



STUDIUM DEGRADACE VÝSTŘIKŮ Z TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ STANOVENÍM INDUKČNÍ DOBY OXIDACE

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály

Autor práce: **Bc. Daniel Slavík**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel Slavík**
Osobní číslo: **S13000485**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Studium degradace výstřiků z termoplastických elastomerů stanovením indukční doby oxidace**
Zadávající katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Výroba zkušebních vzorků za různých procesních parametrů.
3. Studium degradace výstřiků stanovením indukční doby oxidace, zhodnocení vlivu procesních parametrů.
4. Analýza mechanických vlastností výstřiků.
5. Vyhodnocení experimentálně získaných dat, diskuse výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

- [1] PIELICHOWSKI, Krzysztof a James NJUGUNA. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Shawbury: Rapra Technology Ltd., 2005. ISBN 1-85957-498-X.
- [2] Meissner, Bohumil a Václav Zilvar. *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL/ALFA, 1987. ISBN 04-634-87.
- [3] MENCZEL, Joseph D. a Prime R. Bruce. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 0471769177.
- [4] WALKER, Benjamin M a Charles P. RADER. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1988, p. 430. ISBN 0442291841.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. *Termoplastické elastomery - moderní polymerní materiály*. Chemické listy, roč. 91, č. 1, 1997, s. 23-29. ISSN 1213-7103.
- [6] DUCHÁČEK, Vratislav. *Poslední směry ve vývoji termoplastických elastomerů*. Chemické listy, roč. 92, č. 8, 1998, s. 656-660. ISSN 1213-7103.
- [7] Technická norma ČSN EN ISO 11357.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
Katedra strojírenské technologie
Konzultant diplomové práce: Ing. Jiří Habr
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: 31. října 2015
Termín odevzdání diplomové práce: 31. března 2017

prof. Dr. Ing. Peter Lenfeld
děkan



Ing. Jarganir Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. listopadu 2015



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:





STUDIUM DEGRADACE VÝSTŘIKŮ Z TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ STANOVENÍM INDUKČNÍ DOBY OXIDACE

Anotace:

Diplomová práce se zabývá studiem termické degradace termoplastických elastomerů (TPE) v závislosti na procesních parametrech vstřikování stanovením indukční doby oxidace. Degradace výstřiků je dále posuzována na základě jejich fyzikálních a mechanických vlastností. Pro experimentální výzkum jsou použity vulkanizované a nevulkanizované termoplastické elastomery od různých výrobců z produkce firmy Henniges Automotive.

Klíčová slova:

termoplastický elastomer, termoplastický vulkanizát, dynamická vulkanizace, termická degradace, indukční doba oxidace

THE STUDY OF THE DEGRADATION OF INJECTED PART FROM THERMOPLASTIC ELASTOMERS BY THE DETERMINATION OF INDUCTIVE OXIDATION PERIOD

Annotation:

The thesis deals with the study of thermic degradation of thermoplastic elastomers (TPE) in connection with the processional parameters of injection by the determination of inductive oxidation period. The degradation of injected part is further assessed on the basis of their physical and mechanical characteristics. For the experimental research the vulcanized and non-vulcanized thermoplastic elastomers from various producers from the production of the company Henniges Automotive have been used.

Keywords:

thermoplastic elastomer, vulcanized thermoplastic elastomer, dynamic vulcanization, thermic degradation, oxidation induction time





Poděkování

V první řadě bych chtěl jmenovitě poděkovat panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za jeho odborné rady, cenné připomínky, trpělivé vedení a čas, který mi věnoval při psaní této práce.

Dále patří velké díky mé rodině a přátelům, kteří mi byli oporou po celou dobu studia.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21122 „Výzkum fyzikálních, tepelných a technologických veličin pro aplikaci výrobních technologií”.



Obsah

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Strukturní charakteristika termoplastických elastomerů (TPE)	12
2.1.1	Přehled základních typů termoplastických elastomerů	16
2.2	Příprava termoplastických elastomerů (TPE)	17
2.2.1	TPE na bázi blokových kopolymerů	17
2.2.2	TPE na bázi polymerních směsí	19
2.3	Termoplastické vulkanizáty (TPV)	21
2.3.1	Dynamická vulkanizace	22
2.3.2	Zpracování dynamických termoplastických vulkanizátů	24
2.3.3	Mechanické vlastnosti TPV	26
2.4	Výhody a nevýhody TPE	27
2.5	Degradace TPE	29
2.6	Příklady použití TPE materiálů	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1	Charakteristika testovaných materiálů	34
3.2	Technologické parametry zpracování materiálů	34
3.3	Stanovení indukční doby oxidace (OIT) metodou DSC	38
3.3.1	Indukční doba oxidace pro materiál Kraiburg TP5AUZ	41
3.3.2	Indukční doba oxidace pro materiál Sarlink 4775B40	44
3.3.3	Indukční doba oxidace pro materiál Santoprene 121-75M200	46
3.4	Měření tahových vlastností	49
3.4.1	Tahové vlastnosti pro materiál Kraiburg TP5AUZ	51
3.4.2	Tahové vlastnosti pro materiál Sarlink 4775B40	54
3.4.3	Tahové vlastnosti pro materiál Santoprene 121-75M200	56
3.5	Měření hustoty	59
3.6	Měření tvrdosti Shore A	61
4	DISKUZE VÝSLEDKŮ	63



4.1	Termická degradace a změna oxidační stability materiálu	63
4.2	Termická degradace a změna tahových vlastností	66
4.3	Termická degradace a změna hustoty materiálu	70
4.4	Termická degradace a změna tvrdosti materiálu	70
5	ZÁVĚR.....	71
	SEZNAM LITERATURY	73
	SEZNAM PŘÍLOH.....	76

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

E	Poměrné prodloužení [%]
E _b	Poměrné prodloužení při přetržení [%]
S	Tahové napětí [MPa]
S _e (100 – 600) %	Napětí při daném poměrném prodloužení [MPa]
T _g	Teplota skelného přechodu [°C]
T _m	Teplota tavení [°C]
TS	Pevnost v tahu [MPa]
TS _b	Pevnost v tahu při přetržení [MPa]
m _{vz}	Hmotnost zkušebního vzorku na vzduchu [g]
m _{vz,ik}	Nekorigovaná hmotnost zkušebního vzorku v imerzní kapalině [g]
ρ _{ik}	Hustota imerzní kapaliny [g/cm ³]
CAD	Computer Aided Design - počítačem podporované navrhování
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
OIT	Indukční doba oxidace [min]
ENR	Epoxidový přírodní kaučuk
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
EPDM	Ethylen-propylen-dién-terpolymer
IIR	Isobuten-isoprenový-kaučuk
NBR	Nitrilový kaučuk kaučuk
NR	Přírodní kaučuk
PA	Polyamid
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid

SBS	Styren-butadien-styren
SEBS	Styren-ethylen-butylen-styren
SEPS	Styren-ethylen-propylen-styren
SIS	Styren-isopren-styren
TPA	Termoplastické polyamidové elastomery
TPA-EE	Termoplastické polyamidové elastomery s měkkými polyesterovými a polyetherovými bloky
TPA-ES	Termoplastické polyamidové elastomery s měkkými polyesterovými bloky
TPA-ET	Termoplastické polyamidové elastomery s měkkými polyetherovými bloky
TPC	Termoplastické kopolyestery
TPC-EE	Termoplastické kopolyestery s měkkými polyesterovými a polyetherovými bloky
TPC-ES	Termoplastické kopolyestery s měkkými polyesterovými bloky
TPC-ET	Termoplastické kopolyestery s měkkými polyetherovými bloky
TPE	Termoplastické elastomery
TPO	Termoplastické polyolefiny
TPS	Termoplastické styrenové elastomery
TPS-SBS	Termoplastické styrenové elastomery na bázi blokových kopolymerů styren-butadien-styren
TPS-SEBS	Termoplastické styrenové elastomery na bázi blokových kopolymerů styren-ethylen-butylen-styren
TPS-SEPS	Termoplastické styrenové elastomery na bázi blokových kopolymerů styren-ethylen-propylen-styren
TPS-SIS	Termoplastické styrenové elastomery na bázi blokových kopolymerů styren-izopropen-styren
TPU	Termoplastické polyuretanové elastomery

TPU-ALES	Termoplastické polyuretanové elastomery s alifatickými tvrdými bloky a měkkými polyesterovými bloky
TPU-ALET	Termoplastické polyuretanové elastomery s alifatickými tvrdými bloky a měkkými polyetherovými bloky
TPU-ARCE	Termoplastické polyuretanové elastomery s aromatickými tvrdými bloky a měkkými polykarbonátovými bloky
TPU-ARCL	Termoplastické polyuretanové elastomery s aromatickými tvrdými bloky a měkkými polykaprolaktonovými bloky
TPU-AREE	Termoplastické polyuretanové elastomery s aromatickými tvrdými bloky a měkkými polyesterovými a polyetherovými bloky
TPU-ARES	Termoplastické polyuretanové elastomery s aromatickými tvrdými bloky a měkkými polyesterovými bloky
TPU-ARET	Termoplastické polyuretanové elastomery s aromatickými tvrdými bloky a měkkými polyetherovými bloky
TPV	Termoplastické vulkanizáty
TPV-(ENR+PP)	Termoplastické vulkanizáty s elastomerní fází ENR
TPV-(EPDM+PP)	Termoplastické vulkanizáty s elastomerní fází EPDM
TPV-(NBR+PP)	Termoplastické vulkanizáty s elastomerní fází NBR
TPV-(NR+PP)	Termoplastické vulkanizáty s elastomerní fází NR
TPV-(IIR+PP)	Termoplastické vulkanizáty s elastomerní fází IIR

1 ÚVOD

Termoplastické elastomery (TPE) jsou dnes již dobře zavedené materiály, které v sobě spojují výhodné vlastnosti plastů a kaučuků – termoplastické zpracování a kaučukovité vlastnosti. Významnou skupinou termoplastických elastomerů s nejrychlejším vývojem jsou termoplastické vulkanizáty (TPV) – směsi elastomerů s plasty, kde elastomerní složka je dynamicky vulkanizována. [1] Vzrůstající poptávka a oblast použití pro tuto skupinu polymerních materiálů se rozšiřuje obzvláště v automobilovém průmyslu, který je tak hlavní hnací silou při vývoji těchto materiálů.

Diplomová práce se zabývá studiem termické degradace výstřiků z vulkanizovaných a nevulkanizovaných termoplastických elastomerů stanovením indukční doby oxidace a navazuje tak na diplomovou práci Františka Dostála, která se zabývala termickou degradací výstřiků z nevulkanizovaných termoplastických elastomerů od výrobce KRAIBURG TPE GmbH & Co. Stupeň degradace materiálu je dále ověřen zkouškami fyzikálních a mechanických vlastností. Testované materiály byly poskytnuty z produkce firmy Henniges Automotive, která je jedním z nejvýznamnějších výrobců těsnění z termoplastických elastomerů v automobilovém průmyslu.

Při výrobě těsnění jsou do vstřikovací formy zakládány extrudované profily, které jsou poté zastříkovány. To s sebou nese větší zdržení materiálu v tavící komoře. Jedním z hlavních hledisek takto vyrobených dílů je soudržnost spojů a z tohoto důvodu dochází často k navýšení teplot zpracování nad doporučené maximum.

Hlavním výstupem této práce je proto ověřit a zároveň doporučit technologické parametry vstřikování tak, aby při produkci firmy Henniges Automotive bylo zamezeno degradaci materiálu ihned při zpracování a bylo docíleno, co možná nejvyšší kvality vyrobených dílů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

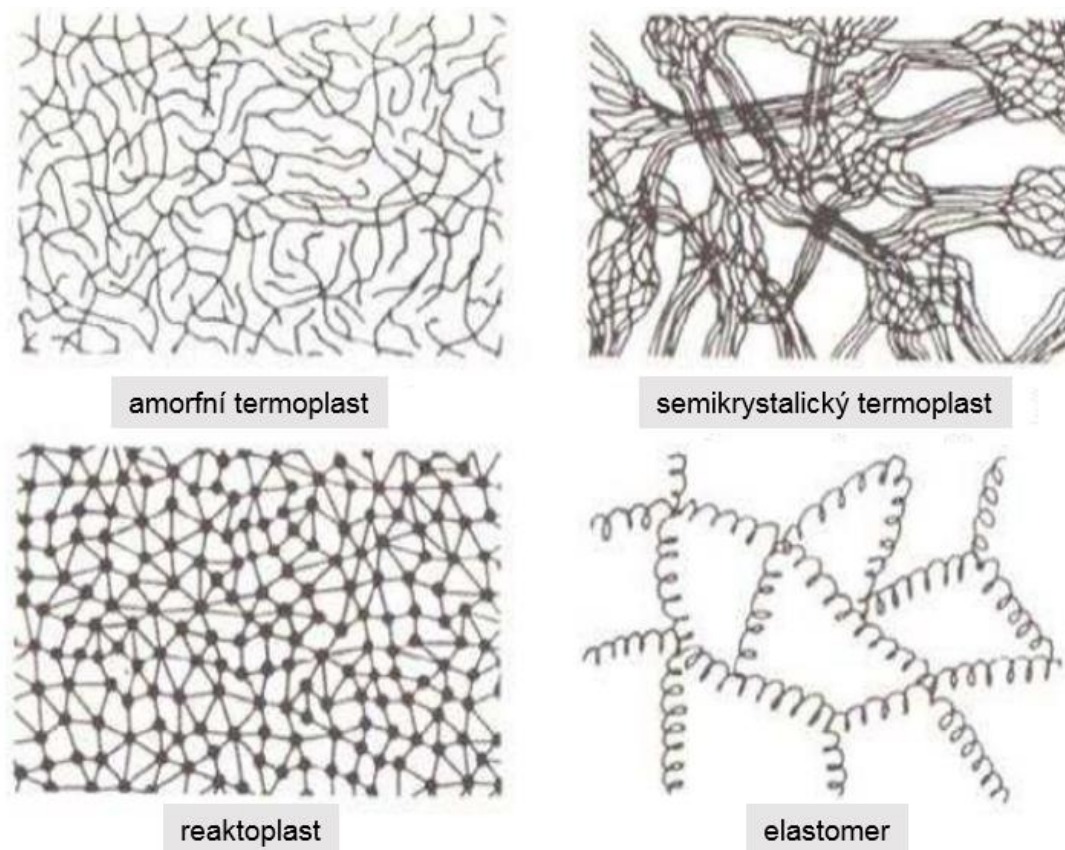
2.1 Strukturní charakteristika termoplastických elastomerů (TPE)

Termoplastické elastomery (TPE) patří do skupiny mladších polymerních materiálů a jsou založeny na dvoufázových systémech s termoplastickou a elastomerní fází. Za běžné teploty mají vlastnosti podobné pryži, ale zpracovávají se jako termoplasty na běžných plastikařských strojích, odtud jejich název termoplastické elastomery. Tyto specifické vlastnosti TPE jsou umožněny současnými pokroky v chemii a technologii výroby polymerů, poskytující možnost přípravy technických polymerů s řízenou molekulární a nadmolekulární strukturou. Výroba TPE je založena na přípravě polymerů s dvoufázovou strukturou takového uspořádání, které umožňuje vznik trojrozměrných polymerních sítí s fyzikálními uzly. Existence těchto sítí vytváří předpoklad k projevům elastického chování těchto materiálů bez nutnosti jejich zesíťování chemickými vazbami. A naopak, díky tomu, že se tyto fyzikální sítě při teplotě tavení materiálu reversibilně termicky rozrušují (na rozdíl od konvenčních kaučuků), umožňují snadné zpracování polymeru běžnými plastikařskými technologiemi. [2, 3]

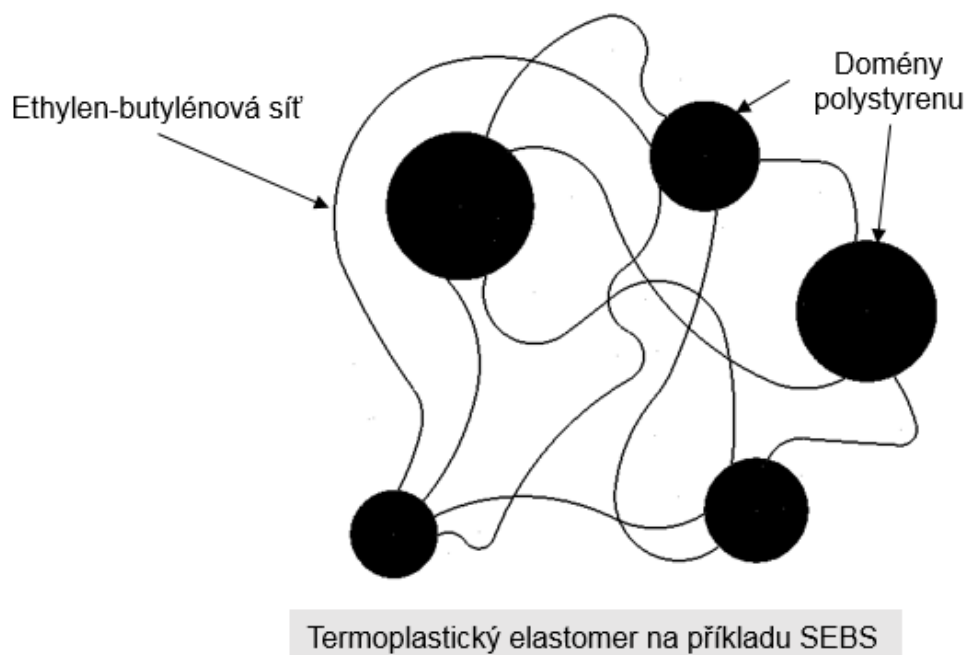
Z morfologického hlediska je formulace termoplastických elastomerů docílena kombinací dvou nemísitelných polymerních fází – měkké, snadno deformovatelné, a tuhé (amorfní či semikrystalické), které se významně liší teplotou zesíťování (T_g) vzhledem k běžné teplotě použití. Tuhá fáze s vysokou teplotou T_g má díky vlivu kohezních sil značnou tendenci aglomerovat a vytvářet nepohyblivé polymerní bloky (tuhé domény) viz obr. 2.2, působící jako významné fyzikální uzly, určující rozsah a charakter deformačních procesů na ně navázané měkké fáze. Morfologická struktura jednotlivých typů polymerů je znázorněna na obr. 2.1. [3]

Hlavní rozdíl mezi termoplastickými elastomery a pryžemi (vulkanizovanými elastomery) je tedy ve vlastnostech uzlu sítě, které jsou u termoplastických elastomerů fyzikální povahy, zatímco u vulkanizovaných elastomerů povahy chemické. Z hlediska zpracování jsou vlastnosti termoplastických elastomerů výhodné, neboť přechod z taveniny do pevného – elastického stavu je rychlý, vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny. Při výrobě pryží musí

k dosažení potřebných užitečných vlastností projít kaučukové směsi složitým vulkanizačním procesem a děj je navíc nevratný. [2]



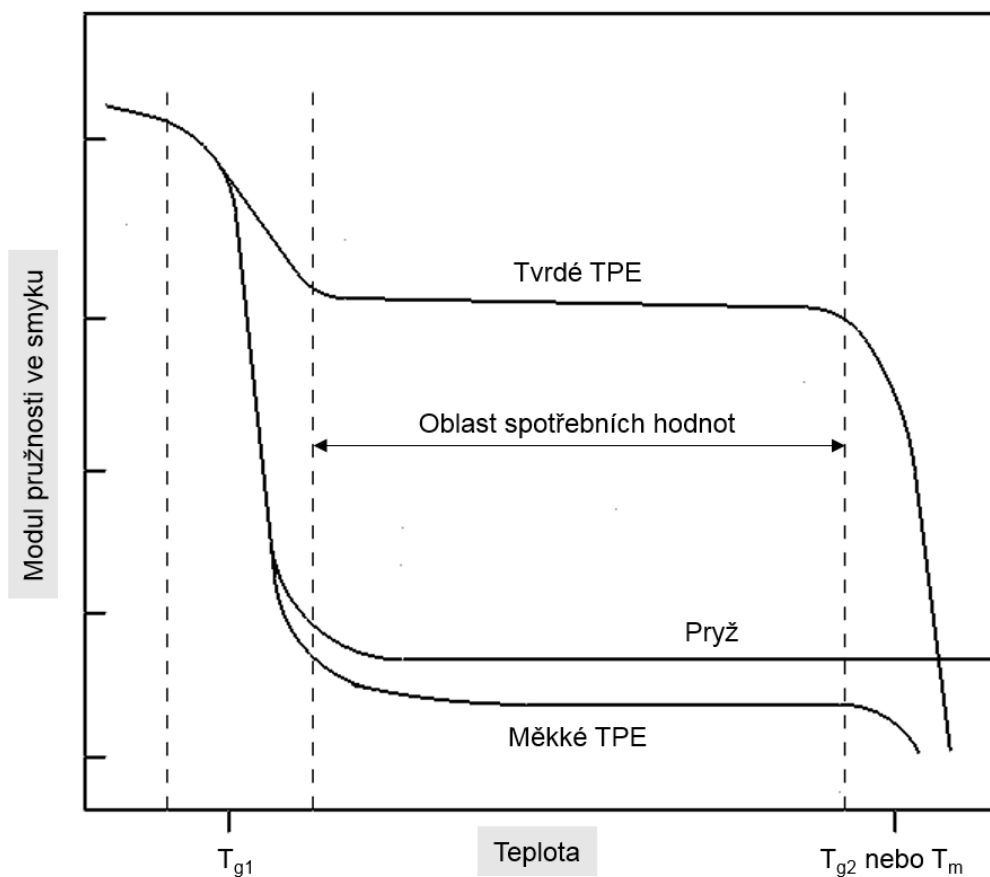
Obr. 2.1 Morfologická struktura polymerů [4]



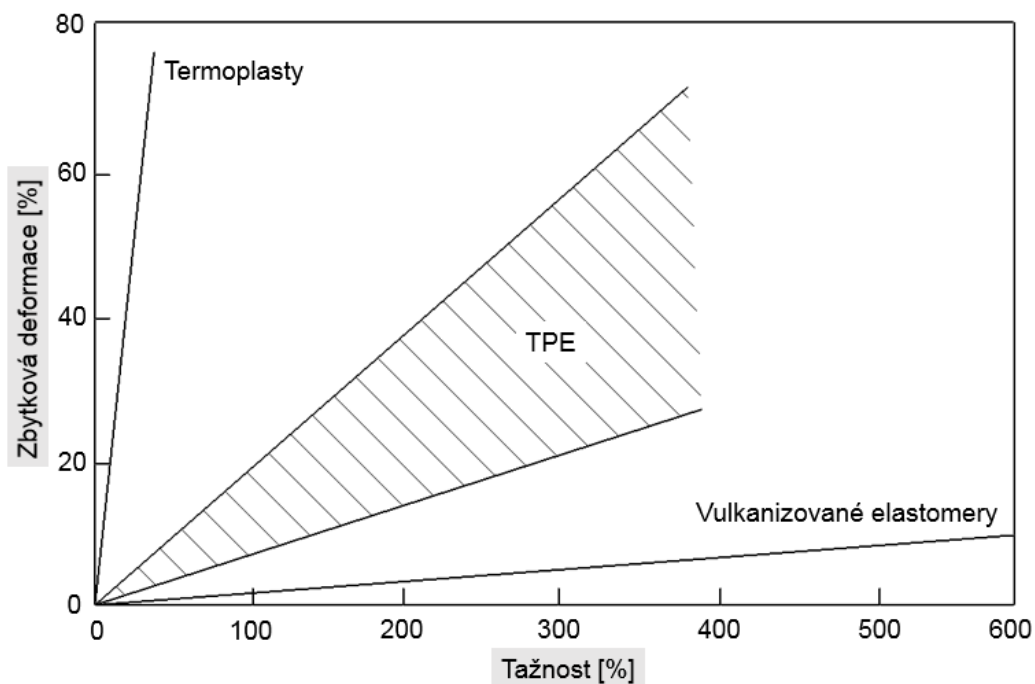
Obr. 2.2 Struktura TPE na bázi blokových kopolymerů styrenu [4]

Základní mechanické vlastnosti TPE vyplývají z dvoufázové struktury, která je nepřímo rozpoznatelná z charakteristického průběhu závislosti modulu pružnosti ve smyku na teplotě. Protože obě fáze si podrží svoje příslušné oblasti tavení, příp. skelného přechodu, obdrží se při těchto teplotách značné změny modulů nebo tlumení (viz obr. 2.3). Pod teplotou skelného přechodu (T_{g1}) měkké fáze se chová materiál jako tuhý a křehký. Nad touto přechodovou teplotou, ale pod teplotou skelného přechodu (T_{g2}) nebo teplotou tání (T_m) tvrdé fáze se nachází materiál v entropoelastickém stavu. To je současně uživatelská oblast. Nad T_{g2} příp. T_m je materiál schopný toku (makromolekuly již nejsou navzájem fixovány a modul pružnosti materiálu rychle klesá) a může se zpracovávat jako všechny ostatní termoplasty. Tvrdá amorfní či semikrystalická fáze se významně liší teplotou skelného přechodu a teplotou tání a významně tedy určuje rozsah a charakter deformačních procesů na ní navázané měkké fáze. Měkká fáze, s podstatně nižší teplotou skelného přechodu na rozdíl od tvrdé fáze (tuhých domén), je naopak zdrojem výrazných elastických deformací systému pod napětím, omezených fyzikálními parametry vytvořené sítě i vlastní strukturou deformujících se měkkých polymerních sekvencí. Rozdíl v mechanickém chování od obvyklých chemicky síťovaných elastomerů je tedy značný. U sesíťovaných elastomerů neexistuje žádná oblast toku, modul pružnosti zůstává až do teploty rozkladu přibližně konstantní. Je třeba uvést, že křivky znázorněné na obr. 2.3 byly silně zjednodušeny a u reálných materiálů vypadají často poněkud komplikovaněji. [1]

Velmi dobrým příkladem obecné ilustrace základních rozdílů v chování vulkanizovaných kaučuků (pryží) a termoplastických elastomerů poskytuje také obrázek 2.4. [3]



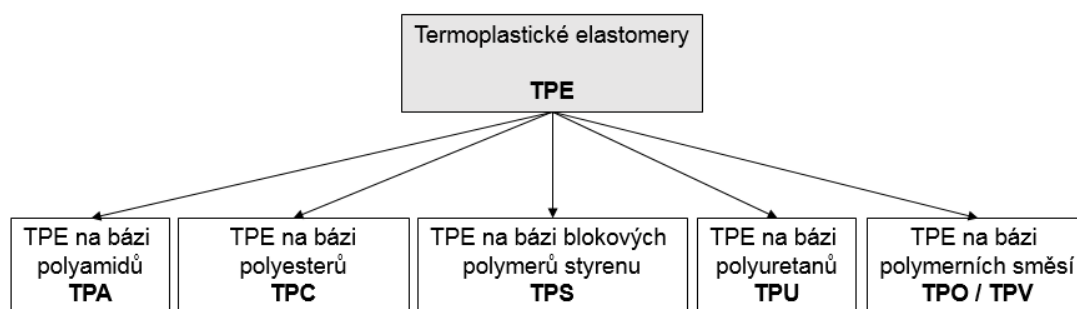
Obr. 2.3: Schematický průběh závislosti modulu pružnosti ve smyku na teplotě TPE a pryže [1]



Obr. 2.4: Závislost zbytkové deformace na protažení pro termoplasty, TPE a vulkanizované elastomery [3]

2.1.1 Přehled základních typů termoplastických elastomerů

Vzhledem k zvládnutí různých technologických postupů je v současné době možná příprava desítek typů termoplastických elastomerů, řada dalších je ve vývoji či jsou připravovány do výroby. V této kapitole je pozornost věnována pouze nejrozšířenějším a nejvýznamnějším typům TPE, které jsou uvedeny na obr. 2.5 a které lze rozdělit dle postupu přípravy na dvě skupiny: TPE na bázi blokových kopolymerů a TPE na bázi polymerních směsí. [1]



Obr. 2.5: Klasifikace komerčních TPE materiálů [1]

TPE na bázi blokových kopolymerů:

TPA – termoplastické elastomery na bázi polyamidů jsou založeny na formulaci dvoufázové struktury, tj. tuhé fáze složené z polyamidových segmentů, schopných za významného přispění účinku sekundárních vazeb (vodíkových můstků) silné aglomerace (základ fyzikálních sítí), rozptýlené v měkké amorfní fázi, složené většinou z ohebných polyetherových segmentů. [3]

TPC – termoplastické elastomery na bázi polyesterů lze charakterizovat jako technické termoplastické elastomery s velmi širokým použitím. Vzhledem ke značnému rozsahu tvrdosti a širokému rozpětí provozních teplot (-50 až 150) °C mohou širokým spektrem svých vlastností úspěšně zastupovat konvenční materiály i modifikované termoplasty. [3]

TPS – termoplastické elastomery na bázi blokových polymerů styrenu v poslední době prošly značným rozvojem a dnes náleží mezi nejvíce používané termoplastické elastomery. Důvodem je jejich relativně nízká cena a možnost přípravy celé škály blokových kopolymerů styren-butadien-styren (SBS), popř. styren-izopropen-styren (SIS), styren-ethylen-propylen-styren

(SEPS) či styren-ethylen-butylen-styren (SEBS) s rozdílnými vlastnostmi výsledného produktu, jako jsou tvrdost, tuhost, flexibilita, apod. [3]

TPU – termoplastické elastomery na bázi polyuretanů patří mezi nejstarší typy těchto materiálů. Jejich komerční výroba byla zahájena v 60. letech firmou Bayer. Díky výhodným mechanickým vlastnostem a zejména vysoké odolnosti opotřebení nacházejí TPU hlavní uplatnění ve strojírenství (ložiskové pánve, ozubená kola, řemeny, apod.), elektrotechnice, spotřebním průmyslu a zdravotnictví. [3]

TPE na bázi polymerních směsí:

TPO – polyolefinové termoplastické elastomery mají dobrou tvarovou stálost za tepla, vysokou kompatibilitu s jinými typy polyolefinů a výbornou zpracovatelnost. [3]

TPV – dynamicky vulkanizované termoplastické elastomery jsou vzhledem k zaměření diplomové práce detailně popsány v samostatné kapitole 2.3.

2.2 Příprava termoplastických elastomerů (TPE)

Současná chemie polymerů, zejména pokroky v iniciátorech polymerace, dává řadu možností jak připravit polymery s řízenou mikrostrukturou, specifickou pro polymerní materiály s vlastnostmi termoplastických elastomerů. Dá se však říci, že při přípravě většiny komerčních TPE se vychází z jednoho z následujících dvou postupů: [3]

- Příprava kopolymerů se strukturovanými řetězci, sestávajících ze dvou nebo více segmentů (homopolymerů, kopolymerů) odlišného složení, vytvářející podmínky již popsaného selektivního uspořádání měkkých a tvrdých sekvencí za vzniku oddělených fází.
- Přípravou polymerních směsí elastomer-termoplast.

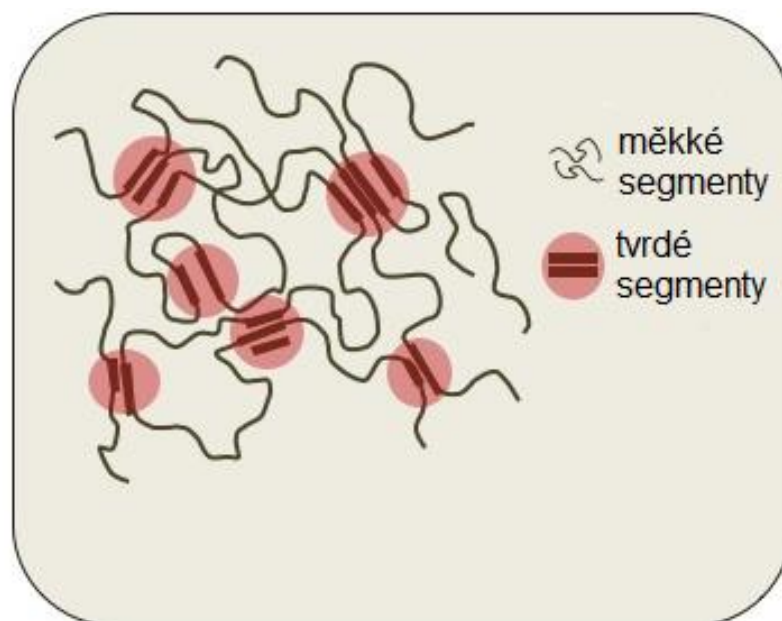
2.2.1 TPE na bázi blokových kopolymerů

U TPE připravovaných kopolymerací se strukturovanými řetězci vzniká tvrdá fáze aglomerací neohybných segmentů řetězců makromolekuly, tvoří základ fyzikální sítě, vytvářející se propojením domén měkkými, snadno deformovatelnými segmenty, viz obr. 2.6. Dle tvaru (větvení) makromolekuly

a charakteru umístění tuhých segmentů (bloků) v řetězci, mohou mít tyto domény buď tvar sférický (lineární struktura TPE) či tyčinkovitý, popř. lamelární (radiální struktura TPE). Mezi tyto materiály patří např. termoplastické elastomery na bázi blokových polymerů styrenu (TPS), termoplastické elastomery na bázi polyamidů (TPA), apod. (viz tab. 2.1). [1, 3]

Tab. 2.1: Druhy TPE připravovaných kopolymerací [5, 6]

Zkratka	Název	Charakteristika
TPS	Blokové styrenové kopolymery	Styrenové bloky se střídají s elastomerem (např. SBS)
⇒ TPS-SBS, TPS-SEBS, TPS-SEPS, TPS-SIS		
 tvrdé bloky v makromolekule se střídají s elastomerními		
TPC	TPE na bázi kopolyesterů	Polyesterové bloky se střídají s elastomerními
⇒ TPC-EE, TPC-ES, TPC-ET		
TPU	TPE na bázi polyuretanů	Polyuretanové bloky se střídají s elastomerními
⇒ TPU-ARES, TPU-ARET, TPU-AREE, TPU-ARCE, TPU ARCL, TPU-ALES, TPU-ALET		
TPA	TPE na bázi polyamidů	Polyamidové bloky se střídají s elastomerními
⇒ TPA-EE, TPA-ES, TPA-ET		



Obr. 2.6: Schéma struktury TPE připravené kopolymerací [5]

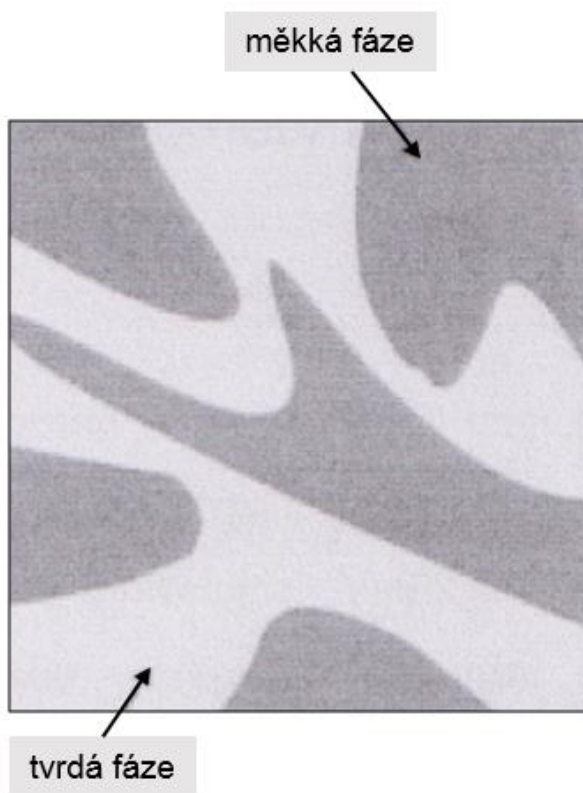
2.2.2 TPE na bázi polymerních směsí

U TPE na bázi polymerních směsí je tvrdý termoplast (např. PP, PVC, apod.) kombinován s měkkým elastomerem (např. EPDM, NR, NBR). To se může dít v nejjednodušším případě výrobou jednoduché směsi. Lepších vlastností se však dosáhne, pokud je elastomerní fáze během míchacího procesu dynamicky vulkanizována, což je popsáno v samostatné kapitole 2.3. Principiálně se mohou tímto způsobem vyrábět různé TPE, v nichž jsou mezi sebou kombinovány různé polymery. Nejznámější z této skupiny směsných TPE jsou polyolefinické termoplastické elastomery (TPO). Jejich příprava je založena na tvorbě mechanických směsí většinou sesíťovaných terpolymerů EPDM s polypropylenem, popř. kopolymerem propylen-ethylen, přičemž měkká elastomerní fáze je rozdispergována v tuhé termoplastické matrici. [4]

Většina jednoduchých směsí se vyrábí intenzivním mícháním pomocí hnětiče nebo dvou-šnekového vytlačovacího stroje. Výjimku představují tzv. reaktorové směsi, u nichž míchací proces probíhá již během polymerace v reaktoru. Příkladem může být blokový kopolymer EPDM – propylen (polymer obdobný směsným TPO na bázi PP/EPDM), kdy přímo v reaktoru pomocí katalyzátorů probíhá modifikace PP sekvencemi EPDM elastomeru (až do 50 hm. %). Vzniklý kopolymer má prakticky shodné vlastnosti jako TPO na bázi směsi, jeho výroba je však výrazně ekonomičtější. [1]

V závislosti na poměru tvrdé a měkké fáze se mohou v principu obdržet tři různé morfologické struktury. Při silné převaze tvrdé fáze se obdrží disperzní měkká fáze. Mechanické vlastnosti jsou v tomto případě dominantně ovlivněny tvrdou fází. Měkká fáze se projevuje vzrůstem houževnatosti. V opačném případě je tvrdá fáze dispergována v měkké fázi a získá se materiál, který odpovídá nevulkanizované plněné kaučukové směsi. Na základě nízké pevnosti a výrazných tokových linií je tento materiál pro praktické využití nevhodný. V závislosti na snášlivosti a viskozitě obou polymerů podílejících se na směsi, jakož i jejím složení, se může v určitém případě vytvořit trojrozměrná ko-kontinuální fázová morfologie. Tvrdá a měkká fáze se přitom vzájemně pronikají (viz obr. 2.7) a obdrží se tak materiál, jehož pevnost je určena tvrdou fází a jehož flexibilita je určena měkkou fází. Vlastnosti této

směsi jsou velmi podstatně dány fázovou morfologií. Jen při dostatečně jemné disperzi může být dosaženo akceptovatelných hodnot. [1]



Obr. 2.7: Schematické znázornění ko-kontinuální fázové morfologie polymerní směsi [1]

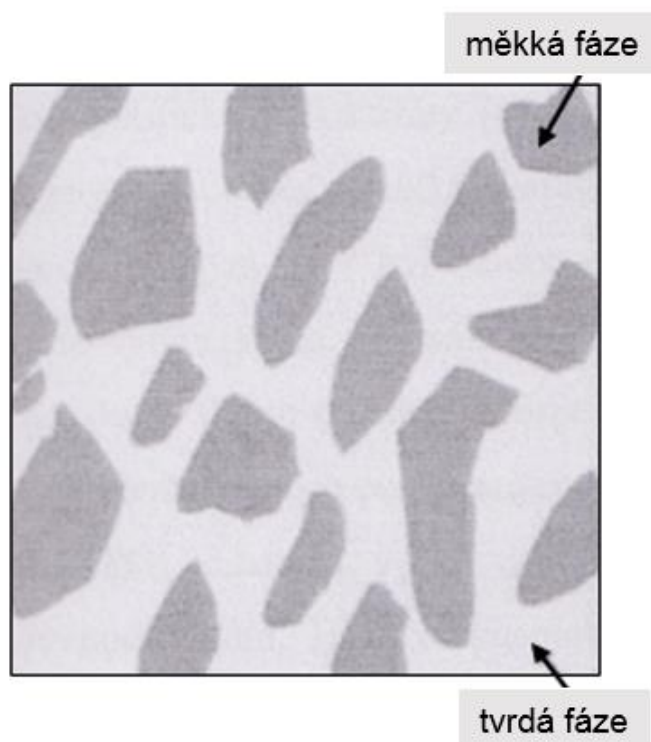
Podstatného zlepšení vlastností materiálů, jak již bylo uvedeno výše, lze dosáhnout zesíťováním kaučukové fáze polymerní směsi při dynamické vulkanizaci, kdy dojde k rozpadu tekuté ko-kontinuální měkké fáze na jemně rozdělené elastomerní částice, které již nejsou tekuté, jsou však vysoce elastické. Tyto materiály se nazývají termoplastické vulkanizáty, viz tab. 2.2. [1]

Tab. 2.2: Druhy TPV připravovaných na bázi polymerních směsí [6]

Zkratka	Název	Charakteristika
TPV	Dynamicky vulkanizované TPE	Směs tvrdého termoplastu (např. PP) a elastomeru (např. EPDM)
⇒ TPV-(EPDM+PP), TPV-(NBR+PP), TPV-(NR+PP), TPV-(ENR+PP), TPV-(IIR+PP)		

2.3 Termoplastické vulkanizáty (TPV)

Jak již bylo uvedeno, u dynamických vulkanizátů je míchán tvrdý termoplast s nejprve nezesíťovaným kaučukem. Přitom se nastaví jako v případě polymerních směsí, popsanych v předchozí kapitole, ko-kontinuální fázová morfologie. V průběhu míchacího procesu je kaučuková fáze za současného smykového namáhání zesíťována. Tento proces je označován také jako dynamická vulkanizace (tj. vulkanizace během míchání směsí). Síťováním kaučuku a současně působícím smykovým namáháním se rozpadá předtím ještě tekutá ko-kontinuální měkká fáze na jemně rozdělené elastomerní částice, které již nejsou tekuté, ale jsou zato vysoce elastické. Fázová morfologie těchto směsí je schematicky znázorněna na obr. 2.8. [7, 8]



Obr. 2.8: Schematické znázornění fázové morfologie dynamických vulkanizátů [1]

Vlastnosti termoplastických vulkanizátů se od vlastností pouhých fyzikálních směsí kaučuk-termoplast značně liší. Výsledné vlastnosti závisí nejen na složení směsí, ale i na stupni síťování elastomerní fáze a na typu vazby elastomerních molekul. Dynamické vulkanizáty mají následující přednosti: [7, 8]

- Podíl elastomerní fáze může být zvýšen, takže jsou díky tomu možné i měkké TPE materiály s dobrými vlastnostmi.
- Sítováním měkké fáze se zlepší vlastnosti materiálu za vyšších teplot, odolnost olejům a pohonným hmotám, tlaková i tahová trvalá deformace, relaxační i kríповé chování a pevnost materiálu (zmenší se částice kaučukové fáze).

Nejdůležitější skupinu TPV s teplotou použití (-60 až 130) °C představují dynamické vulkanizáty na bázi polypropylenu. Ve většině případů je přitom používán jako elastomerní fáze materiál EPDM nebo EPM. Hlavní předností je, že mezi PP a EPDM existuje podmíněná snášenlivost a proto může být dosaženo jemné disperze. Tato vulkanizovaná směs má vynikající odolnost proti únavovému stárnutí (lepší než EPDM vulkanizáty). Slabinou tohoto materiálu je relativně nízká odolnost olejům, která vyplývá z nepolárního charakteru elastomerní fáze. K zlepšení snášenlivosti je používáno malé množství kompatibilizačních činidel, která se sestávají z roubovaných kopolymerů PP/NBR. [7, 8]

Tepelná odolnost TPV na bázi polypropylenu je omezena na maximálně 160 °C. Z tohoto důvodu byly podniknuty zkoušky s výše tavitelnými polymery, jako např. PA 6. Ve spojení s NBR nebo jinými polárními kaučuky se tak mohou vyrobit TPV s velmi dobrými vlastnostmi. Výroba TPV se zlepšenou odolností proti teplotám a olejům je předmětem aktuálního vývoje, který má za cíl substituovat obvyklé elastomery i v oblastech vysoce namáhaných součástí. [7, 8]

2.3.1 Dynamická vulkanizace

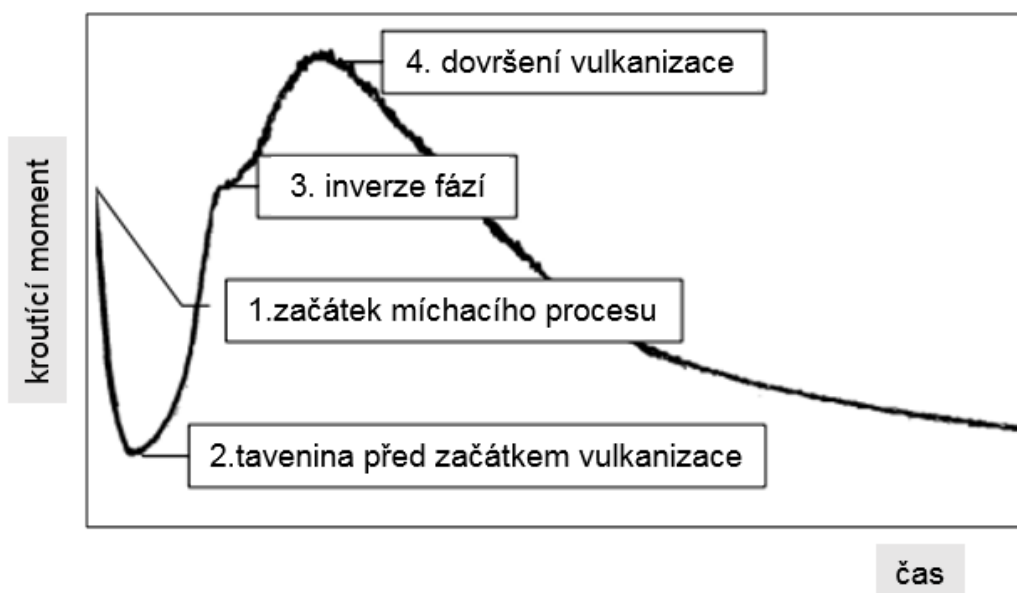
Přes své více než dvacetileté běžné používání je proces dynamické vulkanizace ještě málo prozkoumán. Má několik stupňů. Prvním krokem je roztavení termoplastu, potom se postupně přidává v malých množstvích nevulkanizovaný kaučuk nebo se kaučuk a termoplast míchají najednou. Způsob a parametry míchání jsou nejdůležitějšími pro vytvoření správné morfologie směsi. Při míchání je nutno dosáhnout rovnoměrného rozložení složek v celém objemu materiálu. V praxi se obvykle používá speciální

míchací stroj pro každou směs. Existuje několik druhů míchacích strojů. K výrobě TPV se používají diskontinuální i kontinuální vytlačovací stroje. Během míchání se kontroluje teplota směsi, tlak, krouticí moment. Proces můžeme rozdělit na několik etap: [7, 8]

- příprava komponentů (sušení, ohřev apod.),
- předběžné míchání (suché míchání, homogenizace, rozbíjení aglomerátů),
- vlastní míchání,
- odplynění.

Kaučuk a termoplast jsou nesnášenlivé látky. Z tohoto důvodu mají jejich směsi dva druhy morfologií. Teplota směsi musí být dostatečná k roztavení termoplastu a normálnímu průběhu vulkanizace. Když je směs dobře rozmíchána, přidává se vulkanizační systém. Dále se míchání prodlužuje do kompletního ukončení procesu vulkanizace. Čím rychleji probíhá vulkanizace, tím intenzivnější musí být míchání. Míchající se směs musí být zatížena smykovým napětím, jinak může být získána obyčejná kaučuková směs bez vlastností termoplastického elastomeru. [7, 8]

Průběh vulkanizace je kontrolován kroutícím momentem na rotorech míchacího stroje nebo spotřebou energie. Časová závislost kroutícího momentu má zvláštní tvar (viz obr. 2.9), každá část křivky odpovídá určité části procesu a určité morfologii materiálu během dynamické vulkanizace. V průběhu tavení a homogenizace komponentů krouticí moment klesá a dosáhne minima při dosažení rovnovážné struktury taveniny. S postupujícím síťováním (vulkanizací) začne viskozita směsi stoupat, krouticí moment také a po určitém růstu dosáhne pláta. To odpovídá fázové inverzi, ale jen v případě, nebyl-li kaučuk před začátkem vulkanizace ještě v disperzní fázi anebo vulkanizace skončila dříve, než byla dosažena minimální velikost domén TPV pro daný systém. Zkoumání kroutícího momentu dává důležité údaje o procesech probíhajících při dynamické vulkanizaci a možnost zdokonalení technologie i receptury. Změny kroutícího momentu ukazují i stupeň vulkanizace kaučuku. [7, 8]



Obr. 2.9: Schematické znázornění časové závislosti kroutícího momentu při dynamické vulkanizaci [8]

Vyšší dávkování složek vulkanizačního systému vyvolává větší stupeň vulkanizace, podobně jako vyšší teplota a rychlost míchání. Je pochopitelné, že za vyšších teplot je rychlost vulkanizace větší, rychlejší míchání však vyvolává růst teploty napětím působícím na směs, které navíc ovlivňuje velikost částic kaučuku. Obvykle platí, že rychlost míchání musí odpovídat rychlosti vulkanizační reakce, tj. čím nižší je rychlost reakce, tím pomaleji musí být směs míchána. Jinými slovy, před ukončením vulkanizace se musí ustálit konečná fázová struktura, jinak získáme směs drti, kaučuku a termoplastu, která má horší mechanické vlastnosti. Doba míchání a posloupnost přidávání komponentů jsou také důležité. [7, 8]

Obvykle i nízký stupeň vulkanizace je dostatečný k výraznému zlepšení vlastností: zvýšení pevnosti a tažnosti, pokles trvalé deformace v porovnání s obvyčejnými směsmi elastomerů a termoplastů. [7, 8]

2.3.2 Zpracování dynamických termoplastických vulkanizátů

Zpracování TPV zahrnuje výhody a nevýhody zpracování běžných termoplastů. K výhodám patří, že se snadno zpracovávají jako termoplasty, což je levnější a rychlejší než vulkanizace. Navíc je možné použít zařízení, které se používají při zpracování termoplastů. TPV může být také snadno

barven přidáním speciální barvy pro termoplasty. Je to obvykle koncentrát pigmentu v termoplastu snášenlivém s materiálem matrice. Samozřejmě je zde možnost recyklovat technologický odpad i nekvalitní výrobky. Vážným nedostatkem většiny TPV je nutnost opatrného sušení surovin před zpracováním, opět podobně jako u termoplastů. Stupeň sušení většinou záleží na materiálu matrice, například polypropylen může být zpracován při větším obsahu vody než polyamid. Běžně platí, že matrice vyrobené polymerací jsou méně náchylné k degradaci než polykondenzáty, maximální opatrnosti je zapotřebí při zpracování polyesterů. Různé způsoby zpracování potřebují také různý stupeň sušení, např. vytlačování je k obsahu vlhkosti tolerantnější než vstřikování. Největší výhodou je, že TPV se dodává ve formě granulátu, který po sušení může být snadno použit, zatímco při výrobě vulkanizátů musejí být složky kaučukové směsi napřed smíchány a směs potom vulkanizována, což spotřebuje hodně času a energie. Za účelem zlepšení vlastností nebo snížení ceny materiálu jsou přidávána částicová či vláknitá plniva, jako jsou talek, grafit, skleněná vlákna, atd. Zatím je málo zkoumán vliv nanočástic na vlastnosti TPV. [8]

Zajímavou vlastností TPV je, že viskozita taveniny výrazně závisí na smykovém napětí. Růst smykového napětí vyvolává značné snížení viskozity, zatímco stoupaní teploty způsobí jen její mírné klesání. Tento jev se projevuje výrazněji u TPV než u běžných termoplastů, zřejmě kvůli aglomerátům částic vulkanizovaného kaučuku, které jsou spojeny společnou termoplastickou maticí. [8] Proto při malých namáháních projevují TPV výrazně vyšší viskozitu. Při větších namáháních se aglomeráty rozrušují a viskozita poměrně prudce klesá, což dovoluje zpracování při nižších teplotách (tohoto jevu se proto široce využívá). Ve směsi obsahující do 40 % kaučuku je vliv termoplastické matrice na reologické vlastnosti dominantní. S narůstáním obsahu kaučuku stoupá viskozita směsi a její závislost na smykovém napětí. Nejběžnějšími způsoby zpracování TPV jsou vytlačování, lisování, válcování, vstřikování a vyfukování. TPV projevují dobrou adhezi k podobným materiálům, což dovoluje vyrábět dvou a vícevrstvé výrobky. Pro spojování s jinými materiály (např. kovy) se používají různé druhy lepidel. Zpracování TPV musí probíhat za stejné nebo poněkud vyšší teploty, než za které probíhala jejich výroba. Morfologie materiálu se

nemění, jen částice kaučuku mění svůj tvar. Po zpracování dochází k nárůstu stupně krystalizace termoplastické matrice. [8]

2.3.3 Mechanické vlastnosti TPV

Rozmezí hodnot mechanických a některých dalších vlastností TPV, které jsou důležité z hlediska jejich aplikací, je uvedeno v tab. 2.3. [8]

Tab. 2.3: Přehled mechanických a některých dalších vlastností TPV [8]

Přehled mechanických a některých dalších vlastností TPV	
Vlastnosti	Rozpětí hodnot
Hustota	(0,94 ÷ 0,97) g/cm ³
Modul pružnosti v tahu	(40 ÷ 900) MPa
Pevnost v tahu	(2 ÷ 30) MPa
Tažnost	(200 ÷ 600) %
Trvalá deformace	(25 ÷ 50) %
Rázová houževnatost Charpy	> 20 kJ/m ²
Tvrdość Shore	28 A ÷ 65 D
Tvarová stálost Vicat (B50)	(40 ÷ 80) °C
Teplota použití	(-60 ÷ 130) °C
Měrný povrchový odpor	(10 ¹² ÷ 10 ¹⁵) Ω·m
Nasákavost (za 24 h při 23 °C a relativní vlhkosti 50 %)	0,10 %

Podle své povahy, jako jiné TPE, projevují TPV vlastnosti kaučuků i termoplastů. Velkou výhodou TPV je možnost snadného získání materiálu s nízkou tvrdostí. Je známo, že materiály s nižší tvrdostí mají větší rázovou houževnatost. U směsí EPDM/PP bylo zjištěno, že při obsahu EPDM kolem 20 % projevuje materiál jen termoplastické vlastnosti, při 50 % EPDM již vysokou elasticitu, ale s evidentním vlivem termoplastu. Dokonce i při 87 % EPDM má termoplastická složka výrazný vliv na mechanické vlastnosti směsi. Se zvyšováním obsahu EPDM tuhost materiálu výrazně klesá, klesá však také trvalá deformace, což je v praxi velmi důležitá vlastnost pro funkci výrobku, která charakterizuje schopnost zotavení termoplastického elastomeru po deformaci a u vulkanizovaných elastomerů je také indikátorem dosažené vulkanizace. Podobně jako pryže mají TPV vysokou rázovou houževnatost a vynikající odolnost vůči trvalému namáhání, které je vyšší než u vulkanizátů

některých běžných kaučuků. Údaje o trvalé deformaci materiálu jsou důležité např. pro výrobu různých těsnění, vložek apod. Trvalá deformace TPV je kolem (25 až 50) %, což je více, než mají pryže podobné tvrdosti. Je zřejmé, že čím větší je tvrdost TPV, tím větší je jeho trvalá deformace, což je spojeno s obsahem termoplastu a také s jemností směsi a stupněm vulkanizace částic kaučuku. [8]

2.4 Výhody a nevýhody TPE

Hlavní předností TPE je skutečnost, že na rozdíl od konvenčních zesíťovaných elastomerů odpadají při jejich zpracování energeticky náročné technologie přípravy směsí a procesu vulkanizace. Umožňují využít kratší výrobní cykly, plně automatizovanou výrobu a mají nižší nároky na formy. [9]

Na rozdíl od kaučukových směsí, ve kterých se vzhledem k možnosti vulkanizování sleduje maximální teplota během zpracování, musí technologický postup u TPE zajistit určitou minimální teplotu taveniny, aby v budoucím výrobku nevznikaly studené spoje. TPE jsou proto citlivější na rozdíly teplot během zpracování. [9]

Další rozdíl mezi TPE a vulkanizovanými elastomery je v tom, že kaučukové směsi mohou prostupovat i otvory menšími než 0,03 mm a vyžadují proto vysoce těsné formy, kdežto formy pro zpracování TPE takovou těsnost nevyžadují. Při zpracování TPE není také nutno věnovat přílišnou péči přetokům a jinému technologickému odpadu, protože jej lze drtit a znovu použít. Mimo jednodušší zpracování, možnost recyklace odpadu a další zmíněné výhody TPE, je hlavní výhodou těchto materiálu (ve srovnání s klasickou pryží) nižší cena hotových výrobků, širší možnost volby barvy materiálu podle požadavků aplikace, přesnější výrobní tolerance a rovnoměrnější kvalita výrobků. [9]

Jako výhody TPE v oblasti těsnění v automobilovém průmyslu, je nutné zmínit svařitelnost materiálu, možnost nanášení kluzné vrstvy přímo v procesu ko-extruze a snášlivost s PP, kdy lze ko-extrudovat tuhým PP „výztuhu“ s měkkými funkčními TPE „jazyky“.

TPE mají samozřejmě i své problémy a nedostatky. Největším problémem již před začátkem zpracování je obsah vlhkosti. Voda může při zpracování

TPE vyvolat vady na povrchu nebo uvnitř materiálů již v množstvích pouhých (0,2 až 0,3) %, které v kaučukových směsích nevadí. Pokud se TPE nezpracuje bezprostředně po otevření originálního obalu, zajištěného výrobcem proti vlhkosti, je nutno materiál obvykle sušit ($2 \div 4$) hodiny při ($60 \div 80$) °C. [9]

Hlavní nevýhodou TPE je jejich omezená použitelnost za vyšších teplot, kdy dochází ke zhoršení vlastností a větším trvalým deformacím ve srovnání s pryží. Vyskytují se také názory, že přes veškerý pokrok ve vlastnostech, jako je zotavení a olejivzdornost, ani nejnovější TPE dosud nedosáhly skutečné ekvivalence s vhodně vybranou pryží, o což však rozumný polymerní chemik či technolog rozhodně usilovat nebude. Shrnutí hlavních výhod a nevýhod mezi TPE a konvenčními vulkanizovanými elastomery je uvedeno v tab. 2.4. [9]

Tab. 2.4: Shrnutí výhod a nevýhod termoplastických elastomerů [8]

Hledisko	Termoplastické elastomery	Konvenční vulkanizované elastomery
Zpracování	+	-
Složitost nástrojů	+	-
Cena nástrojů	+	-
Cena dílů	+	-
Hmotnost dílů	+	-
Citlivost na rozdíly teplot	-	+
Použitelnost při vyšších teplotách	-	+
Trvalá deformace	-	+
Možnosti barvení materiálu	+	-
Výrobní tolerance	+	-

2.5 Degradace TPE

Při vstřikování jsou TPE zpracovávány nad hranicí teploty tání. Ve zpracovatelském stroji je tavenina vystavena vysoké teplotě a vysokému smykovému namáhání, avšak za omezeného přístupu kyslíku. Vysoká teplota a smykové namáhání mohou společně s časovým působením teploty mít za následek degradaci materiálu. [10]

Termická degradace TPE je vyvolána účinkem zvýšené teploty v inertní atmosféře, ve vakuu nebo v atmosféře s omezeným přístupem kyslíku. Dochází ke změnám chemické povahy bez zjevného působení dalšího ovlivňujícího efektu. Termická degradace je velmi důležitá pro rozvoj nových technologií zpracování polymerů při vysokých teplotách a pro pochopení mechanismů tepelného rozkladu polymerů. [11]

K termické degradaci TPE dochází nejčastěji během procesu zpracování, kdy se degradace nemusí nijak výrazně projevit. Vznikají poruchová centra, která mohou být příčinou následných reakcí, jako je např. oxidace. Během procesu zpracování může být změna vlastností TPE důsledkem termické degradace mnohem významnější, než změna vlastností při teplotním namáhání dílu při jeho běžném užití. V důsledku termické degradace TPE dochází k jeho poškození, což je velmi důležité při využití recyklovaných TPE, které jsou vystaveny opakovanému teplotnímu namáhání (využití recyklátu je při výrobě dílů z termoplastických elastomerů v praxi jednou z hlavních výhod). [11]

Odolnost termoplastických elastomerů proti termické degradaci je dána především pevností vazeb, které se v polymeru vyskytují. K iniciaci štěpení dochází tehdy, je-li alespoň jedna vazba rozštěpena, poté se začne snižovat molekulová hmotnost a začíná chemický rozklad polymeru. Vazby, které mají tendenci se rozbít jako první jsou ty, které tvoří nejslabší článek řetězce. Důvodem, proč se většina polymerů rozkládá při nižší teplotě, než srovnatelně velké molekuly jiných materiálů, jsou právě slabá místa v řetězci, která působí jako počátek degradace. Tepelná stabilita polymeru je tedy dána silou nejslabší vazby v řetězci. [11]

Chemické změny TPE důsledkem termické degradace mohou vést ke změnám fyzikálních, mechanických či optických vlastností, např. k praskání, změně barvy, křehnutí, poklesu tažnosti, atd. Pro zvýšení

odolnosti polymerů proti termické degradaci jsou přidávány stabilizátory, které mají za úkol zvýšit odolnost vazeb v řetězci polymeru proti štěpení a zachovat původní molekulární strukturu. [10]

2.6 Příklady použití TPE materiálů

TPE materiály vyrábí celá řada výrobců, jako jsou například Enplast a Ravago (Ensoft, Enflex, Sconablend), Kraiburg, Tecknor Apex, AES, Elasto, Softer s obchodními názvy jako Dryflex, Sarlink, Monprene, Santoprene, Laprene, Forprene apod. Kromě toho je v některých oblastech aktivní celá řada malých výrobců. Jak již bylo zmíněno, vlastnosti TPE závisí nejen na použitém typu termoplastu a elastomeru, ale pochopitelně i na podílu každé složky ve směsi a dalších faktorech provázejících jejich přípravu. Lze tak připravovat TPE nejen rozdílné struktury, ale také s rozdílnou tvrdostí, tuhostí a ohebností za nízkých teplot. [12]

Použití TPE zahrnuje aplikace např. ve spotřebním (viz obr. 2.9) a sportovním průmyslu (viz obr. 2.9 a obr. 2.10).

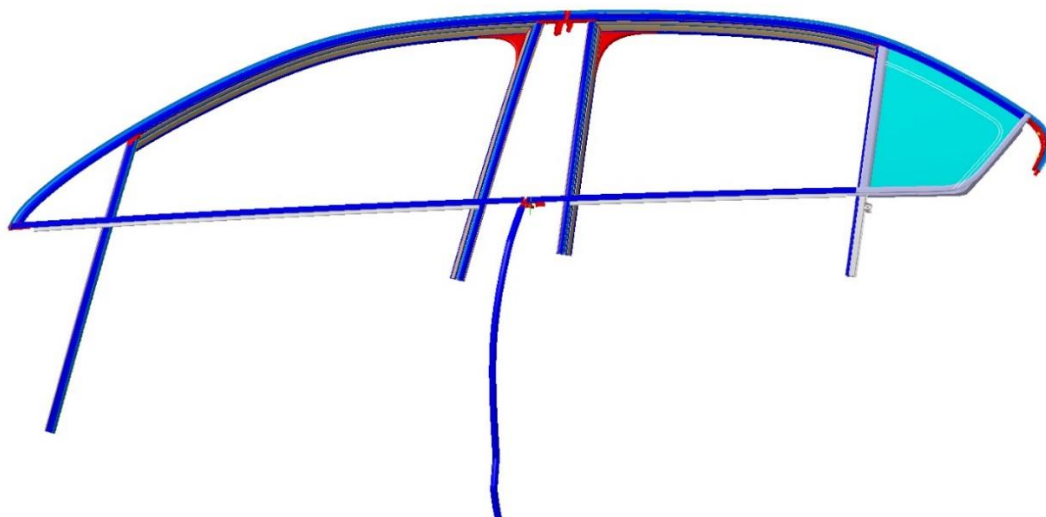


Obr. 2.9: Příklady aplikací z TPE [5]

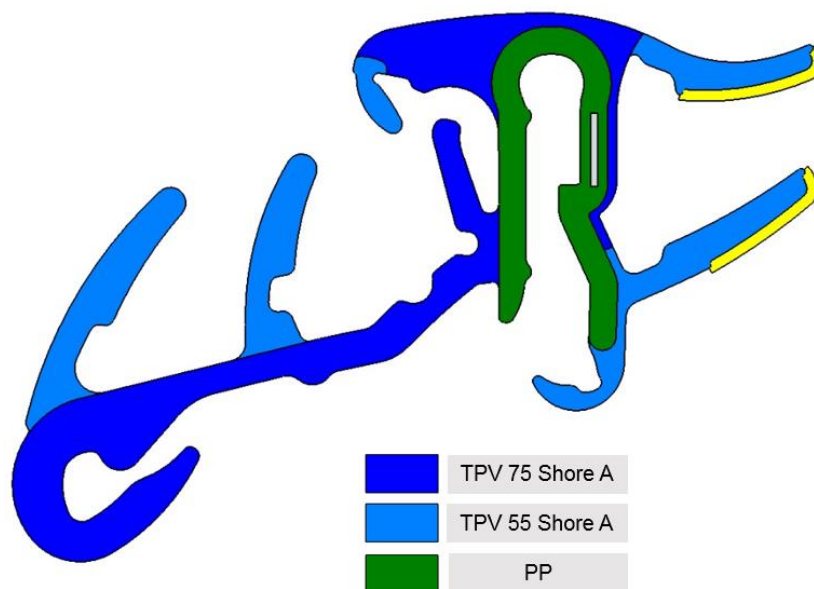


Obr. 2.10: Plavecké brýle a sportovní chytré hodiny z TPE [13, 14]

Dále pak jsou tyto materiály hojně využívány v automobilovém (viz obr. 2.11 a obr. 2.12) a leteckém průmyslu (konstrukční díly nárazníků, klimatizačních jednotek, spojlerů a dalších karosářských dílců, přístrojových desek, obkládacích systémů, rozvodů, atd.), ve zdravotnictví, ve stavebnictví, v elektronice, v obuvnickém průmyslu a v dalších odvětvích strojírenského průmyslu.



Obr. 2.11: CAD data - těsnění dveří automobilu Škoda Octavia III [15]



Obr. 2.12: CAD data – definiční řez střešního profilu [15]

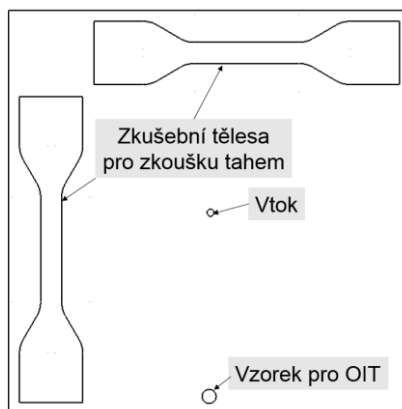
Vzorovým příkladem využití termoplastických elastomerů může být právě těsnění dveří automobilu, kdy díky snášenlivosti TPE a PP můžou být ko-extrudovány profily s tuhou PP „výztuhou“ a měkkými TPE „jazyky“ (viz obr. 2.12). Další výhodou je možnost nanášení kluzné vrstvy přímo v ko-extruzi profilů. Všechny tyto výhody spolu s nižší cenou oproti těsnění z běžné pryže jsou právě důvodem, proč termoplastické elastomery začínají postupně vytlačovat běžné pryže, alespoň co se týče oblasti těsnění při stavbě karosérie.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem diplomové práce je studium degradace výstřiků z vulkanizovaných a nevulkanizovaných termoplastických elastomerů z produkce firmy Henniges Automotive a ověření technologických parametrů vstřikování ve vztahu k případné degradaci materiálu. Materiály pro studium degradace byly vybrány ze sériové výroby těsnění dveří automobilu, kdy byly zvoleny dva typy vulkanizovaného a jeden typ nevulkanizovaného termoplastického elastomeru (viz kap. 3.1).

Při výrobě těsnění jsou nejprve do vstřikovací formy zakládány extrudované profily, které jsou poté zastříkovány. Z tohoto důvodu je nutné mít teplotu taveniny i formy na možném maximu, aby bylo docíleno dobré soudržnosti vstřikovaného dílu s extrudátem. Doba založení extrudátu do formy s sebou mnohdy nese právě dlouhé zdržení materiálu v tavící komoře a v kombinaci s vysokou teplotou taveniny mohou výsledné produkty vykazovat horší vlastnosti či vyšší zmetkovitost v důsledku degradace materiálu.

Pro experimentální měření degradace materiálu výstřiků byly vyrobeny destičky o rozměrech (115 x 115 x 2) mm s centrálním umístěním vtoku při různých teplotách a zdržení materiálu v tavící komoře, viz přehled technologických parametrů výroby v kap. 3.2. Z vyrobených destiček byly následně vystříženy vzorky pro analýzu tahových vlastností výstřiku, stanovení tvrdosti, hustoty a především indukční doby oxidace (viz obr. 3.1), pomocí které byl posuzován vliv teploty zpracování a doby zdržení materiálu v tavící komoře na jeho degradaci.



Obr. 3.1: Vstřikované destičky včetně znázornění míst odběru zkušebních vzorků

3.1 Charakteristika testovaných materiálů

K experimentálnímu měření byly zvoleny materiály ze sériové produkce těsnění dveří automobilu, kdy byly vybrány dva druhy vulkanizovaných termoplastických elastomerů TPV: Sarlink 4775B40 a Santoprene 121-75M200 a jeden nevulkanizovaný termoplastický elastomer TPS na bázi SEBS: Kraiburg TP5AUZ, který je používán pro hybridní řešení, kdy jsou tímto materiálem zastříkovány extrudované profily z EPDM. Doporučované technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.1 a byly definovány výrobcí v materiálových listech.

Tab. 3.1: Doporučené technologické parametry zpracování materiálů [16, 17, 18]

Doporučené teploty zpracování	
Kraiburg TP5AUZ	
Sušení granulátu*	(2 ÷ 4) hod., (60 ÷ 80) °C
Teplota taveniny	(180 ÷ 220) °C
Teplota formy	(25 ÷ 40) °C
Max. doba zdržení materiálu v tavící komoře	10 min
Sarlink 4775B40	
Sušení granulátu*	(3 ÷ 4) hod., 80 °C
Teplota taveniny	(200 ÷ 230) °C
Teplota formy	(30 ÷ 60) °C
Max. doba zdržení materiálu v tavící komoře	10 min
Santoprene 121-75M200	
Sušení granulátu*	3 hod., 80 °C
Teplota taveniny	(180 ÷ 230) °C
Teplota formy	(20 ÷ 60) °C
Max. doba zdržení materiálu v tavící komoře	10 min

* horkovzdušná sušárna s nucenou cirkulací vzduchu

3.2 Technologické parametry zpracování materiálů

Materiály byly sušeny po dobu 2 hodin při teplotě 80 °C ve vakuové sušárně MAGUIRE LPD 22, díky čemuž bylo možné zkrátit doporučenou dobu sušení materiálu. Po dokončení sušení granulátu byl materiál ihned zpracován.

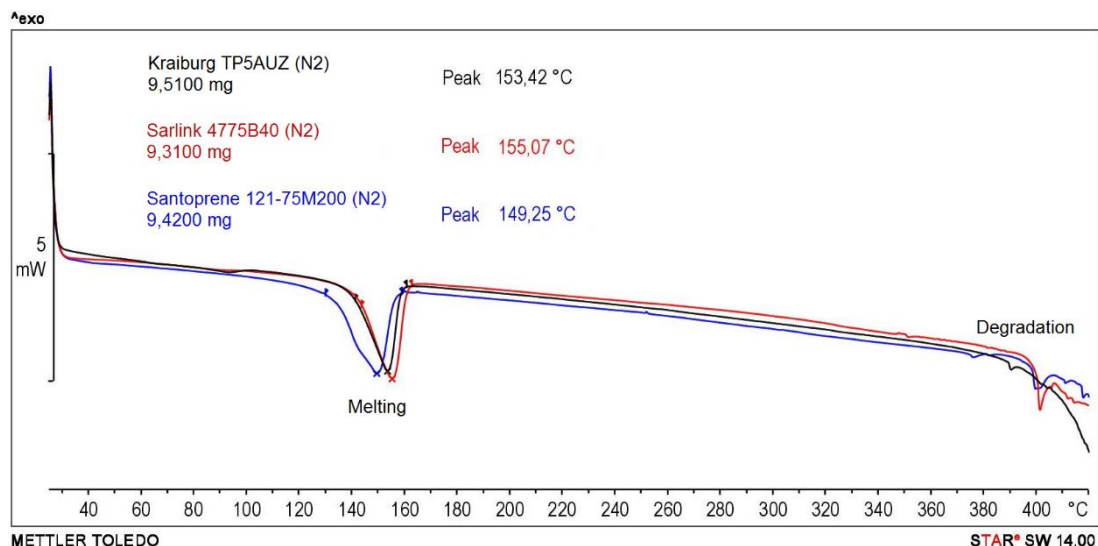
Z jednotlivých materiálů byly vždy vyrobeny vzorky při minimálních a maximálních doporučených teplotách taveniny (resp. tavící komory)

se zdržením materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut. Po každé vyrobené šarži byla vyprázdněna vstřikovací jednotka. Teplota taveniny byla poté ještě navýšena nad maximální doporučenou teplotu (používanou v praxi) se zdržením materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut, tj. pro materiál TPS Kraiburg TP5AUZ na 250 °C, pro materiály TPV Sarlink 4775B40 a Santoprene 121-75M200 na 240 °C. Ostatní technologické parametry vstřikování byly konstantní. Základní přehled technologických parametrů je uveden v tab. 3.2.

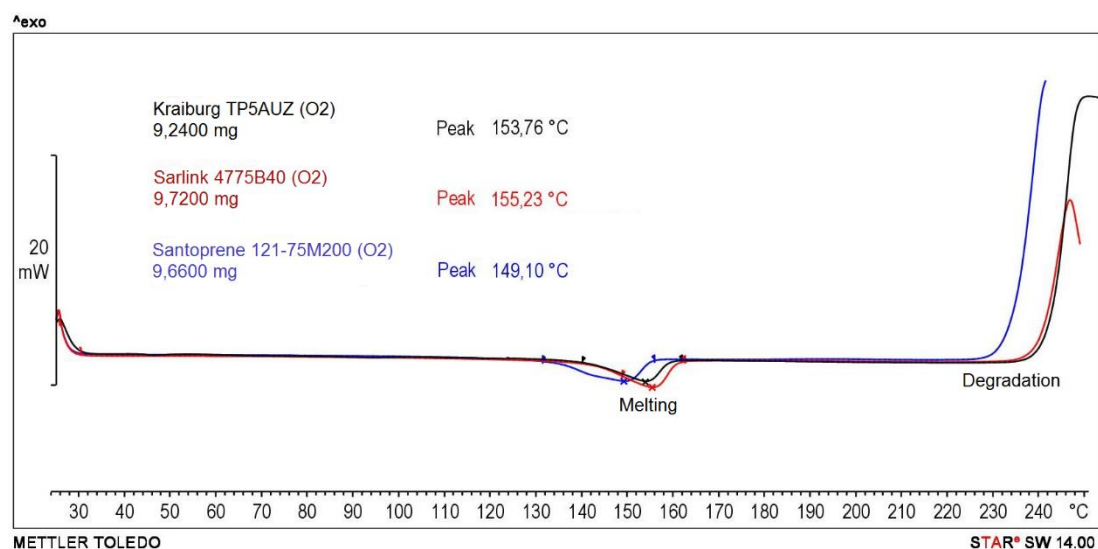
Tab. 3.2: Technologické parametry výroby vzorků

Technologické parametry výroby vzorků				
Teplota zpracování [°C]	Vstřikovací rychlost [cm ³ /s]	Teplota formy [°C]	Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	Sušení granulátu
Kraiburg TP5AUZ				
180	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
220	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
250	100	40	0 - 10	80 °C / 2 h
Sarlink 4775B40				
200	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
230	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
240	100	40	0 - 10	80 °C / 2 h
Santoprene 121-75M200				
180	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
230	100	40	0 - 10 - 20	80 °C / 2 h
240	100	40	0 - 10	80 °C / 2 h

Z DSC termogramů použitých materiálů (viz obr. 3.2 a obr. 3.3) je patrný pík teploty tání v oblasti (149 ÷ 155) °C a počátek jejich degradace. Princip a význam DSC metody je shrnut v úvodu kap. 3.3.



Obr. 3.2: DSC křivka pro testované materiály v inertní atmosféře dusíku



Obr. 3.3: DSC křivka pro testované materiály v atmosféře kyslíku

V inertní atmosféře dusíku s rychlostí průtoku plynu 50 ml/min a rychlostí ohřevu vzorků 10 °C/min degraduje materiál TPS na bázi SEBS Kraiburg TP5AUZ při teplotě ≥ 380 °C a materiály TPV Sarlink 4775B40 a Santoprene 121-75M200 při teplotě ≥ 390 °C. V atmosféře kyslíku (při stejné rychlosti průtoku plynu a rychlosti ohřevu vzorku) nastává proces degradace dříve. Materiály Kraiburg TP5AUZ a Sarlink 4775B40 degradují při teplotě ≥ 234 °C. Materiál Santoprene 121-75M200 při teplotě ≥ 226 °C.

Výroba vzorků probíhala na vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 470 S 1000 – 400, viz obr. 3.4. Jeho technické parametry jsou popsány v tab. 3.3.



Obr. 3.4: ARBURG Allrounder 470S 1000 – 400 [19]

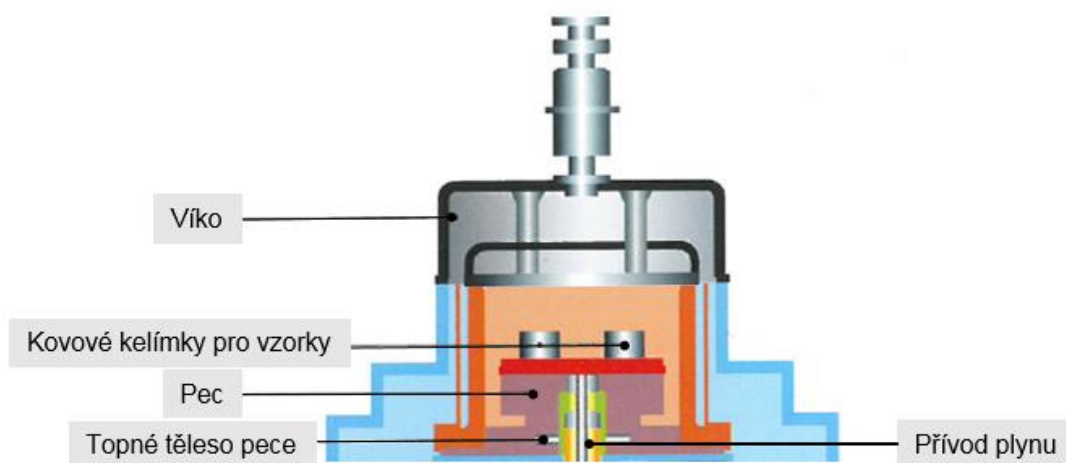
Tab. 3.3: Technické parametry vstřikovacího stroje [19]

Uzavírací jednotka stroje			
otevírací síla / délka zdvihu		255 kN / 500 mm	
max. výška formy		250 mm	
rozměr upínací desky		750 mm	
vzdálenost mezi vodícími tyčemi		470 x 470 mm	
rozměr upínací desky		637 x 637 mm	
vyhazovací síla		40 kN	
max. hmotnost pohyblivé části formy		760 kg	
Vstřikovací jednotka stroje			
efektivní délka šneku	20 L/D	vstřikovací tlak	200 MPa
průměr šneku	40 mm	dotlak	200 MPa
dráha šneku	160 mm	vstřikovací rychlost	642 cm ³ /s
max. objem zdvihu	201 cm ³	výkon topení	9,4 kW

3.3 Stanovení indukční doby oxidace (OIT) metodou DSC

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, při které se sledovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu anebo chlazení a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se používá pro získání charakteristických teplot, jako jsou teplota skelného přechodu, tání a krystalizace, pro stanovení specifického tepla tání a stupně krystalinity, ke kontrole vytvrzení, a další. [20]

Podle předem nadefinovaného teplotního režimu se sleduje tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem, které jsou umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřicí komory (viz obr. 3.5). [20]



Obr. 3.5: Schéma měřicí komory DSC kalorimetru [21]

Zkušební i referenční vzorek jsou zahřívány, případně chlazeny stejnou rychlostí takovým způsobem, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřebné k udržení izotermních podmínek mezi vzorky, je sledováno v závislosti na teplotě anebo čase. Pokud dojde ke zvýšení (endotermní procesy) anebo naopak ke snížení (exotermní procesy) tepelné kapacity sledovaného vzorku, tak se zvýší anebo naopak sníží množství dodávaného tepla do sledovaného vzorku. Tato kompenzace zajistí nulový teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem. Měří se pouze velmi malé množství vzorku cca $(7 \div 20)$ mg, který je navíc umístěn v kovové pánvičce (obvykle z hliníku). Malá tepelná kapacita celého systému tak dovoluje měřit i při relativně vysokých rychlostech změn teploty (až desítky stupňů za minutu). Nicméně je nutné brát ohled na to, že vyšší rychlost změny

teploty zvyšuje velikost píku a současně ho posunuje k vyšším teplotám. Podobně působí velikost částic sledovaného materiálu. [20]

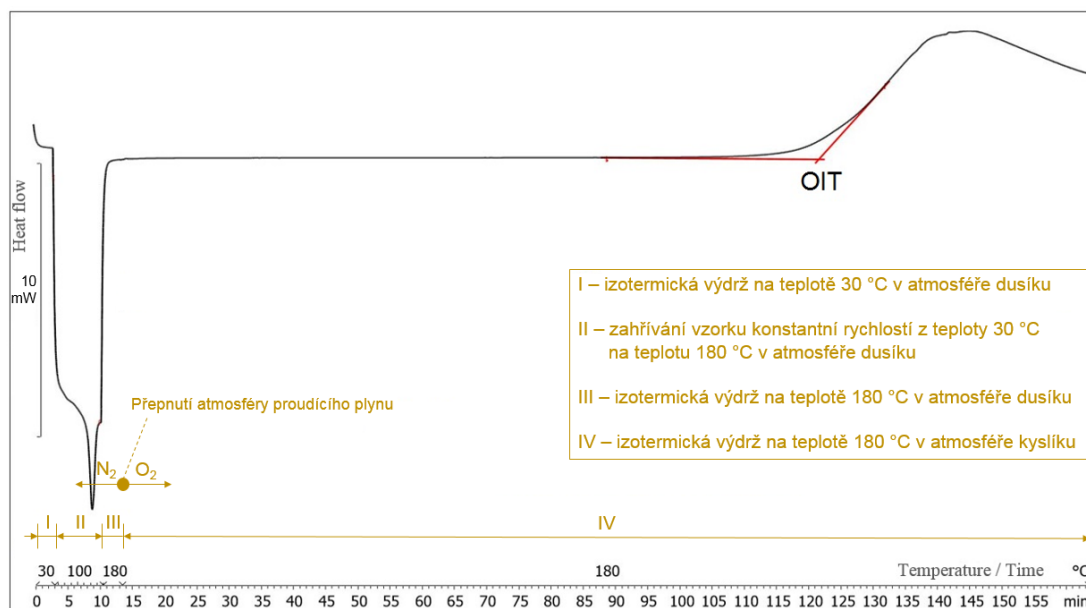
Indukční doba oxidace (izotermická OIT)

Indukční doba oxidace je relativní míra odolnosti stabilizovaného materiálu vůči oxidačnímu rozkladu, stanovená kalorimetrickým měřením času od počátku exotermické oxidace materiálu při definované teplotě v atmosféře kyslíku nebo vzduchu za atmosférického tlaku a je vyjádřena v minutách. [22] Indukční doba oxidace slouží k posouzení úrovně (nebo stupně) oxidační stability zkoušeného materiálu. Vyšší zkušební teploty vedou ke kratším oxidačně-indukčním časům. Indukční doba oxidace je závislá na ploše povrchu vzorku vystaveného oxidaci. Mělo by být poznamenáno, že zkoušky provedené v atmosféře čistého kyslíku vedou ke kratším indukčním dobám oxidace než testy provedené za normálních atmosférických podmínek. [22]

K experimentálnímu měření bylo použito měření OIT k posouzení míry degradace TPE v závislosti na procesních podmínkách vstřikování (degradovaný TPE bude vykazovat nižší hodnotu OIT než TPE, který nebyl při zpracování termicky poškozen).

Podstata zkoušky

Vzorek a referenční materiál jsou zahřívány konstantní rychlostí v inertním plynném prostředí (proudem dusíku), tak aby se při jeho ohřevu do roztavení zabránilo předčasné degradaci materiálu. Po dosažení nastavené teploty se atmosféra změní na kyslík při stejném průtoku jako u proplachovacího plynu. Poté je vzorek udržován při konstantní teplotě po stanovenou dobu, resp. po dobu než dojde k oxidační reakci. Izotermický OIT je časový interval mezi zahájením proudění kyslíku a počátkem oxidační reakce, viz obr. 3.6. Počátek oxidace je indikován náhlým snížením tepla vyvíjeného vzorkem a může být zaznamenán diferenciálním snímacím kalorimetrem (DSC). [22]



Obr. 3.6: Znáznornění křivky DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál TPS-SEBS při 180 °C [23]

Postup měření OIT:

Stanovení indukční doby oxidace proběhlo v souladu s ČSN EN ISO 11357 – 6. Pro samotné měření byly připraveny vzorky o hmotnosti $(15,5 \pm 0,4)$ g, které byly váženy na laboratorních váhách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg. Zkušební vzorek byl umístěn v hliníkové pánvičce v měřící cele DSC kalorimetru. V atmosféře dusíku, zabraňující oxidaci materiálu při zvyšující se teplotě, byl takto připravený vzorek zahříván lineární rychlostí 20 °C/min z počáteční nastavené teploty 30 °C do teploty taveniny 190 °C, resp. 200 °C pro materiál TPV Sarlink 4775B40. Na této teplotě byla nastavena výdrž 3 minuty, kdy v měřící cele kalorimetru stále proudil inertní plyn (dusík) rychlostí 50 ml/min. Po uplynutí časového intervalu došlo k přepnutí atmosféry dusíku na kyslík a následovala izotermická výdrž po dobu 150 minut při stálém proudění kyslíku 50 ml/min, při které bylo sledováno, kdy dojde k počátku degradace materiálu v závislosti na vstřikovacích parametrech (teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře). Nastavení teplotního programu DSC kalorimetru je uvedeno v tab. 3.4.

Na uvedených grafických závislostech tepelného toku na čase při konstantní teplotě (viz obr. 3.7 až obr. 3.15) je pro daný materiál porovnáván vliv zdržení materiálu v tavicí komoře při dané teplotě zpracování.

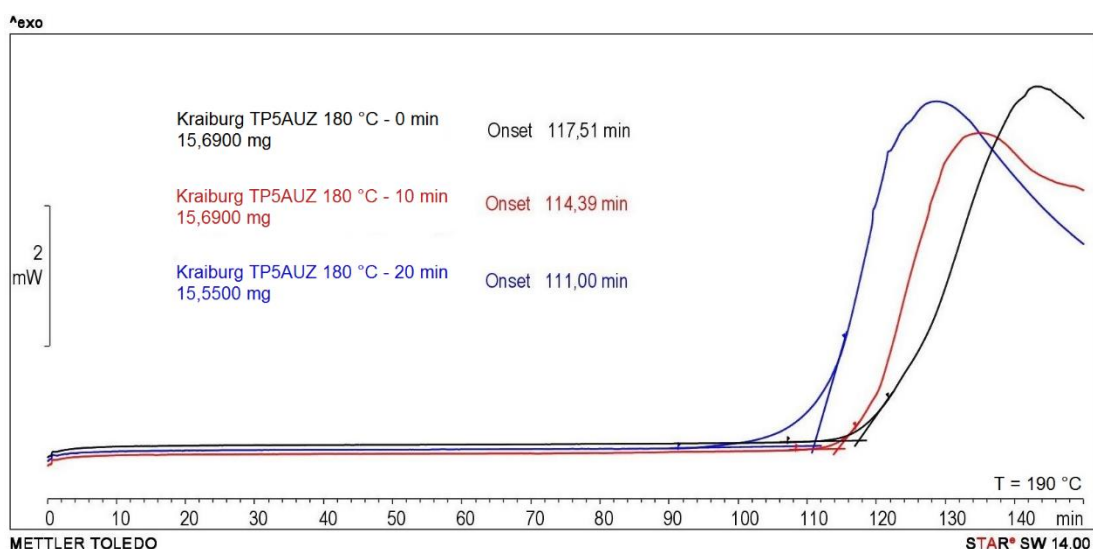
Tab. 3.4: Nastavení teplotního programu DSC kalorimetru

	Kraiburg TP5AUZ	Sarlink 4775B40	Santoprene 121-75M200
Hmotnost vzorku	(15,5 ± 0,4) g	(15,5 ± 0,4) g	(15,5 ± 0,4) g
Počáteční teplota	30 °C	30 °C	30 °C
Teplota po ohřevu	190 °C	200 °C	190 °C
Rychlost ohřevu	20 °C/min	20 °C/min	20 °C/min
Výdrž v atmosféře dusíku*	3 min	3 min	3 min
Rychlost proudění dusíku	50 ml/min	50 ml/min	50 ml/min
Výdrž v atmosféře kyslíku*	150 min	150 min	150 min
Rychlost proudění kyslíku	50 ml/min	50 ml/min	50 ml/min

* při izotermické teplotě 190 °C, resp. 200 °C pro materiál Sarlink 4775B40

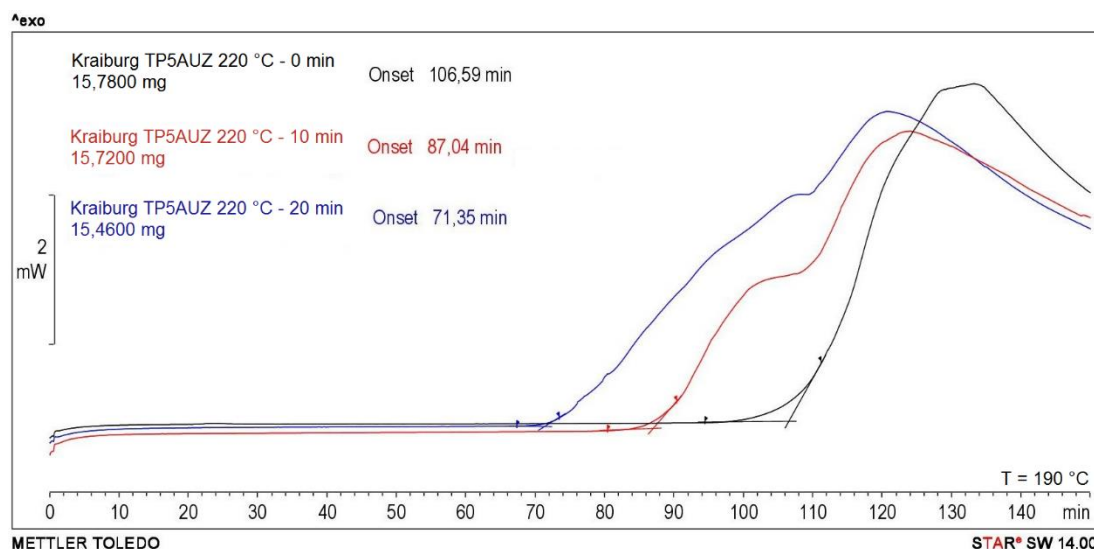
3.3.1 Indukční doba oxidace pro materiál Kraiburg TP5AUZ

Záznamy z měření indukční doby oxidace pro materiál výstřiku Kraiburg TP5AUZ, v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře, jsou uvedeny na obr. 3.7 až obr. 3.9. Výsledné hodnoty OIT jsou uvedeny v tab. 3.5.



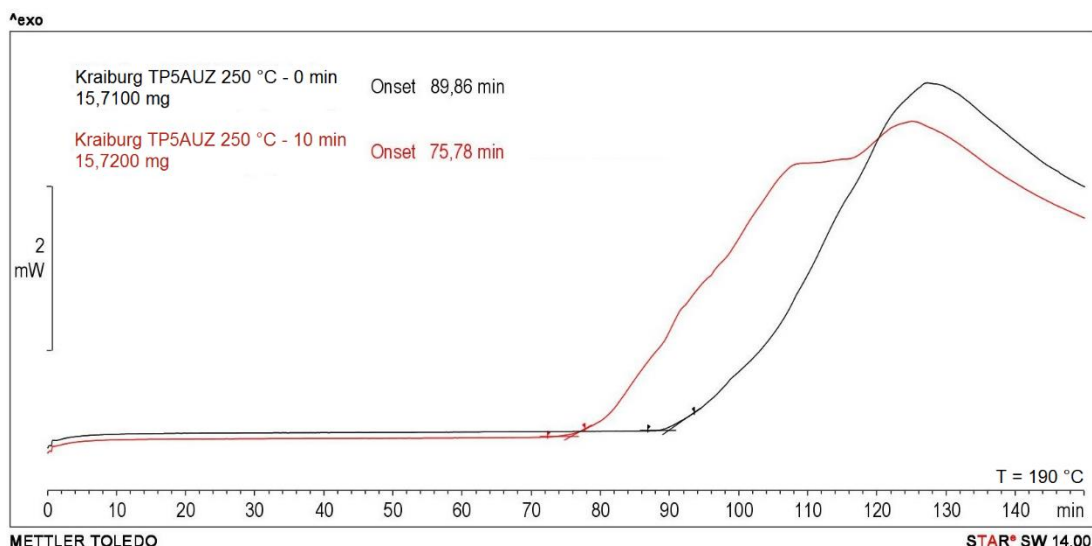
Obr. 3.7: Stanovení OIT pro materiál Kraiburg TP5AUZ vstřikovaný při teplotě 180 °C s dobou zdržení materiálu v tavicí komoře 0, 10 a 20 minut

Při teplotě zpracování materiálu 180 °C se nevulkanizovaný termoplastický elastomer TP5AUZ jeví jako tepelně stabilní, neboť pokles indukční doby oxidace v závislosti na rozdílném zdržení materiálu v tavicí komoře činí maximálně cca 6 % (viz tab. 3.5).



Obr. 3.8: Stanovení OIT pro materiál Kraiburg TP5AUZ vstřikovaný při teplotě 220 °C s dobou zdržení materiálu v tavicí komoře 0, 10 a 20 minut

Vzorky vyrobené z materiálu Kraiburg TP5AUZ při teplotě zpracování 220 °C vykazují již výraznější pokles indukční doby oxidace v závislosti na době zdržení taveniny v tavicí komoře oproti vzorkům vyrobeným při teplotě zpracování 180 °C, což naznačuje stupňující se vliv doby zdržení materiálu v tavicí komoře s rostoucí teplotou zpracování. Pokles indukční doby oxidace při teplotě zpracování 220 °C a době zdržení materiálu v tavicí komoře 20 min, činí cca 33 %. Při zdržení materiálu v tavicí komoře 10 minut dochází k poklesu OIT o cca 18 %.



Obr. 3.9: Stanovení OIT pro materiál Kraiburg TP5AUZ vstříkovaný při teplotě 250 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

Dle stanovených hodnot indukční doby oxidace vzorků vyrobených při teplotě zpracování materiálu 250 °C a rozdílné době zdržení materiálu v tavící komoře (0 a 10 minut) činí pokles OIT cca 16 %, tedy obdobný jako při teplotě 220 °C.

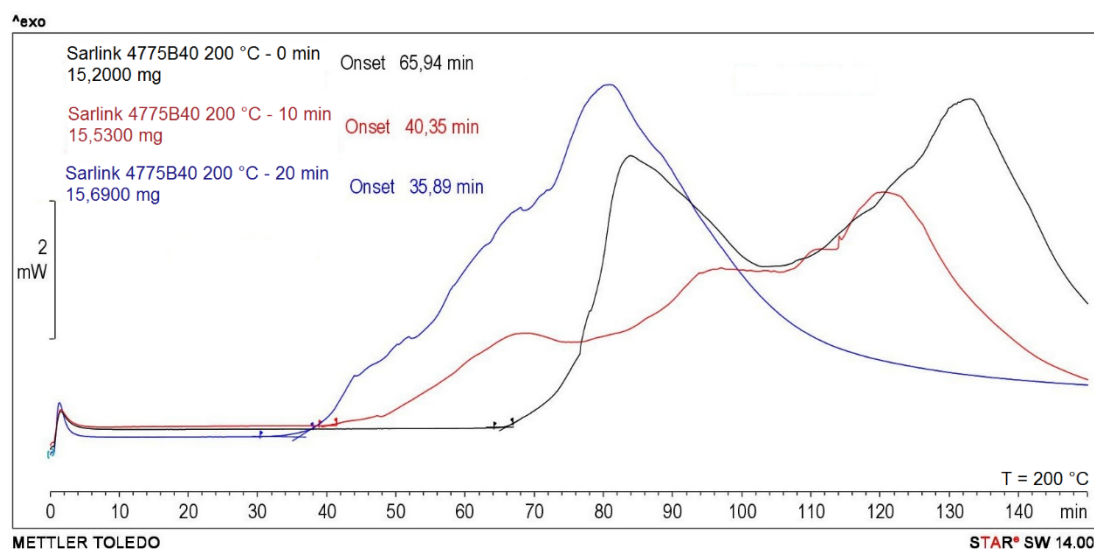
Tab. 3.5: Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál Kraiburg TP5AUZ

Kraiburg TP5AUZ			
Teplota zpracování [°C]	Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	OIT [min]	Pokles OIT při dané teplotě zpracování [%]
180	0	117,51	-
	10	114,39	3
	20	111,00	6
220	0	106,59	-
	10	87,04	18
	20	71,35	33
250	0	89,86	-
	10	75,78	16

Z naměřených hodnot OIT pro materiál Kraiburg TP5AUZ je patrné, že na pokles indukční doby oxidace má vliv nejen doba zdržení materiálu v tavící komoře, ale i teplota zpracování materiálu.

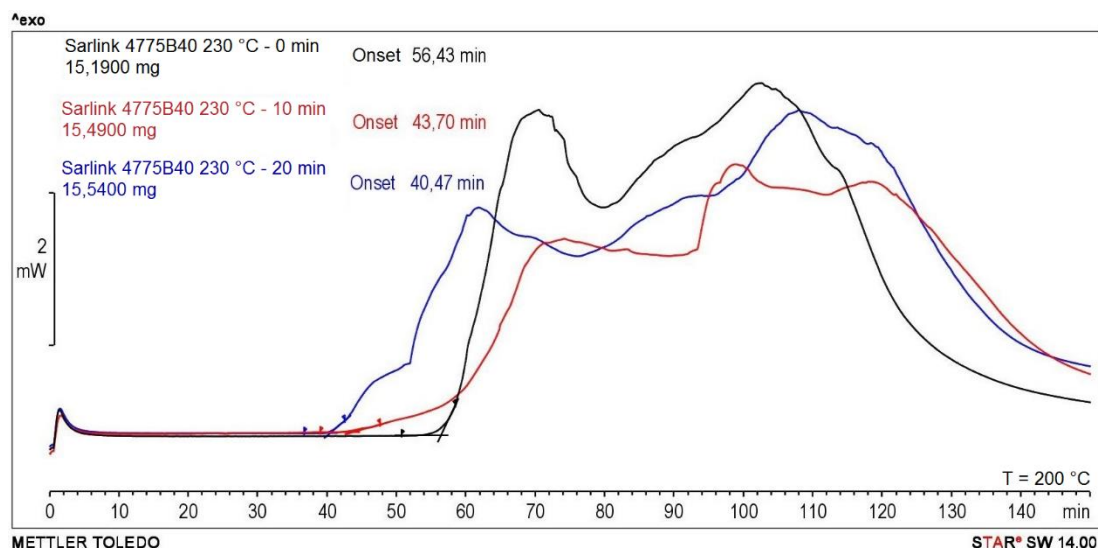
3.3.2 Indukční doba oxidace pro materiál Sarlink 4775B40

Záznamy z měření indukční doby oxidace pro materiál výstřiku Sarlink 4775B40, v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře, jsou uvedeny na obr. 3.10 až obr. 3.12. Výsledné hodnoty OIT jsou uvedeny v tab. 3.6.



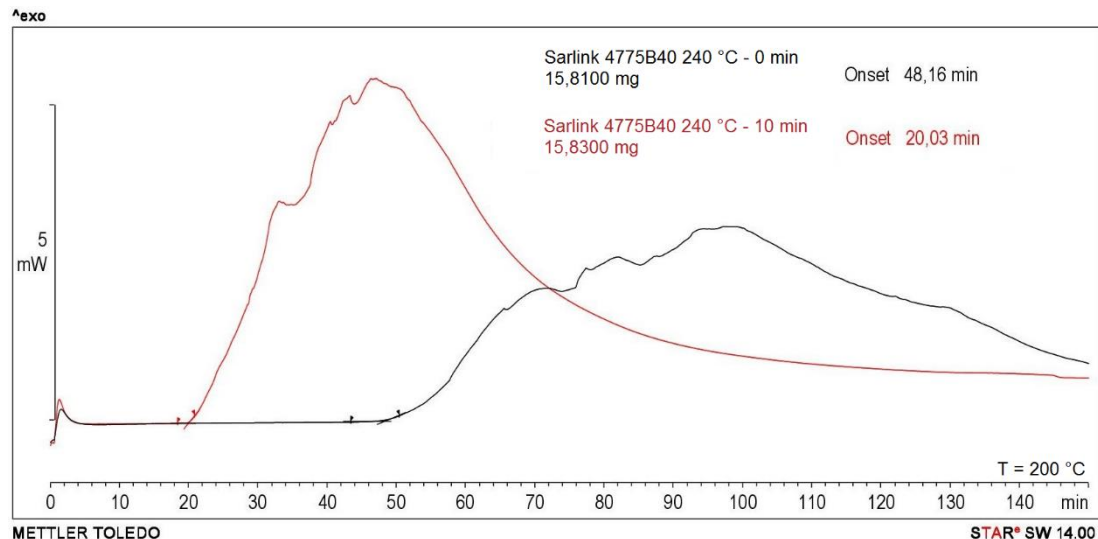
Obr. 3.10: Stanovení OIT pro materiál Sarlink 4775B40 vstříkovaný při teplotě 200 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut

Pokles OIT při teplotě zpracování 200 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 10 min činí 39 %. Při zdržení 20 min dochází k poklesu OIT o cca 46 %.



Obr. 3.11: Stanovení OIT pro materiál Sarlink 4775B40 vstříkovaný při teplotě 230 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut

Při teplotě zpracování 230 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 10 min činí pokles OIT 23 %. S delší dobou zdržení materiálu v tavící komoře (20 min) je pokles OIT cca 28 %.



Obr. 3.12: Stanovení OIT pro materiál Sarlink 4775B40 vstříkovaný při teplotě 240 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

Mezi vzorky vyrobenými při teplotě překračující doporučený rozsah, tedy při teplotě zpracování 240 °C a dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 min činí pokles OIT 58 %.

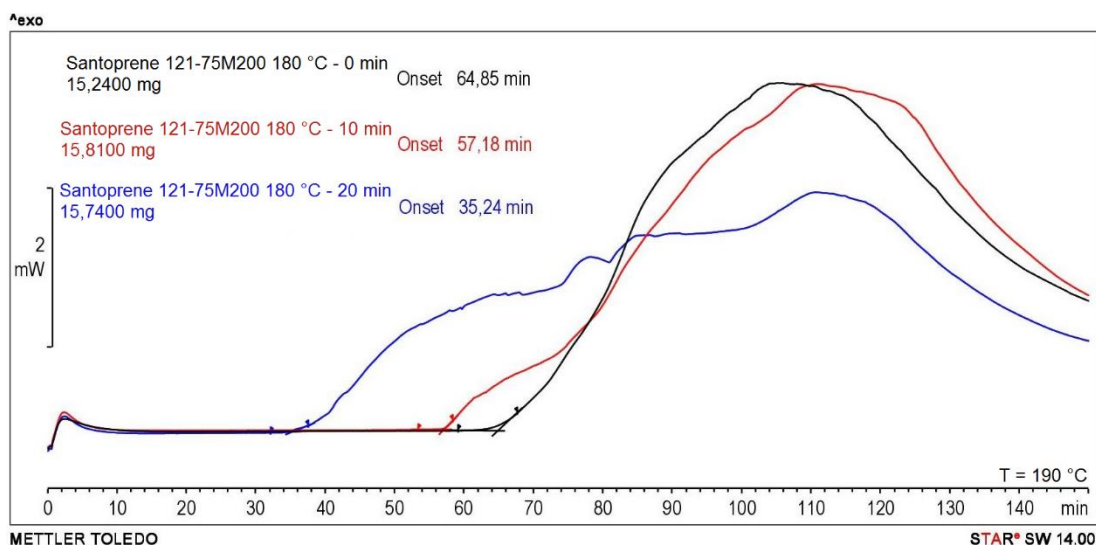
Tab. 3.6: Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál Sarlink 4775B40

Sarlink 4775B40			
Teplota zpracování [°C]	Zdržení materiálu v tavicí komoře [min]	OIT [min]	Pokles OIT při dané teplotě zpracování [%]
200	0	65,94	-
	10	40,35	39
	20	35,89	46
230	0	56,43	-
	10	43,70	23
	20	40,47	28
240	0	48,16	-
	10	20,03	58

Stanovení indukční doby oxidace pro materiál Sarlink 4775B40 bylo při teplotě 200 °C, což ukazuje vyšší oxidační stabilitu za zvýšených teplot oproti ostatním testovaným materiálům. Z naměřených hodnot je patrný výrazný vliv teploty zpracování a doby zdržení materiálu v tavicí komoře na oxidační stabilitu materiálu.

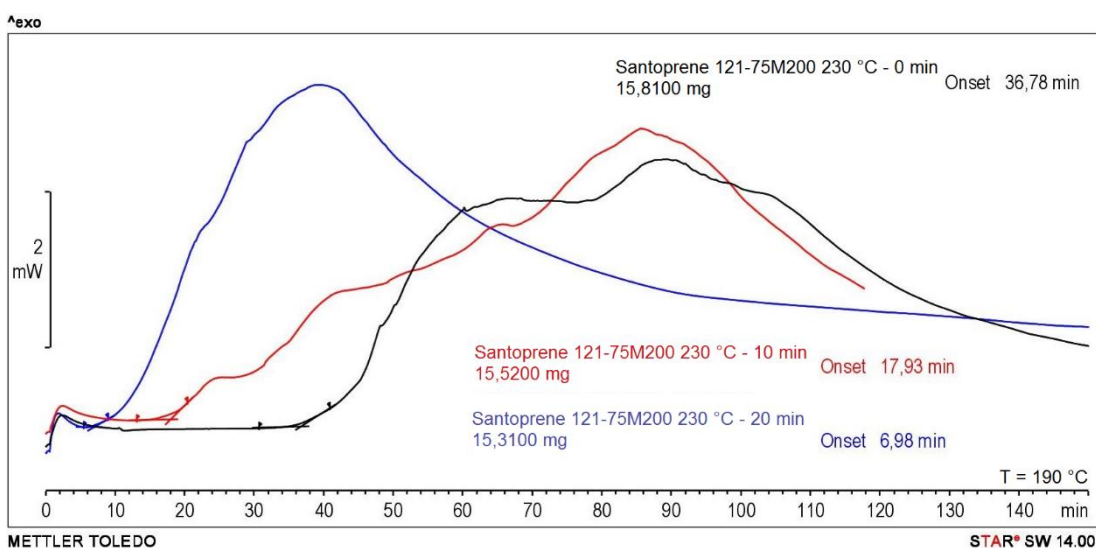
3.3.3 Indukční doba oxidace pro materiál Santoprene 121-75M200

Záznamy z měření indukční doby oxidace pro materiál výstřiku Santoprene 121-75M200, v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře, jsou uvedeny na obr. 3.13 až 3.15. Výsledné hodnoty OIT jsou uvedeny v tab. 3.7.



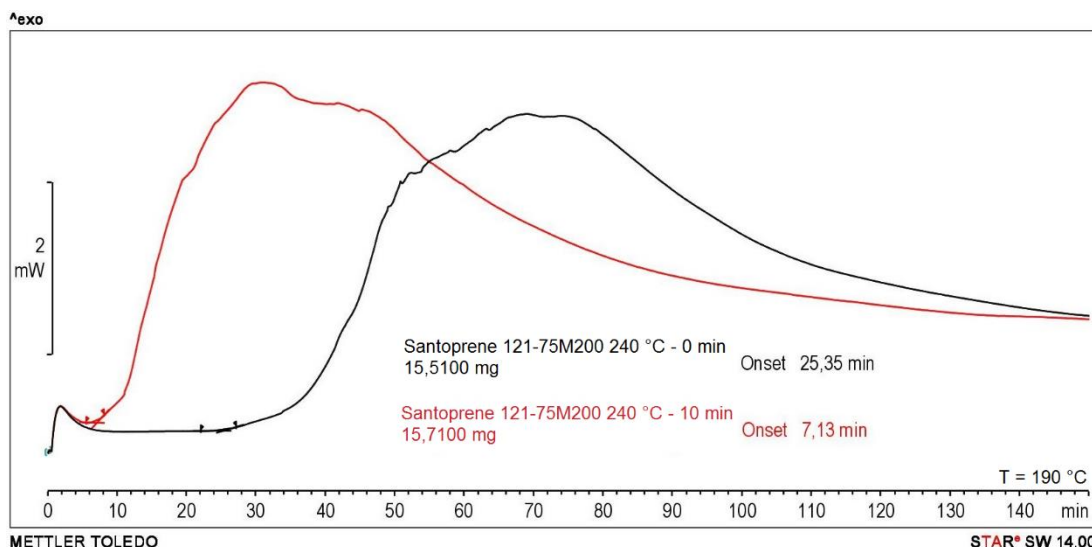
Obr. 3.13: Stanovení OIT pro materiál Santoprene 121-75M200 vstřikovaný při teplotě 180 °C s dobou zdržení materiálu v tavicí komoře 0, 10 a 20 minut

Dynamicky vulkanizovaný termoplastický elastomer Santoprene 121-75M200 ukázal ze všech zkoušených materiálů největší vliv doby zdržení v tavicí komoře na pokles OIT již při nejnižší doporučené teplotě zpracování (až o cca 46 % v případě zdržení materiálu v tavicí komoře 20 minut). Výrazný vliv doby zdržení materiálu v tavicí komoře na oxidační stabilitu potvrdily i další měření OIT vzorků při teplotě zpracování 230 °C a 240 °C.



Obr. 3.14: Stanovení OIT pro materiál Santoprene 121-75M200 vstřikovaný při teplotě 230 °C s dobou zdržení materiálu v tavicí komoře 0, 10 a 20 minut

Pokles OIT mezi vzorky vyrobenými při teplotě zpracování 230 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 min činí 51 %. Při překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře klesne OIT o 61 % (při době zdržení materiálu v tavící komoře 20 minut).



Obr. 3.15: Stanovení OIT pro materiál Santoprene 121-75M200 vstřikovaný při teplotě 240 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

Mezi vzorky vyrobenými při teplotě zpracování 240 °C a rozdílné době zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 min činí pokles OIT cca 72 %.

Tab. 3.7: Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál Santoprene 121-75M200

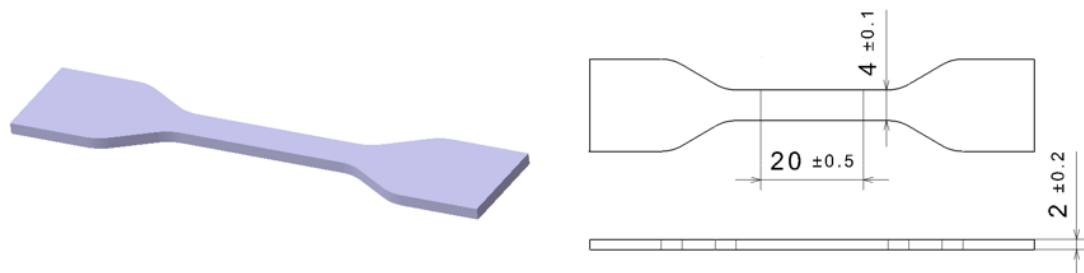
Santoprene 121-75M200			
Teplota zpracování [°C]	Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	OIT [min]	Pokles OIT při dané teplotě zpracování [%]
180	0	64,85	-
	10	57,18	12
	20	35,24	46
230	0	36,78	-
	10	17,93	51
	20	6,98	81
240	0	25,35	-
	10	7,13	72

Z naměřených hodnot indukční doby oxidace metodou DSC je patrný výrazný vliv doby zdržení materiálu v tavicí komoře na pokles oxidační stability materiálu, což je umocněno rostoucí teplotou zpracování. Pokles indukční doby oxidace měřených vzorků z materiálu Santoprene 121-75M200, v závislosti na rozdílné teplotě zpracování (stejně době zdržení materiálu v tavicí komoře), činil až cca 88 %.

3.4 Měření tahových vlastností

Kondicionování i příprava vzorků a stanovení tahových vlastností bylo provedeno dle ČSN ISO 37. Z vyrobených destiček byly vyseknuty zkušební tělesa tvaru oboustranných lopatek odpovídající tvaru typu 2 s délkou pracovní části $(20,0 \pm 0,5)$ mm, šířkou zúžené části $(4,0 \pm 0,1)$ mm a tloušťkou $(2,0 \pm 0,2)$ mm, viz obr. 3.16. Pro každou vyrobenou šarži bylo provedeno pět měření, aby byla zajištěna vyšší přesnost měření (norma předepisuje tři měření jako minimální nutný počet).

Zkušební tělesa byla vkládána do zkušebního stroje takovým způsobem, aby bylo dosaženo symetrického upnutí koncových částí lopatek a tah byl rozložen rovnoměrně na příčný průřez zkoušeného tělesa. Kvůli charakteru materiálu zkušebních těles a riziku jejich vyklouzávání z čelistí bylo nutné použití pneumatických čelistí. Před každou zkouškou byl snímač siloměru vynulován, aby bylo docíleno maximální přesnosti měření. Kvůli deformaci tělesa po upnutí do čelistí zkušebního stroje bylo použito předpětí 1 N při rychlosti příčnicku 50 mm/min. Poté byl přiložen průtahoměr na pracovní část zkušebního tělesa a zahájena zkouška. Jmenovitá rychlost příčnicku byla 200 mm/min a vzorky byly vždy zatěžovány až do přetržení. Zkouškou byly stanoveny veličiny uvedené v tab. 3.8, včetně tzv. gumárenského smluvního modulu, tj. napětí při daném poměrném prodloužení, charakterizující tuhost elastomeru v počátečních fázích deformace. V našem případě byl zjišťován gumárenský smluvní modul pro poměrné prodloužení 100 %, 200 %, 300 %, 500 % a 600 %. Výsledné tahové vlastnosti pro dané materiály a technologické podmínky vstřikování jsou uvedeny v kap. 3.4.1 až v kap. 3.4.3.



Obr. 3.16: Zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek - Typ 2 dle ČSN ISO 37

Tab. 3.8: Přehled stanovených veličin zkouškou tahem

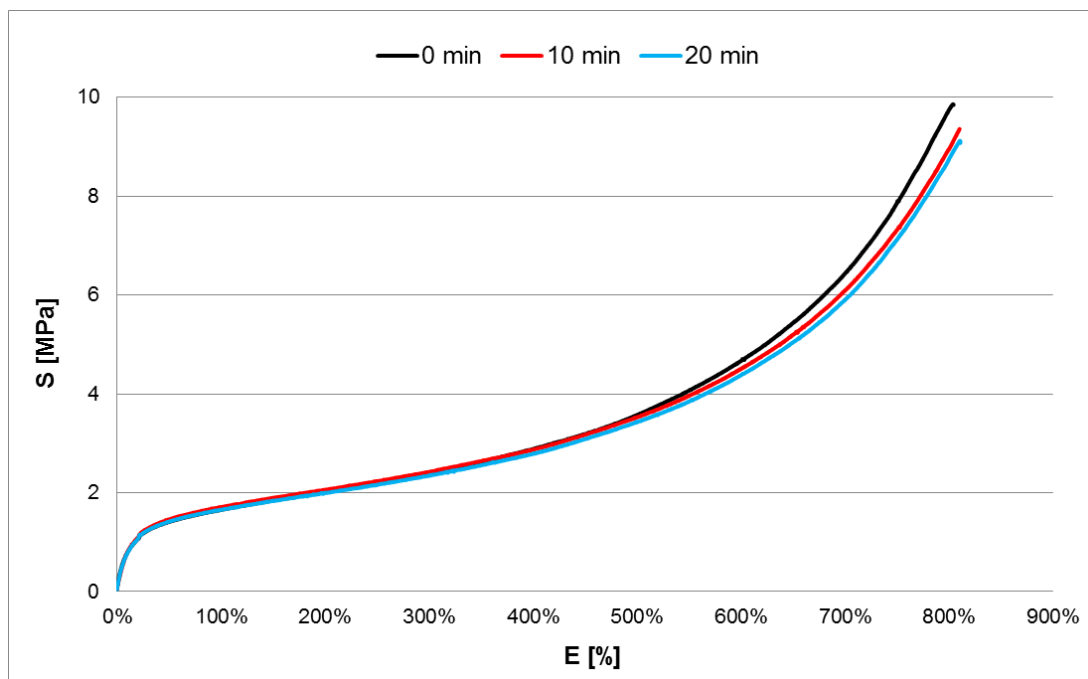
S [MPa]	tahové napětí (tensile stress)
TS [MPa]	mez pevnosti v tahu (tensile strength)
TS_b [MPa]	pevnost v tahu při přetržení (tensile strength at break), v našem případě odpovídá hodnotě TS
E [%]	poměrné prodloužení (elongation)
E_b [%]	poměrné prodloužení při přetržení zkušebního tělesa (elongation at break)
S_{e 100 %} [MPa]	gumárenský smluvní modul, tj. napětí při poměrném prodloužení 100 % (stress at a given elongation)
S_{e 200 %} [MPa]	gumárenský smluvní modul, tj. napětí při poměrném prodloužení 200 % (stress at a given elongation)
S_{e 300 %} [MPa]	gumárenský smluvní modul, tj. napětí při poměrném prodloužení 300 % (stress at a given elongation)
S_{e 500 %} [MPa]	gumárenský smluvní modul, tj. napětí při poměrném prodloužení 500 % (stress at a given elongation)
S_{e 600 %} [MPa]	gumárenský smluvní modul, tj. napětí při poměrném prodloužení 600 % (stress at a given elongation)

3.4.1 Tahové vlastnosti pro materiál Kraiburg TP5AUZ

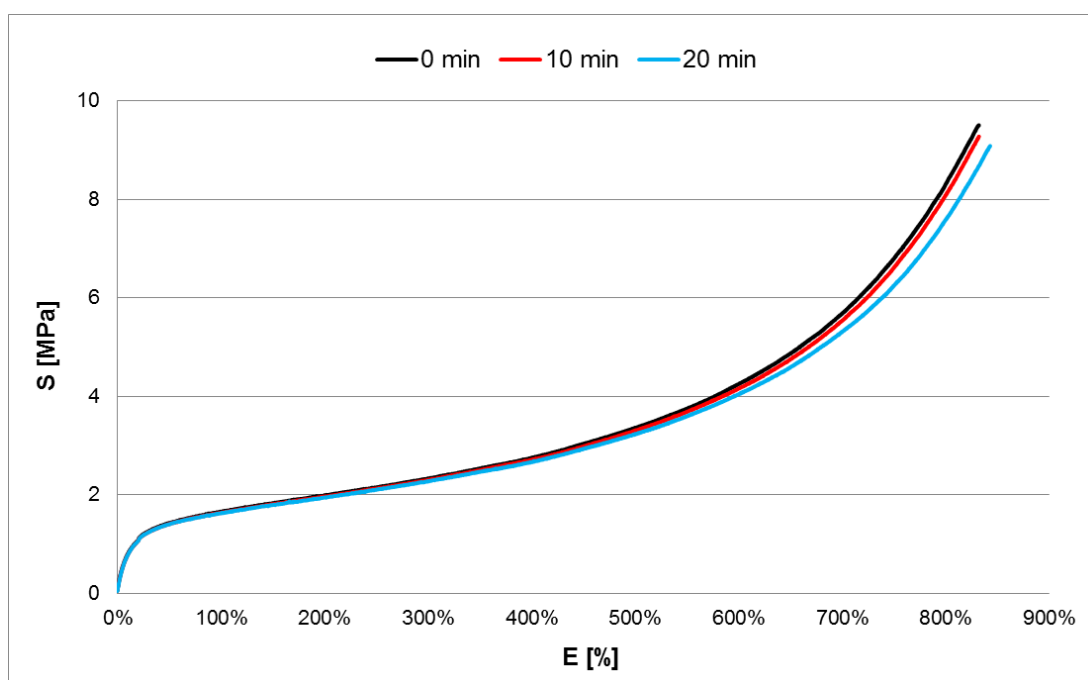
Výsledné tahové vlastnosti pro materiál Kraiburg TP5AUZ, v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře, jsou uvedeny v tab. 3.9. Záznam tahových křivek pro teplotu taveniny 180 °C, 220 °C a 250 °C je v závislosti na době zdržení materiálu v tavící komoře znázorněn na obr. 3.17 až obr. 3.19.

Tab. 3.9: Hodnoty získané zkouškou tahem pro materiál Kraiburg

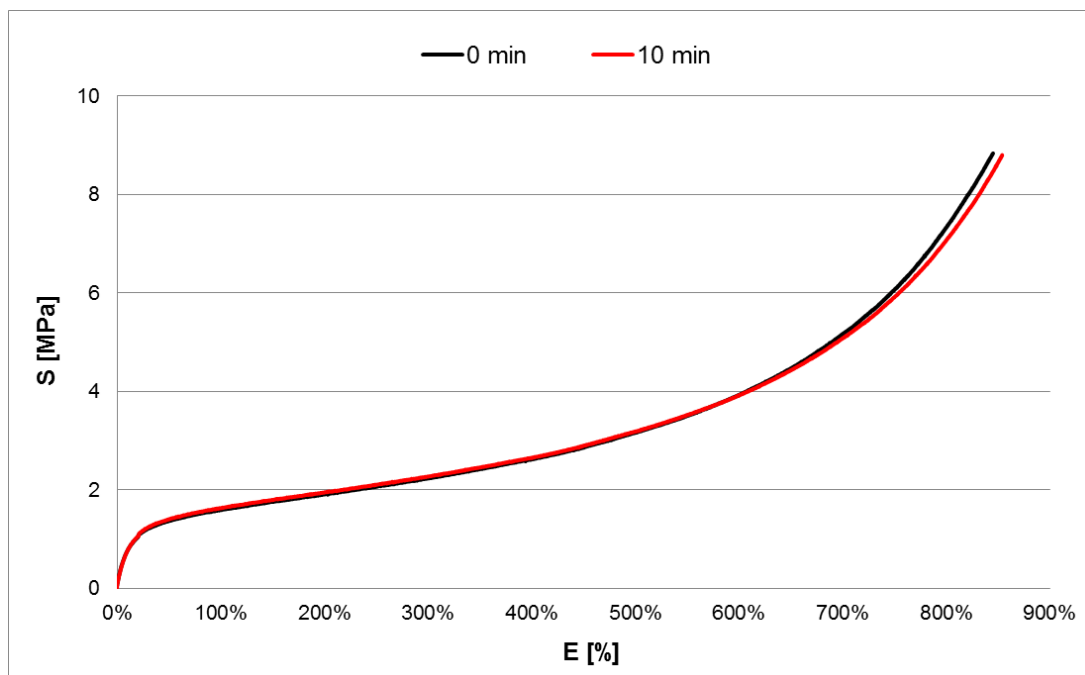
Kraiburg TP5AUZ							
Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	TS [MPa]	E _b [%]	S _e 100 % [MPa]	S _e 200 % [MPa]	S _e 300 % [MPa]	S _e 500 % [MPa]	S _e 600 % [MPa]
Teplota taveniny: 180 °C							
0	9,8 ± 0,2	806,3 ± 9,1	1,7 ± 0,03	2,0 ± 0,03	2,4 ± 0,02	3,6 ± 0,03	4,6 ± 0,05
10	9,6 ± 0,2	813,9 ± 6,6	1,7 ± 0,01	2,1 ± 0,02	2,4 ± 0,02	3,5 ± 0,04	4,5 ± 0,07
20	9,2 ± 0,4	810,8 ± 7,1	1,7 ± 0,02	2,0 ± 0,02	2,4 ± 0,03	3,5 ± 0,05	4,4 ± 0,06
Teplota taveniny: 220 °C							
0	9,5 ± 0,1	830,5 ± 9,1	1,7 ± 0,03	2,0 ± 0,02	2,3 ± 0,01	3,4 ± 0,02	4,3 ± 0,06
10	8,8 ± 0,8	820,0 ± 20,9	1,7 ± 0,03	2,0 ± 0,04	2,3 ± 0,04	3,3 ± 0,04	4,2 ± 0,05
20	9,0 ± 0,3	842,3 ± 2,9	1,7 ± 0,03	2,0 ± 0,06	2,3 ± 0,03	3,2 ± 0,02	4,0 ± 0,04
Teplota taveniny: 250 °C							
0	8,8 ± 0,3	843,0 ± 5,7	1,6 ± 0,03	2,0 ± 0,03	2,3 ± 0,04	3,2 ± 0,04	4,0 ± 0,05
10	8,8 ± 0,1	854,2 ± 4,7	1,6 ± 0,02	2,0 ± 0,03	2,3 ± 0,03	3,2 ± 0,04	3,9 ± 0,05



Obr. 3.17: Porovnání tahových křivek pro materiál Kraiburg při konstantní teplotě taveniny 180 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.18: Porovnání tahových křivek pro materiál Kraiburg při konstantní teplotě taveniny 220 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.19: Porovnání tahových křivek pro materiál Kraiburg při konstantní teplotě taveniny 250 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

Z výsledků tahových vlastností lze konstatovat, že při konstantní teplotě zpracování, avšak rozdílné době zdržení materiálu v tavící komoře, nedochází ke změně tahových vlastností. S rostoucí teplotou taveniny (nad rámec doporučených hodnot) byl zaznamenán nepatrný pokles pevnosti (do 10 %).

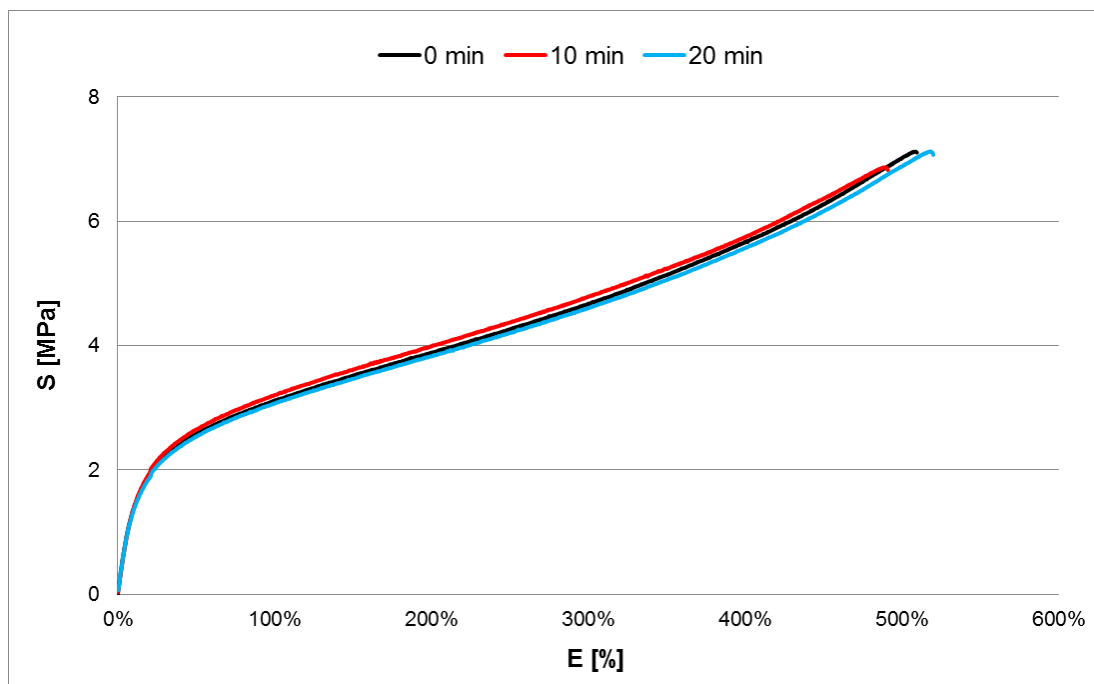
Nevulkanizovaný termoplastický elastomer Kraiburg TP5AUZ na bázi SEBS vykazuje z testovaných materiálů nejvyšší pokles pevnosti v závislosti na změně teploty taveniny. Zajímavé je zjištění, že do poměrného prodloužení zkušebního tělesa 300 % se hodnota gumárenského smluvního modulu nemění a k poklesu dochází až při poměrném prodloužení 500 % a více. Na druhou stranu jako jediný z testovaných materiálů nevykazuje pokles tažnosti se vzrůstající teplotou zpracování a zdržením materiálu v tavící komoře. Naopak je překvapivé, že dochází k jejímu nárůstu a nejvyšší hodnoty dosahuje při kritické teplotě taveniny 250 °C a zdržení materiálu v tavící komoře 10 minut.

3.4.2 Tahové vlastnosti pro materiál Sarlink 4775B40

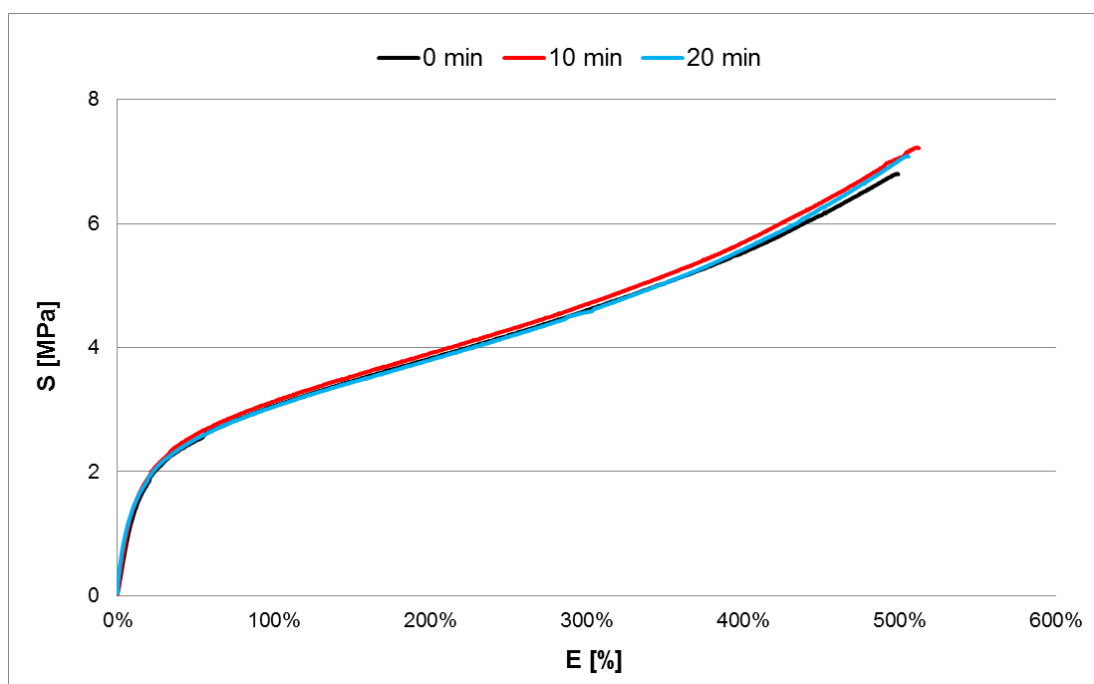
Výsledné tahové vlastnosti pro materiál Sarlink 4775B40, v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře, jsou uvedeny v tab. 3.10. Záznam tahových křivek pro teplotu taveniny 200 °C, 230 °C a 240 °C je v závislosti na době zdržení materiálu v komoře znázorněn na obr. 3.20 až 3.22.

Tab. 3.10: Hodnoty získané zkouškou tahem pro materiál Sarlink

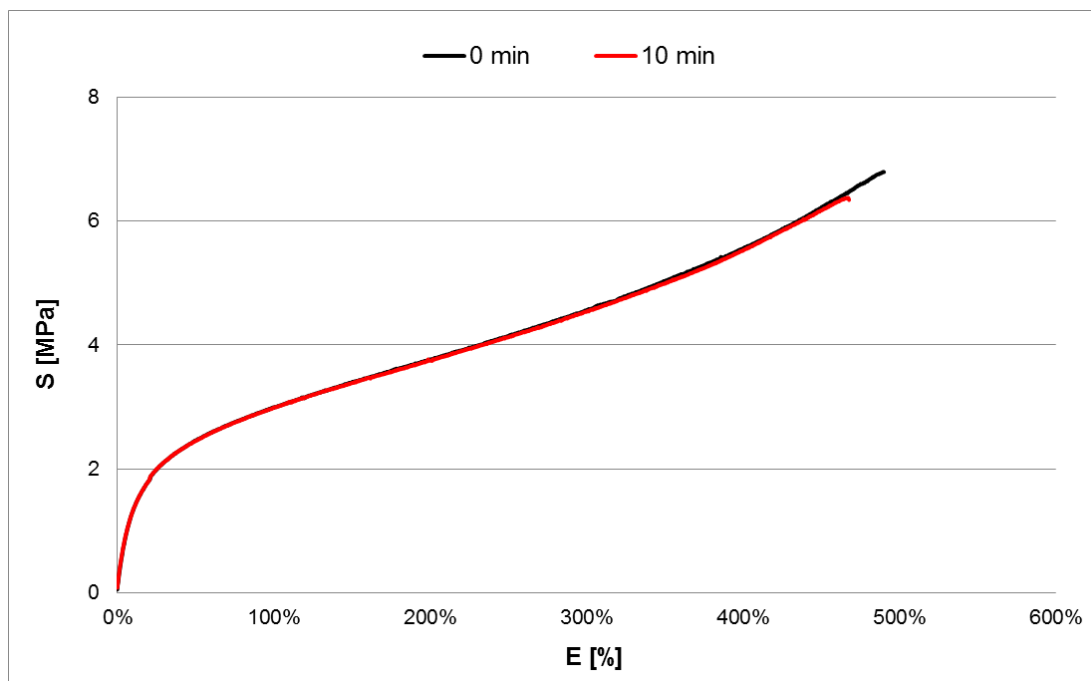
Sarlink 4775B40						
Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	TS [MPa]	E _b [%]	S _e 100 % [MPa]	S _e 200 % [MPa]	S _e 300 % [MPa]	S _e 500 % [MPa]
Teplota taveniny: 200 °C						
0	7,0 ± 0,3	519,1 ± 13,9	3,1 ± 0,02	3,9 ± 0,01	4,7 ± 0,02	6,9 ± 0,07
10	6,9 ± 0,6	501,6 ± 37,3	3,1 ± 0,05	3,9 ± 0,06	4,7 ± 0,07	6,9 ± 0,07
20	7,0 ± 0,4	501,7 ± 29,0	3,1 ± 0,04	3,9 ± 0,06	4,7 ± 0,07	7,0 ± 0,11
Teplota taveniny: 230 °C						
0	6,9 ± 0,3	494,6 ± 14,8	3,1 ± 0,03	3,9 ± 0,03	4,6 ± 0,05	7,0 ± 0,14
10	7,0 ± 0,3	504,3 ± 22,0	3,1 ± 0,04	3,8 ± 0,05	4,6 ± 0,06	6,9 ± 0,11
20	6,9 ± 0,3	495,6 ± 22,7	3,0 ± 0,03	3,8 ± 0,05	4,6 ± 0,07	6,9 ± 0,06
Teplota taveniny: 240 °C						
0	6,8 ± 0,1	497,4 ± 12,2	3,0 ± 0,03	3,7 ± 0,04	4,5 ± 0,05	6,7 ± 0,05
10	6,3 ± 0,6	450,7 ± 28,9	3,0 ± 0,02	3,7 ± 0,02	4,5 ± 0,03	6,6 ± 0,00



Obr. 3.20: Porovnání tahových křivek pro materiál Sarlink při konstantní teplotě taveniny 200 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.21: Porovnání tahových křivek pro materiál Sarlink při konstantní teplotě taveniny 230 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.22: Porovnání tahových křivek pro materiál Sarlink při konstantní teplotě taveniny 240 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

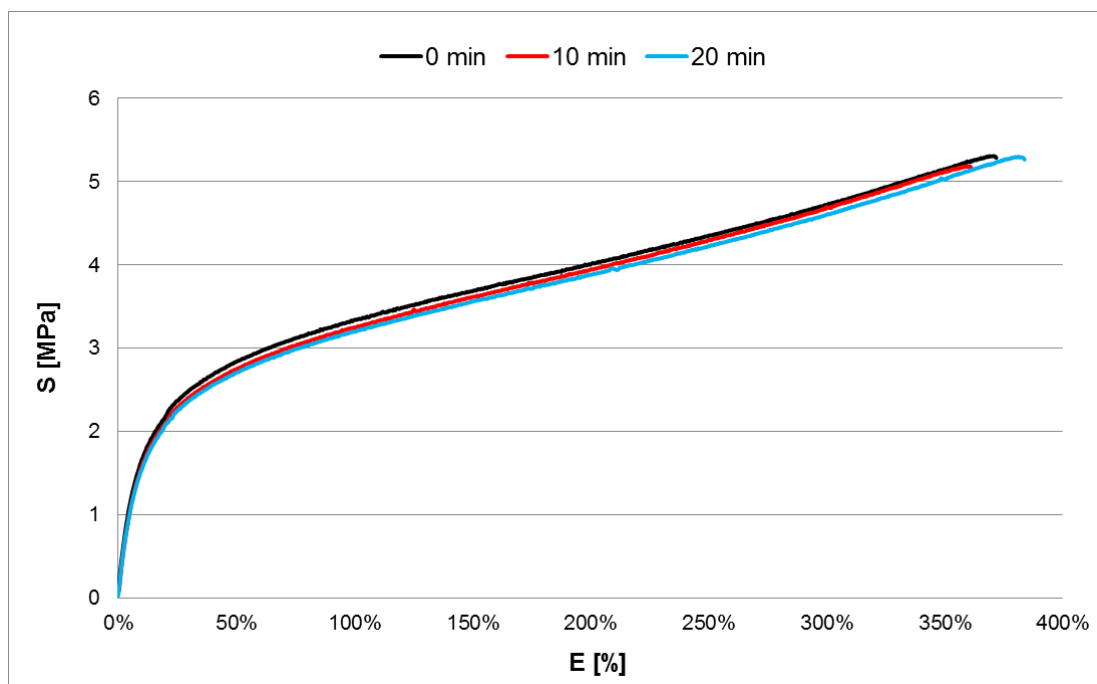
U termoplastického vulkanizátu Sarlink 4775B40, s rostoucí teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře, nedochází k výraznějšímu poklesu pevnosti ani tažnosti s ohledem na rozptyl měřených hodnot, který je vyjádřený směrodatnou odchylkou. K výraznějšímu poklesu pevnosti (do 10 %) a tažnosti (do 13 %) dochází až při zpracování při kritické teplotě taveniny 240 °C a zdržení materiálu v tavící komoře 10 minut.

3.4.3 Tahové vlastnosti pro materiál Santoprene 121-75M200

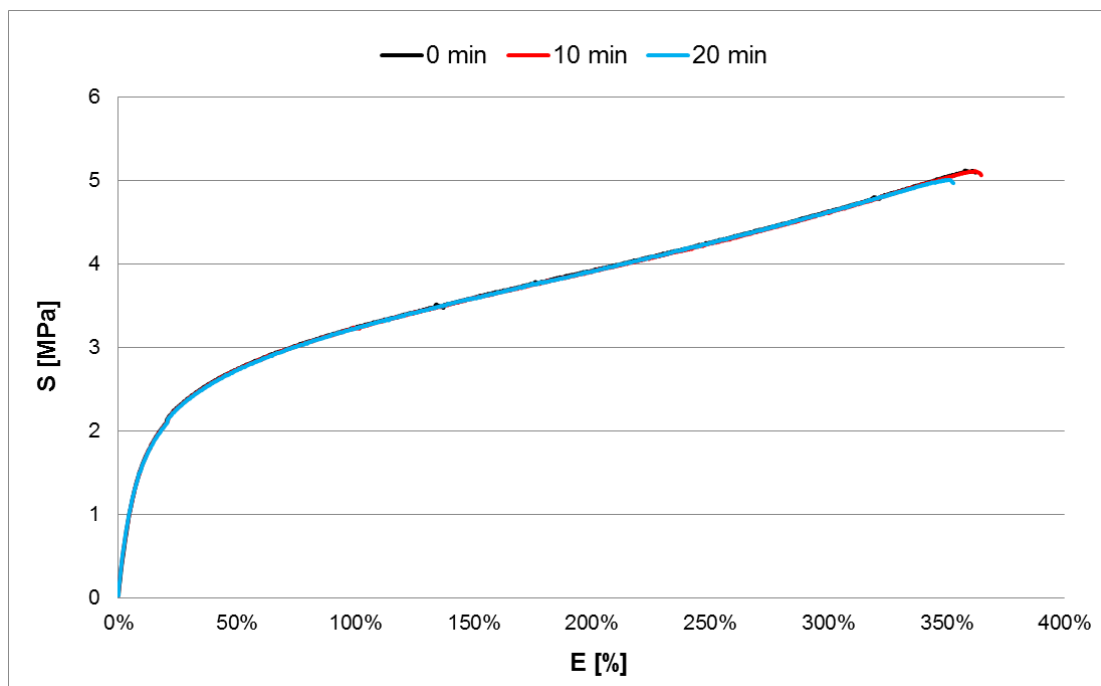
Výsledné tahové vlastnosti pro materiál Santoprene 121-75M200 v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře jsou uvedeny v tab. 3.11. Záznam tahových křivek pro teplotu taveniny 180 °C, 230 °C a 240 °C je v závislosti na době zdržení materiálu v tavící komoře znázorněn na obr. 3.23 až obr. 3.25.

Tab. 3.11: Hodnoty získané zkouškou tahem pro materiál Santoprene

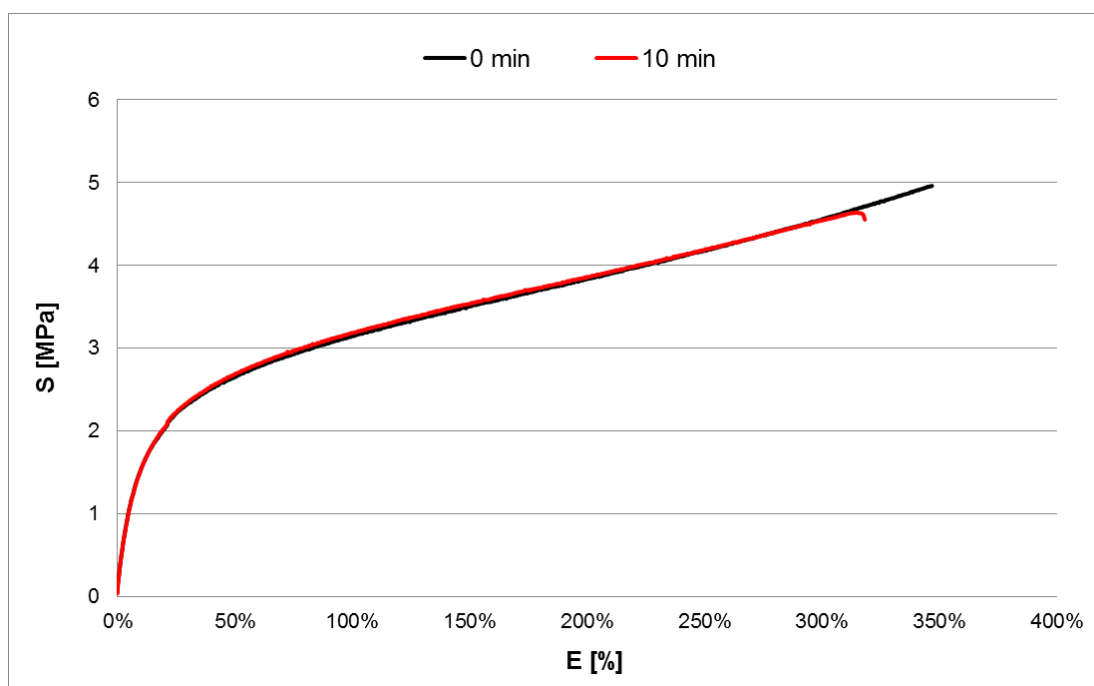
Santoprene 121-75M200					
Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	TS [MPa]	E _b [%]	S _{e 100 %} [MPa]	S _{e 200 %} [MPa]	S _{e 300 %} [MPa]
Teplota taveniny: 180 °C					
0	5,4 ± 0,2	382,0 ± 18,7	3,3 ± 0,04	3,9 ± 0,04	4,6 ± 0,04
10	5,2 ± 0,1	373,5 ± 10,1	3,2 ± 0,03	3,9 ± 0,04	4,6 ± 0,05
20	5,3 ± 0,2	389,3 ± 15,2	3,2 ± 0,02	3,9 ± 0,03	4,6 ± 0,03
Teplota taveniny: 230 °C					
0	5,2 ± 0,1	376,6 ± 12,8	3,2 ± 0,01	3,9 ± 0,02	4,6 ± 0,03
10	5,0 ± 0,3	357,5 ± 30,9	3,2 ± 0,02	3,9 ± 0,02	4,6 ± 0,02
20	5,1 ± 0,1	360,4 ± 4,9	3,2 ± 0,02	3,9 ± 0,02	4,6 ± 0,03
Teplota taveniny: 240 °C					
0	5,2 ± 0,3	367,9 ± 27,3	3,2 ± 0,04	3,9 ± 0,05	4,6 ± 0,05
10	4,9 ± 0,2	338,7 ± 17,3	3,2 ± 0,03	3,9 ± 0,03	4,6 ± 0,05



Obr. 3.23: Porovnání tahových křivek pro materiál Santoprene při konstantní teplotě taveniny 180°C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.24: Porovnání tahových křivek pro materiál Santoprene při konstantní teplotě taveniny 230°C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0, 10 a 20 minut



Obr. 3.25: Porovnání tahových křivek pro materiál Santoprene při konstantní teplotě taveniny 240°C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 a 10 minut

U druhého testovaného materiálu na bázi TPV Santoprene 121-75M200 se zvyšující se teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře nedochází ke změně tahových vlastností s ohledem na rozptyl měřených hodnot, vyjádřený směrodatnou odchylkou. Materiál Santoprene 121-75M200 vykazuje z testovaných materiálů nejmenší rozdíly pevnosti v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře. K výraznějšímu poklesu tažnosti došlo až při kritické teplotě 240 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 10 minut (do 11 %).

3.5 Měření hustoty

Hustota jednotlivých vzorků byla stanovena imerzní metodou dle ČSN EN ISO 1183-1. Jako imerzní kapalina byl použit methanol o hustotě 0,791 g/cm³. K samotnému měření byly použity hustotní váhy AND GF 300, viz obr. 3.26. Výsledné hodnoty hustoty byly stanoveny dle rovnice (3.1) a jsou uvedeny v tab. 3.12.

$$\rho = \frac{m_{vz} \cdot \rho_{ik}}{m_{vz} - m_{vz,ik}} \quad (3.1)$$

Kde je:

m_{vz}	hmotnost zkušebního vzorku na vzduchu [g],
$m_{vz,ik}$	nekorigovaná hmotnost zkušebního vzorku v imerzní kapalině [g],
ρ_{ik}	hustota imerzní kapaliny [g/cm ³].



Obr. 3.26: Hustotní váhy AND GF 300

Tab. 3.12: Hustota vzorků v závislosti na vstřikovacích parametrech

	Kraiburg TP5AUZ	Sarlink 4775B40	Santoprene 121-75M200
Zdržení materiálu v tavící komoře [min]	Průměrná hodnota hustoty [g/cm ³]		
	180 °C	200 °C	180 °C
0	0,939 ± 0,001	0,906 ± 0,001	0,942 ± 0,001
10	0,939 ± 0,001	0,907 ± 0,001	0,942 ± 0,000
20	0,939 ± 0,001	0,906 ± 0,000	0,943 ± 0,001
	220 °C	230 °C	230 °C
0	0,936 ± 0,000	0,906 ± 0,001	0,942 ± 0,000
10	0,936 ± 0,001	0,906 ± 0,001	0,942 ± 0,001
20	0,935 ± 0,002	0,906 ± 0,001	0,942 ± 0,001
	250 °C	240 °C	240 °C
0	0,935 ± 0,000	0,906 ± 0,001	0,940 ± 0,000
10	0,935 ± 0,000	0,906 ± 0,000	0,940 ± 0,001

3.6 Měření tvrdosti Shore A

Kondicionování a měření tvrdosti Shore jednotlivých vzorků bylo provedeno dle ČSN ISO 7619 na zařízení Instron, model 902 B (viz obr. 3.27). Zkušební tělesa byla připravena dle ČSN ISO 23529. Před zahájením měření bylo ověřeno, že indentor ve tvaru komolého kužele směřuje opravdu kolmo k povrchu vzorku. Dosažení minimální tloušťky měřeného vzorku 6 mm bylo docíleno složením tří tenčích vrstev. Dle normy bylo provedeno 5 měření na každém vzorku (v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře) a byly dodrženy minimální rozestupy jednotlivých vniknutí indentoru 6 mm od sebe a 12 mm od okraje měřeného vzorku. Tvrdost byla odečítána po 15 s v okamžiku vtlačení dotyku vtlačovaného indentoru do zkušebního vzorku v souladu s ČSN ISO 7619. Naměřené průměrné hodnoty tvrdosti včetně rozptylu hodnot, vyjádřený směrodatnou odchylkou, jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v tab. 3.13.



Obr. 3.27: Stacionární Shoreho tvrdoměr Instron, model 902 B

Tab. 3.13: Tvrdost vzorků v závislosti na vstřikovacích parametrech

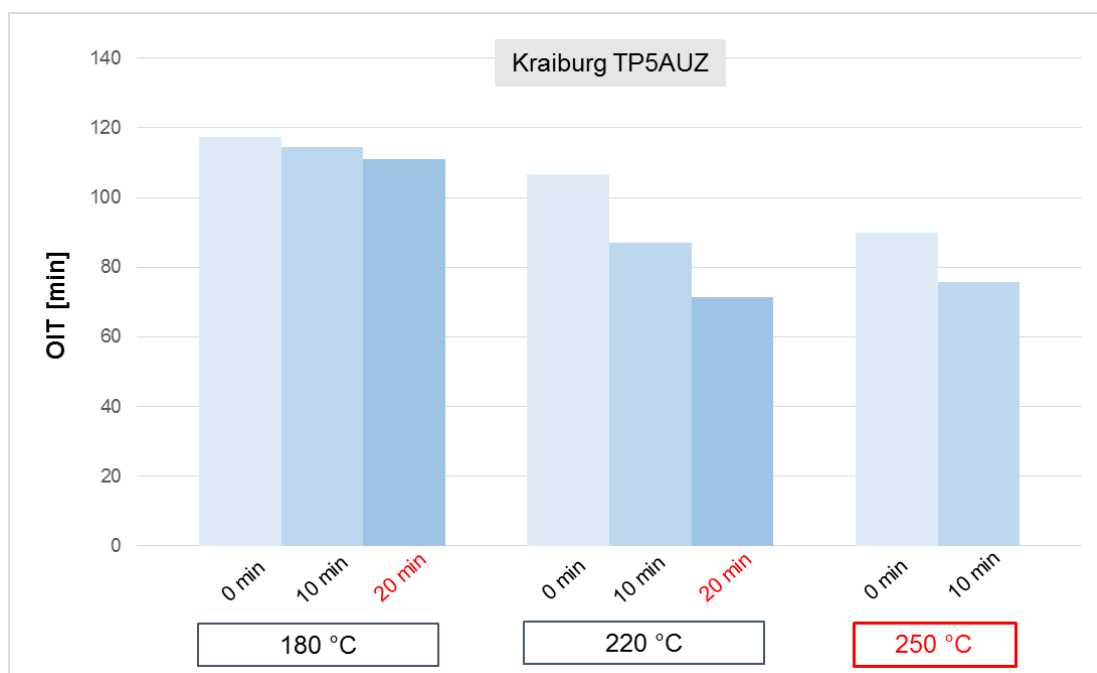
	Kraiburg TP5AUZ	Sarlink 4775B40	Santoprene 121-75M200
Zdržení materiálu v tavicí komoře [min]	Průměrná hodnota tvrdosti Shore A		
	180 °C	200 °C	180 °C
0	55,7 ± 0,5	70,0 ± 0,6	73,6 ± 1,3
10	54,4 ± 0,4	69,8 ± 0,3	72,2 ± 0,3
20	54,8 ± 0,3	68,7 ± 0,3	72,2 ± 0,2
	220 °C	230 °C	230 °C
0	53,9 ± 0,4	68,4 ± 0,3	72,1 ± 0,2
10	53,8 ± 0,5	69,6 ± 0,5	72,3 ± 0,2
20	53,9 ± 0,4	68,7 ± 0,6	72,2 ± 0,2
	250 °C	240 °C	240 °C
0	53,1 ± 0,2	68,1 ± 0,3	72,5 ± 0,1
10	53,0 ± 0,2	67,6 ± 0,4	71,9 ± 0,2

4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V této kapitole je diskutován vliv teploty taveniny a doby zdržení materiálu v tavící komoře na termickou degradaci materiálu hodnocením fyzikálních a mechanických vlastností výstřiků a především stanovením indukční doby oxidace.

4.1 Termická degradace a změna oxidační stability materiálu

Dle výsledných hodnot indukční doby oxidace stanovených metodou DSC, které jsou uvedeny na obr. 4.1 až obr. 4.3 lze říci, že překročení doporučených technologických parametrů vstřikování (teploty taveniny a doby zdržení materiálu v tavící komoře) má výrazný vliv na oxidační stabilitu materiálu.

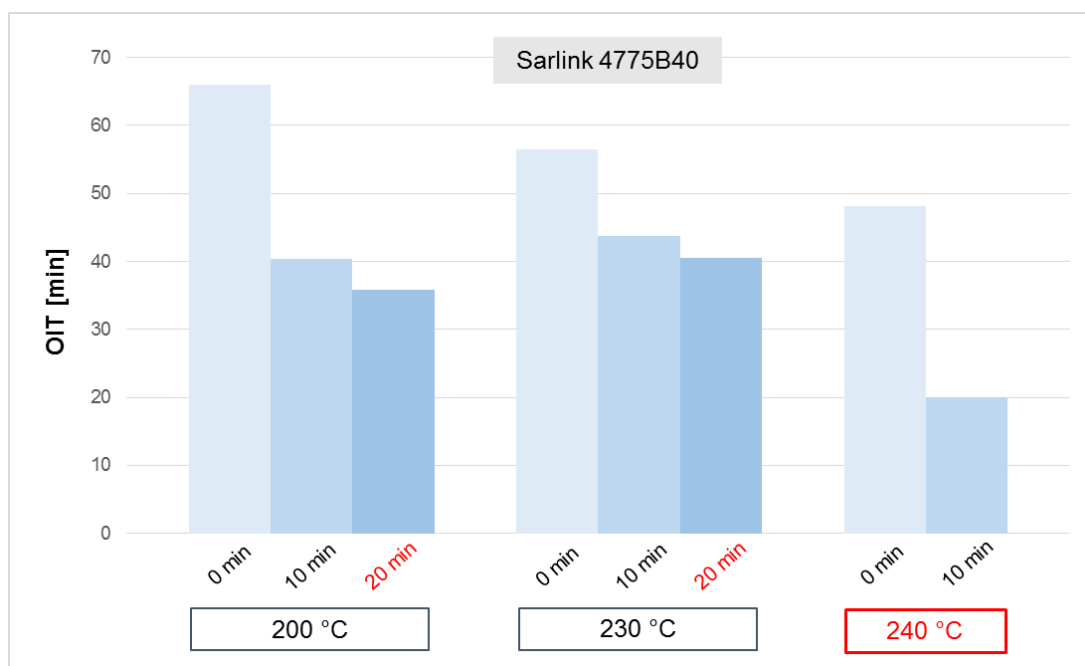


Obr. 4.1: Porovnání hodnot OIT pro materiál Kraiburg TP5AUZ

Z porovnání hodnot indukční doby oxidace materiálu Kraiburg TP5AUZ je zřejmý vliv doby zdržení materiálu v tavící komoře na indukční dobu oxidace. Hodnota OIT s rostoucí teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře klesá. Při minimální doporučené teplotě taveniny 180 °C je pokles OIT mezi vzorky s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 10 min (maximální doporučená doba) a 20 min cca 3 %. Při maximální doporučené teplotě

taveniny 220 °C je pokles OIT po překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min 18 % (při době zdržení 20 minut).

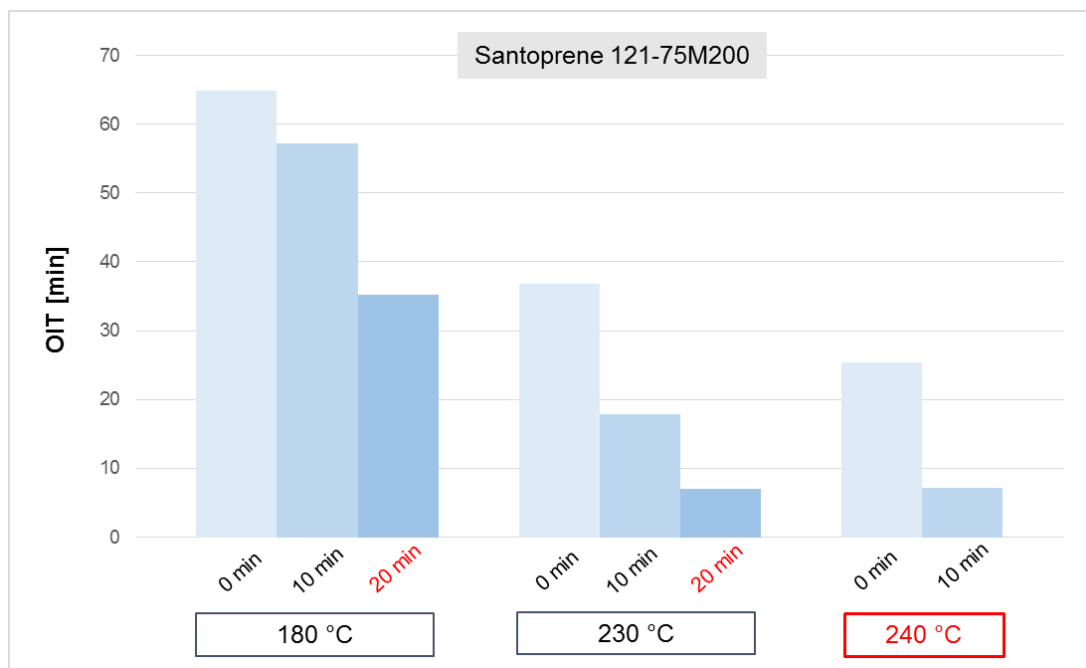
Při překročení rozsahu doporučených teplot zpracování na teplotu 250 °C je nutné eliminovat dobu zdržení materiálu v tavící komoře, neboť jejím prodloužením dochází k většímu poklesu OIT než v oblasti doporučených teplot zpracování a doby zdržení materiálu v tavící komoře.



Obr. 4.2: Porovnání hodnot OIT pro materiál Sarlink 4775B40

U materiálu Sarlink 4775B40 dochází k největšímu poklesu OIT mezi vzorky vyrobenými při době zdržení materiálu v tavící komoře 0 min a 10 min. Překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min, při dodržení doporučených teplot zpracování, tak velký pokles OIT nevykazuje (maximálně 11 %). Dle naměřených hodnot OIT je zřejmé, že při zpracování materiálu Sarlink 4775B40 je výhodné dodržovat minimální doby zdržení materiálu v tavící komoře a to i v rozsahu doporučených teplot zpracování. Porovnáním vzorku vyrobeným při kritické teplotě zpracování 240 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 min se vzorkem vyrobeným při teplotě zpracování 230 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 0 min činí pokles OIT cca 15 %. Mezi vzorkem vyrobeným při teplotě zpracování 230 °C s dobou zdržení materiálu v tavící komoře 10 min

a vzorkem při kritické teplotě zpracování 240 °C s dobou zdržení materiálu 10 min činí pokles OIT 54 %, z čehož vyplývá, že při překročení rozsahu doporučených teplot zpracování na teplotu 240 °C je nutné eliminovat dobu zdržení materiálu v tavící komoře.



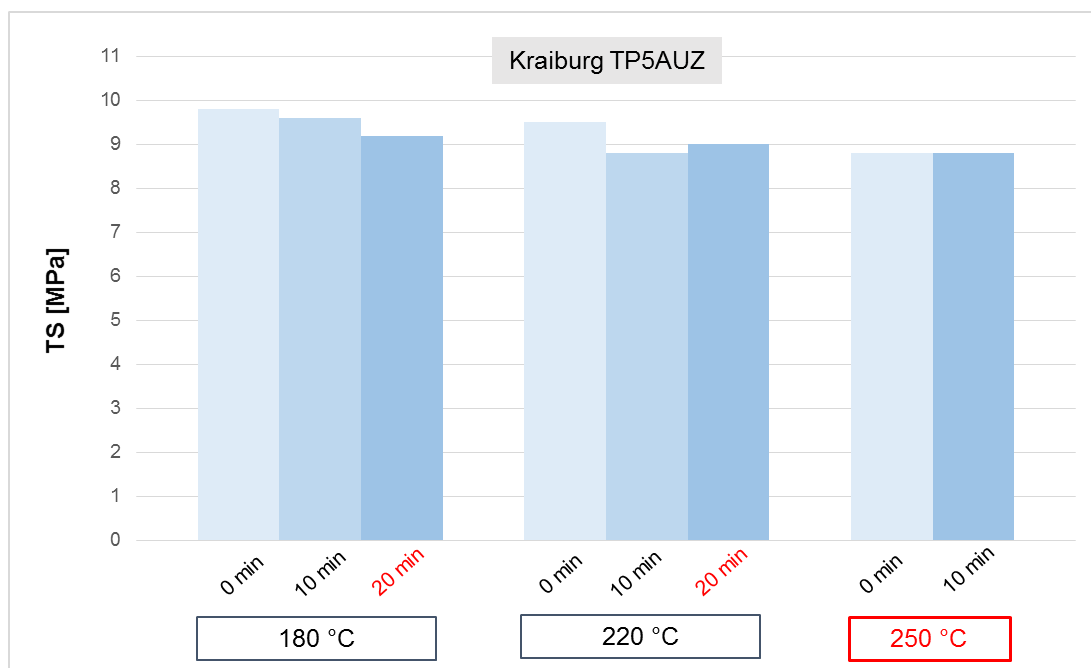
Obr. 4.3: Porovnání hodnot OIT pro materiál Santoprene 121-75M200

Materiál Santoprene 121-75M200 vykazuje největší pokles OIT z testovaných materiálů při překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min. Je zřejmé, že doba zdržení materiálu v tavící komoře nad doporučených 10 min výrazně ovlivňuje strukturu materiálu. S ohledem na kvalitu výstřiku je u materiálu Santoprene 121-75M200 nezbytné dodržet maximální přípustnou dobu zdržení materiálu v tavící komoře, zejména za vyšších teplot z doporučovaného rozsahu zpracování. V případě nutnosti zvýšení teploty zpracování nad 230 °C (viz příklad s teplotou zpracování 240 °C) je nutné eliminovat dobu zdržení v tavící komoře.

Dle hodnot OIT pro všechny testované materiály je zřejmé, že se zvyšujícím se teplotním namáháním materiálu při zpracování dochází k jeho degradaci a výraznému poklesu oxidační stability. Tato degradace materiálu během zpracování může vést ke zkrácení životnosti dílů.

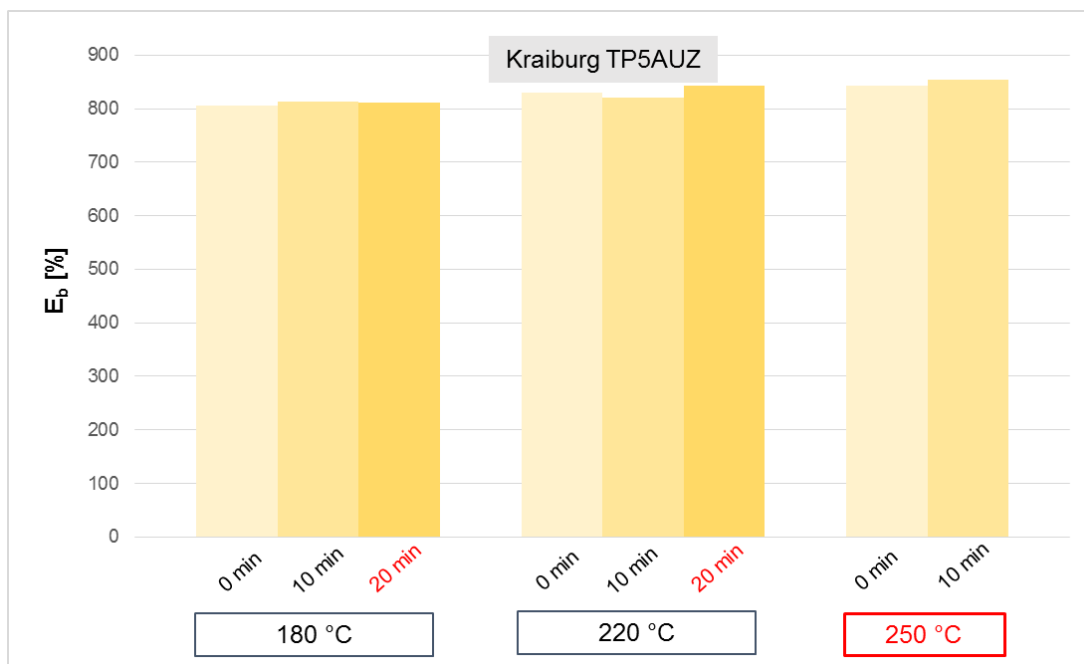
4.2 Termická degradace a změna tahových vlastností

Tahová zkouška nepotvrdila degradaci materiálu v závislosti na technologických parametrech vstřikování. Při srovnání jednotlivých materiálů v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře (viz obr. 4.4 až obr. 4.9) nedošlo s ohledem k rozptylu naměřených hodnot (vyjádřeným směrodatnou odchylkou) k výraznějším změnám tahových vlastností. Výsledky tahových vlastností však na rozdíl od hodnot OIT vypovídají jen o chování materiálu z krátkodobého hlediska.



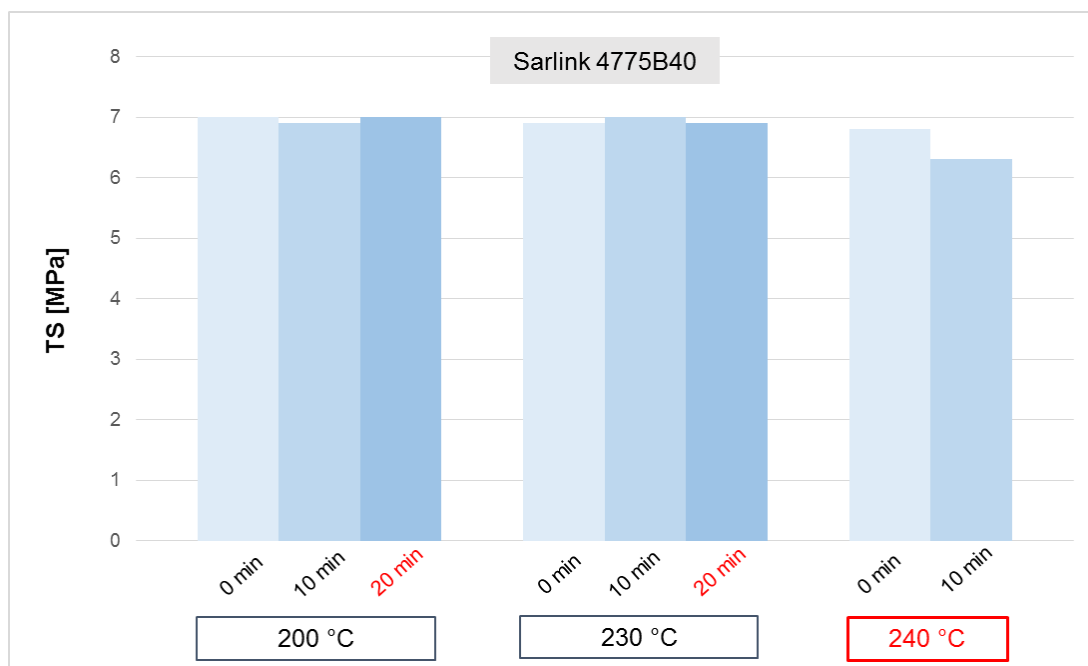
Obr. 4.4: Porovnání pevnosti v tahu pro materiál Kraiburg TP5AUZ v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře

Materiál Kraiburg TP5AUZ při teplotě taveniny 180 °C a překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min vykazoval pokles pevnosti cca o 6 %. Vzhledem k rozptylu naměřených hodnot se nejedná o nijak výrazný pokles pevnosti. Při teplotě taveniny 220 °C a překročení doporučené doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min k poklesu pevnosti nedochází. Mezi vzorky vyrobenými při minimální doporučené teplotě 180 °C a kritické teplotě 250 °C je pokles pevnosti do 10 %, což je nejvýraznější pokles z testovaných materiálů. Navzdory tomu je v praxi tato hodnota zanedbatelná.



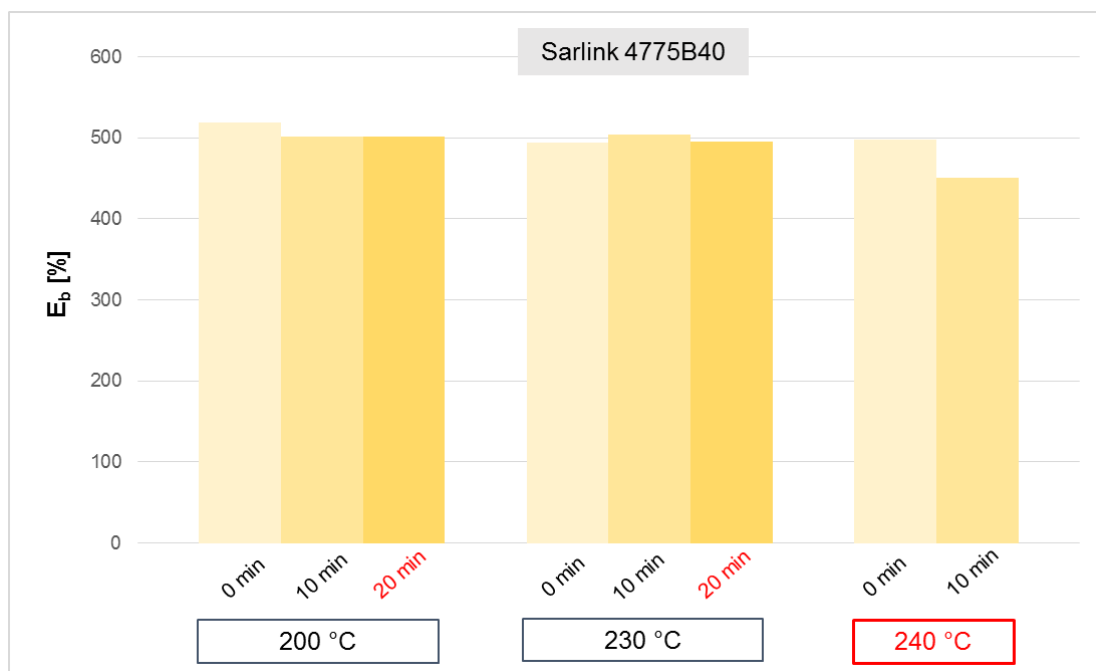
Obr. 4.5: Porovnání hodnot tažnosti pro materiál Kraiburg TP5AUZ v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře

Z obr. 4.5 je patrné, že tažnost materiálu Kraiburg TP5AUZ se vzrůstající teplotou roste, což nekoresponduje s degradací materiálu. Na druhé straně je třeba brát na zřetel rozptyl měřených hodnot a počet měřených vzorků.



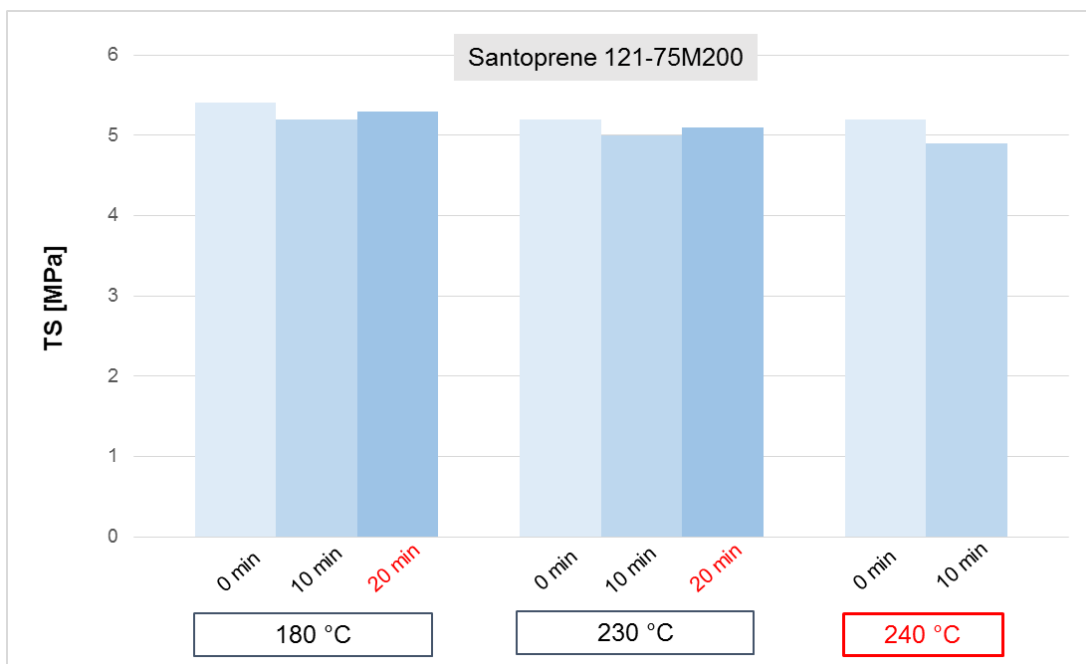
Obr. 4.6: Porovnání pevnosti v tahu pro materiál Sarlink 4775B40 v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře

Materiál Sarlink 4775B40 při dodržení doporučených teplot taveniny nevykazoval pokles pevnosti v závislosti na době zdržení materiálu v tavící komoře, viz obr. 4.6. K výraznějšímu poklesu pevnosti došlo až při kritické teplotě taveniny 240 °C a době zdržení 10 min (cca 7 %), což pro praxi opět není relevantní (i vzhledem ke směrodatné odchylce měření).



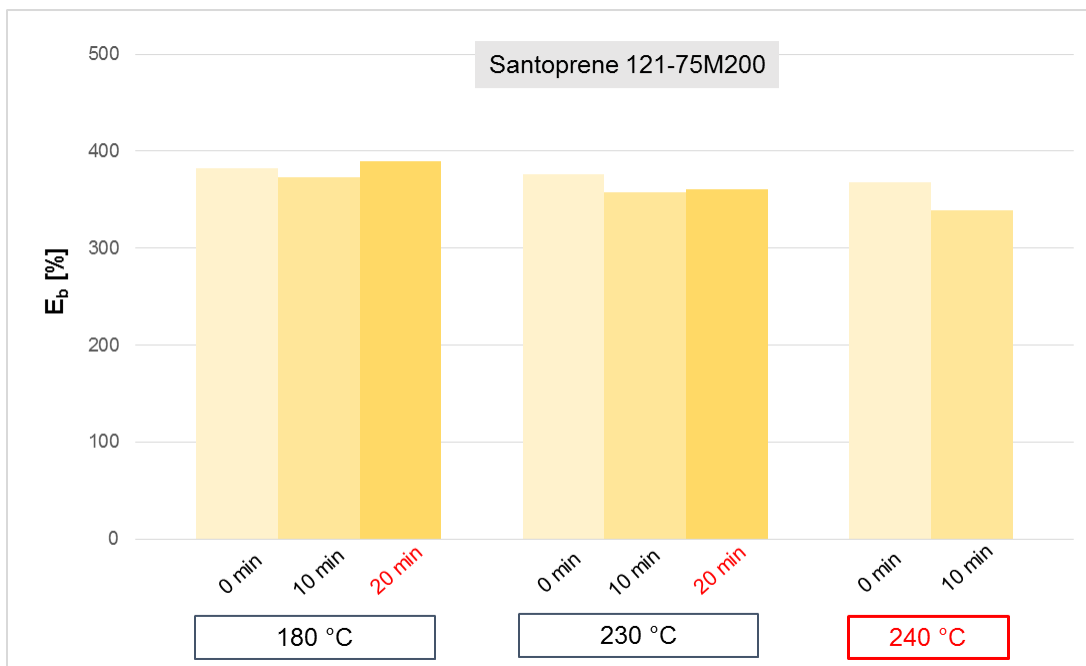
Obr. 4.7: Porovnání hodnot tažnosti pro materiál Sarlink 4775B40 v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře

Tažnost materiálu Sarlink 4775B40 se s rostoucí teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře téměř neměnila. Výraznější pokles tažnosti (cca 9 %) byl zaznamenán až při kritické teplotě taveniny 240 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 10 min, což odpovídá také průběhu změny hodnot OIT.



Obr. 4.8: Porovnání pevnosti v tahu pro materiál Santoprene 121-75M200 v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře

Z obr. 4.8 je patrné, že materiál Santoprene 121-75M200 vykazoval nejmenší rozdíly pevnosti z testovaných materiálů v závislosti na technologických parametrech vstřikování.



Obr. 4.9: Porovnání hodnot tažnosti pro materiál Santoprene 121-75M200 v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavící komoře

Materiál Santoprene 121-75M200 nevykazoval s rostoucí teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře výraznější pokles tažnosti. Nejvýraznější pokles byl opět zaznamenán při kritické teplotě taveniny 240 °C a době zdržení materiálu v tavící komoře 10 min a činil cca 8 %.

Výsledné tahové vlastnosti nepotvrdily negativní vliv překročení doporučených hodnot teploty taveniny a doby zdržení materiálu v tavící komoře na mechanické vlastnosti materiálu. Za zmínku stojí, že nejnižší hodnoty mechanických vlastností byly vždy stanoveny při překročení doporučené teploty taveniny na kritickou hodnotu a doby zdržení materiálu v tavící komoře 10 min. Zajímavé by bylo sledovat změny mechanických vlastností při kritické teplotě materiálu a delších dobách zdržení materiálu v tavící komoře.

4.3 Termická degradace a změna hustoty materiálu

Z výsledků měření hustoty lze konstatovat, že hustota materiálů se v závislosti na technologických parametrech vstřikování výrazněji nemění. Největší pokles hustoty byl zaznamenán až při překročení doporučené teploty zpracování materiálu, tj. při teplotě 250 °C pro materiál Kraiburg TP5AUZ a 240 °C pro materiály Sarlink 4775B40 240 °C a Santoprene 121-75M200. Avšak tyto rozdíly jsou v praxi zanedbatelné. Závěrem lze konstatovat, že nebyl potvrzen negativní vliv technologických parametrů vstřikování na výsledné hodnoty hustoty materiálu.

4.4 Termická degradace a změna tvrdosti materiálu

Měření tvrdosti neprokázalo výraznější vliv teploty zpracování a doby zdržení materiálu v tavící komoře, který by byl pro praxi relevantní. S rostoucí teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře hodnota tvrdosti klesá jen zanedbatelně. Největší pokles tvrdosti byl zaznamenán při překročení maximální doporučené teploty taveniny. Pokles tvrdosti ani při překročení doporučených teplot taveniny a doby zdržení materiálu v tavící komoře nedosahuje takové hodnoty, aby nebyla dodržena tolerance tvrdosti materiálu ± 5 Shore A, kterou často výrobce při dodání materiálu uvádí.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo studium vlivu teploty zpracování a doby zdržení materiálu v tavící komoře na termickou degradaci zvolených materiálů. Jednotlivé materiály byly poskytnuty z produkce firmy Henniges Automotive (dříve JYCO Europe), která je lídrem v automobilovém těsnění z termoplastických elastomerů. Stále rostoucí požadavky zákazníků jako jsou např. minimální průřezy extrudovaných profilů, minimální šířky spojů, atd., jsou hnacím motorem při vývoji nových materiálů a hledání nových postupů jejich zpracování. Právě při vývoji těsnění, kdy jsou do vstřikovací formy zakládány extrudované profily a je požadována maximální soudržnost zastříknutých dílů, dochází často k navýšení teplot zpracování nad doporučené maximum, případně k delšímu zdržení materiálu v tavící komoře.

Stanovení indukční doby oxidace testovaných materiálů ukázalo výrazný vliv technologických parametrů vstřikování na degradaci materiálu. Zkracování indukční doby oxidace víceméně korespondovalo se zvyšující se teplotou taveniny a dobou zdržení materiálu v tavící komoře. Naopak měření mechanických a fyzikálních vlastností materiálů, resp. měření tahových vlastností, tvrdosti a hustoty, neprokázalo výraznější vliv technologických parametrů vstřikování na změnu měřených hodnot v důsledku degradace materiálu. Zkoušky mechanických a fyzikálních vlastností jsou však zkoušky krátkodobé a slouží k okamžitému stanovení vlastností materiálu. Stanovení indukční doby oxidace metodou DSC ukazuje oxidační stabilitu daného výrobku, a proto lze tuto metodu považovat za ukazatel dlouhodobějších vlastností materiálu, resp. jeho živostnosti. Lze předpokládat, že v průběhu životnosti dílu by se jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti lišily v důsledku termické degradace způsobené během jejich zpracování. V souladu s tímto předpokladem by bylo vhodné v další etapě tohoto výzkumu analyzovat vlastnosti vzorků, které byly vystaveny umělému stárnutí, a zhodnotit vliv technologických parametrů výroby (teploty zpracování a doby zdržení materiálu v tavící komoře) na jejich užité vlastnosti.

V rámci diplomové práce bylo u materiálu Kraiburg TP5AUZ zjištěno, že při nejnižší doporučené teplotě zpracování nemá doba zdržení materiálu v tavící komoře (ve sledovaném časovém rozsahu 20 minut) výrazný vliv

na degradaci materiálu. S rostoucí teplotou zpracování je vhodné dobu zdržení materiálu v tavící komoře držet v doporučených mezích. Při překročení doporučené teploty je nutné tuto dobu eliminovat na minimum. U materiálu Sarlink 4775B40 bylo zjištěno, že při jeho zpracování je výhodné dodržovat minimální dobu zdržení materiálu v tavící komoře a to i v rozsahu doporučených teplot zpracování. Při překročení rozsahu doporučených teplot zpracování na teplotu 240 °C je nutné eliminovat dobu zdržení materiálu v tavící komoře. Pro materiál Santoprene 121-75M200 je s ohledem na kvalitu výstřiku nutné dodržet maximální přípustnou dobu zdržení materiálu v tavící komoře, zejména za vyšších teplot z doporučeného rozsahu zpracování. V případě nutnosti zvýšení teploty zpracování nad 230 °C je nutné eliminovat dobu zdržení materiálu v tavící komoře.

Na základě výsledků této diplomové práce lze říci, že ideální metodou pro studium termické degradace je právě stanovení indukční doby oxidace metodou diferenciální snímací kalorimetrie. Výsledky diplomové práce poslouží jako podklad firmě Henniges Automotive, aby nedocházelo k degradaci dílů již při výrobě. Bylo by velmi zajímavé se dané problematice dále věnovat, konkrétně například vlivu technologických parametrů na trvalou deformaci materiálu, která je pro těsnění TPE vždy velmi sledovaným kritériem.

SEZNAM LITERATURY

- [1] RULFOVÁ, D.: *Termoplastické elastomery, termoplastické vulkanizáty* (Situační zpráva). Zlín: Institut pro testování a certifikaci a.s.. 2009
- [2] BĚHÁLEK, L.: *Přehled základních termoplastů, reaktoplastů a termoplastických elastomerů* [online] Liberec: TU v Liberci – FS, Katedra strojírenské technologie, VIP. 2006 [cit. 2016-02-20]. Dostupné na:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/VIP%20PLASTY.pdf
- [3] ŠOLCOVÁ, O.: Termoplastické kaučuky, *Bulletin*, 2. část, 14-22, 1991 [cit. 2016-02-20]
- [4] LENFELD, P.: *Technologie II: 2. část – Zpracování plastů* [online]. Liberec: TU v Liberci – FS, Katedra strojírenské technologie. 2009 [cit. 2016-02-20]. Dostupné na:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01-plasty%20uvod/11-struktura.jpg
- [5] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Svitavy: SOU Svitavy, 2014. ISBN 978-80-88058-68-7
- [6] ČSN EN ISO 18064 Termoplastické elastomery – Názvosloví a zkratky
- [7] DUBININ, S. – HRDLIČKA, Z. – DUCHÁČEK, V.: *Vývojové směry v oblasti termoplastických vulkanizátů*. IRS 2007. Zlín 2007.
- [8] DUBININ, S. – DUCHÁČEK V.: Termoplastické vulkanizáty, *Chemické Listy*, 102 [online], 166-172, 2008 [cit. 22. 2. 2016]. Dostupné na:
http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_03_166-172.pdf
- [9] DUCHÁČEK, V.: Termoplastické elastomery – moderní polymerní materiály, *Chemické Listy*, 91 [online], 23-29, 1997 [cit. 22. 2. 2016]. Dostupné na: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_01_23-29.pdf
- [10] APPALACHIAN STATE UNIVERSITY: *Thermal Degradation of Plastics*. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na:
http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus_thermal_degradation.pdf

- [11] PIELICHOWSKI, K. – NJUGUNA, J.: *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2005. ISBN 1-85957-498
- [12] RESINEX Group Czech Republic. *Termoplastické elastomery*. [online]. [cit. 2016-03-22] Dostupné na: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/tpe.html>
- [13] LIGHT IN THE BOX. [online], [cit. 2016-03-22] Dostupné na: http://www.lightinthebox.com/cz/c/bluetooth-naramky_19544?_ga=1.264760461.344689714.1457452133
- [14] GOLDEN RIVER SPORT. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na: <http://www.grsport.cz/plavani/plavecke-bryle/plavecke-bryle-arena-pure-mirror>
- [15] Henniges Automotive: Firemní materiály
- [16] Guidelines for the Injection Molding of Sarlink. Dostupné na: [http://www.distrupol.com/images/Sarlink\(TM\)_Injection_Moulding_Guidelines.pdf](http://www.distrupol.com/images/Sarlink(TM)_Injection_Moulding_Guidelines.pdf)
- [17] Product Datasheet Santoprene 121-75M200. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na: <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/default.aspx>
- [18] Processing guideline injection moulding – TP5AUZ. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na: <http://www.kraiburg-tpe.com/en/products/technologies>
- [19] ARBURG. [online], [cit. 2016-03-22] Dostupné na: <https://www.arburg.com/cs/cz/>
- [20] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [21] METTLER TOLEDO.: *Diferenciální snímací kalorimetrie*. [online], [cit. 2016-03-22]. Dostupné na: <http://cs.mt.com/cz/cs/home.html>
- [22] ČSN EN ISO 11357-6 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 6: Stanovení oxidačně-indukčního času (izotermický OIT) a oxidačně-indukční teploty (dynamická OIT)

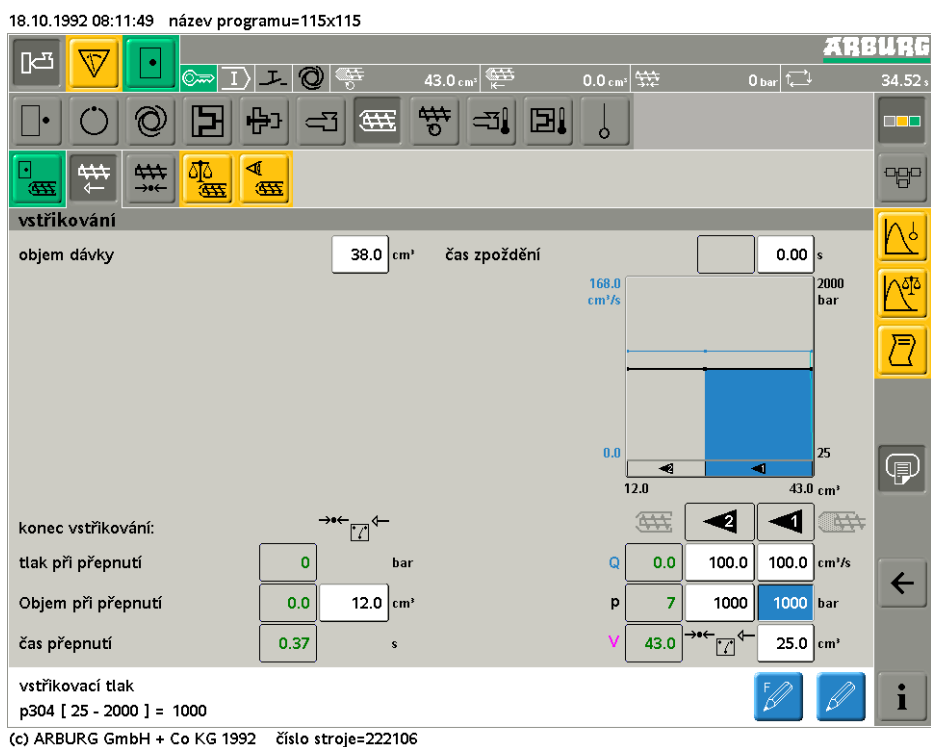
- [23] BĚHÁLEK, L. – HABR, J. – LENFELD, P. – SEIDL, M.: *Thermal degradation of the thermoplastic elastomers during the injection moulding process*. Liberec: TU v Liberci – FS, Katedra strojírenské technologie.
- [24] ČSN ISO 37 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tahových vlastností
- [25] ČSN EN ISO 1183-1 Metody stanovení hustoty nelehčených plastů – Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda
- [26] ČSN ISO 7619 Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti vtlačováním – Část 1: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)



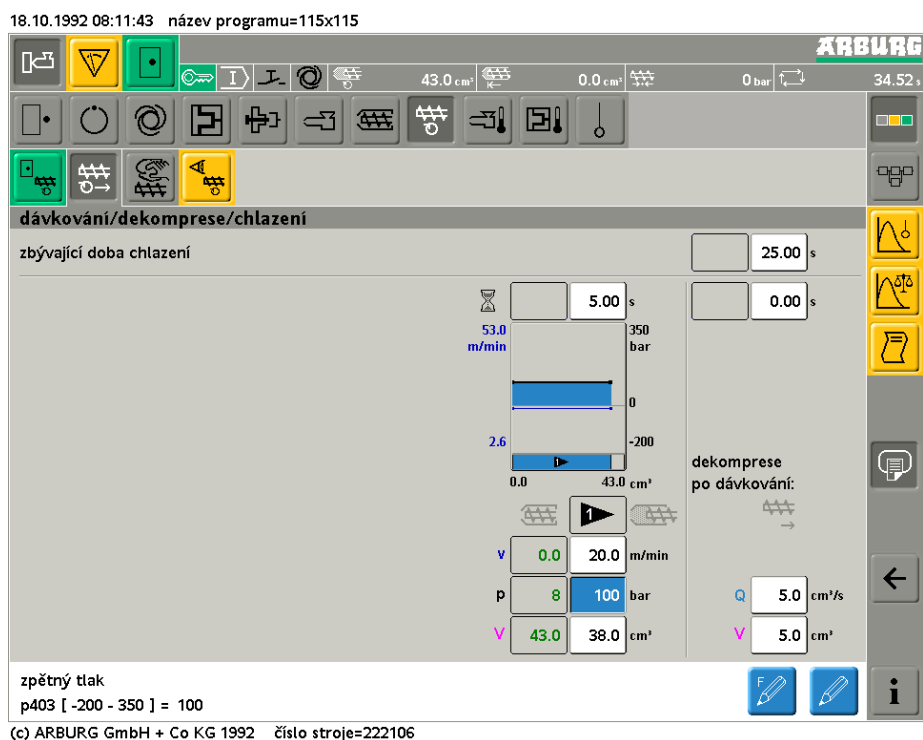
SEZNAM PŘÍLOH

1. Ukázka nastavení vstřikovacího cyklu na stroji ARBURG
2. Materiálový list Kraiburg TP5AUZ
3. Materiálový list Sarlink 4775B40
4. Materiálový list Santoprene 121-75M200

Příloha 1: Ukázka nastavení vstřikovacího cyklu na stroji ARBURG

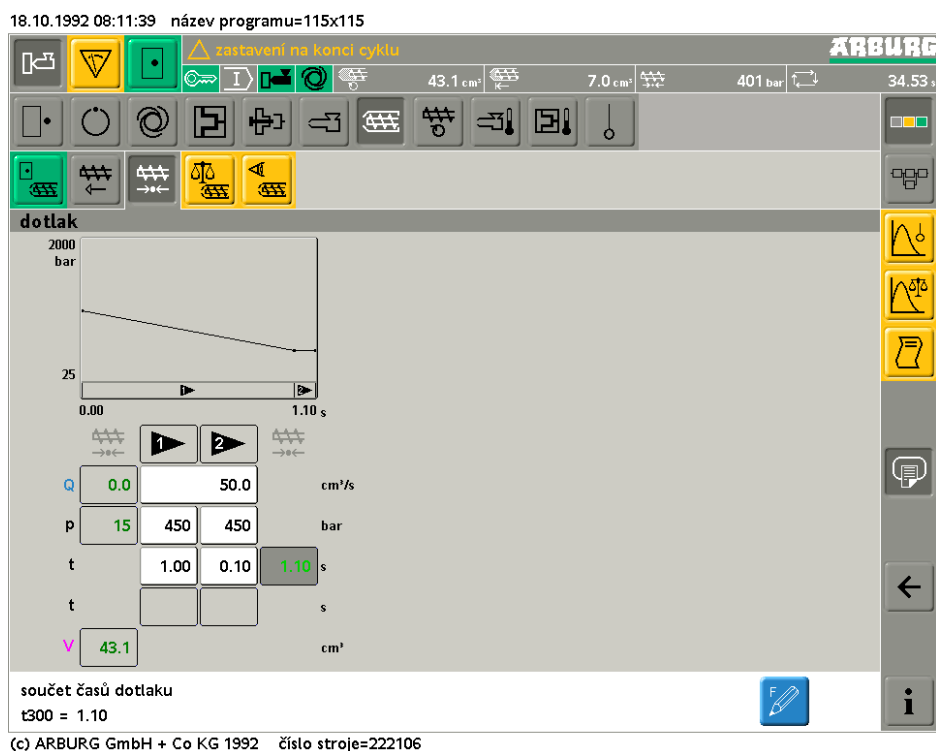


Fáze vstřiku

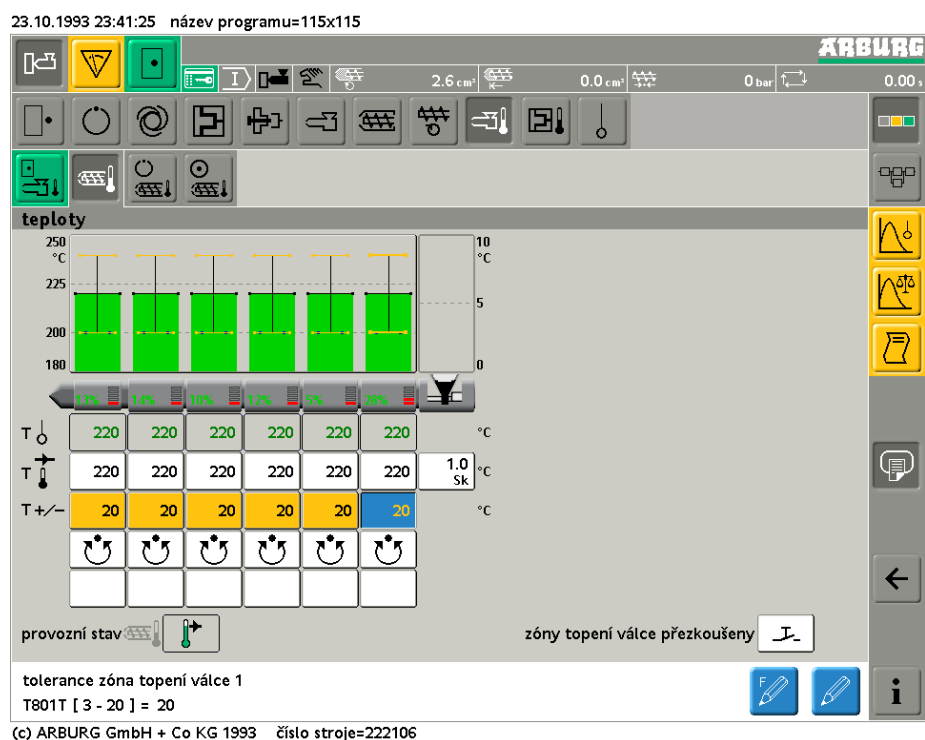


Nastavení dávkování

Příloha 1: Ukázka nastavení vstřikovacího cyklu na stroji ARBURG



Nastavení dotlaku



Nastavení teplot na vstřikovací jednotce

Příloha 2: Materiálový list Kraiburg TP5AUZ



Test report

Compound name:	TP5AUZ	
Compound series:	special product	
Color:	black	
Hardness:	55 Shore A	DIN 53505 / ISO 868
Density:	0.915 g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1:2004
Tensile strength:	8 N/mm ²	DIN 53504 / ISO 37
Tear resistance:	15 N/mm	DIN ISO 34-1 Methode B (b) (Graves)
Elongation at break:	800 %	DIN 53504 / ISO 37
Indoor/outdoor:	Outdoor with supremely requirements	

Remark

The information provided in this documentation corresponds to our knowledge on the subject at the date of its publication. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. The results of our tests are determined by sample check and mean only a technical description of our products. It shall not absolve the customer of the responsibility to make tests for his intended process or purpose. Therefore, KRAIBURG TPE makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information.

© 17.04.2012 by KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG

Subject to change and error.

CUSTOM-ENGINEERED TPE AND MORE

Příloha 3: Materiálový list Sarlink 4775B40



Product Data Sheet

Sarlink® 4775B40

Typical properties*	Test method	S.I.		U.S.	
		Typical value	Units	Typical value	Units
Density	ISO 1183	910	kg/m ³	910	kg/m ³
Hardness Shore (5 sec delay)	ISO 868				
Extruded sample		74A		74A	
Injection molded sample		76A		76A	
Tensile Properties	ISO 37				
<u>Flow direction</u>					
Tensile strength at break		6.0	MPa	870	Psi
Modulus at 100% elongation		3.5	MPa	508	Psi
Elongation at break		410	%	410	%
<u>Cross direction</u>					
Tensile strength at break		6.6	MPa	957	Psi
Modulus at 100% elongation		3.1	MPa	450	Psi
Elongation at break		490	%	490	%
Tear Strength	ISO 34B				
<u>Cross direction</u>					
Unnicked angle		33	kJ/m	188	Pli
Compression set	ISO 815				
22h/23°C		24	%	24	%
22h/70°C		36	%	36	%
70h/125°C		52	%	52	%
Hot air aging	ISO 188				
<u>168h/150°C, Cross Direction</u>					
Change in hardness		1	points	1	points
Retention tensile strength at break		78	%	78	%
Retention modulus at 100% elongation		102	%	102	%
Retention elongation at break		71	%	71	%
<u>1000h/135°C, Cross Direction</u>					
Change in hardness		3	points	3	points
Retention tensile strength at break		88	%	88	%
Retention modulus at 100% elongation		105	%	105	%
Retention elongation at break		84	%	84	%
Volume swell	ISO 1817				
70h/125°C in IRM 903 oil		74	%	74	%
Rheology	ISO 11443				
<u>Apparent Shear Viscosity</u>					
@ 206 1/s, 200°C	Capillary	220	Pa.s	220	Pa.s

* Tests are conducted on injection-molded plaques unless indicated otherwise.

The information and suggestions contained in this bulletin are, to the best of our knowledge, accurate and reliable but no guarantee of their accuracy is made. All products are sold upon condition that purchasers shall make their own tests to determine the suitability of such products for their particular purposes and uses and purchasers assume all risks and liability for the results of use of the products, including use in accordance with seller's suggestions. Nothing in this bulletin constitutes permission or a recommendation to practice or use any invention covered by any patent owned by this company or by others. There is no warranty of merchantability and there are no other warranties for the products described.

© SARLINK® is a registered trademark of Teknor Apex Company
v. 04.2011

Příloha 4: Materiálový list Santoprene 121-75M200

Product Datasheet



Santoprene™ 121-75M200

Thermoplastic Vulcanizate

Product Description

A soft, black, UV resistant thermoplastic vulcanizate (TPV) in the thermoplastic elastomer (TPE) family. This material is specially formulated with high flow properties and excellent aesthetics for use in injection molded parts such as automotive glass encapsulation. This grade of Santoprene TPV is shear-dependent and can be processed on conventional thermoplastics equipment for injection molding. It is polyolefin based and recyclable within the manufacturing stream.

Key Features

- Designed for fast, easy injection molding, especially for complex part geometries.
- Designed to be injected at lower molding temperatures or at lower injection pressures.
- Designed with higher gloss to allow for a wider range of gloss tailoring via mold surface.
- Designed for parts requiring good aesthetics with minimal to no flow defects or tiger stripes.
- RoHS compliant.

General

Availability ¹	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • Latin America	• North America
Applications	• Automotive - Glass Encapsulation	• Automotive - Seals and Gaskets	• Automotive - Weather Seals
Uses	• Automotive Applications	• Outdoor Applications	
RoHS Compliance	• RoHS Compliant		
Color	• Black		
Form(s)	• Pellets		
Processing Method	• Injection Molding	• Multi Injection Molding	
Revision Date	• 02/11/2015		

Physical	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Specific Gravity	0.950	0.950	ASTM D792
Density	0.950 g/cm ³	0.950 g/cm ³	ISO 1183

Hardness	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Shore Hardness			ISO 868
Shore A, 15 sec, 73°F (23°C), 0.0787 in (2.00 mm)	76	76	

Elastomers	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Tensile Stress at 100% - Across Flow (73°F (23°C))	450 psi	3.10 MPa	ASTM D412
Tensile Stress at 100% - Across Flow (73°F (23°C))	450 psi	3.10 MPa	ISO 37
Tensile Strength at Break - Across Flow (73°F (23°C))	711 psi	4.90 MPa	ASTM D412
Tensile Stress at Break - Across Flow (73°F (23°C))	711 psi	4.90 MPa	ISO 37
Elongation at Break - Across Flow (73°F (23°C))	440 %	440 %	ASTM D412
Tensile Strain at Break - Across Flow (73°F (23°C))	440 %	440 %	ISO 37
Compression Set			ASTM D395B
158°F (70°C), 22 hr, Type 1	33 %	33 %	
212°F (100°C), 70 hr, Type 1	43 %	43 %	
257°F (125°C), 70 hr, Type 1	66 %	66 %	
Compression Set			ISO 815
158°F (70°C), 22 hr, Type A	33 %	33 %	
212°F (100°C), 70 hr, Type A	43 %	43 %	
257°F (125°C), 70 hr, Type A	66 %	66 %	