKY	38
6.1.1 Zkouška tvrdosti.....	39
6.1.1.1 Tvrdost pryže a měkkých polymerů	40
6.1.2 Lomové děje u polymerů	40
6.1.2.1 Tahová zkouška	41
7 STRUKTURA A MORFOLOGIE	44
7.1 RENTGENOGRAFIE.....	45
7.2 OPTICKÁ MIKROSKOPIE	47
7.2.1 Pozorování Skin – Core efektu	48
8 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	50

8.1	MĚŘENÍ TVRDOSTI SHORE D	50
8.2	MĚŘENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	53
8.3	MĚŘENÍ HMOTNOSTI VSTŘIKOVANÝCH VZORKŮ.....	57
8.4	VYHODNOCENÍ RENTGENOGRAFIE.....	59
8.5	VYHODNOCENÍ FOTOGRAFIÍ OPTICKÉ MIKROSKOPIE.....	61
ZÁVĚR		69
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		72
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		76
SEZNAM OBRÁZKŮ		78
SEZNAM TABULEK.....		80

ÚVOD

V dnešní době, v posledních několika desetiletích se staly polymerní materiály nedílnou součástí života všech lidí. Polymerní materiály, ať syntetické či přírodní, se využívají na výrobu velmi různých předmětů různých tvarů, velikostí i barev. Využívají se od automobilového průmyslu až po specifické využití ve farmacii. Jejich hlavní výhodou je náhrada za ostatní materiály, jako je kov. Proto se polymerní materiály hojně využívají na rozvod vody. Právě v tomto odvětví se stále častěji využívá poly(-1-buten), zejména se využívá pro výrobu potrubí na teplou vodu a podobné aplikace, kde jsou vyžadovány jeho charakteristické vlastnosti.

Nejčastější zpracovatelskou technologií polymerních materiálů je vstřikování. Tato technologie se od padesátých let 20. století velmi rychle rozvinula. Hlavně vlivem vzrůstající poptávky po produktech automobilového průmyslu, kde se velmi hojně využívají polymerní materiály. S rostoucím uplatněním vstřikování a jeho rychlého rozvoje úměrně rostou i požadavky na vlastnosti vstřikovaných materiálů. Dále se rozvíjely různé modifikace vstřikovacího procesu. Souběžně s rozvojem modifikací probíhal konstrukční vývoj forem a vstřikovacích strojů. Když tedy kvalitu výrobků ovlivňuje konstrukce formy, chlazení, vstřikovací parametry i samotný materiál, tak se objevuje jedna velmi zajímavá otázka. Jaký je vliv procesních podmínek na výsledné vlastnosti výrobku?

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLY(-1-BUTEN) (PB-1)

Poly(-1-buten) patří mezi polyolefiny. Pod pojmem polyolefiny rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. Díky velkému objemu výroby polyetylenu a polypropylenu jsou polyolefiny největší skupinou vyráběných syntetických polymerů. [1]

Důvodem je dostupnost surovin k výrobě, specifické vlastnosti a snadná zpracovatelnost různými technologiemi. Mezi nejvýznamnější polyolefiny patří polyetylen, polypropylen, poly(-1-buten), polyisobuten, poly(-4-methyl-1-penten). [2]

1.1 Molekulární struktura

Tento polymerní materiál se vyrábí polymerací butenu-1 za přítomnosti ZNK (Ziegler-Natta) katalyzátorů. Tak vzniká většinou izotaktický polymer, ale je nutno odstranit ataktický podíl a katalyzátor se rozkládá, jako při výrobě polypropylenu. Na rozdíl od HDPE má větší molekulovou hmotnost a může se vyskytovat ve třech krystalických formách: [4]

- a) nestabilní krystalická forma- vzniká ochlazením taveniny
- b) stabilní forma- během týdne až deseti dní při pokojové teplotě nestabilní krystalická forma přejde ve stabilní formu
- c) forma vzniklá krystalizací v roztoku- obsah krystalické fáze je kolem 50 %

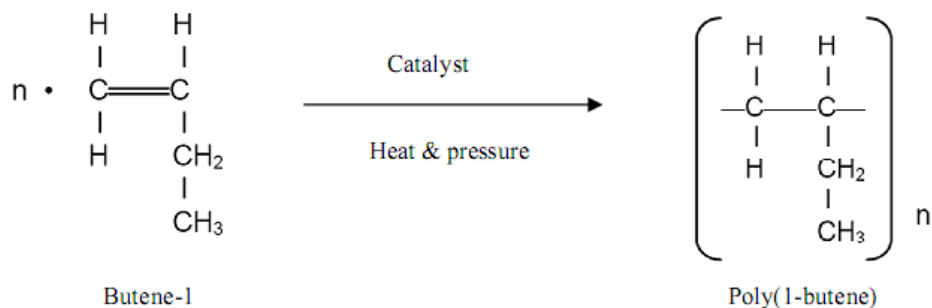
Existují tři varianty uspořádání polymerních řetězců: syndiotaktický; izotaktický; ataktický.

V chemické struktuře se PB-1 odlišuje od polyetylenu a polypropylenu množstvím atomů uhlíku v molekule monomeru.

Struktura:

- a) tetragonální: $T_m = 124 \text{ }^\circ\text{C}$
- b) rombická: $T_m = 135 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_g = -20 \text{ }^\circ\text{C}$, stupeň krystalinity $\sim 50 \text{ }%$.



Obr. 1. Reakce výroby PB-1 [3]

Monomer: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Monomer se získává z frakce ropy C4 a následně se cis-2 a trans-2 izomery oddělí frakční destilací.

Polymerace: komplexně-koordináční (iontová)

Katalyzátor: ZNK, Podmínky: teplota 50-70 °C, tlak 0,7-1 MPa. [2]

1.2 Vlastnosti materiálu

Poly(-1-buten) vykazuje velkou odolnost proti korozi za napětí a také mimořádnou odolnost proti tečení. Za tyto vlastnosti materiál vděčí vysoké molekulové hmotnosti spojené s krystalinikou. Za běžných teplot je houževnatější než např. polypropylen. Proto je tento polymerní materiál často používán k výrobě trubek. Trubky z PB-1 mohou být díky lepším vlastnostem menší tloušťky než trubky z polypropylénu. Jeho vhodné použití na trubky je také spojeno s jeho dlouhodobou odolností i teplotám až 90 °C. [1,4]

Chemická odolnost nebo elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. Jako ostatní polyolefiny se také zpracovává. Jeho mimořádná krystalická struktura je proto využívána v takových aplikacích, kde se vyžaduje vysoká pevnost, ohebnost a teploty použití až 90 °C.

Materiál zahřátý na teplotu 190 °C a více se snadno tvaruje, vstříkuje, lisuje a lze použít i na vyfukování. Poly(-1-buten) lze snadno svařovat a díky krystalické struktuře není náchylný k praskání. Vykazuje sice relativně dobrou odolnost proti chemikáliím, ale má nižší odolnost vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům.

Další výhodou PB-1 je velmi dobrá odolnost proti otěru za mokra, výborná tekutost taveniny, odolnost proti difundování kyslíku. PB-1 je kompatibilní s PP a jinými termoplastickými elastomery. [1]

1.2.1 Krystalické modifikace

Poly(-1-buten) je polymorfni materiál vyskytující se v pěti krystalografických modifikacích. Tyto modifikace se označují jako I, II, III, I' a II'. Všechny modifikace, kromě formy III, se připravují krystalizací z taveniny, zatímco forma III se vytváří při krystalizaci z roztoku. [5]

Fáze I je produktem transformace fáze II. Pokud se krystalizace taveniny provádí za zvýšeného tlaku, tak se objevuje fáze I'. Teplota tání se liší pro každou fázi. Fáze I taje při 130 °C a fáze I' taje při 90-95 °C, ale i přes tyto rozdíly tvoří identickou krystalickou strukturu. [6]

Ale existují i určité výjimky. Fáze I může krystalizovat přímo z taveniny i za atmosférického tlaku, tento způsob je velmi důležitý pro průmysl.

Krystalická fáze II krystalizuje z taveniny za atmosférického tlaku a tvoří šroubovicovou konformaci. Tato fáze se pozvolna mění na fázi I během několika dní. Teplota tání fáze II je 124 °C.

Krystalická fáze III krystalizuje z roztoku ve formě šroubovice, ale může také krystalizovat z taveniny pod vysokým tlakem a působením nukleačních činidel. [7] Tato krystalická forma- fáze je ze všech nejméně stabilní nad 95 °C a velmi rychle transformuje na formu II, která se opět pozvolna transformuje na formu I.

Spontánní fázová transformace fáze II na fázi I byla objevena Natta et al. v jejich raných pracích. Toto chování materiálu bylo detailně zkoumáno, protože značně omezuje praktické využití poly(-1-butenu). [8]

Transformace jednotlivých forem je nejdůležitější vlastnost PB-1. Zpracováním z taveniny se nejčastěji připravuje forma II. Materiál v této formě má volně zabalenu strukturu a jeho hustota 0,907 g/cm³ je jen mírně vyšší než v případě amorfního materiálu, který má hustotu 0,868 g/cm³. Zpracovaný materiál je velmi tvárný a mechanicky málo odolný. Ale tato forma je metastabilní a pomalu se mění do hustější, stabilnější formy I, která má hustotu

0,95 g/cm³. V důsledku této transformace získává materiál mnohem lepší mechanické vlastnosti. [5]

Mechanismus transformace z fáze II na I není doposud zcela objasněn. Lze říci, že transformace probíhá vlivem lokálního působení napětí a nukleace. Kinetika transformací jednotlivých forem poly(-1-butenu) je ovlivněn tlakem, mechanickým zatížením, teplotou, ale také přísadami a složením použitého materiálu. Nakafuku a Miyaki pozorovali, že krystalizací taveniny PB-1 pod vysokým tlakem lze vyrobit stabilní formu I', která vykazuje za atmosférického tlaku nižší teplotu tání (96 °C). Toto chování je charakteristické i při srovnání teploty tání forem II a II'. Forma II' je také metastabilní za atmosférického tlaku a mění se na formu I' za pokojové teploty. [5]

V materiálu, ve kterém převládá forma I, nelze dosáhnout velké orientace molekul pomocí prodlužování za studena, a tedy jsou hodnoty prodloužení a pevnosti nižší ve srovnání s materiálem tvořeného formou II. [5,8] Můžeme tedy říci, že mechanické vlastnosti PB-1 jsou přímo řízeny jeho polymorfním složením.

2 POLYMERNÍ TAVENINA

Pro kvalitní zpracování polymeru je nutno dosáhnout homogenní taveniny. Použitý polotovar pro zpracování se používá nejčastěji ve formě válcovitého granulátu. Tento tvar granulátu je definován jako zrno pravidelného tvaru s minimálními odlišnostmi. Nejvíce obvyklé tvary granulátu pro zpracování je válcovitý tvar. Ale existuje i tvar granulátu ve formě kuliček nebo i krychliček o rozměrech okolo 4 mm. [9] Válcovitý tvar granulátu je používán nejčastěji z důvodu dobré pohyblivosti v násypce i ve šneku vstřikovacího stroje v plastikační jednotce. Tvar granulí ovlivňuje velikost sypného úhlu, který udává úhel sklonu roviny, při kterém dochází k samospádu granulí.

2.1 Zpracování polymerní taveniny vstřikováním

Nejpoužívanější technologie zpracování polymerních materiálů, tedy vstřikování, je v současné době často používána. Je to proto, že lze touto technologií vyrábět produkty, které mohou být považovány za konečný výrobek nebo slouží jako polotovar. Nebo se mohou také jednotlivé vstřikované díly zkompletovat do složitějšího celku. Takovéto výrobky se vyznačují dobrou rozměrovou i tvarovou přesností, mohou se vyrábět jako prototypy, ale také ve velkých sériích s poměrně identickými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi.

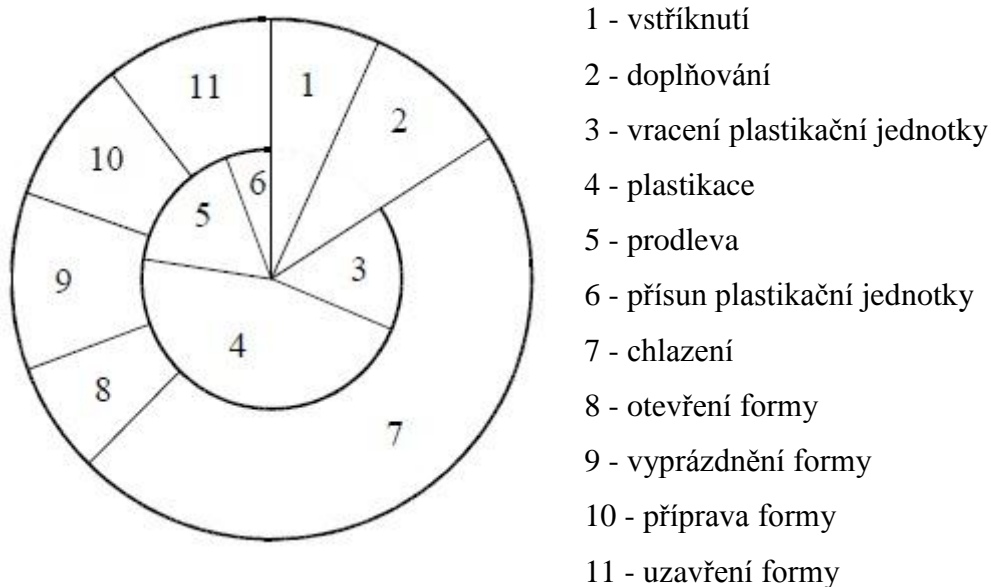
Technologie vstřikování je proces diskontinuální, cyklický. Pomocí vstřikování lze zpracovávat téměř všechny druhy termoplastů a v omezené míře lze vstřikovat také reaktoplasty nebo kaučuky. [10] Samotná technologie zpracování se významně podílí na finálních vlastnostech a kvalitě výrobků. Mohou se tedy v rámci určitých podmínek vyrábět výrobky „na míru“ podle požadovaných vlastností nebo i barvy.

Vstřikování je jeden ze způsobů tváření plastů, kdy je dávka polymerní taveniny z tlakové komory vstříknuta velkou rychlostí do uzavřené dutiny kovové formy, kde ztuhne v požadovaný výrobek. Vstřikovací forma nemusí být pouze ocelová, ale může být z různých slitin nebo může být dutina formy povrchově upravena (např. kvůli lesku vstřikovaného výrobku). Tlaková komora je pouze jedna z částí vstřikovacího stroje a zásoba zpracovaného materiálu je v ní stále doplňována během vstřikovacího cyklu. Tato technologie, zkráceně řečeno, poskytuje řadu výhod, jsou to: krátký čas vstřikovacího cyklu, možnost vyrábět jednoduché i složité produkty s dobrými tolerancemi rozměrů,

možnost povrchové úpravy a konstrukční flexibilita, umožňující eliminovat konečné povrchové úpravy a montážní operace. [11] Samozřejmě s výhodami jsou spojeny i určité nevýhody, patří zde hlavně: vysoké investiční náklady, složitost vstřikovacích forem a samozřejmě i fakt, že pro velmi malé výrobky je nutno využívat strojní zařízení, které je neúměrně rozměrné oproti vyráběnému plastovému dílu.

2.1.1 Vstřikovací cyklus

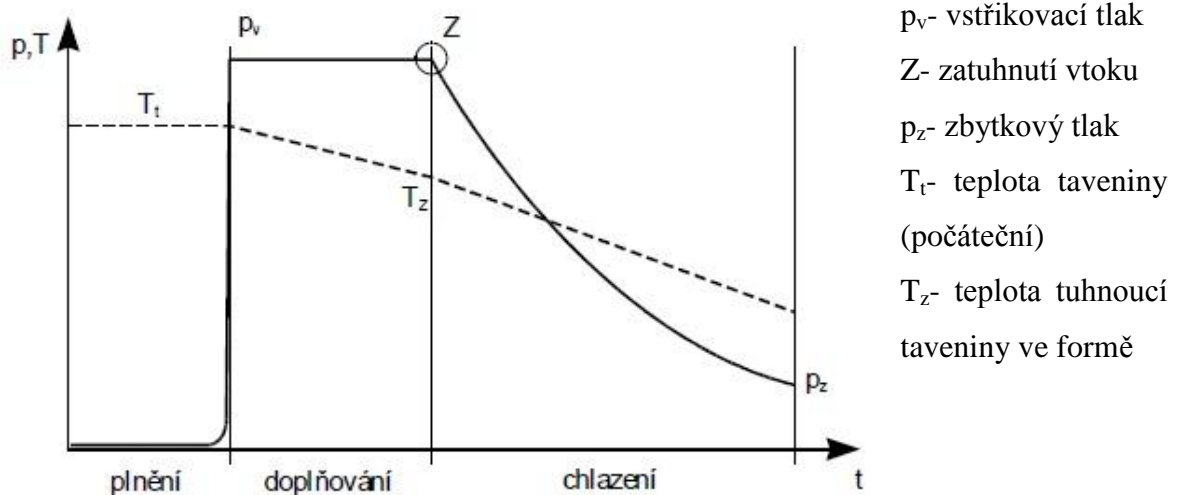
Jak lze vidět z níže uvedeného obrázku, vstřikovací cyklus je sled přesně specifických úkonů, které dohromady probíhají v poměrně krátké době a vyznačuje se velmi vysokou produktivitou. Tento proces je neizotermický a použitý polymerní materiál prochází teplotním cyklem. [11] V tomto vstřikovacím cyklu je poměrně složité pro laika říci, kde je počátek cyklu. Za počátek se může považovat okamžik, kdy dojde k uzavření formy. Schéma vstřikovacího cyklu lze vidět na obrázku.



Obr. 2. Časový průběh vstřikovacího cyklu [12]

Z objemné násypky, kde se doplňuje polymerní materiál ve formě granulátu, se materiál dávkuje do plastikační jednotky. Tato plastikační jednotka je pístová nebo šneková. Častěji

se ale používá šneková plastikační jednotka. V plastikační jednotce se převádí polymerní materiál do plastikovaného stavu, zpravidla působením tepla. Když se plastikační jednotka se zpracovaným materiálem v podobě polymerní taveniny přisune k formě, tak se pod vysokým tlakem dopravuje polymerní tavenina vtokovým systémem do dutiny formy. Následuje určitá doba, kdy se dutina formy plní polymerní taveninou, což se nazývá doba plnění. Po úplném zaplnění dutiny formy se působí na materiál tlakem, který je označován jako dotlak. [11,12] Dobu působení dotlaku lze popsat jako dobu doplňování. Dotlak je jedním z důležitých nastavovatelných parametrů vstřikovacího stroje. Dotlak ovlivňuje vliv smrštění výsledného výrobku, ale také eliminuje unikání materiálu z dutiny formy. Vhodným dotlakem lze také ovlivňovat i zbytkové pnutí ve výstřiku.



Obr. 3. Průběh tlaku a teploty ve formě [12]

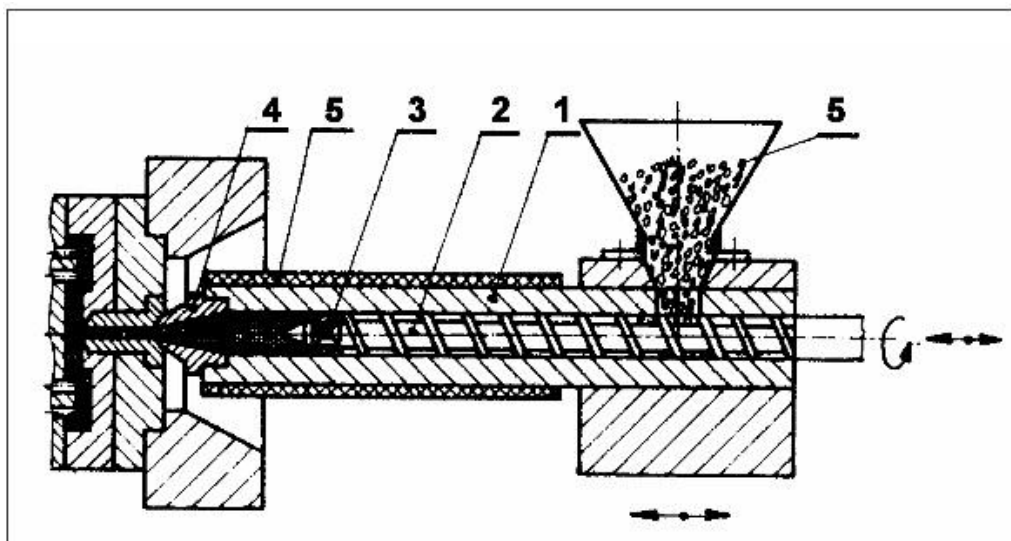
Doba doplňování je omezena zatuhnutím polymerního materiálu ve vtokovém systému. V následné fázi cyklu zůstává zaplněná forma ještě určitou dobu uzavřená a probíhá velmi důležitá část cyklu, chlazení výstřiků. Doba chlazení závisí na samotných rozměrech výrobku, hlavně na jeho tloušťce a na teplotě samotné formy. Platí tedy, že čím je tloušťka výstřiku větší a teplota formy je vyšší, tím je pomalejší chlazení.

Po zatuhnutí výrobku se forma otevírá a výstřik se může vyjmout. Obvykle se výstřik vyjímá automaticky díky vyhazovacím kolíčkům. Když probíhá chlazení a vyhazování výrobku, tak se již připravuje plastikační jednotka s novou dávkou polymerní taveniny. Pak tedy po uzavření formy, po vyhození předešlého výrobku, dochází k zahájení dalšího vstřikovacího cyklu.

2.1.2 Vstřikovací stroj

Vstřikovací stroj může fungovat ve třech režimech, ale nejčastější je režim poloautomatický a zcela automatický. U moderních vstřikovacích strojů probíhá vstřikovací proces zcela automaticky. Díky tomu je výrobní proces velice efektivní a dosahuje vysoké produktivity. Nákupní cena strojního zařízení u samotné vstřikovací formy je však velmi vysoká. Z tohoto důvodu je tato technologie díky vysokým vstupním nákladům schopna vysokých výdělků až při velkosériové a hromadné výrobě. K tomu, aby byl výrobní proces nejvíce zautomatizovaný, slouží příslušenství, které zahrnuje manipulátory, roboty, temperační zařízení, dávkovací a mísící zařízení, sušárny granulátu a různé typy dopravníků pro dopravování výrobků i plastového polotovaru.

Vstřikovací stroj se skládá z několika částí. Patří zde vstřikovací jednotka, uzavírací jednotka, řízení a regulace. Jedna z nejdůležitějších částí je ovšem samotná vstřikovací jednotka. Hlavní náplní práce vstřikovací jednotky je přeměna polotovaru (granulát) na homogenní taveninu o předem dané viskozitě. Další funkcí je vstřikování taveniny vysokou rychlostí pod velkým tlakem do dutiny formy. První vstřikovací jednotky byly použity na konci 19. století a jednalo se o pístové jednotky. Ve výrobním procesu se používaly až do padesátých let 20. století. Následně byly nahrazeny šnekovými jednotkami. Rozdíl mezi oběma typy strojů je v konstrukci tavicí komory. Hlavním úkolem tavicí komory je převést co největší množství granulátu polotovaru do plastického stavu a zároveň zajistit co nejrovnoměrnější teplotu v tavenině. [9, 13]



Obr. 4. Schéma šnekové plastikace [14], kde 1- pracovní válec, 2- šnek, 3- zpětný uzávěr, 4- vstřikovací uzávěr, 5- topné těleso, 6- násypka

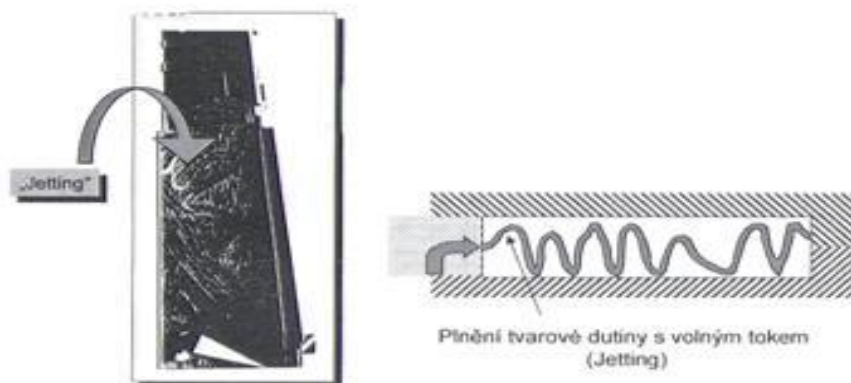
2.2 Nastavení časů vstřikovacího cyklu

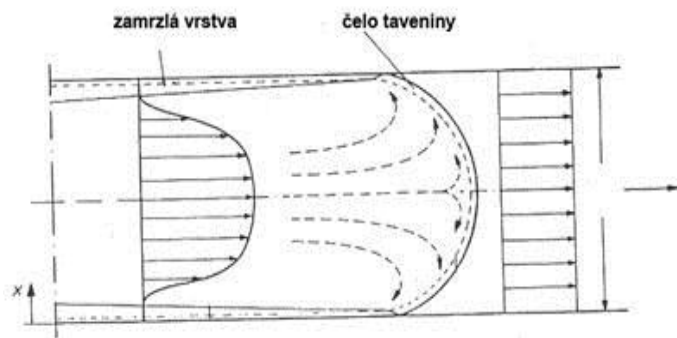
Vstřikovací cyklus je poměrně komplexní proces. Jednotlivé části cyklu trvají různě dlouhou dobu a jsou ovlivňovány mnoha faktory. Patří zde např. složitost tvaru výstřiků, konstrukce formy, chlazení a celkové vstřikovací podmínky.

2.2.1 Doba vstřikování

Doba vstřikování může být chápána také jako doba plnění dutiny formy. Doba vstřikování je úzce spjata s rychlostí vstřikování, což je rychlost pohybu šneku směrem kupředu. Ale také závisí na vlastnostech použitého materiálu, jeho tokových vlastnostech a použitém vstřikovacím tlaku. Na dobu vstřikování má vliv také teplota formy, tvar a rozměry výstřiků, vhodná konstrukce formy (vtokový systém) a použitý druh polymerního materiálu. Podle požadavků na výrobek, např. kvalitu povrchu, je možnost programovat samotný průběh rychlosti vstřikování. Použití vysoké vstřikovací rychlosti má velký vliv na orientaci makromolekul. [10,11]

Doba vstřikování se pohybuje od zlomku sekundy až do několika sekund. To záleží na velikosti výstřiků. Teoreticky by měla být doba vstřikování, tedy doba plnění formy, co nejkratší. Je to z toho důvodu, že vstřikovaná polymerní tavenina o vysoké teplotě je ihned ochlazována po dotyku s temperovanou dutinou formy. Polymerní tavenina následně rychle ztrácí svou schopnost téci a hrozí zde riziko nezaplnění celé dutiny formy, a tedy vznik nedostříknutého výrobku. S tím souvisí také samotný způsob toku taveniny při plnění formy. Není vhodné, aby polymerní tavenina vtékala do formy volným tokem, ale je nutné, aby tavenina vtékala do formy postupně. Toto postupné plnění se označuje jako laminární tok. Laminární tok je poměrně složitý mechanismus tuhnutí taveniny po vrstvách. [13]





Obr. 5. Volný tok a laminární tok taveniny [10]

Jelikož teplota formy je mnohem nižší než teplota polymerní taveniny, proto tavenina při styku s povrchem formy ihned ztuhne a tím dojde k vytvoření nepohyblivé tuhé vrstvy. Tato vrstva zchlazené taveniny slouží také jako tepelná izolace.

2.2.2 Doba dotlaku

Po naplnění dutiny formy následuje stlačení polymerní hmoty. Jedná se o prudké zvýšení tlaku a velký pokles rychlosti. Pokud by tedy tlak zůstal na původních hodnotách, tak by došlo ke vzniku tlakové špičky, ke zvýšení hmotnosti výstřiků (včetně jeho rozměrů) a tak by hrozilo velké namáhání formy. Takovýto jev by mohl vést k dýchnutí, což je pružné prohnutí formy. K eliminaci takového chování je nutno v určité době snížit vstřikovací tlak, tedy přepnout na dotlak. Vhodný okamžik přepnutí na dotlak je důležitý, protože pozdější přepnutí způsobuje výše zmíněné dýchnutí a předčasné přepnutí na dotlak způsobuje nedostříknutí výrobků. K vhodnému přepnutí na dotlak dochází podle dráhy šneku, podle vstřikovacího času, podle tlaku ve formě anebo podle tlaku v hydraulice. Samotná doba dotlaku závisí hlavně na průřezu vtokového kanálu a dosahuje hodnot od pár sekund až po několik desítek sekund. [10,11]

Účelem vhodné doby dotlaku je tedy eliminace negativních vlastností výstřiků, jako je smrštění výstřiku v průběhu chlazení, vznik propadlin atd. Nejdříve je tedy dotlak vyšší kvůli vysoké tekutosti polymerní taveniny a ke konci se dotlak snižuje, aby došlo k omezení orientace v okolí toku.

2.2.3 Doba plastikace

Doba plastikace je již podle názvu čas potřebný ke zplastikování dané dávky polymerního materiálu, k rovnoměrné homogenizaci a koncentraci dávky zplastikovaného materiálu před čelo šneku. Velikost zplastikované dávky musí být taková, aby zaručila naplnění dutiny formy, vtokového systému, ale zároveň aby byla schopna kompenzovat změnu objemu výstřiků vyvolanou smrštěním. [15]

Během posunu šneku vzad se snižuje účinná délka šneku, proto se zároveň zvyšuje zpětný tlak. Nutné teplo k roztavení jedné dávky materiálu není dodáváno pouze z elektrického topení. Asi dvě třetiny nutného tepla k roztavení materiálu pochází přímo z mechanického namáhání polymerní hmoty, mluvíme tedy o působení tření při hnětení.

2.2.4 Doba chlazení

Chlazení představuje velmi kritický parametr při vstřikování a zároveň také představuje největší část vstřikovacího cyklu. Doba chlazení se pohybuje od několika sekund až po několik minut. Doba chlazení závisí na rozměrech výstřiku, druhu použitého polymerního materiálu, na teplotě formy a také na teplotě výstřiku v okamžiku vyhazování z formy. Za účelem co nejvíce zkrátit vstřikovací cyklus je nejjednodušší, zkrátit dobu chlazení na co nejmenší hodnotu. Toho se dá dosáhnout nejlépe použitím efektivního chlazení, zejména v místech, kde polymerní hmota chladne nejpomaleji. Chladnutí materiálu tedy začíná již během fáze vstřikování, pokračuje během dotlaku a tím dochází ke značným změnám objemu a teploty. [13,15]

Doba chlazení ovlivňuje nejenom strukturu, krystalizaci a vnitřní pnutí, ale hlavně i kvalitu povrchu a lesk. Chlazení je tedy velmi důležité a s tím je spojené i použití vhodné konstrukce formy (včetně vhodného chladicího média).

2.3 Faktory ovlivňující kvalitu výrobků

Pro výrobu určitého výrobku vstřikováním je nutno mít předem představu o tom, jaké vlastnosti po daném výrobku požadujeme. Tedy je důležitá volba druhu polymerního materiálu, který určuje mechanické a fyzikální vlastnosti výstřiků. Z pohledu vhodné volby materiálu mají vliv:

- 1) Rychlost plastikace polymerního materiálu- měla by být co nejkratší
- 2) Tekutost polymeru- je ovlivněna vstřikovacími parametry, nesmí se měnit vlivem teploty příliš rychle
- 3) Tepelná stabilita polymerního materiálu- je vhodné, aby materiál byl tepelně stabilní v rozsahu používaných zpracovatelských teplot
- 4) Vnitřní pnutí- velikost vnitřního pnutí by měla být co nejnižší
- 5) Smrštění- jedná se o rozměrovou změnu výrobku oproti tvaru dutiny vstřikovací formy v různých směrech, to je ovlivněno procesními podmínkami [16]

Ale výsledné vlastnosti výrobků lze ovlivnit také samotnou jeho výrobou. Tedy o kvalitě výrobků také rozhodují procesní podmínky, konstrukce formy nebo také samotná volba zpracovatelského stroje. Zároveň je důležité také zmínit, že jednotlivé parametry nepůsobí samostatně, ale vždy se ovlivňují navzájem. Pak na vlastnosti vstřikovaných dílů má také vliv:

Vstřikovací tlak, který silně ovlivňuje rychlost plnění, ale také vnitřní pnutí, smrštění a orientaci makromolekul ve směru toku taveniny.

Teplota taveniny se odvíjí od použitého materiálu a ovlivňuje hlavně jeho tekutost, dobu chlazení (což je spojeno se samotnou délkou vstřikovacího cyklu) nebo také dotlak.

Teplota formy závisí opět na druhu použitého polymerního materiálu. Je úzce spjata s rychlostí plnění, dobou chlazení, teplotou taveniny, vnitřním pnutím nebo smrštěním. Ale hlavně teplotou formy lze řídit kvalitu povrchu výstřiků, jako je jeho lesk.

Vstřikovací rychlost by měla být co nejvyšší, ale musí se kontrolovat teplota taveniny kvůli možné degradaci polymerní hmoty.

Doba dotlaku ovlivňuje silně hmotnost a rozměry výrobku, pak i jeho smrštění. [15,16]

2.3.1 Tok taveniny ve formě

Ideální plnění formy polymerní taveninou je pomocí laminárního toku taveniny. Tavenina se pohybuje kolmo ke stěně vtokového kanálu. Stěna formy je chladnější než polymerní tavenina a tedy se formuje zamrzávající vrstva. Částice taveniny jsou prodlužovány, jak se částice pohybují ze středu proudu směrem ke stěně vtokového kanálu, tedy dochází k elongačnímu toku. S tímto je spojen i problém s plnění formy a kvality výstřiků. Díky složitosti formy dochází k obtékání materiálu okolo překážek, kterými je tvořena složitá vstřikovací forma. Také při styku dvou proudů taveniny z různých vtokových kanálů vzniká studený spoj, tyto spoje mají za následek i zhoršení mechanických vlastností produktů. Problém studených spojů se dá eliminovat vhodným umístěním vtokových kanálů. Pokud polymerní tavenina nevykazuje dostatečný kontakt se stěnou formy, dochází k „jettingu“. Tento nežádoucí jev je typický pro vysoce plněné systémy kvůli snížené elasticitě taveniny. [17]

3 STRUKTURA A KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Polymerní materiály jsou schopny se za určitých podmínek uspořádat do krystalické struktury. Krystalická struktura nebo- li nadmolekulární struktura polymerů je označována jako morfologie, která zahrnuje řadu faktorů, jako je stupeň krystalinity, tvar krystalů, jejich orientace, anebo velikost. Tyto faktory lze nejjednodušeji zkoumat a posuzovat pomocí optické mikroskopie.

Krystalizace polymerů se skládá do čtyř různých stádií: [18]

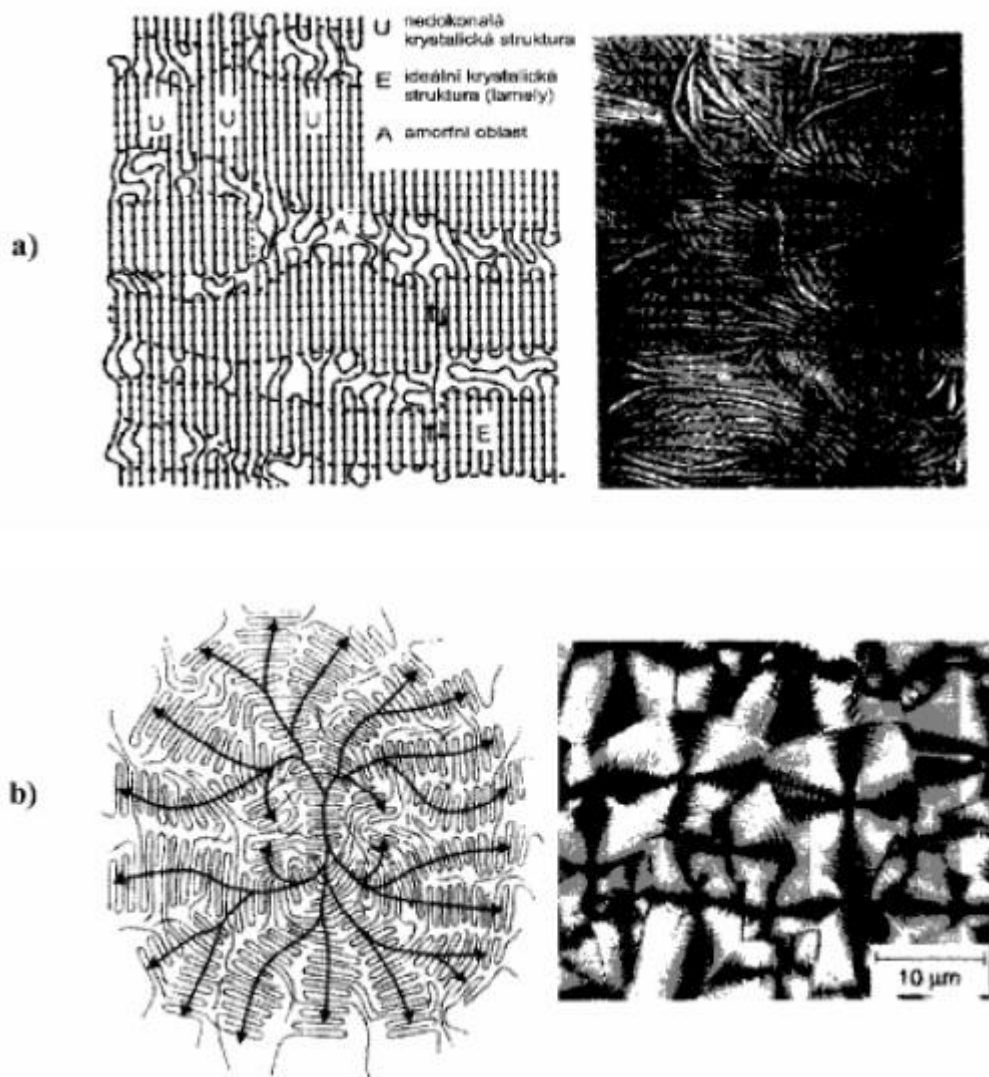
- 1) Tání
- 2) Tvorba zárodků- homogenním či heterogenním způsobem
- 3) Růst lamel
- 4) Agregací růst

Podle podmínek krystalizace mohou vznikat různé typy struktury, jako jsou lamely, dendrity, fibrily. Podle vnějších podmínek (tlak, napětí, homogenita materiálu, přísady, složení) se může vytvářet více než jeden typ krystalických struktur. Obsah krystalické struktury udává stupeň krystalinity, který je úměrný rychlosti tvorby zárodků a rychlosti růstu krystalů. Krystalická struktura se objevuje také v amorfních oblastech, to je spojeno se změnou hustoty v amorfní oblasti materiálu. [18]

Aby mohla probíhat krystalizace lineárních řetězců, musí být zaručena jejich chemická i sterická pravidelnost (tedy stereoregularita) dlouhých úseků řetězců. Polymery izotaktické nebo syndiotaktické velmi snadno krystalizují. Lineární řetězce musí být schopny se ukládat relativně hustě a také se musí pravidelně, paralelně skládat. Důležitým aspektem je také ohebnost řetězců. [19] Co se týká semikrystalických polymerů, tak jejich vlastnosti silně závisí na jejich podílu krystalické a amorfní složky.

V průběhu krystalizace se úseky řetězců skládají do pravidelných útvarů zvaných krystalinity. Tyto útvary mají prostorově pravidelnou vnitřní strukturu. Krystalické polymery nikdy nejsou schopny dosáhnout 100 % krystalické složky. Proto i krystalické polymery obsahují neuspořádané (amorfní) oblasti, které spojují a zároveň oddělují krystalické oblasti. [18,19]

Úplnou krystalizaci materiálu nedovolují právě různé defekty, zauzlení řetězců, objemné substituenty nebo také polarita skupin. [19] Právě proto jsou všechny reálné polymery pouze částečně krystalické, semikrystalické.



Obr. 6. Morfologie útvarů v semikrystalických polymerech [19], kde je a) lamelární struktura, b) sférolitická struktura

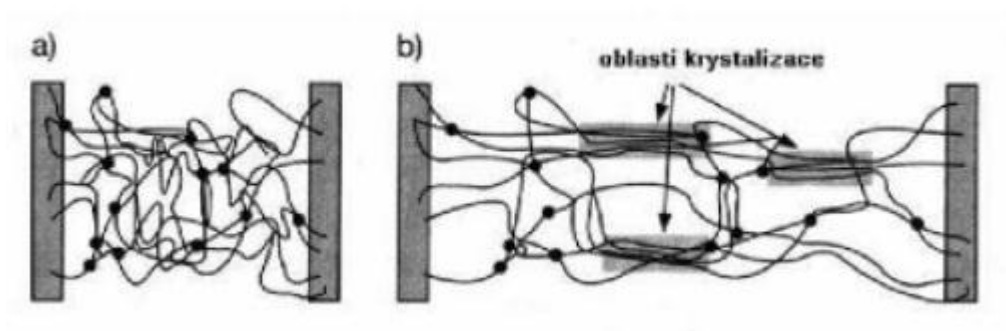
Části polymerních řetězců jsou v krystalické oblasti nejčastěji uspořádány ve formě lamel nebo sférolitů.

Podle schopnosti krystalizace makromolekulárních řetězců lze dělit polymery na:

- a) polymery samovolně krystalizující
 - obvykle jsou termoplastické, vláknovorné, s vysokou pevností, elasticitou a houževnatostí
 - často špatně rozpustné
 - vykazují rychlý přechod mezi tuhou fází a taveninou
 - nehodí se pro zpracování válcováním a vytlačováním

- vhodné pro zpracování vstřikováním, kde je žádoucí schopnost rychlého roztavení
 - mezi tyto materiály patří např. polyamidy, polyformaldehyd, polyetylén, polypropylén [20]
- b) polymery samovolně nekystalizující
- polymerní materiál krystalizuje teprve se změnou teploty nebo pod určitým napětím za působení deformační síly
 - za běžných podmínek mají kaučukovitý charakter
 - vykazují elastické chování a jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech
 - vhodné pro zpracování válcováním, vytlačováním nebo lisováním
 - mezi tyto materiály patří např. přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk, polyizobutylén, butyl-kaučuk nebo chloroprenový kaučuk [20]

Schematicky orientační krystalizaci polymerních řetězců díky působení vnější síly, popisuje následující obrázek



Obr. 7. Částečná krystalizace při prodloužení pryže [19]: a) výchozí stav, b) stav po působení vnější síly.

- c) polymery nekystalizující za žádných podmínek
- křehké, transparentní a velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech
 - zpracovatelné všemi známými technologiemi, kromě zvláknování (amorfni struktura nezaručuje dostatečné mechanické vlastnosti pro vlákna)
 - mezi tyto materiály patří např. polystyrén, polymethylmetakrylát, polyvinylchlorid [20]

3.1 Možné krystalické struktury

I když amorfní polymery zaujímají neuspořádanou strukturu, tak můžeme mluvit i tak o určitém morfologickém útvaru. U amorfních polymerů jsou to globuly nebo také klubíčka o velikostech 10-30 nm. Tyto klubíčka jsou vytvořeny z nahodile stočených makromolekul. Ale i tyto klubíčka se mohou uspořádat vůči sobě do pravidelných útvarů, i když si každé klubíčko ponechává individuální charakter. Pokud na makromolekuly působí vnější síly, pak se mohou vytvořit vyšší stupně uspořádanosti, jako jsou rozvinuté nebo paralelně sdružené svazky. [21] Takto uspořádané struktury se označují jako nepravé krystalinity.

Základním útvarem krystalických polymerů jsou destičkovité útvary, tzv. lamely o tloušťce asi 10 nm. Takovéto morfologické útvary lze připravit krystalizací ze zředěných roztoků. Bylo zjištěno, že řetězce jsou uloženy téměř kolmo na rovinu lamel. Jelikož jsou řetězce velmi dlouhé, musí řetězec na povrchu vytvořit ohyb o 180° a poté se vrací opačným směrem do lamely. [21] Toto uspořádání se opakuje. Roztok při krystalizaci lze ještě vystavit smykovému namáhání a tím se vytvářejí fibrily tedy vláknité útvary.

Při krystalizaci z roztoku a současným působením smykového pole mohou vznikat také kombinace útvarů. Tyto zvláštní krystalické struktury se označují šiš-kebab. Kde jádro, nebo-li šiš, má strukturu vláknitou a tedy obsahuje velmi velký podíl napřímených řetězců. Na jádru jsou narostlé lamely, kebab, tvořené složenými řetězci. [18]

Kromě krystalizace z roztoku existuje ještě krystalizace z taveniny. Tento typ krystalizace není moc vhodný pro tvorbu lamel, ale i přes toto omezení se řetězce polymerů při krystalizaci skládají a vytvářejí lamelární struktury. Takovéto krystalické lamely se rozrůstají v útvar zvaný sférolit. Tento útvar může nabývat rozměrů od několika mikrometrů až po velikost několika milimetrů. [22] Tyto sférolity zkoumané optickou mikroskopií mají tvar maltézských křížů o různých velikostech.

3.2 Modely krystalické struktury

Nejstarší známá krystalická struktura, která byla považována až do padesátých let jako jediné možné vysvětlení semikrystalických polymerů, je model rozštěpených micel nebo také model úsekové krystalizace. V tomto modelu polymerní řetězec prochází postupně několika krystalickými a amorfními oblastmi.

Druhým modelem je model parakrystalické struktury, který navrhl Hoseman. Tato struktura vykazuje uspořádanost na malé vzdálenosti v malých oblastech a zároveň je známo, že při prodlužování vzdálenosti uspořádanost klesá. Za parakrystal se považoval polymer, který je semikrystalický a neobsahuje žádnou amorfní fázi, ale pouze defekty uvnitř krystalické struktury a na jejím povrchu. Takovýto popis struktury by mohl odpovídat vysoce krystalickým polymerům, jako je polyetylen zkrystalizovaný za vysokých tlaků. [21]

Dalším případem je morfologie zcela napřímených řetězců, kde tloušťka krystalů odpovídá délce napřímených řetězců. Tato konformace řetězců se může považovat za stabilní konformaci např. polyetylenu nebo i jiných homopolymerů. [18,21]

Jak je již známo, za zvýšeného tlaku při zpracování se získá stabilní forma poly(-1-butenu) typu I'. Tato transformace má své výhody, ale i nevýhody. Tvorba formy I' vede ke snížení krystalinity a všeobecnému snížení mechanických vlastností materiálu. Avšak ztráta mechanických vlastností a krystalinity je brána jako přijatelný fakt, protože tato forma se vyznačuje výskytem šiš-kebab struktury.

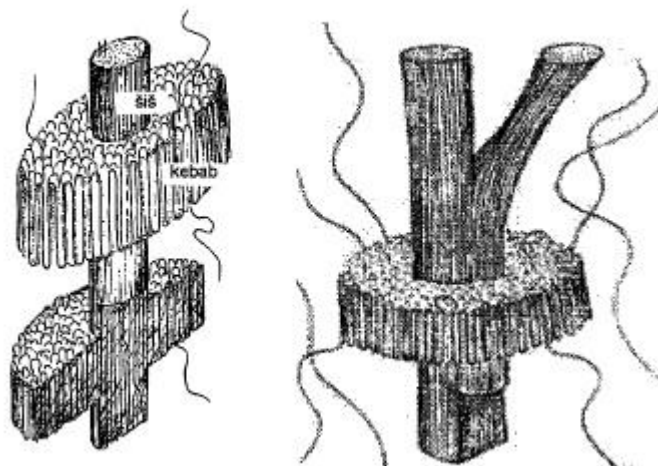
Můžeme tedy tvrdit, že výsledné vlastnosti materiálu jsou silně ovlivněny vnějšími podmínkami a tedy i zpracovatelskými podmínkami, včetně typu použité zpracovatelské technologie. Využitím zpracovatelské technologie SCORIM vede ke zlepšení mechanických vlastností poly(-1-butenu), ale tato pozitivní zjištění mají za příčinu také morfologické změny

- Šiš-kebab, pokud se používá SCORIM technologie
- Odlišné mechanické vlastnosti podle použitého typu poly(-1-butenu)
- Rozdíl krystalinity identických těles podle použité zpracovatelské technologie
- Využitím vysokého tlaku při vstřikovávání vzniká stabilní forma I', která ale vykazuje nízkou teplotu tání $T_m = 96\text{ °C}$. Tato forma PB-1 vede k negativním změnám mechanických vlastností.

- Přejít na formu I vede ke zvýšení teploty tání. [23]

3.2.1 Šiš-kebab struktura

Morfologie, vytvořená při procesu krystalizace vedené v tokovém poli, tzv. tokem indukované krystalizace, která je metodou velkého technického významu, je spojena především s procesem vytlačování a vstřikováním. Tato jedinečná uspořádání se popisuje jako fronta lamel s nukleovaným růstem na protažených řetězcích. Mnoho mikroskopických studií popisuje kompozitní strukturu, tvořenou hlavním řetězcem z protažených řetězců (šiš), na kterých vyrůstají lamely (kebab)



Obr. 8. Uspořádání makromolekul v krystalických útvarech typu šiš-kebab [24]

Šiš-kebab struktura, stejně tak jako fibrilární struktura, obecně vede k efektu samovyztužení polymerů. V případě struktury šiš-kebab, vyztužují fibrilárně protažené řetězce měkkou matici tvořenou lamelami. [18] V obou případech dostáváme polymery, jejichž struktura je více či méně orientovaná v jednom směru.

Výše uvedené morfologie vznikají při samotném zpracování polymerů běžnými technologiemi, krystalizací za definovaných podmínek či samovolnou krystalizací materiálů z taveniny, z roztoku, popřípadě pomocí působení mechanické síly.

Tuto jedinečnou strukturu polymerních řetězců je možné získat také použitím technologie SCORIM. Díky zpracovatelským podmínkám při využití Shear-Controlled orientation injection molding (SCORIM) lze pozorovat morfologii PB-1 řetězců ve tvaru šiš-kebabů.

Samozřejmě ale tato mikrostruktura je úzce svázána s výslednými mechanickými vlastnostmi. Tato specifická morfologie vede ke zvýšení tuhosti a rázové houževnatosti SCORIM tvarovaného poly(-1-butenu). [25] Je jasné, že lepší mechanické vlastnosti úzce souvisí se změnami v mikromorfologii materiálu, tedy vzájemným propojováním šiš-kebab struktur v místě působení smykového napětí při vstřikování.

3.3 Předpoklady pro krystalizaci

Mezi hlavní předpoklady patří:

- Struktura, tvar a konformační děje makromolekul
- Velikost mezimolekulárních sil (*disperzní, indukované, dipólové, vodíkový můstek*)
- Kinetické podmínky – teplota a čas

Ke vzniku krystalické struktury dochází snadněji, pokud má makromolekulární řetězec symetrickou stavbu a pravidelný lineární tvar. Dalším předpokladem je také dostatečná pohyblivost, konformace, řetězců. Polymerní materiály s nepravidelnou strukturou v důsledku bočních substituentů a kopolymery stéricky rozdílných monomerů nekrytalizují vůbec. Taktéž již zesíťované polymery v důsledku jejich nepohyblivosti řetězců také nekrytalizují. [18, 26]

Nukleace, krystalizace polymerů probíhá teprve při značném snížení teploty taveniny polymerního materiálu na teplotu mnohem nižší než je jeho teplota tání T_m . Podobná závislost platí také u růstu krystalů. [26]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

V teoretické části mé diplomové práce byl všeobecně popsán použitý materiál poly(-1-buten) a použitá zpracovatelská technologie, což je použití vstřikovacího stroje. Jelikož téma práce je vliv procesních podmínek při vstřikování na mechanické vlastnosti a morfologii, tak byly záměrně při zpracování vstřikováním měněny některé důležité parametry, které se nastavovaly na vstřikovacím stroji. Cílem byla výroba identických zkušebních těles, vyrobených při za různých procesních podmínek.

S takto vyrobenými zkušebními tělesy se provádělo několik zkoušek, které měly dokázat, jak velký vliv mají různé zpracovatelské podmínky na mechanické vlastnosti a morfologii výrobků. Jak je popsáno v následujících kapitolách, tak některé parametry nastavené na vstřikovacím stroji mají větší vliv na kvalitu výrobků. Toto chování lze pozorovat hlavně u mechanických vlastností výrobků, ale různé procesní podmínky se reflektovaly také v morfologických zkouškách.

Mezi zkouškami mechanických vlastností, které byly použity a popsány v následujících kapitolách patří:

- a) **Zkouška tvrdosti**- Tato jednoduchá metoda měření tvrdosti byla prováděna v určitých časových intervalech a ukázala, jak výrazně ovlivňuje transformace PB-1 tvrdost materiálu.
- b) **Zkouška tahových vlastností**- Na trhacím stroji se měřily mechanické vlastnosti výrobků jako je např. Youngův modul pružnosti, pevnost nebo tažnost, připravených za různých procesních podmínek.
- c) **Měření hmotnosti vstřikovaných vzorků**- Pouze pomocí analytických vah bylo možno pozorovat, jak procesní podmínky odrážejí výslednou hmotnost výrobku.

Vedle zmíněných zkoušek mechanických vlastností se ještě provedly zkoušky, které hodnotily morfologické změny výrobků:

- a) **Rentgenografie**- Pomocí výsledků této metody a grafického zpracování lze pozorovat rozsah transformace PB-1 v čase.
- b) **Optická mikroskopie**- Přípravou vzorků z jednotlivých zkušebních těles bylo možno pozorovat rozdíly v povrchové/přechodové oblasti a krystalických struktur použitím polarizačního mikroskopu, daného zvětšení.

5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Příprava zkušebních těles je závislá na tom, co je zapotřebí na zkušebních tělesech testovat. Tímto se zásadně liší od produktů vyráběných ve velkých sériích v průmyslu. Zkušební tělesa mají většinou tvar lopatek o přesně stanovených rozměrech a tvaru. Zkušební tělesa se dají v laboratorních podmínkách nejčastěji vstříkovat do formy nebo lisovat ve formě desek. Pak se lopatky vysekávají z těchto předem lisovaných desek. Lze říci, že se zkušební tělíska připravují dvěma způsoby:

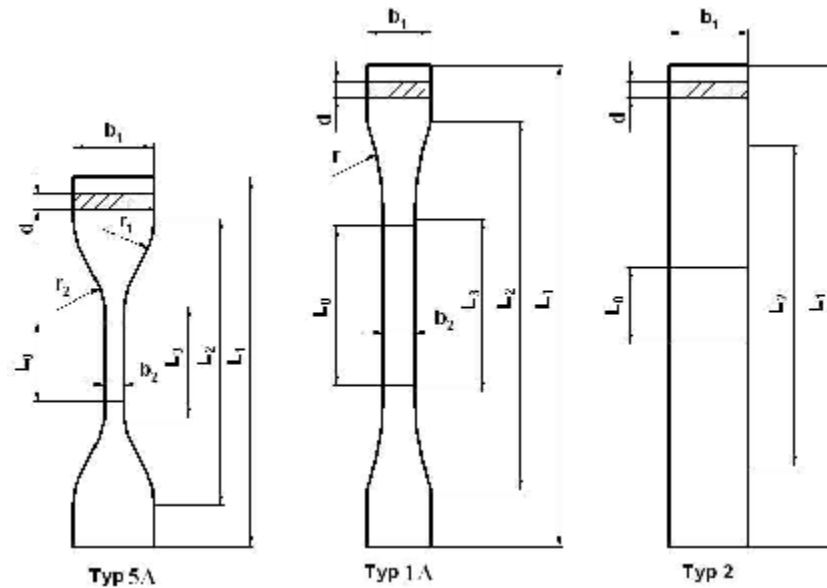
- a) Tělesa se připravují přímo z použitého materiálu (nejčastěji ve formě granulátu) lisováním nebo nejčastěji vstříkváním v příslušných formách, které udávají tvar zkušebního tělesa.
- b) Tělesa se připravují z hotových produktů nebo polotovarů, aby byly následně vysekány, vyřezány nebo jinak obráběny do požadovaného tvaru zkušebního tělesa. Tato metoda je nejčastější u zpracování lisováním,

Pro zjištění vlastností těchto zkušebních těles lze také srovnat vlastnosti těles vyrobených oběma metodami, aby se zjistily vztahy mezi podmínkami, za kterých byly identické materiály zpracovány.

5.1 Zkušební tělesa připravená vstříkváním

Vstříkování je způsob tváření plastů, při kterém se zpracováváný materiál ve formě taveniny vstříkuje do dutiny vstříkovací formy (jejíž teplota je mnohem nižší než teplota roztaveného polymeru), kde se pod tlakem ochladí a nechá se ztuhnout.

Vstříkování je nejpoužívanější zpracovatelský postup tváření polymerních materiálů. Tímto způsobem se také připravovaly mé zkušební tělesa z poly(-1-butenu) podle normy ČSN EN ISO 294-1. Vstříkváním se připravilo 20 testovacích lopatek pro každou sérii v deseti sériích. Kde první série byla vstříkována dvakrát za identických podmínek kvůli kontrole. Tímto postupem bylo vyrobeno 200 zkušebních lopatek, které byly po vyjmutí ze vstříkovacího stroje okamžitě zchlazeny na teplotu okolo 15°C.



Obr. 9. Typy zkušebních těles [27]

Kvůli ploše, velikosti a vhodnému tvaru pro mé zkoušky byl zvolen typ 1A lopatky. Je vhodná pro tahové zkoušky, má dostatečnou velikost, a tedy i rezervu pro možnost chyby při řezání vzorků pro mikroskopické zkoušky a velmi snadno lze na těchto vzorcích měřit tvrdost. Díky vtokovému systému by nešel relativně přesně změřit hmotnostní rozdíl mezi jednotlivými sériemi, proto musely být vzorky určené pro zkoušku hmotnostního úbytku předem opracovány na vodní brusce.

5.2 Nastavení parametrů vstřikovacího stroje

Nastavení vstřikovacího stroje je velmi důležité pro vlastnosti výsledného produktu. V mém případě se jedná hlavně o rozdíl mechanických vlastností materiálu PB-1 s označením PB 0110M vlivem procesních podmínek.

Tab. 1. Neměnné parametry vstřikovacího procesu pro každou sérii vzorků

parametr		hodnota	jednotka
teplota	<i>pod násypkou</i>	50	°C
	<i>1. pásmo</i>	170	°C
	<i>2. pásmo</i>	190	°C
	<i>3. pásmo</i>	210	°C
	<i>v trysce</i>	220	°C
	<i>forma</i>	30	°C
<i>doba chlazení</i>		40	s

Vstřikování vzorků probíhalo na vstřikovacím stroji Demag Ergotech (50-200 system) o maximálním objemu 106 cm^3 , maximální vstřikovací tlak 1990 Bar a o průměru šněku 30 mm.



Obr. 10. Vstřikovací stroj Demag Ergotech

Kromě konstantních parametrů se měnily čtyři typy nastavovatelných parametrů zpracování vstřikováním. Byly to vstřikovací rychlost, vstřikovací tlak, čas dotlaku a dotlak.

- Vstřikovací rychlost (cm^3/s): 20, 40, 55
- Vstřikovací tlak (MPa): 75, 60, 90
- Čas dotlaku (s): 7, 15, 30
- Dotlak (MPa): 35, 50, 65

V zájmu co největší rozmanitosti použitých parametrů pro výrobu zkušebních vzorků se navstřikovalo 9 sérií o různých parametrech a k tomu ještě jedna série s parametry identickými jako má série č.1, která je nazvaná série č.10. Toto opětovné navstřikování

zkušebních těles za stejných zpracovatelských podmínek jako série č. 1 je pouze pro kontrolu.

Nastavení proměnných parametrů pro každou sérii vzorků znázorňuje následující tabulka hodnot.

Tab. 2. Tabulka proměnných parametrů

	proměnné parametry			
<i>číslo série</i>	<i>vstřík. rychlost (cm³/s)</i>	<i>vstřík. tlak (MPa)</i>	<i>čas dotlaku (s)</i>	<i>dotlak (MPa)</i>
1	40	75	15	50
2	40	60	15	50
3	40	90	15	50
4	40	75	15	35
5	40	75	15	65
6	25	75	15	50
7	55	75	15	50
8	40	75	7	50
9	40	75	30	50
10	40	75	15	50

6 ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ MATERIÁLU

V dnešní době, kdy se velmi často nahrazují kovové produkty za plastové, je velmi důležitá správná volba polymerního materiálu. Výběr materiálu je tak důležitý jako znalost jeho vlastností. K výrobě všech různých součástí i zařízení z vhodného polymerního materiálu je založen na znalostech jeho mechanických, technologických, fyzikálních a chemických vlastností. Pro vhodný výběr materiálu je nutno nejdříve brát v potaz, pro jaký účel má být materiál použit. Nejčastěji se ke zjištění těchto vlastností polymerního materiálu používají zkoušky pro mechanické vlastnosti.

Prakticky řečeno jsou čtyři mechanické vlastnosti. Jsou to pružnost, plasticita, pevnost a rázová houževnatost.

Pružnost je charakterizována jako vlastnost těles nabývat původního tvaru a rozměrů, pokud se na ně přestane působit silou, která vyvolala jejich původní změnu tvaru. [28]

Plasticita je schopnost pevné hmoty se určitým způsobem deformovat vlivem vnějších působících sil. [28]

Pevnost lze popsat jako vlastnost materiálu odolávat účinkům působení vnějších sil a zároveň co nejvíce eliminovat porušení struktury materiálu. [28]

Houževnatost je odolnost materiálu proti vzniku lomu a je podmíněna schopností k plastické deformaci. [28]

6.1 Mechanické zkoušky

Mechanickými zkouškami se získávají jedny z nejdůležitějších údajů o daném materiálu pro návrh specifického výrobku a jeho rozměrů. Z hlediska působení sil na těleso se rozdělují mechanické zkoušky na několik skupin.

Nejpoužívanější metody určení mechanických vlastností polymerních materiálů: [29]

1) *Empirická* „měření v jednom bodě“ - tvrdost (Shore a další)

2) *Statická a dynamická* měření na zkušebních tělesech

a) Tahové zkoušky – trhací zkoušky – tahový modul, pevnost v tahu

Rázové zkoušky – pevnost v ohybu rázem

b) Dynamická měření – modul pružnosti, relaxační chování

- volné kmity

- vynucené kmity

V řadě aplikací jsou výrobky namáhány opakovanými deformacemi (pneumatiky, ozubená kola atd.). Pak tedy každý typ deformace – tah, tlak, ohyb atd., kterým je těleso opakovaně namáháno, přechází na dynamickou zkoušku. Napětí, při kterém dochází dynamickým namáháním k porušení materiálu, je podstatně menší než hodnota získaná při statické zkoušce. Zvláště nebezpečné je namáhání takovou frekvencí, se kterou je namáhaný materiál v rezonanci. Rezonance je příčinou vznikání napětí několikanásobně převyšující mezní dynamická napětí. Časové namáhání může mít cyklický (pravidelný) nebo acyklický (nepravidelný) průběh. [29] Většina metod používá cyklického napětí nebo deformace sinusového průběhu.

6.1.1 Zkouška tvrdosti

Pod pojmem tvrdost chápeme odpor materiálů, kterým se brání proti vniknutí jiného, tvrdšího tělesa definovaného tvaru. Tvrdost je charakterizována podle velikosti stopy, kterou vtlačované těleso zanechalo na místě působení. U viskoelastických materiálů (plastů) nelze měřit stopu vniku, kterou vtlačované těleso zanechalo, ale měří se hloubka vniknutí tělesa při konstantní síle vtlačování.



Obr. 11. Přístroj na měření tvrdosti

U pryže, která má nižší modul a odlišné deformační vlastnosti, se musí používat zcela odlišné přístroje ke stanovení hodnot tvrdosti.

Metody měření tvrdosti podle tvaru vtlačovaného tělesa:

- kuličkou nebo tyčinkou s kulovým zakončením
- kuželem nebo jehlanem
- komolým kuželem

Metoda vtlačováním kuličky do materiálu je vhodná pro tuhé polymerní materiály, např. PVC desky. Obdobné metody zkoušek tvrdosti lze provádět i u kovů, ale v tomto případě se využívá jiná geometrie vtlačovaného tělesa a jiné zatížení. [30]

6.1.1.1 Tvrdost pryže a měkkých polymerů

Shore A - měkčí materiály (tupý hrot)

Shore D - tvrdší materiály (ostrý hrot)

Působící síla je vyvozována kalibrovanými pružinami. U tohoto testu se dá použít i zkušební těleso z více vrstev. Tvrdost se odečítá nejčastěji na displeji po 15 s nebo okamžitá hodnota 1 s po dotyku hrotu a zkušebního tělesa. Je-li hodnota tvrdosti Shore A větší než 90 jednotek, tak se doporučuje provádět měření tvrdoměrem typu D. Je-li hodnota tvrdosti Shore D menší než 20 jednotek, tak se opačně doporučuje provádět měření tvrdoměrem typu A. [30]

6.1.2 Lomové děje u polymerů

U mechanických zkoušek materiálů je důležité porozumět lomovým dějům u polymerů

Při statickém a dynamickém namáhání polymerů se můžeme dostat do oblasti deformací, při nichž zatěžovací síly budou větší než kohezní síly – pevnost materiálu.

Pevnost materiálu není konstantou, ale funkcí především rychlosti deformace (kromě jiných faktorů), protože závisí na charakteru působící síly. Se zvyšováním rychlosti deformace se obecně pevnost materiálu snižuje. Vlastní lom se zahajuje v místech

maximálního napětí vznikajících na okraji submikroskopických dutin, různých mikrotrhlin i na makroskopických vrubech, či jiných nehomogenitách v materiálu. Lom nevzniká nikdy současně v celém průřezu tělesa, ale začíná v určitém místě a šíří se napříč určitou rychlostí, která je nižší než rychlost zvuku v daném materiálu. [29]

Pevnost polymerů závisí ještě na dalších faktorech, a to především kromě teploty ještě na rychlosti a době namáhání. Při nízkých teplotách nastává převážně přetržení bez předcházející deformace. Při vyšší teplotě vyvolává namáhání skluzu spojené s paralelní orientací částic. Tomu odpovídá spotřeba většího množství energie rázu, takže rázová houževnatost je při vyšších teplotách vyšší. Při vysokých deformačních rychlostech se nemůže projevit tokové chování materiálu a charakter lomu je křehký, zejména při nízkých teplotách.

6.1.2.1 Tahová zkouška

Tato destruktivní metoda byla jednou z prvních zkoušek, která udávala hodnoty pevnosti materiálů. Na upnuté zkušební těleso působila stále zvětšující se síla v určitém směru, až došlo za určitých hodnot deformace k přetržení vzorku, tedy k trvalé destrukci tělesa. Pevnost v tahu byla vyjadřována silou, která byla vztažena na jednotkový průřez, což je napětí potřebné k přetržení daného tělesa. Pomocí zdokonalených snímacích systémů (napětí a deformace) a s možností jejich grafického zaznamenávání, jsou získány diagramy a tím pádem celá tahová křivka. Tato tahová křivka poskytuje přesnější informace o deformačním chování materiálů za různých podmínek. Využití tahových zkoušek má široké spektrum využití. Využívá se ale stejně pro plasty i kovy, pouze se liší parametry nastavené na trhacím stroji, kde probíhá tahová zkouška.

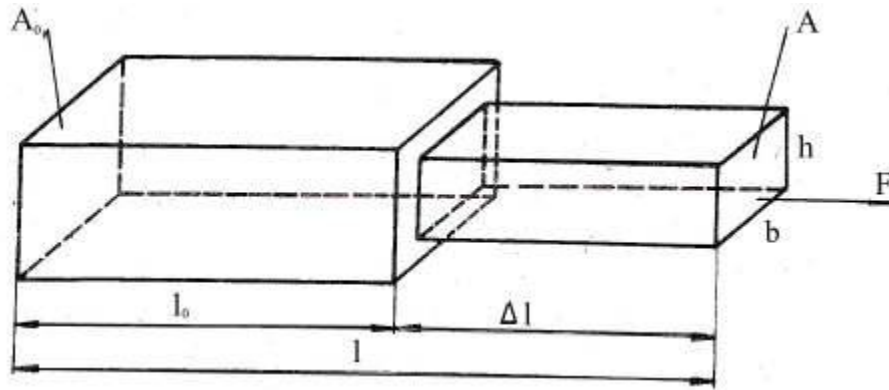
Deformaci tahem lze znázornit na hranolu v pravoúhlých souřadnicích, jehož původní průřez A_0 je dán součinem šířky b_0 a výšky h_0 . [31]

$$A_0 = b_0 \cdot h_0 \quad (1)$$

Na plochu A_0 působí jednosměrný tah silou F , tedy napětím σ , jak lze vidět na obrázku níže: [31]

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2)$$

Hranol se začne deformovat a tím i měnit původní rozměry až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Chceme-li těleso dále deformovat, musíme zvýšit napětí zvětšením síly až na hranici, kdy se těleso přetrhne.



Obr. 12. Jednosměrná deformace tělesa [31]

S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka l_0 na délku l a tuto délkovou změnu definujeme jako tzv. poměrné (relativní) prodloužení: [31]

$$\varepsilon_1 = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3)$$

Zmenšení průřezu obdobně vyjadřuje poměrným zkrácením základny nebo výšky hranolu: [31]

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (4)$$

Vztah mezi poměrným zkrácením a poměrným prodloužením je tzv. Poissonův poměr: [31]

$$\nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_1} \quad (5)$$

Poissonův poměr charakterizuje do určité míry změnu objemu zkoušeného materiálu jeho protažením. Je prakticky nezávislý na teplotě. Z hlediska deformačního chování nás hlavně zajímá změna délky zkoušeného tělesa během namáhání až do stadia jeho přetržení. Poměrná deformace se vyjadřuje zlomkem $\frac{\Delta l}{l_0}$, protažení v jakémkoliv stadiu měření nebo v okamžiku přetržení se vyjadřuje v %: [31]

$$\varepsilon_1 = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Podobně jako mezní hodnota deformace, protažení při přetržení, tzv. tažnost, je důležitou fyzikální veličinou z hlediska konstrukčních vlastností polymerů, kde se počítá s l_t , což je délka tělíska při přetržení.

Budeme-li protahovat tzv. ideálně elasticky materiál v oblasti malých deformací, zjistíme, že poměr mezi vzrůstajícím napětím $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ a vzniklou příslušnou deformací $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ je mezi jednotlivými dvojicemi konstantní. [31]

$$\frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2} = \frac{\sigma_3}{\varepsilon_3} = konst. \quad (7)$$

Konstantu úměrnosti mezi napětím a deformací nazýváme modulem pružnosti E a vztah Hookovým zákonem: [31]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (8)$$

7 STRUKTURA A MORFOLOGIE

V průběhu ochlazování polymeru v určitých reálných podmínkách zpracování dochází ke vzniku tří složek, které lze snadno pozorovat pomocí optické mikroskopie v průřezu daného výrobku. Poměr mezi těmito složkami či vrstvami silně ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů.

Nadmolekulární strukturu lze hodnotit pomocí Fyzikálních metod studia morfologie polymerů. Dělí se na:

- 1) Přímé metody studia morfologie termoplastů spočívají v hodnocení stupně krystalizace, tedy míry uspořádanosti makromolekul, tvaru krystalitů, velikost krystalitů a orientace.
- 2) Nepřímé metody zjišťují vlastnosti polymerů, díky kterým lze posuzovat strukturní stav polymerního materiálu. [32]

Přímé metody studia uspořádanosti polymerních systémů se dělí na čtyři zkoušky

- *Stanovení hustoty* - metoda umožňuje stanovit stupeň krystalizace, spočívá ve využití rozdílných fyzikálních projevů krystalické a amorfni fáze
- *Termická analýza* – metod je několik, ale nejznámější a nejpoužívanější je DSC metoda, která umožňuje stanovit poměrně přesně stupeň krystalizace na základě entalpie tání polymerního materiálu, další výhodou je možnost přesného určení teploty tání, teploty skelného přechodu a krystalizace
- *Polarizační mikroskopie* – tato jednoduchá metoda poskytuje informace o stupni orientace makromolekul, o sférolitické struktuře a jakým způsobem jsou krystaly uloženy
- *Rentgenografie* – (neboli difrakce záření X) dělí se na:
 - a) *difrakce záření X v oblasti velkých úhlů* (širokoúhlá difrakce, WAXS) poskytuje informace o obsahu krystalického podílu, uložení atomů v základní krystalické buňce a jejich rozměrech, hustotě krystalické fáze, velikosti krystalitů a stupni orientace polymeru
 - b) *difrakce záření X v oblasti malých úhlů* (SAXS) udává rozptyl v oblasti malých úhlů ($<2^\circ$), který popisuje rozměry krystalických lamel a vzdálenosti krystalitů [32]

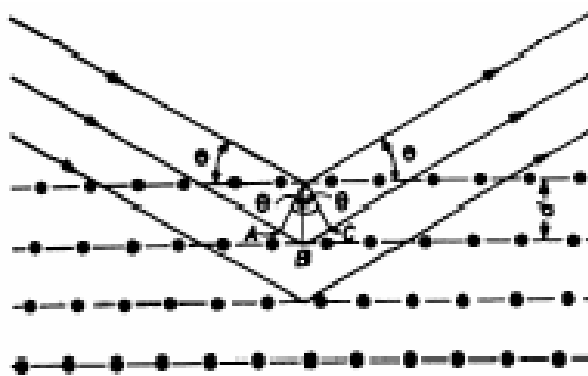
7.1 Rentgenografie

Materiál PB-1 může procházet transformacemi svých vlastních forem podle vnějších podmínek. Každá z jednotlivých forem vzniká za jiných podmínek a má jiné vlastnosti, jako je i teplota tání.

Jedním ze způsobů, jak posuzovat tyto transformace z formy II na formu I je díky použití rentgenových paprsků. Tato metoda se nazývá rentgenografie. Je možno ji měřit jako širokouhlou difrakci, WAXS, a difrakci v oblasti malých úhlů, tedy SAXS. [32] Přechod z jedné formy ve formu druhou zahrnuje nové uspořádání lamel a větších lamelárních shluků. Také dochází k další krystalizaci amorfni fáze na fázi I, která vytváří nové lamely uvnitř lamelových shluků. Ale důvod přechodů mezi jednotlivými formami není zcela prozkoumán, proto je toto tvrzení v rozporu s D. Rossa a kol., který tvrdí, že krystalinita se nemění během transformace. Samotná transformace nemá vliv na povrchovou morfologii krystalizace z taveniny nebo na krystalizaci z roztoku. K nukleaci dochází na náhodných místech ve formě sférolitů. [33]

Rentgenové záření se používá k určení uspořádání atomů v krystalech. K tomuto účelu slouží Braggova rovnice, která počítá s odrazem RTG paprsků od krystalických struktur a tedy lze odvodit vzdálenost mezi rovinami atomů v krystalické struktuře. [34]

Stručně řečeno rentgenografie funguje na principu rozptylu RTG paprsků a následné interferenci rentgenového záření za vzniku difrakčních maxim. Tyto difrakční maxima, jejich poloha a intenzita závisí na uspořádání atomů v prostoru. Rentgenové záření se při dopadu na materiál z malé části odráží a dále rozptyluje na krystalické struktuře. Z větší části záření vstupuje do materiálu, kde se rozptyl a odraz opakuje na dalších rovinách atomů. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovným celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou rovnicí pro reflexy rentgenového záření na krystalové mřížce. [35]



Obr. 13. Odraz RTG paprsků na jednotlivých rovinách krystalů [36]

Braggova rovnice má tvar: [37]

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (9)$$

Kde:

d ... mezirovinná vzdálenost

θ ... úhel dopadu paprsku

λ ... vlnová délka

n ... celé číslo

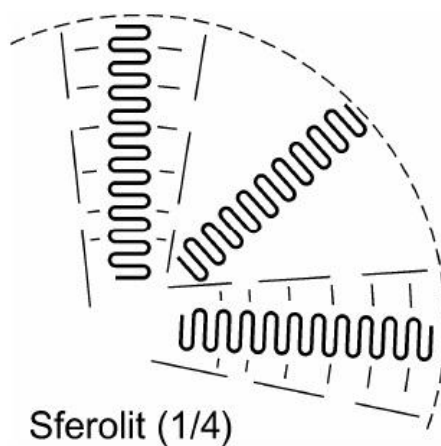
Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává tak, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl dvou paprsků je roven $2d \sin \theta$. Úhel θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice. [37]

7.2 Optická mikroskopie

Mikroskopická metoda pozorování disperzního systému neboli optická mikroskopie, je používána pro studium struktur daného polymerního materiálu. Aby pomocí této metody bylo možno pozorovat např. krystalické struktury, musí se lišit index lomu pozorovaných částic s indexem lomu prostředí.

Sférolity jsou kulovité útvary, vzniklé růstem více lamel z jednoho krystalizačního zárodku, tedy v podmínkách přítomnosti malého počtu zárodků. Směr všech os lineárních částí makromolekul je tangenciální. Existuje též představa, že vlastně v radiálním směru vyrůstají jehlice tvořené skládanými makromolekulami stočenými současně do spirály. [29,32]

Krystalické útvary vykazují také optický dvojlom. Proto lze sférolity sledovat pomocí polarizovaného světla, v němž se tvoří tmavý *maltézský kříž*. S jeho pomocí můžeme sledovat velikost a způsob uložení sférolitů. Pokud jsou sférolity tak malé, že se svým rozměrem blíží vlnové délce viditelného světla, způsobují světelný rozptyl a polymer se nám jeví jako zakalený, opalizující (mléčný).



Obr. 14. Sfěrolitická struktura [29]

Polarizační mikroskop má ale i své omezení. Mikroskop nerozliší částice menší než 400nm. Proto lze vidět pouze struktury sférolitů. Není možno vidět atomy nebo vazby mezi nimi. [29]

Ze zkušební tělesa ze všech zkušebních sérií byly pomocí mikrotomu uřezány plátky o tloušťce 25 μm . Tyto plátky byly velmi opatrně zakápnuty silikonovým olejem a zakryty krycím sklíčkem. Cílem bylo, aby nevznikly nad ani pod nařezaným plátkem materiálu vzduchové bublinky. Připravené vzorky byly následně pozorovány a foceny digitálním fotoaparátem připevněným k mikroskopu.

7.2.1 Pozorování Skin – Core efektu

Při ochlazování polymeru v reálných podmínkách zpracování dochází ve fázi tuhnutí ke vzniku tří složek, které lze zkoumat a posuzovat v průřezu tloušťky zkoumaného tělesa. Tloušťka, tvar a strukturní podoba materiálu je významným aspektem pro mechanické vlastnosti těles vyrobených vstřikováním.

a) Povrchová vrstva (*skin*)

Je první složkou vznikající v oblasti, která přiléhá k povrchu dutiny formy, kde dochází k rychlému ochlazení taveniny polymeru v relativně krátké době po styku s formou.

b) Jádro (*core*)

Je druhou složkou, kde dochází k pomalejšímu ochlazování pomocí snižování intenzity odvodu tepla.

c) Přechodová vrstva

Je třetí složkou, která je výsledkem působení rychlého odvodu tepla, což je charakteristické pro povrchovou složku průřezu tělesa, a působením výrazně pomalejšího odvodu tepla z části, která je blíže středu průřezu tělesa. Jedná se o specifický přechod mezi strukturou typickou pro skin a core oblast.

Pro hodnocení tloušťky jednotlivých vrstev a jejich vliv se v praxi za celkovou povrchovou vrstvu (*skin*) považuje součet tloušťek přechodové a povrchové vrstvy. Samozřejmě podoba průřezů není identická u všech materiálů. Velikost a struktura všech složek, které se podílí na výsledných vlastnostech vstřikovaných těles, se může významně lišit podle typu materiálu a jeho složení (chemické složení, plniva), ale také podle podmínek zpracování.

V povrchové vrstvě dochází vlivem rychlého ochlazování ke vzniku velkého množství krystalizačních zárodků, ovšem s nulovým nárůstem sférolitické struktury. V jádru, které

se utvořilo za téměř opačných tepelných poměrů ve srovnání s povrchovou vrstvou, dochází právě díky pomalému ochlazení ke vzniku menšího počtu krystalizačních zárodků, ale k velkému nárůstu pozorovatelných sférolitických struktur. Stupeň krystalinity v jádru i v povrchové oblasti je přibližně identický, ale struktura je zásadně odlišná.

Teplota formy má velký vliv na morfologii vstřikovaného materiálu. Tento aspekt lze snadno zkoumat pomocí optické mikroskopie. Teplota formy ovlivňuje tloušťku povrchové vrstvy (skin) a také velikost sférolitických struktur. Velikost sférolitů je větší za vyšší teploty formy. Morfologie se skládá z jádra složeného sférolity a nesférolitické povrchové vrstvy (skin). Velikost sférolitů klesá postupně směrem od jádra k povrchové vrstvě. Ale při vyšších teplotách formy se velké sférolitické struktury objevují i v těsné blízkosti povrchové oblasti. [38] Malé sférolity jsou především tvořeny za nižších teplot formy. [39]

V blízkosti povrchu vstřikovací formy dochází ve výstřiku k velké orientaci polymerních řetězců. U povrchu se vyskytuje jemná morfologie s vysokou orientací a dále směrem ke středu se vyskytují sférolitické mikrostruktury s nižší orientací. U krystalizace hraje velkou roli molekulová hmotnost, krystalizační podmínky a důležitá je také viskozita.

Zvýšením vstřikovací rychlosti se snižuje tloušťka povrchové vrstvy. Je to kvůli tomu, že vyšší rychlost vstřikování umožňuje polymerní tavenině kratší čas k efektivnímu ochlazení. Zároveň vyšší vstřikovací rychlost má za následek zvyšující se deformace v místech blíže ke stěně formy, a proto se vysoce orientovaná struktura vyskytuje blíže ke stěně formy. [40]

Ve skin vrstvě se vyskytuje nesférolitická struktura obsahující lamelární shluky ve směru toku taveniny a tyto lamely rostou směrem do hloubky. Vlivem velkého teplotního gradientu dochází k velké rychlosti nukleace a tvorby asymetrických sférolitických struktur i ve druhé vrstvě. Tyto asymetrické sférolity mohou dosahovat rozměrů i jako sférolity v core vrstvě.

Zpracovatelské parametry mají tedy velký vliv na molekulární orientaci a krystalinitu výsledných vstřikovaných produktů. Mezi nejdůležitější parametry tedy patří vstřikovací rychlost, dotlak, teplota formy a vstřikovací teplota. [38,39,40]

8 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT

8.1 Měření tvrdosti Shore D

Tento test byl vyhotoven tvrdoměrem dle normy ČSN EN ISO 868. Je to přístroj, který se používá k testování tvrdosti nejrozličnějších středně tvrdých a tvrdých materiálů. Přístroj se přiložil na testovaný vzorek tak, aby ostrý hrot vnikl do materiálu pod tlakem pružiny stanovenou silou. Naměřená hodnota se ihned zobrazí na displeji v jednotkách Shore D 0 až 100. I když je manipulace a přesnost usazení hrotu na zkušební těleso problematická, bylo třeba relativně se pokusit o určitou přesnost a ucelenost měření u všech vzorků. Měření by se měla provádět 12 mm od kraje a nejméně 5 mm od sebe. Při tvrdosti nad 50 Shore D může být i 3 mm. Hodnota tvrdosti se odečítá za 15 sekund po přiložení tvrdoměru. Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr z 5 měření.

Pro získání co nejpřesnějších výsledků z naměřených hodnot byly použity zkušební tělíska ve tvaru tyčinek. Tvrdost se naměřila na pěti místech každé tyčinky, kde první měření je vždy nejbližší u vtokového systému a páté měření je nejdále od vtoku, tedy na konci tyčinky. Tímto systémem se naměřila tvrdost pěti tyčinek z každé připravené série, tedy z celkových 10 sérií vzorků.



Obr. 15. Způsob měření tvrdosti

Tab. 3. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 0 dnech od vstřikování

číslo série		vzorek A	vzorek B	vzorek C	vzorek D	vzorek E	Ø	směr. odchylka
1	průměr hodnot vzorků A-E z jednotlivých sérií 1-10	46,2	43,4	44,5	43,7	45,4	44,7	1,2
2		44,6	44,2	45,1	46,1	43,8	44,7	0,9
3		42,7	46,7	43,5	42,6	41,8	43,4	1,9
4		42,4	45,5	43,0	43,4	43,8	43,6	1,2
5		44,8	44,6	44,6	47,1	46,7	45,5	1,2
6		43,9	46,3	44,9	44,3	43,5	44,6	1,1
7		42,6	44,5	44,6	44,4	42,6	43,7	1,1
8		42,6	43,0	41,9	43,3	44,2	43,0	0,9
9		45,1	45,0	44,9	44,3	45,2	44,9	0,4
10		40,3	41,3	41,4	40,8	41,4	41,0	0,5

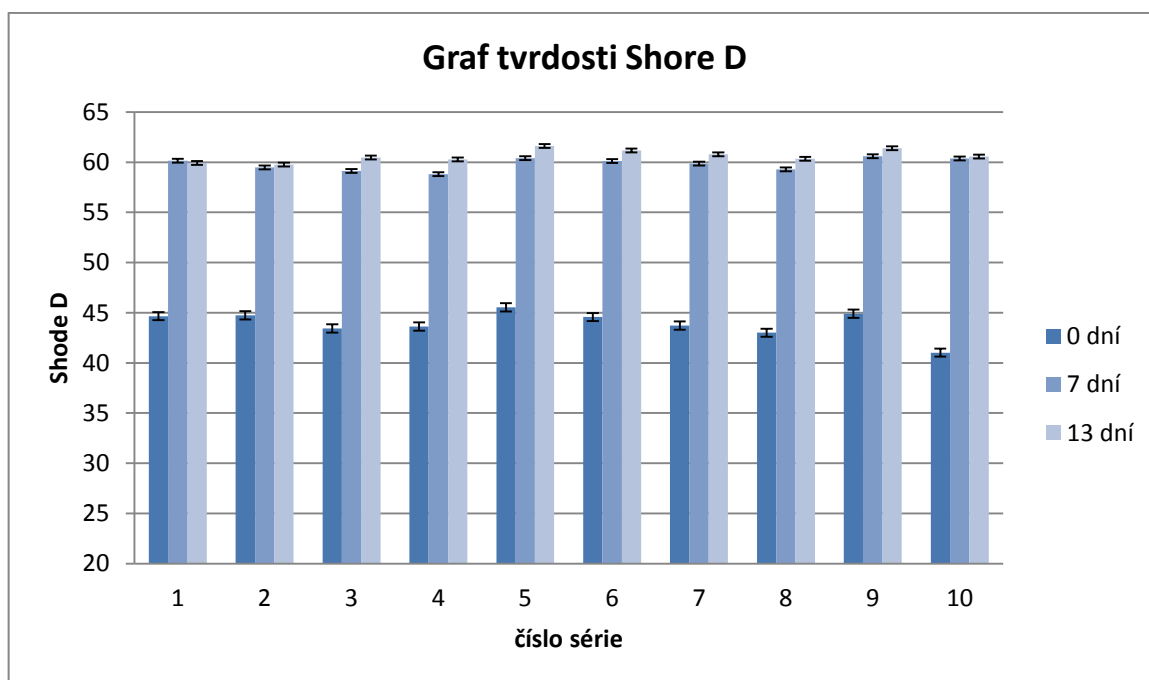
Tab. 4. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 7 dnech od vstřikování

číslo série		vzorek A	vzorek B	vzorek C	vzorek D	vzorek E	Ø	směr. odchylka
1	průměr hodnot vzorků A-E z jednotlivých sérií 1-10	59,7	60,2	60,0	60,2	60,7	60,2	0,4
2		59,9	59,0	59,4	58,8	60,3	59,5	0,6
3		59,1	60,0	60,0	59,0	57,5	59,1	1,0
4		59,4	58,2	58,8	57,7	59,9	58,8	0,9
5		60,5	59,9	60,5	60,5	60,5	60,4	0,3
6		59,6	60,6	60,5	59,7	60,2	60,1	0,5
7		60,2	59,8	60,0	60,1	59,2	59,9	0,4
8		59,8	58,7	59,7	58,9	59,4	59,3	0,5
9		60,9	61,0	60,5	59,8	60,7	60,6	0,5
10		60,8	59,9	60,7	60,3	60,1	60,4	0,4

Tab. 5. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 13 dnech od vstřikování

číslo série		vzorek A	vzorek B	vzorek C	vzorek D	vzorek E	Ø	směr. odchylka
1	průměr hodnot vzorků A-E z jednotlivých sérií 1-10	59,7	60,0	59,8	59,7	60,4	59,9	0,3
2		60,0	59,0	60,3	60,4	59,2	59,8	0,7
3		60,5	59,7	60,3	60,7	61,2	60,5	0,6
4		60,0	59,5	61,0	60,3	60,5	60,3	0,6
5		61,9	60,9	61,7	60,9	62,6	61,6	0,7
6		61,6	61,0	61,6	61,0	60,7	61,2	0,4
7		61,1	61,4	59,7	60,7	61,1	60,8	0,6
8		60,4	60,6	60,5	60,1	60,0	60,3	0,2
9		61,4	61,7	61,3	61,4	61,1	61,4	0,2
10		60,9	60,3	60,2	60,7	60,7	60,6	0,3

Jelikož poly(-1-buten) při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku transformuje, tedy prochází z termodynamicky nestabilní krystalické formy ve stabilní formu, muselo se měření v určených časových intervalech dohromady 3x opakovat. Tímto způsobem lze vidět rozdíly tvrdosti v daném čase až po dobu, kdy se materiál ustálil.



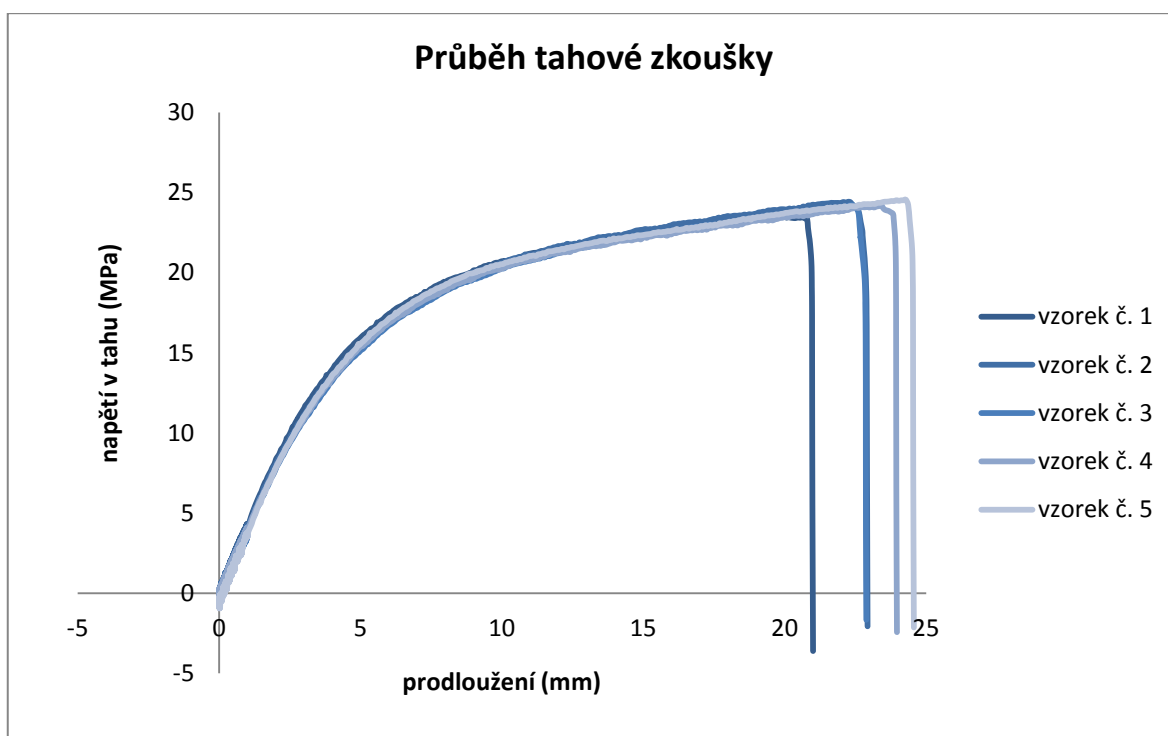
Obr. 16. Grafické znázornění rozdílu tvrdosti

Grafickým znázorněním průběhu změny tvrdosti lze říci, že materiál je po 7 dnech při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku v ustálené formě. Opakované měření po 13 dnech jen dokazuje tento fakt tím, že se hodnoty Shore D významně neliší od hodnot naměřených po 7 dnech po vstřikování zkušebních tělísek. Ale výrazný rozdíl tvrdosti v 0 dnech a 7 dnech je důkazem transformace jednotlivých forem poly(-1-butenu). Avšak se může tvrdit, že různé parametry při zpracování vstřikováním nemají vliv na výslednou tvrdost materiálu, protože u všech 10 sérií vzorků jsou hodnoty tvrdosti relativně identické, pohybující se okolo 60 jednotek Shore D.

8.2 Měření tahových vlastností

Zkoušky tahových vlastností jsou základem pro jednoduché určení mechanických vlastností materiálů. Metoda se používá u všech materiálů z plastů dle normy ČSN EN ISO 527. Trhací stroje se dělí hlavně podle použité síly, kterou vynakládá samotný trhací stroj, a podle toho za jakým účelem se trhací stroj používá. Různě velké trhací stroje se používají na různé polymerní materiály, ale také na různé slitiny kovů. Pro všechny materiály trhací stroj funguje obdobně.

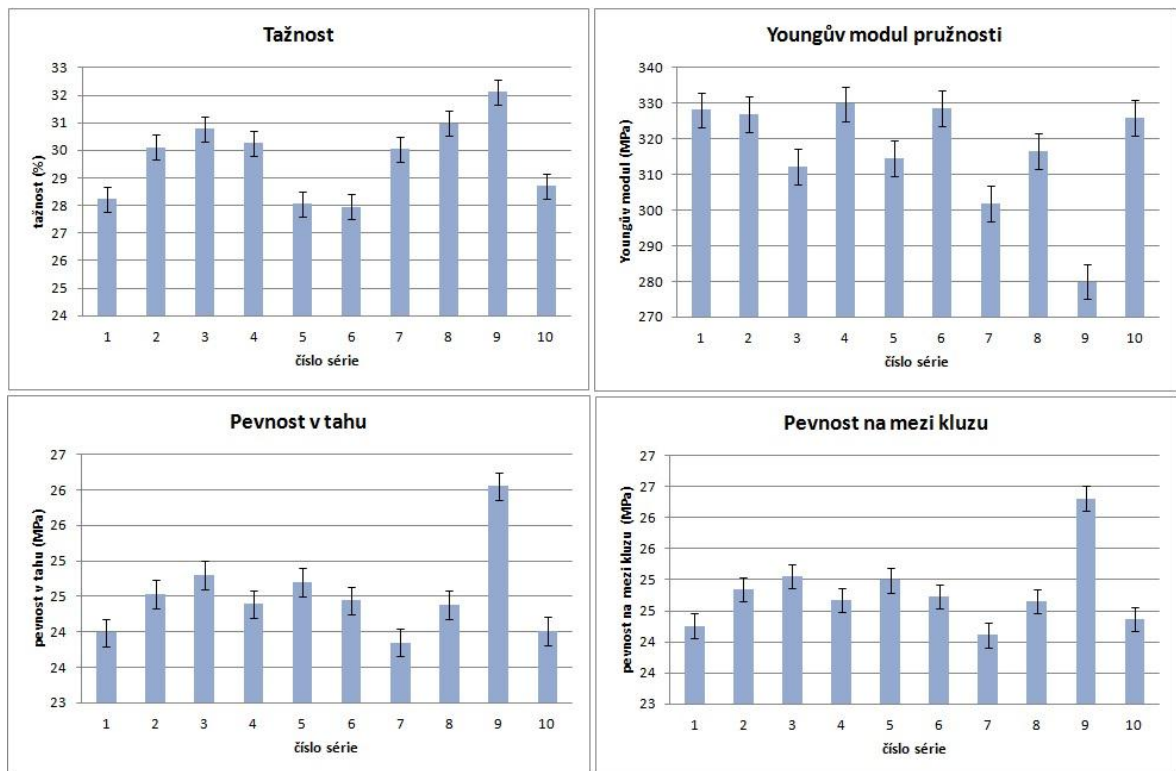
Pro mé účely jsou tělesa ve tvaru oboustranné lopatky o pracovní délce 80 mm, tloušťce 3,78 mm, šířce 9,88 mm a ploše 37,33 mm². Zkušební těleso je protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Hlavními sledovanými veličinami byly zejména modul pružnosti a tažnost. Z každé série vzorků, které byly vstříkovány za různých zpracovatelských podmínek, bylo vybráno náhodně pět zkušebních těles. Dohromady tedy tahová zkouška byla provedena u padesáti vzorků, hodnoty každé série z celkových deseti sérií byly zprůměrovány a shrnuty v uvedené tabulce níže.



Obr. 17. Graf tahových zkoušek pěti vzorků ze série č. 10

Tab. 6. Naměřené hodnoty tahové zkoušky

		číslo série									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
tažnost (%)	průměr	28,2	30,1	30,8	30,3	28,1	28,0	30,0	31,0	32,1	28,7
	odchylka	4,1	1,6	1,7	1,2	2,5	2,2	3,0	2,0	2,4	1,7
Youngův modul pružnosti (MPa)	průměr	328	327	312	330	315	329	302	316	280	326
	odchylka	6,8	17,0	17,2	8,7	18,7	24,5	7,3	5,5	17,4	10,2
pevnost v tahu (MPa)	průměr	24,0	24,5	24,8	24,4	24,7	24,4	23,9	24,4	26,1	24,0
	odchylka	0,9	0,3	0,5	0,1	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
pevnost na mezi kluzu (MPa)	průměr	24,3	24,9	25,1	24,7	25,0	24,7	24,1	24,7	26,3	24,4
	odchylka	0,9	0,3	0,5	0,1	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
napětí v tahu při přetržení (MPa)	průměr	22,2	21,5	22,2	22,6	22,8	22,5	21,7	22,2	22,8	21,7
	odchylka	0,8	1,2	0,3	0,7	0,8	1,0	0,7	1,1	0,7	1,3



Obr. 18. Sloupcové grafy mechanických vlastností z tahové zkoušky

- a) *Tažnost*- Lze ji definovat jako velikost plastické deformace, kterou je nutno dodat materiálu do jeho lomu. Materiál, kde je tažnost malá, je křehký. Oproti tomu materiál s velkou tažností, kde je plastická deformace do lomu veliká. V okamžiku přetržení je prodloužení tělesa maximální, což se nazývá tažnost.
- b) *Youngův modul*- Modul pružnosti je konstanta, která vyjadřuje schopnost materiálu se chovat pružně při namáhání v tahu. Vysokou hodnotu modulu pružnosti má materiál, který potřebuje na dosažení stejné deformace vyšší napětí.
- c) *Pevnost v tahu*- Nebo také mez pevnosti, určuje maximální napětí, které materiál může snášet před jeho přetržením.
- d) *Pevnost na mezi kluzu*- Materiál se po překročení meze kluzu dostává do plastického stavu, jedná se tedy o napětí, při kterém se těleso začíná značně prodlužovat bez růstu zatěžující síly, nebo také při prodlužování dochází k poklesu zatěžující síly.

Všechny vzorky se měřily do té doby, než se vzorek přetrhl, tedy nevratně poškodil. Většina vzorků se přetrhla ve vodorovném lomu. Ale vyskytly se i zajímavé výjimky. U série 2 se vzorek neprojevil jednotným lomem. U vzorku se projevil rozdílné mechanické vlastnosti vnitřní části vzorků (core) a povrchové části (skin).



Obr. 19. Přetržení zkušební vzorku série č. 2

To mělo za následek nejdříve přetržení core části a až poté skin části, což vypadalo jako by core část se vysunula ze vzorku a skin část ji obepnula a až poté se také přetrhla. Toto chování má za důsledek nižší vstřikovací tlak 60 MPa.

Z výše uvedené čtveřice grafů se může rozhodně usoudit, že na pevnost má největší vliv doba dotlaku 30 s, což je série č. 9. Pevnost v tahu i pevnost na mezi kluzu dosahuje vyšších hodnot než u ostatních sérií. Ostatní série dosahují relativně podobných hodnot pevnosti. Takto silný vliv doby dotlaku na pevnost materiálu má za důsledek větší množství vstřikovaného materiálu, eliminace smršťení či povrchových defektů, jako mírné propadliny. To vše vedlo k tak velkému rozdílu pevnosti těles vstřikovaných za doby dotlaku 30 s od ostatních zkušebních těles vstřikovaných za jiných podmínek.

Nejvyšší doba dotlaku použitá u série č. 9, ale nevynikala pouze u pevnosti. Dosáhla také nejvyšších hodnot tažnosti 32 %. Nejnižší hodnoty tažnosti vykázaly série č. 1, 5, 6 a 10. Díky tomuto faktu lze tvrdit, že použití nižší vstřikovací rychlosti než $55 \text{ cm}^3/\text{s}$ vede k výrazně nižší tažnosti materiálu. Ale jak můžeme vidět u série č. 4, která byla vstřikována za použití dotlaku 35MPa, nižší dotlak má pozitivní vliv na tažnost než dotlak vysoký.

Vysoká doba dotlaku 30 s u série č. 9 se projevila i u Youngova modulu pružnosti. Série č. 9 dosáhla nejmenších hodnot modulu pružnosti o hodnotě 280 MPa. Tedy při daném napětí v tahu prokázala velkou schopnost deformace, než tomu bylo u ostatních sérií. Série č. 1, 2, 4, 6 a 10 dosáhly relativně identických hodnot modulu pružnosti. Z čehož můžeme usuzovat, že nižší vstřikovací rychlost, nižší vstřikovací tlak i nižší dotlak nemá nijak velký vliv na Youngův modul pružnosti.

8.3 Měření hmotnosti vstříkovaných vzorků

Hmotnost vstříkovaného výrobku patří k jednomu z nejdůležitějších vlastností. Hmotnost samotného výrobku je spojena nejen s jeho mechanickými vlastnostmi, ale hlavně je spjata s jeho estetickými požadavky na produkt. Lze ho hodnotit i pouhou oční zkouškou.

V mém případě se náhodně vybraly tři zkušební tělesa ve tvaru lopatky z každé vstříkované série, tedy dohromady 30 lopatek. Každá lopatka byla poté vážena na analytických vahách na čtyři desetinná místa kvůli přesnosti a objektivnosti posouzení výsledků. Jelikož každé vstříkované těleso má někde ústí vtokového systému, bylo tedy nutné všech třicet zkušebních lopatek pečlivě zbavit vtoků na každé lopatce. Pokud by byly přítomny i určité přetoky, tak i ty by bylo nutné určitým způsobem eliminovat. Tady bylo použito vodní brusky a zcela obroušeny vtoky každé lopatky za účelem dosažení co největší uniformity všech zkušebních těles.

Následující tabulka popisuje hmotnosti každé zkušební lopatky, z těchto tří naměřených hodnot je spočítán průměr a odchylka měření.

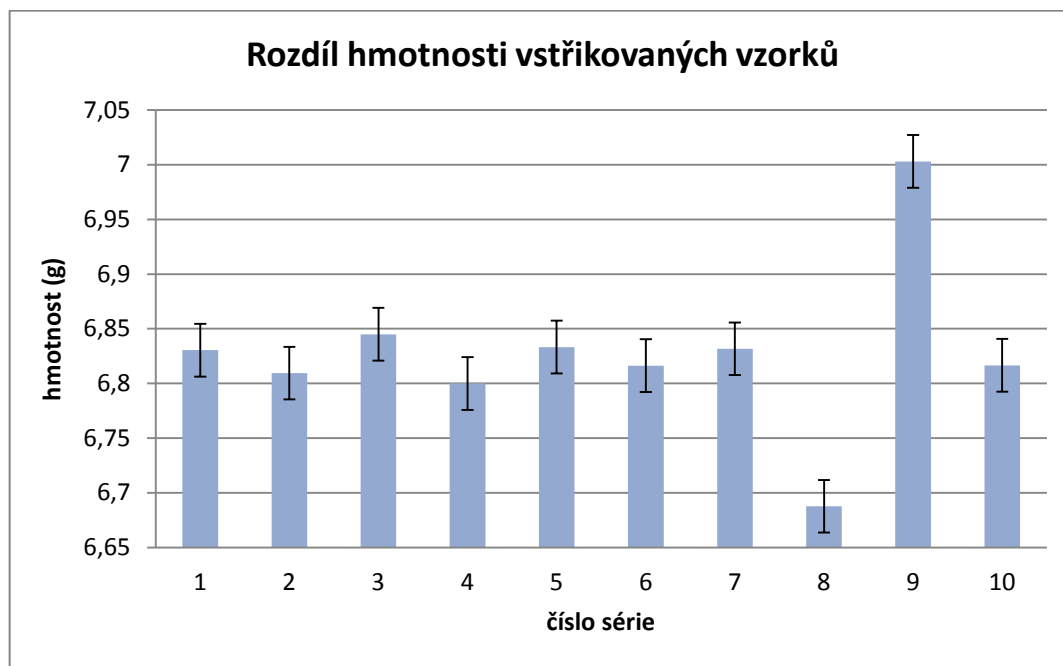
Tab. 7. Hmotnosti zkušebních těles

číslo série	hmotnost vzorků (g)			průměr	směr. odchylka
	1	2	3		
1	6,8288	6,8291	6,8332	6,8304	0,0025
2	6,8094	6,8116	6,8072	6,8094	0,0022
3	6,8456	6,8440	6,8454	6,8450	0,0009
4	6,7980	6,8007	6,8012	6,8000	0,0017
5	6,8304	6,8344	6,8351	6,8333	0,0025
6	6,8151	6,8162	6,8177	6,8163	0,0013
7	6,8224	6,8386	6,8340	6,8317	0,0083
8	6,6873	6,6816	6,6941	6,6877	0,0063
9	7,0083	6,9966	7,0041	7,0030	0,0059
10	6,8157	6,8211	6,8129	6,8166	0,0042

Pouhým laickým pohledem na průměrné hodnoty hmotností vzorků všech sérií lze usuzovat, že procesní podmínky při vstříkování mají poměrně velký vliv na kvalitu vstříkovaných produktů. I když na první pohled jsou všechny lopatky relativně stejné, tak při bližším ohledání si pozorovatel všimne různě velkých propadlin a lokálního smrštění

materiálu. Tyto lokální negativní vlastnosti výrobků lze vysvětlit neoptimálními výrobními podmínkami.

Následující sloupcový graf dokazuje, jak velký vliv mají procesní podmínky na hmotnost vstříkovaných zkušebních těles.



Obr. 20. Sloupcový graf hmotností vzorků

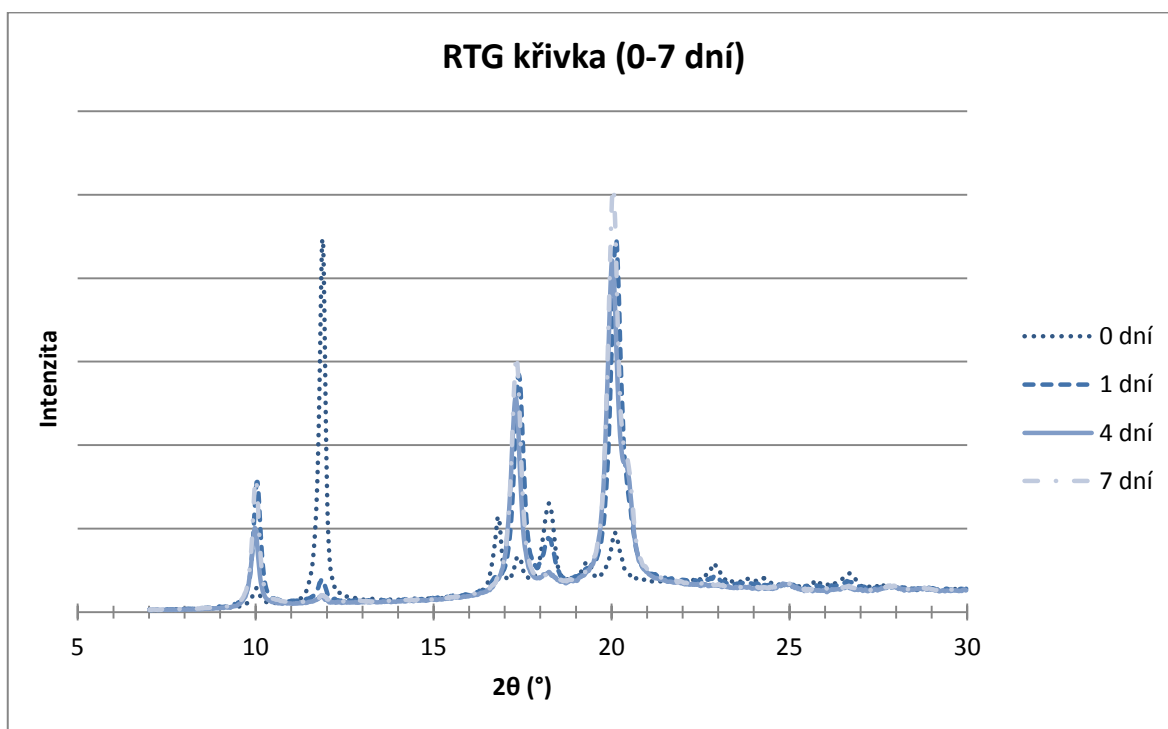
U většiny sérií je možné vidět nepříliš velké hmotnostní rozdíly, které se pohybují okolo $\pm 0,03$ g. Což je poměrně málo a mohlo být způsobeno nedokonalým broušením na brusce nebo určitým lokálním smrštěním, které není identické pro každé těleso. Kde ale lze vidět velký rozdíl hmotností, tak to je u sérií 8 a 9. Kromě těchto dvou sérií má velkou hmotnost ještě série 3. Série 8 a 9 vykazují tak velké rozdíly mezi sebou i vůči ostatním sériím právě díky vstříkovacím parametrům. Je to nejnižší doba dotlaku 7 sekund a nejvyšší doba dotlaku 30 sekund. V obou případech doba dotlaku ovlivňuje právě negativní vlastnosti jako smrštění materiálu při chlazení a výskyt propadlin. Pak tedy čím větší doba dotlaku, tím je vstříkovaný výrobek kvalitnější, tím i těžší a kvalitněji eliminuje negativní vlastnosti při chlazení. U 3 série lze vidět druhou největší hmotnost vzorků. To je způsobeno použitím největšího vstříkovacího tlaku 90 MPa, který taktéž vede ke zvýšení hmotnosti, ale není to tak velký rozdíl od ostatních vzorků, jako u posledních sérií.

8.4 Vyhodnocení rentgenografie

Jak již bylo popsáno v předešlých kapitolách, tak materiál poly(-1-buten) prochází za atmosférického tlaku transformací z formy II na formu I. Vlastnost transformace materiálu je velmi důležitá pro průmysl a tedy je výhodné vědět, za jak dlouhou dobu se materiál resp. zpracovaný výrobek ustálí. V mém případě se jedná o vstřikování zkušebního tělesa. Jako orientační zkouška, kdy se materiál ustálí, může sloužit např. zkouška tvrdosti. Díky tomuto faktu víme, že s průběhem transformace z jedné formy PB-1 ve druhou se výrazně liší i samotné mechanické vlastnosti výrobků.

Pro přesnější pochopení, jak razantně se mění materiál v průběhu transformace, se používá zkouška rentgenografie. Touto zkouškou se zjistí i přesnější doba, za kterou je materiál ustálen a vykazuje finální mechanické vlastnosti.

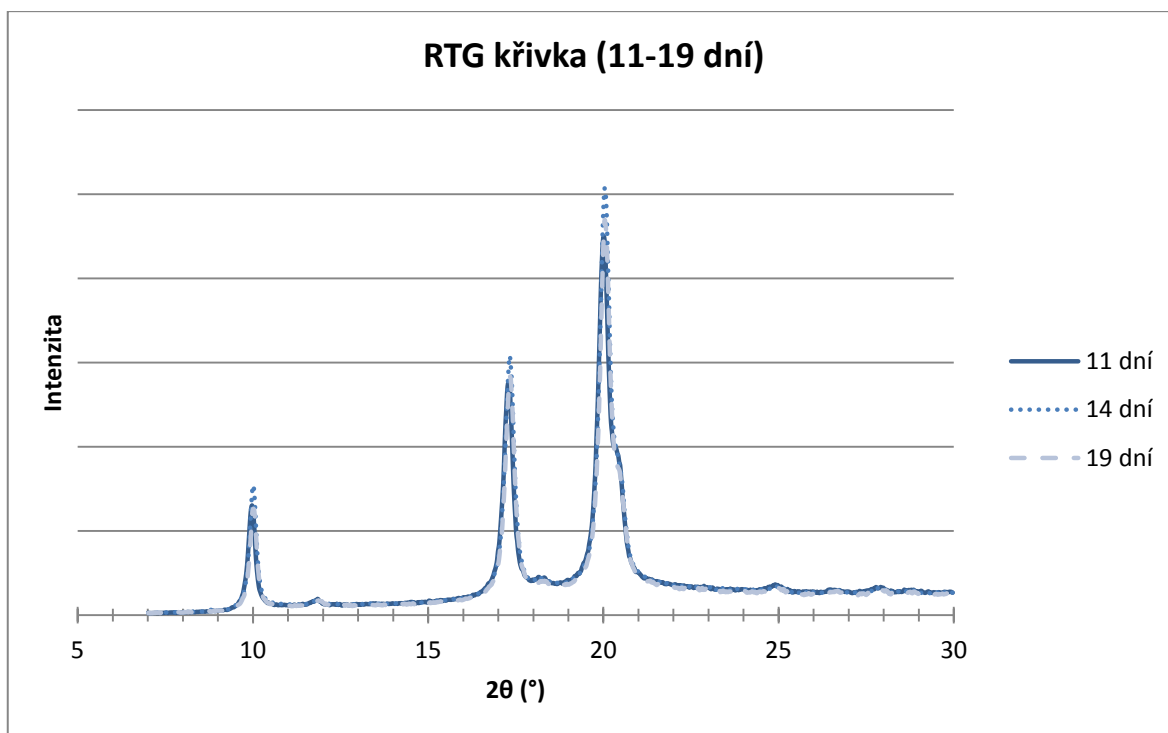
Pro tuto zkoušku byl vybrán vzorek z první série a ten byl rentgenografickou metodou měřen v různém čase od jeho výroby. Zkouška se opakovala hodinu po výrobě až po 19 dní po výrobě. Z hodnot byly vyhodnoceny dva grafy, na kterých lze snadno vidět průběh transformace materiálu v daném čase.



Obr. 21. Grafické znázornění transformace PB-1 (0-7 dní)

Na výše zobrazeném grafu lze vidět velmi velkou nepravidelnost téhož pozorovaného vzorku a jeho postupné transformace za působení atmosférického tlaku. Nejvýraznější rozdíl můžeme vidět na pících naměřených jednu hodinu po výrobě zkušebního tělesa. Největší rozdíly píků jsou na hodnotách difrakčních úhlů $11,87^\circ$, $16,84^\circ$, $18,22^\circ$ a $20,14^\circ$. Takovéto velké výkyvy byly způsobeny samotným zpracováním materiálu, tedy použitím výrazně většího zpracovatelského (vstřikovacího) tlaku 60-90 MPa.

Již jeden den po výrobě vzorku můžeme pozorovat výrazný pokles intenzity RTG záření u úhlu $11,9^\circ$ a naopak výrazné zvýšení intenzity u úhlu $19,96^\circ$. Následující dny se píky již tak rapidně neliší a postupně se ustalují a vyrovnávají se píkům grafu ze 7 dne po vstřikování.



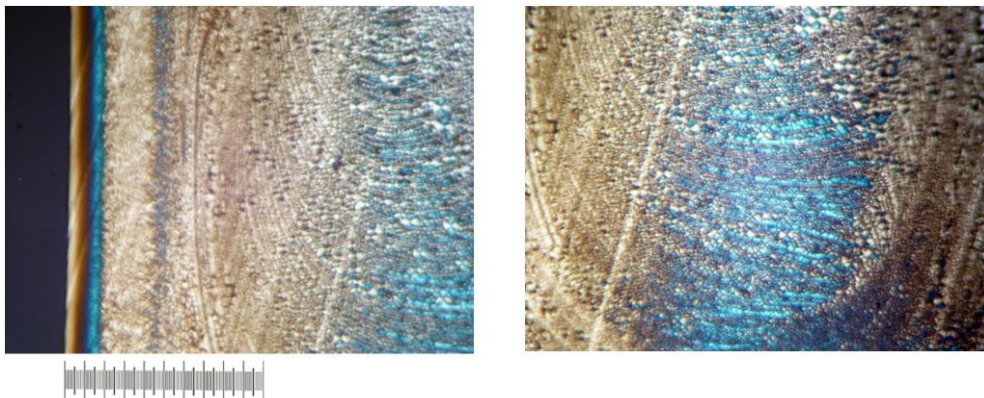
Obr. 22. Grafické znázornění transformace PB-1 (11-19 dní)

Grafické znázornění ustálení téhož vzorku po 11. až 19. dnech po výrobě se píky na hodnotách difrakčních úhlů 10° , $17,33^\circ$ a $20,04^\circ$ téměř nemění a jsou také identické s RTG křivkou ze 7 dne. Hypoteticky se může říci, že transformace poly(-1-butenu) probíhá nejintenzivněji již první den po zpracování a transformace se ustálí po 7 dnech při atmosférickém tlaku.

8.5 Vyhodnocení fotografií optické mikroskopie

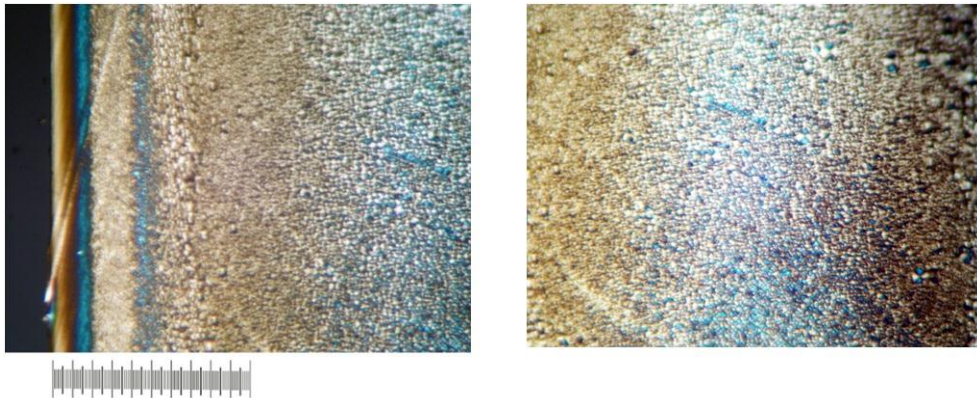
Pro optickou mikroskopii byla z každé série vzorků použita jedna zkušební lopatka, ze které se z prostřední části vyhotovil vzorek pro tuto zkoušku. Na mikrotonu byl nařezán pro každou sérii jeden plátek o tloušťce 25 μm . Uřezaný plátek byl zakápnut silikonovým olejem a pozorován pod mikroskopem. Byly pořízeny snímky z povrchu vzorku a z core oblasti vzorku kvůli posouzení velikostí sférolitických struktur. Všechny série jsou foceny při 40x zvětšení a ze vzorků série č. 10, série č. 3 a série č. 7 jsou pořízeny ještě detaily z povrchové, přechodové a core oblasti při 320x zvětšení. Tyto detaily byly pořízeny z důvodu výskytu abnormalit tloušťky přechodové oblasti u většiny vzorků. V přechodové oblasti se střídají vrstvy různě velkých sférolitických struktur, které mohou být důsledkem výrobních podmínek, ale také mohly být způsobeny samotnou přípravou vzorků na mikrotonu. Navíc vyhodnocení velikosti krystalických struktur v přechodové oblasti je pouze orientační, protože nebylo možno při žádném zvětšení přesně zaostřit danou oblast a posoudit přesně velikost sférolitických struktur.

U každé fotografie povrchové oblasti je přiloženo **měřítko 1mm/0,01** o identickém zvětšení (zvětšení 40x).



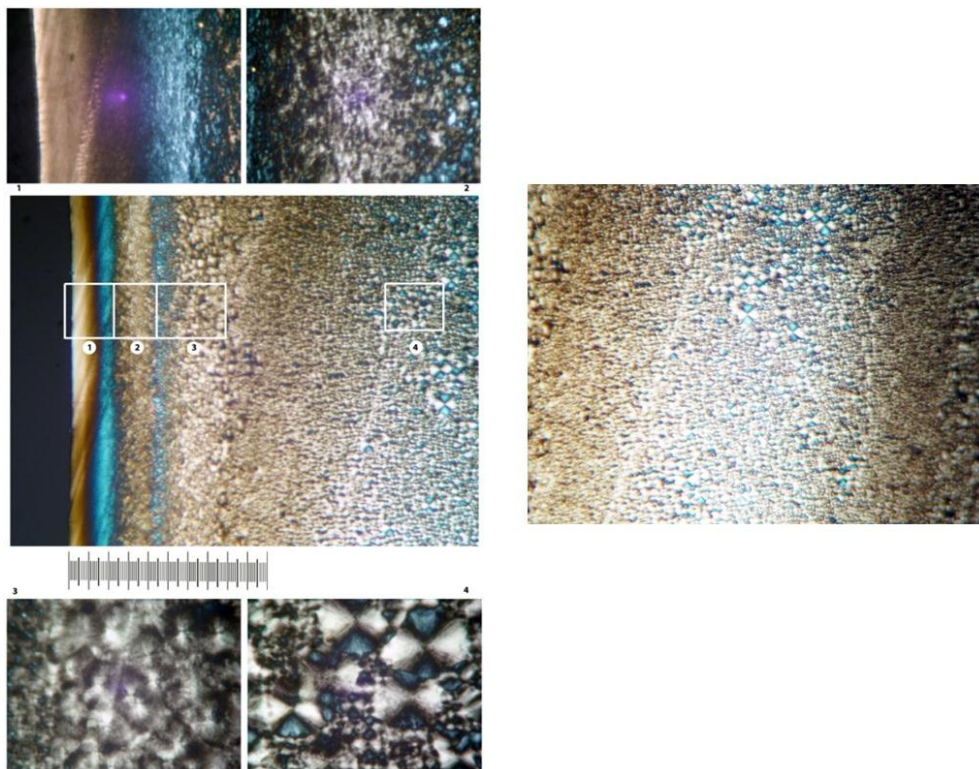
Obr. 23. Fotografie série č. 1

Vzorek série č. 1 byl vstřikován jako úplně první ze všech následujících sérií vzorků. Je tedy pravděpodobné, že se vstřikovací forma nestačila dostatečně vytemperovat a měla tedy nižší teplotu než předepsaná teplota formy (30 °C). Díky nižší teplotě formy se snadněji odvádělo teplo vstřikovaného materiálu a materiál byl intenzivně chlazen již ve formě. To mělo za následek viditelné uspořádání makromolekul ve směru toku polymerní taveniny, tedy na mikroskopickém snímku i pouhým okem bylo možno pozorovat „mapu“, jak tavenina zatékala do dutiny formy a ochlazovala se.



Obr. 24. Fotografie série č. 2

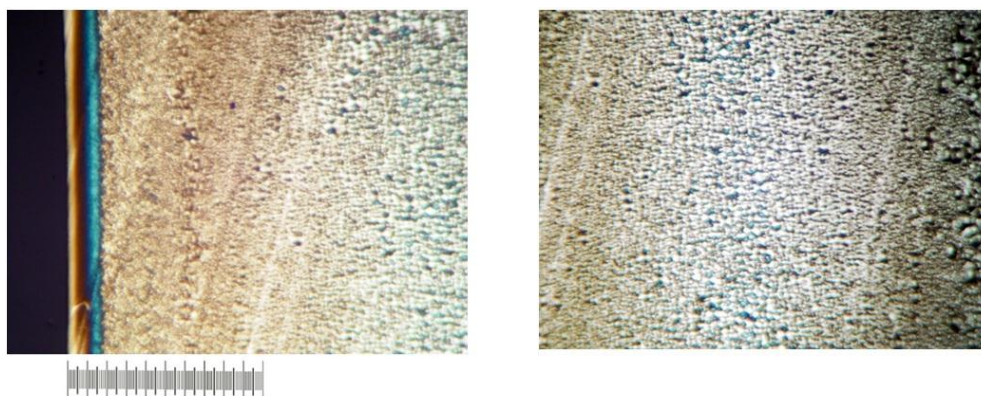
Vzorek série č. 2 byl vstřikován při nízkém vstřikovacím tlaku 60 MPa. Tak nízký vstřikovací tlak měl za následek viditelně odlišnou morfologii přechodové oblasti a oblasti jádra. Oblast jádra má relativně jednotvárnou velikost sférolitických struktur o rozměrech okolo 70 μm . Viditelně ohraničená core oblast přechodovou oblastí má za následek odlišné mechanické vlastnosti povrchu a jádra vzorku.



Obr. 25. Fotografie série č. 3

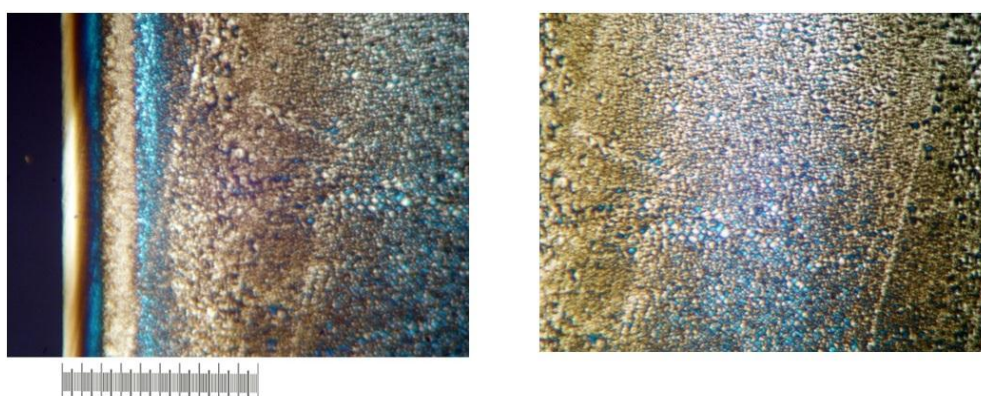
Oproti předešlému vzorku série č. 2 byla série č. 3 vstřikována naopak při vysokém vstřikovacím tlaku 90 MPa. Při tak vysokém tlaku se vyskytly určité abnormality

v povrchové vrstvě vzorku, kde dochází k velké orientaci polymerních řetězců. Vyskytlo se zde, že tloušťka skin vrstvy se pohybovala v poměrně velkém rozpětí 90-140 μm a také v oblasti jádra byly pozorovány různě narostlé krystalické struktury, které dosahovaly lokálně rozměrů až 90 μm .



Obr. 26. Fotografie série č. 4

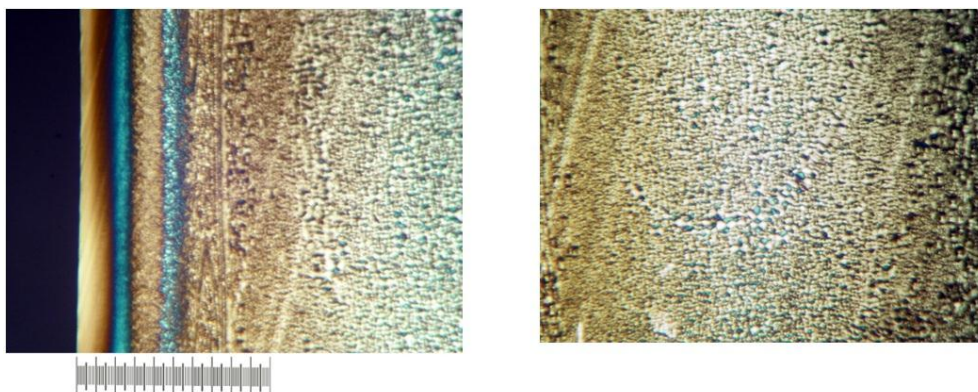
Podle pořízených mikroskopických snímků série č. 4 lze soudit, že povrchová, přechodová i oblast jádra vykazuje relativně dobrou pravidelnost a poměrně malou tloušťku přechodové oblasti ($\pm 70 \mu\text{m}$). Sfěrolitické struktury se poměrně pravidelně zmenšují směrem od jádra k povrchové oblasti a nevyskytují se ani výrazné rozdíly v rozměrech narostlých sfěrolitů v core oblasti, které mají pravidelné rozměry okolo 50 μm . Toto pravidelné uspořádání řetězců má za důsledek nízký dotlak o hodnotě 35 MPa.



Obr. 27. Fotografie série č. 5

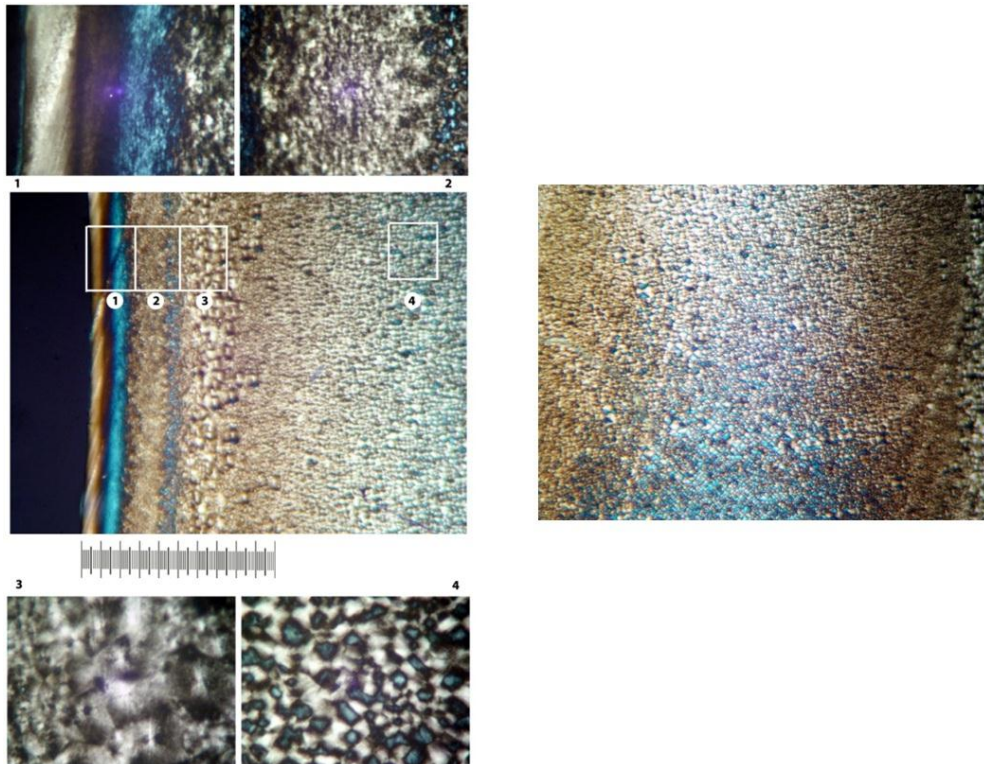
Jako kontrast série č. 4 je série č. 5, protože byla vstřikována s dotlakem 35 MPa a série č. 5 byla vstřikována s dotlakem 65 MPa. Když nízký dotlak způsobil poměrně pravidelnost

všech oblastí ve vzorku, tak vysoký dotlak měl za následek velmi nepravidelnou orientaci polymerních řetězců ve skin vrstvě, která střídavě dosahovala rozměrů od 90 až dokonce 120 μm . Core oblast vlivem zpracovatelských podmínek obsahovala široké spektrum rozměrů sférolitických struktur o hodnotách 10-70 μm .



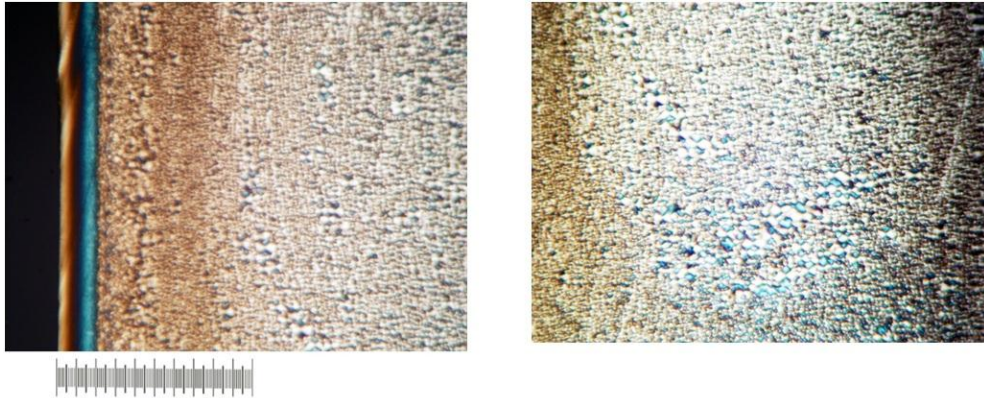
Obr. 28. Fotografie série č. 6

Tloušťka skin vrstvy série č. 6 je silně ovlivněna nejmenší vstřikovací rychlostí o hodnotě 25 cm^3/s . Díky této pomalé rychlosti měl materiál dostatečnou dobu pro ochlazení na stěně formy, a proto se vytvořila velmi tlustá skin vrstva o rozměrech až 200 μm . Touto rychlostí je ovlivněna také i tloušťka přechodové oblasti, která vykazuje určité střídání orientace makromolekul podobné jako u skin oblasti. Díky tomuto faktu přechodová oblast dosahuje rozměru až 490 μm . Jelikož materiál měl dostatečný čas k efektivnímu ochlazení, tak se v core oblasti objevují relativně stejně velké sférolitické struktury o rozměrech okolo 70 μm .



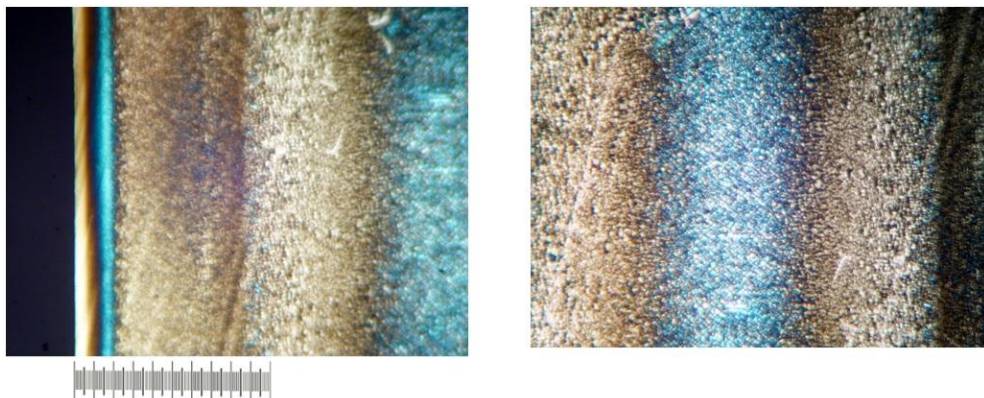
Obr. 29. Fotografie série č. 7

Jako u předešlé série byla skin vrstva velmi rozměrná díky malé vstřikovací rychlosti, tak u série č. 7 byla pozorována nejtenčí skin vrstva ze všech vzorků, a to v důsledku nejvyšší vstřikovací rychlosti $55 \text{ cm}^3/\text{s}$. Skin vrstva dosáhla rozměrů okolo $80 \text{ }\mu\text{m}$ pomocí nedostatečného ochlazení materiálu při vstřikování při tak velké vstřikovací rychlosti. V přechodové oblasti došlo vlivem teplotního gradientu k tvorbě asymetrických sférolitických struktur. Tyto krystalické struktury v přechodové oblasti dosahují rozměrů až $50 \text{ }\mu\text{m}$. Což ve srovnání s nejednotnými rozměry sférolitů v core oblasti ($20\text{-}80 \text{ }\mu\text{m}$) se ukázalo, že krystalické struktury v přechodové oblasti dosahují stejných, i větších rozměrů než sférolity v core oblasti.



Obr. 30. Fotografie série č. 8

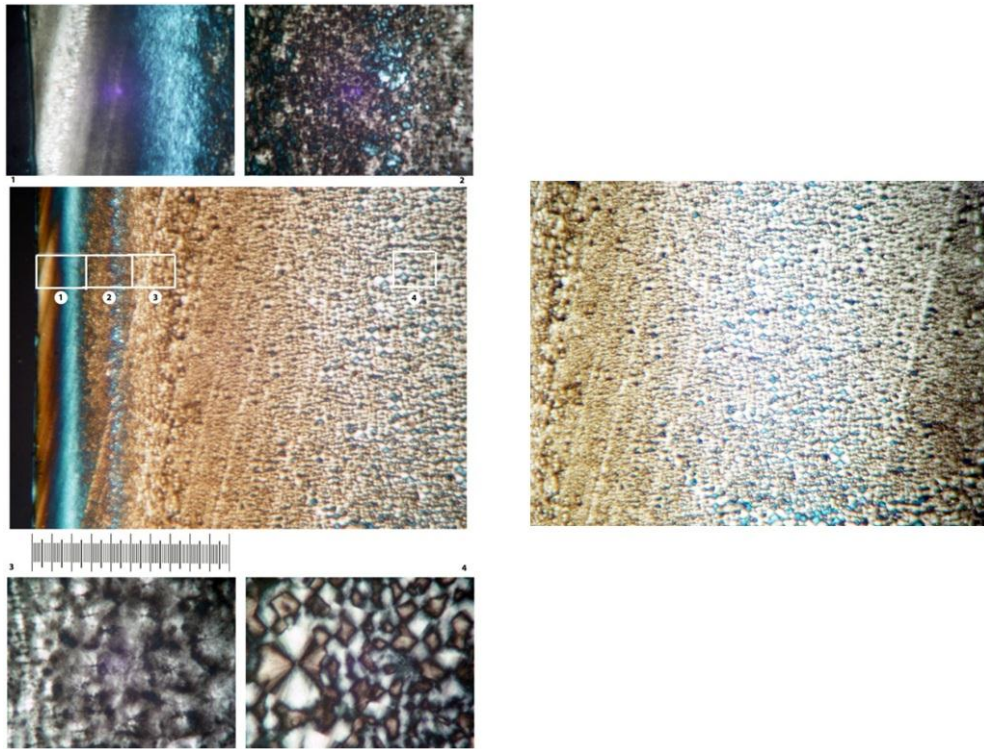
Vzorek z této série byl vstřikován při hodnotě nejmenší doby dotlaku 7 s. Proto bylo dosaženo tloušťky skin vrstvy okolo $90\mu\text{m}$, což není nic zajímavého, ale jak lze vidět již z fotek, tak tento krátký dotlak způsobil velmi malou tloušťku přechodové oblasti o hodnotě $100\mu\text{m}$ a bez sebevětších abnormalit v této vrstvě. Toto ale nejde již tvrdit o oblasti jádra. V core oblasti se díky nízkému dotlaku vyskytly velmi různě veliké sférolitické struktury, které se pohybují v rozměrech od 10 až po $90\mu\text{m}$.



Obr. 31. Fotografie série č. 9

Jako u předešlého vzorku (série č. 8), kdy byla doba dotlaku nejnižší, tak u této série je doba dotlaku nejvyšší o hodnotě 30 s. Skin vrstva se moc neliší od předešlé série, ale přechodová oblast dosahuje nejmenších rozměrů (okolo $70\mu\text{m}$). Za přechodovou oblastí se již tvoří sférolitické struktury. Výskyt sférolitů tak blízko povrchu mohlo být způsobeno již vysokou teplotou formy, která se nestačila dostatečně rychle ochlazovat na nastavenou teplotu. Samotná oblast jádra je také dost ovlivněna velkou dobou dotlaku. To má za

následek různě velké sférolity, ale zároveň relativně malé a nedostatečně narostlé krystalické struktury o rozměrech pouze okolo 10-50 μm .



Obr. 32. Fotografie série č. 10

Referenční série č. 10 byla pořízena za identických podmínek zpracování materiálu jako série č. 1 jen s tím rozdílem, že byla vstřikována později než série č. 1. Tím pádem mohla vstřikovací forma intenzivním používáním dosáhnout o poznání vyšších teplot, než byla nastavená teplota formy (30 °C). Tato vyšší teplota formy měla zřejmě za následek výskyt sférolitických struktur blízko povrchu, které dosahovaly rozměrů až 25 μm .

V níže uvedené tabulce jsem shrnul odečtené rozměry jednotlivých vrstev a krystalických struktur. Rozměry jsou pouze orientační v důsledku odečítání rozměrů pouze podle přiloženého měřítka u každého snímku, kde je přítomna povrchová oblast.

Tab. 8. Odečtené rozměry vrstev a krystalických struktur

číslo série	tloušťka (μm)		velikost kryst. struktur (μm)	
	<i>skin vrstva</i>	<i>přechodová vrstva</i>	<i>přechodová vrstva</i>	<i>core</i>
1	90-110	390-410	5-10	15-80
2	100-115	450-500	3-50	45-70
3	90-140	450-490	5-40	20-85
4	100	70-80	1-3	20-55
5	90-110	500-580	3-10	10-70
6	170-200	450-490	2-25	15-80
7	80-90	400-450	5-50	20-80
8	100-110	100	3-5	10-90
9	80-110	60-80	5	10-50
10	80-100	300-380	5-25	15-60

ZÁVĚR

Zaujalo mne zajímavé pozorování průběhu transformace materiálu za atmosférického tlaku z formy II do stabilní formy I. Transformace forem bylo možno pozorovat i u zkoušky tvrdosti, ale lepší představa o míře transformace lze vidět na zhotovených grafech rentgenografie. Ta ukázala, že úplná transformace, nebo také ustálení materiálu, proběhne sedm dní po vstřikování při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Samotná zkouška tvrdosti také ukázala, že transformační změny velmi mění mechanické vlastnosti materiálu, kde tvrdost Shore D vzorků po vstřikování byla okolo 44 jednotek Shore D a po sedmi dnech se tvrdost změnila na hodnoty okolo 60 jednotek Shore D.

Nejdůležitější ale je, jaké mechanické vlastnosti a morfologii vykazují zkušební tělesa vstřikované za různých podmínek. I když zkouška tvrdosti ukázala důležitost transformace poly(-1-butenu), tak neukázala téměř žádný vliv zpracovatelských podmínek na výslednou tvrdost materiálu. Zato ostatní zkoušky mechanických vlastností ukázaly vliv procesních podmínek, za kterých byly daná zkušební tělesa vstřikována. Některé proměnné parametry měly vliv větší, jiné menší. Největší vliv na mechanické vlastnosti měla vysoká doba dotlaku 30 s. Vzorky s tak velkou dobou dotlaku vykazovaly výrazně větší pevnost a největší tažnost. Také hmotnost takto vstřikovaných vzorků dosahovaly výrazně větších hodnot, což mělo za následek i minimální lokální smrštění vzorků a podobné povrchové negativní jevy. Ovšem vysoká doba dotlaku nesla s sebou i negativní vlastnost. Byl to pokles pružnosti. U ostatních vzorků všech sérií byl Youngův modul pružnosti okolo 320 MPa, ale u vzorků ze série s nejvyšší dobou dotlaku byl Youngův modul pružnosti 280 MPa.

I když je pozorování změn mechanických vlastností vlivem procesních podmínek poučné, souvisí s tím úzce morfologie jednotlivých vzorků. K tomuto účelu byly vyhotoveny grafy z naměřených hodnot rentgenografie a tím byla získána představa o velikosti změn materiálu v čase během transformace formy II ve formu I poly(-1-butenu). Druhá zkouška, která zkoumala morfologii a krystalické struktury ve vzorcích byla optická mikroskopie. Účelem této zkoušky bylo pozorování povrchové, přechodové oblasti a oblasti jádra. Zde byly pozorovány určité rozdíly mezi jednotlivými vzorky vlivem zpracovatelských podmínek. Výskyt abnormalit a nepravidelností rozměrů sférolitických struktur je tedy také spojen s mechanickými vlastnostmi samotného tělesa. Podle fotografií pořízených optickou mikroskopií lze říci, že nejlepší morfologii mají ty vzorky, co měly pravidelnou tloušťku všech oblastí, relativně jednotnou velikost sférolitických struktur, minimální

výskyt abnormalit v blízkosti core oblasti a přechodové oblasti vzorku, a také pozvolné klesání rozměrů krystalických struktur od jádra směrem ke skin oblasti. Takovéto chování se vyskytlo u sérií č. 4, 9 a 10.

Je ale důležité položit si otázku, jestli nedošlo k určitému ovlivnění vzorků již během samotného zpracování, tedy vstřikování materiálu. Odpověď je pravděpodobně ano. Pro tuto diplomovou práci byla použita univerzální vstřikovací forma, která slouží pro široké spektrum materiálů, a je tedy pravděpodobné, že vlivem vysokých vstřikovacích teplot se forma nedostatečně chladila na danou teplotu 30 °C a také je možné, že forma je již takovým množstvím různých materiálů opotřebována. Vzorky se nedostatečně zchladily a ještě k tomu je vyhazovací kolíky nebyly schopny celistvě vyhodit z formy. Dospěl jsem k závěru, že by bylo pro přesnější výsledky vhodné použít kvalitnější formu s kvalitnějším systémem chlazení.

V následující tabulce jsou orientačně ohodnoceny všechny série vzorků body 1-5, kde 5 bodů je nejlepší, podle toho jaké vlastnosti jednotlivé série vykazovaly během dané zkoušky.

Tab. 9. Orientační bodové hodnocení jednotlivých sérií dle použitých zkoušek

hodnocená zkouška		číslo série a bodové hodnocení									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>tvrdost</i>		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<i>tahové vlastnosti</i>	<i>tažnost</i>	1	3	4	3	1	1	3	4	5	1
	<i>Youngův modul</i>	5	5	4	5	4	5	3	4	1	5
	<i>pevnost v tahu</i>	1	2	3	2	3	2	1	2	5	1
	<i>pevnost na mezi kluzu</i>	1	2	3	2	3	2	1	2	5	2
<i>hmotnost vzorku</i>		3	3	3	3	3	3	3	1	5	3
<i>optická mikroskopie</i>		3	3	2	4	2	3	2	3	4	3
<i>celkové hodnocení</i>		19	23	24	24	21	21	18	21	30	20

Z tabulky můžeme vyčíst, že nejlepší vlastnosti v celkovém pohledu se vyskytly u série, která byla zpracována s dobou dotlaku 30 s. Jenže ne vždy platí, že nejvíce je nejlépe. Hlavně v průmyslovém zpracování, kde je neekonomičtější navstříkovat co nejvíce výrobků za daný čas. Z tohoto pohledu není použití tak dlouhého dotlaku velmi výhodné. Tím by produktivita výroby mohla výrazně klesnout. Taktéž tak dlouhá doba dotlaku ovlivňuje negativně Youngův modul pružnosti. Z výsledných informací, jak intenzivně každý měněný parametr ovlivňuje vlastnosti těles, lze navrhnout jaké hodnoty parametrů

by byly nejvhodnější. Vstřikovací rychlost $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ se prokázala jako dostačující, vstřikovací tlak 75 MPa je také vhodný. Je možné, že by z výsledných informací bylo možno použít dotlak v rozsahu $35\text{-}50 \text{ MPa}$. Ale jelikož je zřejmé, jak intenzivně doba dotlaku ovlivňuje pozitivně mechanické vlastnosti a zároveň je tak dlouhá doba průmyslově neefektivní, tak lze vytvořit kompromis, který by u výrobků vedl ke zvýšení Youngova modulu pružnosti a zároveň si ponechal nejlepší mechanické vlastnosti. Tímto kompromisem by tedy mohlo být použití doby dotlaku okolo 20 s . Ovšem různorodost vlastností, kterých se může dosáhnout měněním vstřikovacích parametrů, záleží pouze na tom, co od výrobku očekáváme a jaká vlastnost má pro nás největší hodnotu.

Dalším aspektem k dosažení nejkvalitnějšího výrobku bez negativních vlastností (jako je smrštení, propadliny a pnutí v jednotlivých směrech a částech) je rozhodně kvalita formy a chlazení. Vhodné chlazení je kritické. Chlazení je faktor, který nejvíce ovlivňuje dobu samotného vstřikovacího cyklu, ale také i kvalitu výrobků. Průběh tuhnutí taveniny v dutině formy a chlazení výstřiků je závislá na odvodu tepla stěnou dutiny formy. Forma se tedy chová jako výměník tepla. Pro efektivní vstřikování je nutno také přemýšlet nad vhodným typem chlazení formy. Nejčastější je průběžné chlazení formy, kde je forma zahřívána taveninou a souběžně chlazena kapalným médiem, které protékají chladicími okruhy. Taktéž i volba chladicího média (voda, olej) je důležitá. Pro teplotní rozsahy formy okolo $100 \text{ }^\circ\text{C}$ se používá voda a pro vyšší teploty olej. Jelikož tavenina poly(-1-butenu) byla vstřikována za teplot nad $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a chlazení dostačující nebylo, bylo by asi výhodnější použít pulzní chlazení. Jeho podstatou je dynamické řízení chlazení v průběhu vlastního vstřikovacího cyklu. Typ chlazení je ale pouze jedním krokem ke kvalitnějším výrobkům. Dalším krokem by měla být i vhodná konstrukce samotné formy a jejich chladících okruhů, které by měly zajišťovat rovnoměrnou teplotu stěn dutiny formy a dostatečný přenos tepla mezi povrchem dutiny a chladícím médiem.

Tyto všechny aspekty by vedly k vyšší kvalitě výstřiků a tedy ještě přesnějším představám o tom, jak je silný vliv procesních podmínek na výsledné vlastnosti výrobků a jejich morfologii.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Plastipedia.co.uk* [online]. Davis P, [cit. 2012-02-01]. Dostupné z WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [2] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II* [elektronické skripta]. © 2009 [cit. 2011-11-12]. Zlín. 87 s.
- [3] MONTÁGOVÁ, K. *Evolution of physical and mechanical properties during phase transformation in poly(1-butene)*. Zlín, 2009. 71 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Lubomír Beníček.
- [4] PRAJZA, R. *Vlastnosti opětovně zpracovaného poly(1-butenu)*. Zlín, 2010. 74 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Lubomír Beníček.
- [5] CHVÁTALOVÁ, L. BENÍČEK, L. BERKOVÁ K. ČERMÁK, R. OBADAL, M. VERNEY, V. COMMEREUC, S. Effect of annealing temperature on phase composition and tensile properties in isotactic poly(1-butene). *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, vol. 124, issue 4, s. 3407-3412. DOI: 10.1002/app.35360
- [6] LORENZO, M. L. RIGHETTI, M. C. WUNDERLICH, B. Influence of Crystal Polymorphism on the Three-Phase Structure and on the Thermal Properties of Isotactic Poly(1-butene). *Macromolecules*. 2009, vol. 42 (23), s 9312-9320. DOI: 10.1021/ma901882g.
- [7] ROSSA, C. D. AURIEMMA, F. BALLESTEROS, O. R. ESPOSITO, F. LAGUZZA, D. GIROLAMO, R. RESCONI, L. Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly(1-butene) from metallocene catalysts: The crystallization of form I from the melt. *Macromolecules*. 2009, vol. 42 (21), s 8286-8297. DOI: 10.1021/ma901453x.
- [8] KOPP, S. WITTMANN, J. C. LOTZ, B. Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: a reinvestigation. *Journal of materials science*. 1994, vol. 29, no. 23, s 6159-6166. DOI: 10.1007/BF00354556.
- [9] ZEMAN, L. *Vstřikování plastů*. 1. vydání. Praha: BEN-technická literatura, 2009. 247 s. ISBN 978-80-7300-250-3.

- [10] LENFELD, Petr. *Nástroje pro zpracování plastů* [online]. Studijní opory TU v Liberci, Fakulta strojní, 2005. Dostupné na WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/>.
- [11] MĚŘÍNSKÁ, D. *Zpracovatelské inženýrství polymerů* [online]. Studijní opory UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2011. Dostupné na WWW: <http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=24&lang=cs&type=0>.
- [12] *Plastikářská technologie* [online]. Studijní opory UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2011. Dostupné na WWW: <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/Navod_DEMAG_OK.pdf>.
- [13] SOVA, M. KREBS, J. *Termoplasty v praxi I*. 1. vydání. Praha : Verlag Dashöfer, 2001. 580 s. ISBN 80-86229-15-7.
- [14] LÉDLOVÁ, H. *Elektronická podpora výuky zpracování plastů vstřikováním*. Zlín, 2006. 137 s. Bakalářská práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.
- [15] KOLOUCH, J. *Strojírenské výrobky z plastů vyráběné vstřikováním*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986. 229 s.
- [16] KREBS, J. *Teorie zpracování nekovových materiálů, část I*. Liberec: Vysoká škola strojní a textilní, 1991. 250 s. ISBN 80-7083-074-3.
- [17] MAŇAS, M. VLČEK, J. *Aplikovaná reologie*. 1. vydání. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2001. 144 s. ISBN 80-7318-039-1.
- [18] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I* [elektronické skriptum]. © 2005 [cit. 2011-11-12]. Zlín. 106 s.
- [19] KRATOCHVÍL, B. ŠVORČÍK, V. VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [20] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [21] MEISSNER, B. ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL/ALFA, 1987. 306 s. ISBN 04-634-87.
- [22] ZILVAR, V. STEIDL, J. KOŘÍNEK, Z. *Plasty a kompozity*. Praha: ČVUT v Praze, 1990. 43 s. ISBN 80-01-00270-5.

- [23] KALAY, G. KALAY, C. R. Structure and physical property relationships in processed polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, vol. 88, issue 3, s 814-824. ISSN: 00218995.
- [24] RAAB, M. *Materiály a člověk: Netradiční úvod do současné materiálové vědy*. 1. vydání. Praha: Encyklopedický dům, 1999. 228 s. ISBN 80-86044-13-0.
- [25] KALAY, G. KALAY, C. R. Interlocking shish-kebab morphology in polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002, vol. 40, issue 17, s 1828–1834. DOI: 10.1002/polb.10246.
- [26] KRATOCHVÍL, B. ŠVORČÍK, V. VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [27] LUTONSKÝ, Z. *Vliv teploty na mechanické chování polymerů a kompozitů*. Zlín, 2007. 124 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Milan Žaludek.
- [28] KORBAŘ, T. STRÁNSKÝ, A. *Technický slovník naučný*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1963. 676 s. ISBN 04-029-63.
- [29] STOKLASA, K. *Vlastnosti polymerních materiálů* [elektronické skriptá]. © 2007 [cit. 2011-12-12]. Zlín. 92 s.
- [30] FABRINGER, D. *Měření tvrdosti polymerů*. Zlín, 2008. 68 s. Bakalářská práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce David Mañas.
- [31] BARTOŠ, Z. *Vliv teploty na mechanické chování konstrukčních materiálů*. Zlín, 2007. 67 s. Bakalářská práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Milan Žaludek.
- [32] BĚHÁLEK, L. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů* [elektronické skriptá]. 2007 [cit. 2012-03-01]. Dostupné na WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>.
- [33] ROSSA, C. D. AURIEMMA, F. DE BALLESTEROS, O. R. ESPOSITO, F. LAGUZZA, D. DI GIROLAMO, R. RESCONI, L. Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly(1-butene) from metallocene catalysts: The crystallization of form I from the melt. *Macromolecules*. 2009, vol. 42, issue 21, s. 8286-8297. ISSN 0024-9297.

- [34] SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 3. vydání. New York: Wiley- Interscience, 2001. 671 s. ISBN 0-471-32921-5.
- [35] RYBNÍKÁŘ, F. DITRYCH, Z. KLÁČEL, Z. ORDET, O. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: SNTL, 1965. 418 s.
- [36] KALOUS, J. *High-Pressure crystallization of poly(1-butene)*. Zlín, 2010. 67 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Lubomír Beníček.
- [37] MAZAL, J. *Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice*. Zlín, 2007. 76 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Tomáš Peprníček.
- [38] CERMAK, R. OBADAL, M. PONIZIL, P. POLASKOVA, M. STOKLASA, K. LENGALOVA, A. Injection-moulded alpha- and beta-polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters. *European polymer journal*. 2005, vol. 41, issue 8, s. 1838-1845. ISSN: 0014-3057.
- [39] CERMAK, R. OBADAL, M. PONIZIL, P. POLASKOVA, M. STOKLASA, K. HECKOVA, J. Injection-moulded alpha- and beta-polypropylenes: II. Tensile properties vs. processing parameters. *European polymer journal*. 2006, vol. 42, issue 9, s. 2185-2191. ISSN: 0014-3057.
- [40] SUH, J. Structure development of various polyolefins in Injection holding. *Institute of Polymer Engineering* . The University of Akron, 2007. 211 s. ISBN 0549226648.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A_0	Průřez.
b_0	Šířka.
ČSN	Česká norma.
d	Mezirovinná vzdálenost.
E	Modul pružnosti.
EN	Eropská norma.
F	Síla.
h_0	Výška.
HDPE	Vysokohustotní polyetylén.
ISO	Mezinárodní norma.
l	Délka.
l_0	Původní délka.
n	Celé číslo.
PB-1	Poly(-1-buten).
PP	Polypropylén.
p_v	Vstřikovací tlak.
p_z	Zbytkový tlak.
RTG	Rentgen.
SAXS	Small Angle X-ray Scattering.
SCORIM	Shear-Controlled orientation injection holding.
T_g	Teplota skelného přechodu.
T_m	Teplota tání.
T_t	Teplota taveniny.
T_z	Teplota tuhnoucí taveniny ve formě.

WAXS	Wide Angle X-ray Scattering.
X	Rentgenovo záření.
Z	Zatuhnutí vtoku.
ZNK	Ziegler- Natta katalyzátor.
ε	Deformace.
ε_1	Poměrné prodloužení (deformace).
ε_b	Poměrné zkrácení.
θ	Úhel dopadu RTG paprsku.
σ	Napětí.
λ	Vlnová délka.
\emptyset	Průměr.
ν	Poissonův poměr.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Reakce výroby PB-1 [3]	13
Obr. 2. Časový průběh vstřikovacího cyklu [12]	17
Obr. 3. Průběh tlaku a teploty ve formy [12]	18
Obr. 4. Schéma šnekové plastikace [14]	19
Obr. 5. Volný tok a laminární tok taveniny [10]	19
Obr. 6. Morfologie útvarů v semikrystalických polymerech [19]	26
Obr. 7. Částečná krystalizace při prodloužení pryže [19]	27
Obr. 8. Uspořádání makromolekul v krystalických útvarech typu šiš-kebab [24]	30
Obr. 9. Typy zkušebních těles [27]	35
Obr. 10. Vstřikovací stroj Demag Ergotech	36
Obr. 11. Přístroj na měření tvrdosti	39
Obr. 12. Jednosměrná deformace tělesa [31]	42
Obr. 13. Odraz RTG paprsků na jednotlivých rovinách krystalů [36]	46
Obr. 14. Sférolitická struktura [29]	47
Obr. 15. Způsob měření tvrdosti	50
Obr. 16. Grafické znázornění rozdílu tvrdosti	52
Obr. 17. Graf tahových zkoušek pěti vzorků ze série č. 10	53
Obr. 18. Sloupcové grafy mechanických vlastností z tahové zkoušky	54
Obr. 19. Přetržení zkušebního vzorku série č. 2	55
Obr. 20. Sloupcový graf hmotnosti vzorků	58
Obr. 21. Grafické znázornění transformace PB-1 (0-7 dní)	59
Obr. 22. Grafické znázornění transformace PB-1 (11-19 dní)	60
Obr. 23. Fotografie série č. 1	61
Obr. 24. Fotografie série č. 2	62

Obr. 25. Fotografie série č. 3	62
Obr. 26. Fotografie série č. 4	63
Obr. 27. Fotografie série č. 5	63
Obr. 28. Fotografie série č. 6	64
Obr. 29. Fotografie série č. 7	65
Obr. 30. Fotografie série č. 8	66
Obr. 31. Fotografie série č. 9	66
Obr. 32. Fotografie série č. 10	67

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Neměnné parametry vstřikovacího procesu pro každou sérii vzorků	35
Tab. 2. Tabulka proměnných parametrů	37
Tab. 3. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 0 dnech od vstřikování	51
Tab. 4. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 7 dnech od vstřikování	51
Tab. 5. Tabulka hodnot tvrdosti (shore D) vzorků po 13 dnech od vstřikování	51
Tab. 6. Naměřené hodnoty tahové zkoušky	54
Tab. 7. Hmotnosti zkušebních těles	57
Tab. 8. Odečtené rozměry vrstev a krystalických struktur	68
Tab. 9. Orientační bodové hodnocení jednotlivých sérií dle použitých zkoušek	70