

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Materiály a technologie
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Studie fázových přeměn výstřiků z polypropylenu metodou DSC v závislosti na podmínkách temperace

**The Study of Phase Changes in Polypropylene Injection Moulded Bars
by the DSC Method in Dependence on Temperature Conditions**

Pavel Brdlík

KSP - TP - B22

Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek - *FS, TU v Liberci*
Konzultant: Ing. Miroslava Maršálková - *FT, TU v Liberci*
Ing. Tomáš Poupa - *FS, TU v Liberci*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	51
Počet tabulek	10
Počet obrázků	37
Počet příloh	3

Datum: 5.1.2007

ANOTACE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: B2341 Strojírenství

Posluchač: Pavel Brdlík

Téma práce: Studie fázových přeměn výstřiků z polypropylenu
metodu DSC v závislosti na podmínkách temperace

The Study of Phase Changes in Polypropylene Injection
Moulded Bars by the DSC Method in Dependence on
Temperature Conditions

Číslo BP: KSP - TP - B22

Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek - FS, TU v Liberci

Konzultant BP: Ing. Miroslava Maršálková - FT, TU v Liberci

Ing. Tomáš Poupa - FS, TU v Liberci

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá hodnocením morfologie polymerních výstřiků (stupněm krystalizace) pomocí metody DSC při rozdílných podmínkách temperace vstřikovací formy. Rozdílné podmínky jsou dosaženy materiály tvarových částí forem, vyznačující se odlišnou tepelnou vodivostí (nástrojová ocel, AMPCOLOY 940, MOLDMAX HH) a teplotnosným médiem (vodou).

Abstract:

The Bachelor's thesis deals with the evaluation of the morphology of polymeric injection moulded parts (by the crystallization degree) using the DSC method under different temperature conditions of injection moulds. Different conditions are obtained by using materials of shaped parts of the mould, which are characterized by different thermal conductivity (tool steel, AMPCOLOY 940, MOLDMAX HH) and a heat transferring media (water).

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 5. ledna 2007

Pavel Brdlík
Solec 12
294 02 Kněžmost

Poděkování:

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce Ing. Běhálkovi, za cenné rady a čas strávený konzultacemi dané problematiky. Dále pak Ing. Poupovi a Ing. Maršálkové.

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá hodnocením morfologie polymerních výstřiků (stupněm krystalizace) pomocí metody DSC při rozdílných podmínkách teploty vstřikovací formy. Rozdílné podmínky jsou dosaženy materiály tvarových částí forem, vyznačující se odlišnou tepelnou vodivostí (nástrojová ocel, AMPCOLOY 940, MOLDMAX HH) a teplotním médiem (vodou).

Místopřísežné prohlášení:

Poděkování:

OBSAH

1 ÚVOD.....	9
2 TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VLASTNOSTI VÝROBKU	10
2.1.1 Volba materiálu	10
2.1.1.1 Volba materiálu z hlediska molekulární struktury	11
2.1.1.2 Volba materiálu z hlediska nadmolekulární struktury	12
2.1.2 Faktory ovlivňující tvorbu krystalické struktury	14
2.1.3 Proces vstřikování termoplastů a jeho vliv na morfologii výstřiků.....	16
2.2 METODY HODNOCENÍ MORFOLOGIE POLYMERŮ.....	18
2.2.1 Hodnocení hustoty polymerů.....	18
2.2.2 Hodnocení mechanických vlastností	20
2.2.3 Hodnocení struktury v polarizovaném světle	21
2.2.4 Hodnocení struktury metodou termické analýzy	22
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	26
3.1 VOLBA FORMY	26
3.1.1 Teploty formy	27
3.1.2 Materiál tvarového jádra.....	28
3.1.3 Technologické podmínky vstřikování	29
3.2 MĚŘENÍ KRYSTALINITY METODOU DSC.....	31
3.2.1 Přípravné operace před měřením.....	32
3.2.2 Postup měření.....	34
3.2.3 Vyhodnocení naměřených dat.....	35
4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE.....	46
5 ZÁVĚR.....	49
LITERATURA.....	50
PŘÍLOHY	

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

T	- absolutní teplota [K]
T_T	- teplota tání krystalického podílu [°C]
T_C	- teplota krystalizace [°C]
T_{tm}	- střední teplota temperačního média [°C]
T_0	- referenční teplota [°C]
T_g	- teplota skelného přechodu [°C]
Q	- teplo [W]
V	- objem vzorku [m^3]
V_a	- objem amorfní fáze [m^3]
V_c	- objem krystalické fáze [m^3]
v	- měrný objem [$m^3 \cdot kg^{-1}$]
X_{cv}	- objemová krystalizace [%]
X_{cm}	- hmotnostní podíl krystalické fáze [%]
p	- tlak [Pa]
m	- hmotnost vzorku [kg]
m_a	- hmotnost amorfní fáze [kg]
m_c	- hmotnost krystalické fáze [kg]
ρ	- hustota vzorku [$kg \cdot m^{-3}$]
ρ_c	- hustota krystalické fáze [$kg \cdot m^{-3}$]
ρ_a	- hustota amorfní fáze [$kg \cdot m^{-3}$]
c	- tepelná kapacita [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
c_p	- tepelná kapacita při konstantní tlaku [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
G	- obsah volné entalpie [J]
H	- entalpie [J]
ΔH_t	- entalpie tání částečně krystalického polymeru [$J \cdot g^{-1}$]
ΔH_t^*	- teoretická entalpie tání plně krystalického polymeru [$J \cdot g^{-1}$]
ΔH_c	- teplo krystalizace [$J \cdot g^{-1}$]
S	- entropie [$J \cdot K^{-1}$]
U	- vnitřní energie [J]
E	- modul pružnosti [MPa]
α	- součinitel tepelné roztažnosti [$10^{-6}/K$]
λ	- tepelná vodivost [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
t_s	- tloušťka stěny výstřiku [mm]
v_c	- rychlost krystalizace [$m \cdot s^{-2}$]

TA	- termická analýza
DTGA	- diferenční termogravimetrie
TGA	- termogravimetrie
DSC	- diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie
TMA	- dynamicko - mechanická analýza
DTA	- diferenční termická analýza
POM	- polyacetál (polyoxymethylen)
PP	- polypropylen
PE	- polyethylen
WAXS	- širokoúhlá difrakce záření X
SAXS	- malouhlová difrakce záření X
NMR	- jaderná magnetická rezonance

1 ÚVOD

Plast je polymerní látka, jejíž počátky používání sahají do 12. století, kdy byl v Anglii založen Cech zpracovatelů rohoviny, zabývající se tvarováním rohoviny (pro výplně oken nebo luceren). Od 15. století (v době kdy se Kryštof Kolumbus vrátil ze své druhé cesty do Nového světa) je v Evropě znám kaučuk. První opravdový plast (Celuloid) vznikl v 19. století za účelem nahrazení slonoviny. V 20. století nabral vývoj plastu velkou rychlost. S rozšiřujícími se znalostmi se začaly plastové materiály uplatňovat ve větší míře i v technické sféře, např. ve strojírenství, elektrotechnice, stavebnictví, dopravě, přístrojové technice a dalších oblastech. V současné době je jedním z nejpoužívanějších materiálů, jehož využití můžeme pozorovat v širokém spektru výrobků.

S rostoucím využitím plastových výrobků souvisí i vyšší požadavky na jejich kvalitu. Faktorů ovlivňujících přímo, či nepřímo tuto kvalitu, je mnoho. V hlavní míře je však stanovena konstrukcí výrobku a jeho následnou výrobou. Konstruktor volbou materiálu (chemickým složením, molekulární a nadmolekulární strukturou, přísadami apod.) a tvarem výrobku, ale i konstrukcí formy předurčuje jeho výsledné vlastnosti a tím i kvalitu. Jedním z významných faktorů určujících vlastnosti výrobku je jeho morfologie (nadmolekulární struktura). Důležitým aspektem ovlivňujícím morfologickou strukturu, resp. požadované vlastnosti produktu je výroba. Nejpoužívanější technologií ke zpracování polymerních materiálů je technologie vstřikování. Výsledné vlastnosti vstřikovaného dílu jsou závislé na mnoha technologických parametrech, jako jsou vstřikovací tlak, teplota taveniny, teplota formy, rychlost plnění dutiny formy a velikost a doba dotlaku, apod. Z hlediska morfologie výrobku jsou však v procesu vstřikování důležité tepelné děje při chladnutí výrobku. Tyto tepelné děje a tím výsledné vlastnosti ovlivníme výraznou měrou pomocí temperačního mechanismu.

Tato bakalářská práce souvisí s vědecko výzkumnou činností katedry strojírenské technologie TU v Liberci a je součástí dílčího úkolu výzkumného záměru „Optimalizace vlastností strojů v interakci s pracovními procesy a člověkem“, jehož je Fakulta strojní TUL nositelem. Bakalářská práce doplňuje získávané poznatky při řešení problematiky teploty vstřikovacích forem ve vztahu k výsledným vlastnostem výstřiku v závislosti na obsahu krystalického podílu ve struktuře a morfologii struktury obecně. Fázové přeměny výstřiků z polypropylenu jsou studovány metodou DSC a to v souvislosti se změnou teploty a materiálu tvarové části formy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Morfologie polymeru čili nadmolekulární struktura, jenž je určena vzájemným uspořádáním makromolekul, do značné míry předurčuje budoucí vlastnosti výrobku. Morfologii lze ovlivnit již výběrem materiálu z hlediska molekulární struktury (velikostí, tvarem a uspořádáním makromolekuly) nebo aditivami ovlivňující tvorbu krystalické struktury. Neméně důležitým prvkem, majícím vliv na utváření nadmolekulární struktury je proces výroby a to hlavně z hlediska tepelných dějů (ve fázi chlazení výrobku). Metod k hodnocení výsledné morfologie existuje několik a tato práce se v teoretické části zabývá metodami běžně používanými v praxi, tedy hodnocením morfologie pomocí hustoty, mechanických vlastností, hodnocením struktury v polarizovaném světle a metodou termické analýzy DSC.

2.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VLASTNOSTI VÝROBKU

Vlastnosti každého jednotlivého výrobku jsou v základní rovině určeny druhem plastu (chemickým složením, molekulární a nadmolekulární strukturou, přísadami apod.) a tvarem výrobku. Velkou roli však hrají také přípravné operace před zpracováním polymerů (míchání, dávkování, sušení, apod.) /1/, technologické parametry zpracování, konstrukce nástroje, případně parametry stroje. Nejčastějším způsobem zpracování polymerních materiálů je technologie vstřikování, z tohoto důvodu a také vzhledem k řešené problematice bakalářské práce je v následujících kapitolách kvalita výrobku posuzována ve vztahu k tomuto procesu. Rovněž je třeba upozornit na skutečnost, že podobně jako u jiných materiálů závisí vlastnosti plastů na teplotě. V určitých oblastech teplot (přechodových pásmech) se tyto změny vlastností zrychlují a mohou se měnit skokem. Vzhledem k tomu, že plasty jsou látky viskoelastické, závisí jejich vlastnosti rovněž na čase, tedy na době působení zatížení, resp. rychlosti zatěžování /2/.

2.1.1 Volba materiálu

Volba materiálu je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující konečné vlastnosti výrobku. Volí se s ohledem na jeho požadované vlastnosti, přičemž se musí uvažovat s prostředím v němž bude daný plast působit, s požadavky kladenými na jeho životnost a dalšími důležitými vlastnostmi (např. reologií taveniny, navlhavostí, apod.).

Vlastnosti polymerních výrobků, a to jak reologické, fyzikální, mechanické, tepelné, elektrické, ale i chemické, jsou odrazem chemického složení, molekulární, nadmolekulární (morfologie) a také makroskopické struktury polymerního materiálu.

Makroskopická čili fázová struktura nabývá na významu pro kompozity a polymerní směsi určené zejména k výrobě technických dílů. Vlastnosti kompozitních materiálů závisí na vlastnostech materiálových složek (polymeru a plniva), jejich distribuci (objemovém zastoupení a uspořádání), geometrickém tvaru (disperzní, částicové, vláknové) plniva a jeho velikosti, na interakci složek s okolím, časových faktorech, apod. V případě polymerních směsí budou jejich vlastnosti dány vlastnostmi polymerních složek, jejich objemovým zastoupením, ale také podmínkami přípravy /3/.

V případě kopolymerů závisí vlastnosti rovněž na druhu monomerů, jejich množství a způsobu uspořádání v makromolekule /2/. Vlastnosti plastů, zejména mechanické, lze příznivě ovlivnit orientací (dloužením) makromolekul. Díky následné orientaci makromolekul dochází k přestavbě struktury a k uspořádání krystalitů ve směru působící síly. Lze tak docílit vyšší pevnosti, tuhosti, ale i rázové houževnatosti materiálu /2/. Výsledné vlastnosti plastů jsou tak tedy výslednicí složitého působení řady faktorů, především pak struktury materiálu.

2.1.1.1 Volba materiálu z hlediska molekulární struktury

Molekulární struktura zahrnuje především stavbu makromolekulárního řetězce, tedy jeho tvar (viz obr. 2.1), takticitu čili stereoregularitu a velikost makromolekuly, resp. velikost mezimolekulárních sil /2/.

V zásadě existují tři druhy polymerních makromolekul (lineární, rozvětvené a zesíťované), jež předurčují nejen výsledné vlastnosti budoucího výrobku z hlediska molekulární struktury polymeru, ale také morfologii plastu, tedy nadmolekulární uspořádání makromolekul. *Lineární makromolekuly* jsou tvořeny monomery obsahující dvě funkční skupiny. Z prostorových důvodů se mohou přiblížit více k sobě a vyplnit tak prostor kompaktněji. Snáze vytvářejí prostorově pravidelné shluky krystalických struktur, proto mají tyto polymery vyšší obsah krystalických podílů, vyšší fyzikální a mechanické vlastnosti. Z hlediska reologie, v důsledku snazší pohyblivosti makromolekul, se bude tavenina plastu vyznačovat lepšími tokovými vlastnostmi. *Rozvětvené makromolekuly* se narozdíl od lineárních nemohou dostatečně přiblížit jedna ke druhé, protože tomu brání boční větve. Mají tak nižší fyzikální a mechanické vlastnosti, uspořádanost jejich shluků je nízká a hůře krystalizují. *Zesíťované makromolekuly* jsou mezi sebou propojeny vazbami a vytvářejí tak prostorovou síť (reaktoplasty a elastomery). Takováto struktura vede ke ztrátě tavitelnosti a rozpustnosti polymeru. Hustota sítě ovlivňuje výsledné fyzikální, mechanické, tepelné aj. vlastnosti /2/, /4/.



a) lineární makromolekuly b) rozvětvené makromolekuly c) zesíťované makromolekuly

Obr. 2.1 Uspořádání makromolekul v polymeru /5/

Stereoregularitou makromolekul (uspořádáním postranních skupin strukturních jednotek) lze získat polymer s nižší (ataktický), resp. s vyšší tuhostí (izotaktický), popřípadě zlepšit transparentnost semikrystalických polymerů, např. polypropylenu (syndiotaktický polypropylen) /2/.

Výsledné vlastnosti polymeru z hlediska molekulárního, tak jak již bylo výše uvedeno, jsou předurčeny velikostí makromolekul, která je vyjadřována polymerizačním stupněm, resp. molekulovou hmotností a jejichž relativní četnost délek v polymeru je znázorňována distribuční křivkou. Mezi velikostí makromolekul a mechanickými a fyzikálními vlastnostmi polymeru existuje přímá závislost. Čím je molekulová hmotnost větší, tím jsou např. lepší mechanické vlastnosti, naopak horší vlastnosti reologické (tekutost taveniny) /2/, /3/.

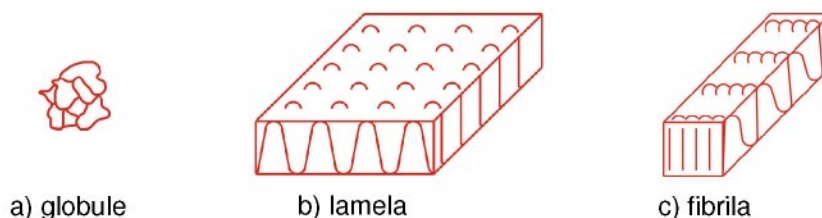
Velikost makromolekul, tak jako chemické složení polymerů ovlivňuje společně s dalšími faktory (např. vzdáleností makromolekul) velikost sil působících mezi makromolekulami navzájem. Tyto intermolekulární síly ovlivňují nejen vzájemnou soudržnost makromolekul, ale také jejich rozpustnost, zpracovatelnost, mechanické a další užité vlastnosti. Velikost mezimolekulárních sil je úzce spojena s polarizací polymerů, kterou způsobuje polarizovatelnost kovalentních vazeb mezi jednotlivými atomy v makromolekulách (v důsledku chemického složení polymeru), kdy vazebné elektrony jsou posunuty na stranu atomu s větší afinitou elektronů. Polárnost polymerů má za následek jejich navlhavost /2/.

2.1.1.2 Volba materiálu z hlediska nadmolekulární struktury

Značný vliv na vlastnosti polymerů má jejich nadmolekulární struktura (morfologie), tedy vzájemné uspořádání makromolekul. Makromolekuly mohou vytvářet více anebo méně uspořádanou nadmolekulární strukturu. Mezní stavy představují struktury amorfní, postrádající jakoukoliv uspořádanost a krystalické se znatelným stupněm uspořádanosti /3/, /4/.

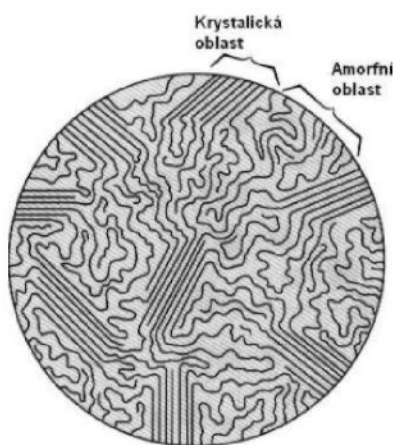
Amorfní stav je tedy takový, v němž jsou molekuly statisticky neuspořádané nebo orientované, aniž jsou jejich vzájemné vzdálenosti nějak pravidelně rozděleny a strukturními body nelze proložit žádné mřížkové roviny. Amorfní plasty se tedy skládají z neuspořádaných makromolekul, jejichž základním morfologickým útvarem

jsou tzv. globule (viz obr. 2.2a). Naopak za látku *krystalickou* označujeme takovou, kde se její elementární strukturní jednotky opakují v pravidelných vzdálenostech ve třech prostorových směrech, neleží v jedné rovině a vykazují tak značnou míru uspořádanosti. Morfologickým útvarem krystalických plastů (vznikajících z roztoku polymeru) je pak lamela, popřípadě fibrila (viz obr. 2.2b,c), je-li na těleso působeno smykovými silami /6/. Ve většině případů se vyskytují vedle sebe oba stavy: krystalický i amorfní. V takovémto případě jde o stav *semikrystalický* a výsledný poměr amorfní a krystalické fáze v polymeru (stupeň krystalizace) nám předurčuje budoucí vlastnosti plastu. Zvyšování krystalického podílu v polymerech na úkor amorfních má za následek změnu jeho mechanických vlastností, jako například zvýšení pevnosti, modulu pružnosti, odolnosti proti opotřebení, tvrdosti, ale také tvarové stálosti, avšak dochází k poklesu tažnosti a rázové houževnatosti /3/.

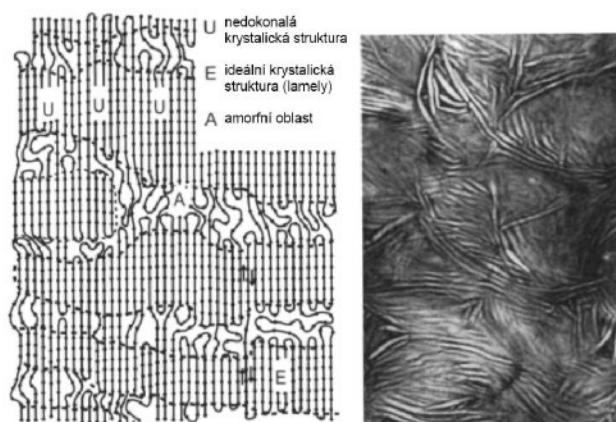


Obr. 2.2 Základní tvary nadmolekulární struktury plastů /2/

Makromolekuly mohou čistě krystalický stav vytvořit jen teoreticky a již z podstaty vzniku krystalické fáze musí vedle maximálně krystalické oblasti (tzv. krystalitů) vzniknout nutně též oblast amorfní. Statistické rozdělení krystalické a amorfní oblasti a jejich velikost nezávisí na délce makromolekul. Jednotná makromolekula může současně náležet k různým oblastem a může být podstatně větší než krystalit. Takovéto znázornění semikrystalické struktury popisuje micelární teorie krystalizace /6/, modelově znázorněná na obr. 2.3, tzv. dvoufázovém modelu úsekové krystalizace, zvaný též modelem „roztřepených micel“. Tento model byl považován za jediné možné vysvětlení struktury semikrystalických polymerů do doby, než byly prostudovány monokrystaly. Většina semikrystalických polymerních materiálů má v izotropním stavu strukturu, kterou nejlépe vystihuje právě tento dvoufázový model. Přípravou monokrystalů krystalizací polymerů z roztoku však byla potvrzena struktura polymeru odpovídající lamelární teorii krystalizace /6/. Tato teorie vychází z existence jediné fáze (viz obr. 2.4.) a to krystalické, která však ve struktuře obsahuje různé množství poruch. Tato místa s defekty odpovídají podle starších představ amorfní fázi. Tomuto modelu by se mohla blížit struktura vysoce krystalických polymerů (POM, PE) zkrystalizovaných za vysokých tlaků /6/. Tato struktura vykazuje uspořádanost na malé vzdálenosti, v malých oblastech, ale při prodlužování vzdálenosti uspořádanost klesá.

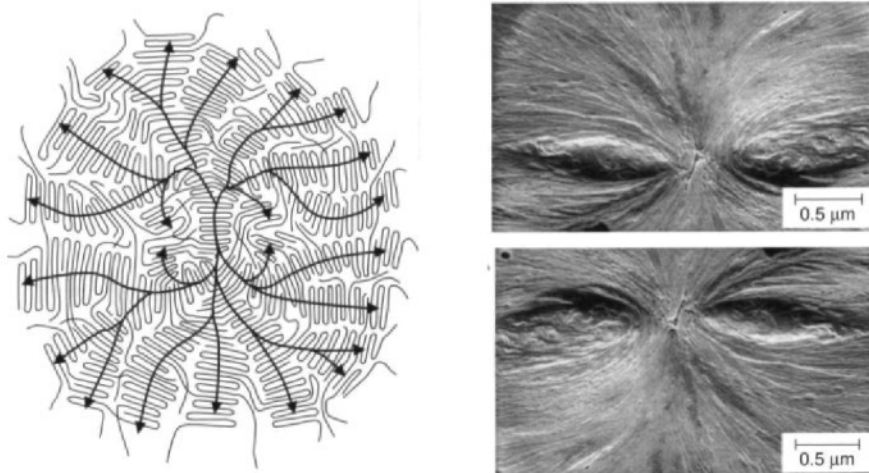


Obr. 2.3 Znárodnění představy o micelární struktuře krystalických polymerů /5/



Obr. 2.4 Znárodnění představy o lamelární struktuře krystalických polymerů /7/

S dokonalými krystaly polymerů (monokrystaly), jež mají tvar tenkých destiček, tzv. lamel, se v praxi nesetkáme, neboť jsou připravovány při zcela jedinečných podmínkách v laboratořích krystalizací polymeru z roztoku /3/. Při tuhnutí reálných výrobků z taveniny polymerů nejsou podmínky pro vznik monokrystalů příznivé a vytvářejí se tak útvary polykrystalického charakteru, tzv. sférolity (viz obr. 2.5). Jsou to shluky lamel, vycházející ze společného centra a rozrůstající se na všechny strany, často jsou vrtulovitě stočené. Sférolity vyrůstají z oddělených center a vzájemně se dotýkají. Jejich růst končí dotykem se sousedním sférolitem. Na jejich styčné ploše dochází k prorůstání lamel, což je příznivé pro soudružnost hmoty /3/, /6/, /8/.

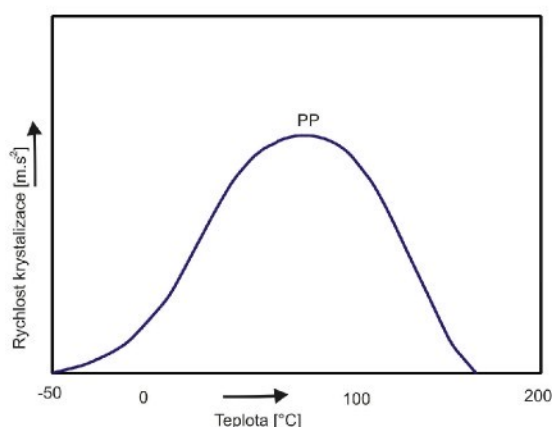


Obr. 2.5 Schéma sférolitu /7/

2.1.2 Faktory ovlivňující tvorbu krystalické struktury

Schopnost polymerů vytvářet uspořádanou strukturu závisí na struktuře makromolekulárního řetězce, velikosti makromolekul, resp. velikosti mezimolekulárních sil a v neposlední řadě také na kinetických podmínkách tuhnutí

taveniny, tj. teplotě a času, resp. rychlosti nukleace (rychlosti tvorby krystalizačních zárodků) a rychlosti růstu krystalitů. Z hlediska struktury makromolekulárního řetězce je pro vznik vyšší uspořádanosti makromolekul vhodnější jednodušší, pravidelná a symetrická stavba makromolekuly lineárního tvaru s dostatečnou konformací (pohyblivostí) vhodnou pro vznik krystalitů. Míra uspořádanosti se zvyšuje rovněž s rostoucí velikostí mezimolekulárních sil, avšak hledisko struktury makromolekulárního řetězce je mnohem významnější, což lze ostatně prokázat na příkladu polyetylenu a polyamidu /9/. Z obr. 2.6. je zřejmé, že těsně pod teplotou tání se tvoří jen malé množství zárodků, ale se snižující se teplotou rychlost nukleace roste až k maximu, načež opět klesá v důsledku omezení pohyblivosti makromolekul /2/. Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů. Při pomalém ochlazování se vytvoří malé množství zárodků a vzniká hrubozrnná struktura krystalitů. Pro dosažení jemnozrnné struktury musí krystalizace probíhat při teplotě, kdy vzniká velké množství zárodků /2/.



Obr. 2.6 Závislost rychlosti krystalizace polypropylenu na teplotě /2/

V technické praxi lze připravit plasty s požadovanými vlastnostmi na míru dle podmínek jejich aplikace. Využít lze přitom přísad modifikujících především jejich fyzikálně - mechanické vlastnosti (změkčovadla, maziva, plniva, pigmenty, apod.), popřípadě přísad majících ochranný účinek vůči degradačním procesům (retardéry hoření, tepelné a světelné stabilizátory, aj.) /3/. Vzhledem k zadání bakalářské práce související především s problematikou tvorby morfologie polymerů ve fázi tuhnutí taveniny polymeru je vhodné upozornit na možnost přidávání nukleačních činidel k polymerům. Pomocí nukleačních činidel, např. sloučenin kovů, lze dosáhnout stejnorodé, jemnozrnné struktury, která je z hlediska výsledných vlastností polymerních materiálů příznivější, neboť se zvyšuje stupeň krystalizace (viz kap. 2.1.1.1). Nukleované typy polymerů tak vykazují větší tuhost, pevnost, tvrdost, tvarovou stálost za tepla, ale menší tažnost a rázovou houževnatost.

U semikrystalických plastů, zejména polypropylenu, je v automobilovém průmyslu ke zvýšení stupně krystalizace používáno anorganického minerálního plniva, nukleačního činidla - talku (nebo též mastku). Jeho množství se u jednotlivých typů plastů pohybuje v rozmezí 5 až 40 hmot. %. Předností talku v polymeru je v důsledku vyššího stupně krystalizace vyšší tuhost, tepelná vodivost, tepelná roztažnost, tepelná stabilita, nižší tepelná roztažnost, tažnost, ale také křepové chování /10/, /11/. Mimo jiné snižuje náklady polymeru, rozdíly ve smrštění výstřiků, nasákavost, propustnost plynů a chemických látek, stárnutí výstřiků a zlepšuje jejich kluzné vlastnosti a také proznačování bílých skvrn na povrchu výrobku /11/. Se vzrůstajícím obsahem talku však klesá ořezatelnost polymerního dílce /11/.

2.1.3 Proces vstřikování termoplastů a jeho vliv na morfologii výstřiků

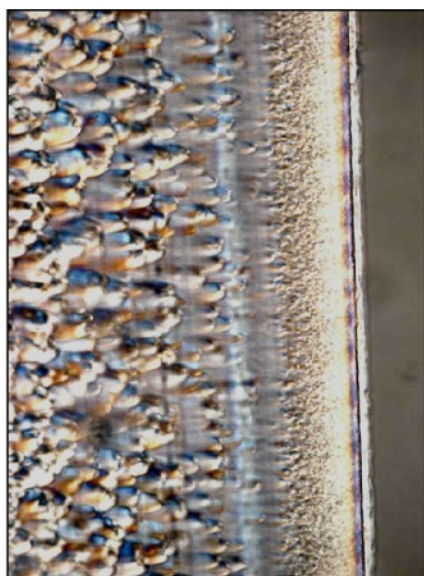
Vstřikování je cyklický, nestacionární děj, při kterém je plast vystaven anizotermickému tváření. Zpracovávaným materiálem mohou být termoplasty, reaktoplasty nebo elastomery. Ve většině případů se však pro vstřikování používají termoplasty, proto je dále tato technologie popisována ve vztahu k těmto polymerům.

Vstřikování je zpracovatelský proces, nebo-li způsob tváření polymerních materiálů, u kterého se zplastikovaná a homogenní tavenina plastu vstřikuje vysokou rychlostí do uzavřené tvarové dutiny formy, zajištěné proti otevření silou, která musí být větší, než síla vyvozená tlakem v dutině formy. Jedná se tedy o proces, kdy na plast v podobě taveniny působí značné mechanické síly a kdy tvářený plast prochází složitými tepelnými ději, při nichž tavenina je ve vstřikovací formě nejprve tvářena, poté tuhne a dále chladne v temperované vstřikovací formě. Výstřik je z formy vyjímán pomocí vyhazovacího mechanismu (vyhazovacími kolíky, stírací deskou, apod.) ve chvíli, kdy je celý jeho objem tvarově stálý. Vstřikovací stoj (hydraulický, elektrický nebo kombinovaný) se skládá z uzavíracího mechanismu (ústrojí hydraulické, hydraulicko – mechanické, popřípadě elektromechanické), vstřikovací a řídicí jednotky /2/, /3/.

Významnou úlohu zde zaujímá teplota taveniny, velikost vstřikovacího tlaku a dotlaku ovlivňující fázi plnění, ale také vznik vnitřních napětí ve výstřiku, jeho deformaci či anizotropii vlastností v důsledku orientace makromolekul a plniva. Vysoká teplota taveniny, popřípadě větší doba prodlevy materiálu v tavicí komoře, která je jinak příznivá pro dobrou homogenitu taveniny, může způsobit nežádoucí degradaci hmoty, mající za následek změnu užitečných vlastností výrobku. Rovněž teplota formy (resp. temperačního média) ovlivňuje způsob utváření nadmolekulární

struktury plastů, tvarovou a rozměrovou stálost výstřiků, tak jako jejich konečné fyzikální a mechanické vlastnosti. Je tedy zřejmé, že technologické parametry (jejich velikost a doba působení), které se mezi sebou výrazně ovlivňují, jsou významnými faktory ovlivňující vlastnosti a kvalitu výstřiku /2/, /3/.

Rozhodujícím technologickým parametrem, z hlediska utváření morfologie plastů a konečné kvality výstřiku, je na základě odborných studií /12/ teplota formy (teplota temperačního média), resp. konstrukce temperačního systému vstřikovací formy a doba chlazení výstřiku během procesu vstřikování. Temperačních systémů vstřikovací formy (související s přenosem tepla uvnitř formy) existuje v průmyslové praxi včetně nekonvenčních způsobů temperování celá řada /13/. Temperační systém musí umožňovat rychlý (ekonomické hledisko), ale především rovnoměrný (technologické hledisko) odvod tepla z taveniny plastu ve fázi tuhnutí a chladnutí výstřiku. V této fázi procesu vstřikování lze přitom příznivě ovlivnit především vlastnosti semikrystalických termoplastů a to v důsledku utváření jejich morfologie. Hlavní prvky nadmolekulární struktury semikrystalického termoplastu jsou přitom utvářeny nejen během chlazení taveniny (primární krystalizace), ale také následně ve volném prostoru (sekundární krystalizace). Nejdéle chladne a zůstává v tekutém stavu polymer uprostřed dutiny formy, naopak u stěny je ochlazen téměř okamžitě /12/. Tyto rozdílné podmínky vedou ke strukturnímu rozlišení mezi slupkou a jádrem tělesa, tak jak je patrné z mikrosnímků struktury (viz obr. 2.7. a obr. 2.8.) pro PE Liten MB 77 temperovaného při 20°C a 80°C, získaných pozorováním mikrotomových řezů v polarizovaném světle světelného mikroskopu /12/. Pro dosažení vysoké úrovně krystalizace, která se rozšíří přímo až do povrchové vrstvy výstřiku, je nezbytné pracovat s vyššími teplotami formy. Nadměrné ochlazení (vlivem nižší teploty formy) brání tvorbě sférolitů v povrchové vrstvě a u výrobků s následným tepelným působením má za následek tzv. dokrystalizaci, vyznačující se dodatečnou změnou rozměrů i vlastností výstřiků. Při rychlém ochlazení nemají všechny polymerní segmenty čas zaujmout dokonalé uspořádání krystalického stavu. Vzniklé krystaly obsahují řadu nedokonalostí, vad. Navíc řada makromolekul může být pro špatnou krystalizační schopnost vypuzena z primárních krystalů a zůstane v amorfním stavu. V průběhu času dochází vlivem tepelných pohybů k pozvolnému přeuspořádání některých úseků makromolekul, snižování kontrakce defektů a k zdokonalování stávajících krystalů. Tím se zvyšuje stupeň krystalizace polymeru a dochází ke změnám vlastností výrobku /3/, /6/.



Obr. 2.7 Struktura PE, $T_{tm} = 20\text{ °C}$, $t_s = 2\text{ mm}$
zvětšení (50x) /12/



Obr. 2.8 Struktura PE, $T_{tm} = 80\text{ °C}$, $t_s = 2\text{ mm}$
zvětšení (50x) /12/

Vyšší teplota formy navíc mimo jiné ovlivňuje tekutost plastu, rychlost plnění, dobu chlazení, povrchové vlastnosti výrobku (např. lesk), teplotu taveniny, dotlak, vnitřní pnutí, velikost výrobního a dodatečného smrštění /3/.

2.2 METODY HODNOCENÍ MORFOLOGIE POLYMERŮ

Nadmolekulární strukturu polymerů (morfologii) lze v technické praxi více či méně účinně hodnotit např. stanovením hustoty, hodnocením mechanických vlastností polymerů, měřením tepla tání, hodnocením mikrotomových řezů v polarizovaném světle světelného mikroskopu, rentgenografií apod.

2.2.1 Hodnocení hustoty polymerů

Nejednodušší a také nejrychlejší kontrolou vstřikovaných dílců v procesu vstřikování, používanou standardně v průmyslové praxi, je metoda „vážení výstřiků“, resp. stanovení jejich hustoty. Tato metoda umožňuje kontrolu nastavení technologických parametrů a sledování nežádoucích změn hustoty výstřiku (hmotnosti) v důsledku utváření nadmolekulární struktury během fáze tuhnutí.

Jak již bylo uvedeno, je struktura semikrystalických polymerů tvořena krystalitami obklopenými amorfními oblastmi. V krystalitech vytvářejí makromolekuly pravidelnou krystalovou mřížku a jejich uspořádání je těsnější než v amorfních oblastech. To se projevuje i odlišnými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi obou fází. Metody stanovení krystalizace tak tedy spočívají ve využití rozdílných fyzikálních projevů krystalické a amorfní fáze.

Stanovení stupně krystalizace z hustoty je experimentálně nenáročná, rychlá a přitom velmi citlivá metoda [14]. Hmotnostní podíl krystalické „ x_{cm} “ fáze v polymeru je dán vztahem (2.1), kde je

$$x_{cm} = \frac{m_c}{m} = \frac{\rho_c \cdot V_c}{\rho \cdot V} \quad (2.1)$$

m - hmotnost vzorku [kg]; m_c - hmotnost krystalické fáze [kg]; V - objem vzorku [m^3]; V_c - objem krystalické fáze [m^3]; ρ - hustota vzorku [$kg \cdot m^{-3}$]; ρ_c - hustota krystalické fáze [$kg \cdot m^{-3}$]. Hmotnost vzorku „ m “ je dána součtem hmotností krystalické fáze „ m_c “ a amorfní fáze „ m_a “:

$$m = m_c + m_a = \rho \cdot V = \rho_c \cdot V_c + \rho_a \cdot V_a \quad (2.2)$$

Rovněž platí i aditivita objemů:

$$V = V_c + V_a \quad (2.3)$$

Pro objemový podíl krystalické fáze $\frac{V_c}{V}$ z rovnice (2.3) vyplývá:

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \frac{V_a}{V} \quad (2.4)$$

Vyjádřením $\frac{V_a}{V}$ pomocí rovnice (2.2), substitucí $V_c = V - V_a$ a dosazení do rovnic (2.1) a (2.4) se získají konečné vztahy pro výpočet hmotností „ x_{cm} “ a objemové krystalizace „ x_{cv} “, v nichž se vyskytují pouze hustoty:

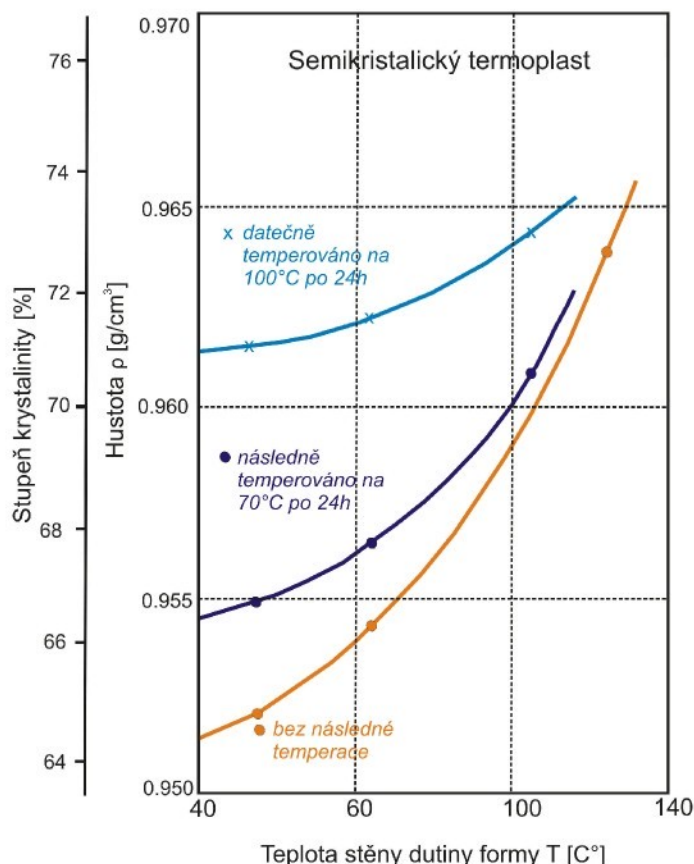
$$x_{cm} = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad (2.5)$$

$$x_{cv} = \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad (2.6)$$

Hustotu dokonalé krystalické fáze „ ρ_c “ lze určit na základě rentgenografické analýzy z rozměrů základní krystalické buňky, ve které daný polymer krystalizuje. Hustotu amorfní fáze „ ρ_a “ lze v některých případech zjistit extrapolací teplotní závislosti hustoty taveniny na laboratorní teplotu. Hustota vzorku „ ρ “ je stanovena dle ČSN EN ISO 1183, například imerzní metodou vážením vzorku na vzduchu a v imerzní kapalině o známé hustotě.

Hodnota hustoty u semikrystalických polymerů dosahuje zpravidla vyšších hodnot než u polymerů amorfních. Závislost hustoty, resp. stupně krystalizace na podmínkách teploty teploty vstřikovací formy je pro semikrystalický termoplast zřejmá z obr. 2.9. S rostoucím stupněm krystalizace se zvyšuje hustota polymeru. Uvedená závislost znázorňuje také změnu stupně krystalizace polymeru při působení zvýšených teplot v důsledku sekundární krystalizace, která má za

následek nejen změnu fyzikálních a mechanických vlastností, ale také změnu tvarové a rozměrové přesnosti výstřiku.



Obr. 2.9 Vliv teploty stěny dutiny formy a podmínek teploty na hustotu a stupeň krystalinity ve vstřikovaném výrobku /15/

2.2.2 Hodnocení mechanických vlastností

Sférolity různých polymerů a vzniklé za různých podmínek se mohou dosti podstatně odlišovat. Na jejich velikosti, dokonalosti a počtu vždy závisí optické a zejména mechanické vlastnosti polymerů, které jsou hodnoceny dle materiálových standardů. Podle působení zatěžující síly na zkušební těleso rozeznáváme zkoušky statické a dynamické. Statické zkoušky se vyznačují klidně a rovnoměrně se zvyšující silou, obvykle až do porušení zkušebního objektu. Dynamické se mohou dále dělit na rázové, kdy síla na zkušební předmět působí rázem cizího tělesa (např. Charpyho a Izodovo kladivo) nebo cyklické, kdy se síla mění rovnoměrně (obvykle má sinusový charakter) /2/.

Krystality ve struktuře polymeru působí jako „tuhé vměsky“, ale také jako kotvící místa molekul z amorfni fáze a tím přispívají k tuhosti, pevnosti a teplotní odolnosti materiálu. Při běžných provozních podmínkách (standardním prostředí dle ISO 291) jsou amorfni polymery tvrdé, křehké s vysokým modulem pružnosti, zatímco semikrystalické polymery jsou houževnaté s nízkým modulem pružnosti. S rostoucím podílem krystalické fáze vzrůstá modul pružnosti, mez kluzu i pevnost,

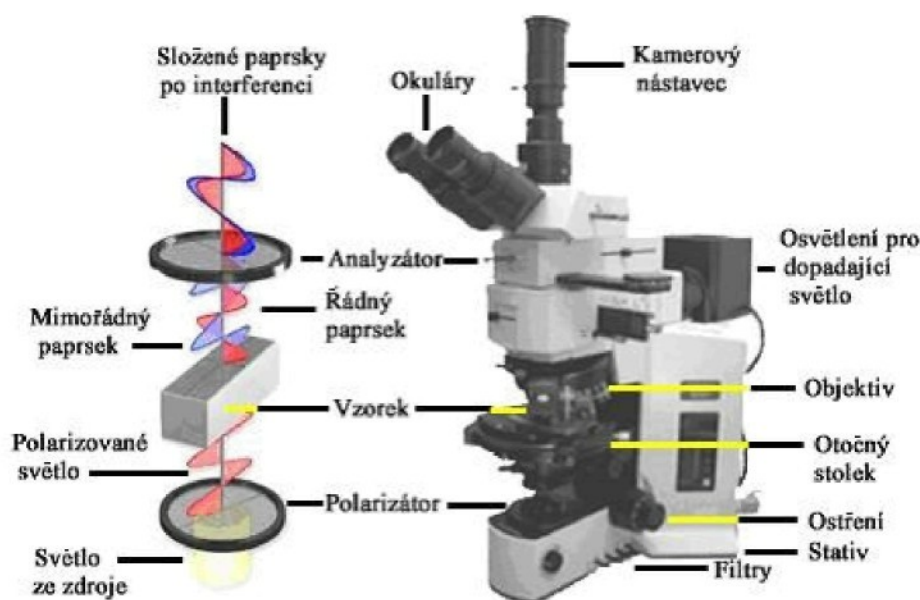
naopak klesá deformace na mezi kluzu a tažnost. Je třeba však upozornit, že mechanické vlastnosti závisí nejen na samotné velikosti krystalického podílu, ale i na tom, jak jsou krystality velké a vzájemně uspořádané.

2.2.3 Hodnocení struktury v polarizovaném světle

Polarizační mikroskopie zabývající se hodnocením struktury v polarizovaném světle je nedestruktivní snadno aplikovatelnou metodou. Využití polarizovaného světla při studiu struktury závisí na nadmolekulární struktuře polymeru. Semikrystalické polymery krystalizují bez přítomnosti velkého smykového napětí a jsou charakteristické svou strukturou sferolitů. Velikost, tvar a typ sferolitů jsou určeny teplotními podmínkami a podmínkami toku taveniny při krystalizaci /16/, /17/.

Nadmolekulární struktura polymeru se stanoví ze zkušební vzorku. Při práci s polymery je z hlediska kvality vyhodnocení výsledků nejlepší a nejspolehlivější způsob přípravy vzorku pomocí mikrotomu. Podle druhu materiálu a jeho struktury jsou vzorky řezány mikrotomovými noži nebo žiletkami na tloušťku již od 0,5 μm /16/.

Výsledná struktura je posuzována polarizačním mikroskopem, který je vybaven polarizačním zařízením umožňující studium jevů, které nejsou v nepolarizovaném světle pozorovatelné. Toto zařízení je založeno na principu uspořádanosti světelných vln polarizovaného světla. Ty jsou uspořádané a kmitají např. jen v jednom směru kolmo ke směru šíření (u normálního světla kmitající ve všech směrech kolmo na směr šíření). Uspořádanost polarizovaného světla lze provést pomocí procházejícího světla, aplikované pro studium tenkých průhledných desek nebo odrazem, používané pro studium neprůhledných výbrusů /16/.



Obr. 2.10 Polarizační mikroskop (Olympus BX 51P) /17/

Polarizační zařízení, jež je nejdůležitější částí mikroskopu obsahuje dva nikoly. První nikol, polarizátor, je zabudován v dolní části mikroskopu. Druhý, analyzátor, je umístěn v tubu a je možné ho vysunout a tím odstranit z optické soustavy mikroskopu. Zkoumat výslednou nadmolekulární strukturu můžeme pouze s polarizátorem nebo s oběma nikoly, to způsobuje pozorování se zkříženými nikoly. Zde je výsledkem zhasnuté světlo, neboť polarizátor polarizuje světlo předozadním směrem a analyzátor pravolevým směrem (světlo polarizované polarizátorem je zastaveno analyzátozem) /16/.

2.2.4 Hodnocení struktury metodou termické analýzy

Termická analýza (thermal analysis – TA) je experimentální metodika posuzující změny fyzikálně chemických vlastností látek (v našem případě polymerů) sledovaného systému v závislosti na čase nebo na teplotě, při jeho ohřevu. Základním jevem důležitým pro metody termické analýzy je změna entalpie. Každou látku lze charakterizovat obsahem volné entalpie „G“, která je daná vztahem (2.7.):

$$G = H - T \cdot S \quad (2.7)$$

kde H je entalpie [J], T je absolutní teplota [K] a S [J.K⁻¹] je entropie.

Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout takový stav, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. Příkladem může být přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty menší obsah volné entalpie a je tedy stálější. K vytvoření stabilnější krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné entalpie může při ohřevu vzorku dojít i postupně přes jednotlivé mezistupně. Takovou přeměnou může být tání, var, sublimace, krystalická přeměna, chemická reakce apod. Přeměna je pak charakterizována teplotou a změnou entalpie. Změna entalpie může být provázena i změnou hmotnosti sledované látky, jako tomu je např. při chemickém rozkladu, dehydrataci, sublimaci nebo oxidaci /4/.

Pro posouzení měření fyzikálně chemických změn vlastností látek se předpokládá znalost obecných termoanalytických veličin. Základní stavovou funkcí kalorimetrických měření (bez chemických či fázových změn) je tepelná kapacita „c“, což je teplo „Q“ absorbované uzavřeným systémem při zvýšení teploty o 1 K. Tepelná kapacita materiálu se nejčastěji vyjadřuje specifickým teplem (měrným teplem). Specifické teplo je teplo (viz rovnice 2.8) potřebné na ohřátí jednotkového látkového množství o 1 K /4/.

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p \quad (2.8)$$

Zavedením stavové funkce entalpie ($H=U+p.v$) platí pro děje probíhající za konstantního tlaku rovnice (2.9):

$$\frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = c_p \quad (2.9)$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku „ c_p “ je kalorimetricky měřitelná veličina. Z experimentálního měření závislosti „ c_p “ na teplotě při konstantním tlaku lze vypočíst hodnoty entalpie, entropie a volné entalpie, při libovolné teplotě. Z teplotní závislosti tepelné kapacity lze integrací vyhodnotit teplotní závislost entalpie „ H “ vzhledem ke zvolené referenční teplotě „ T_0 “ (viz rovnice 2.10) a entropie „ S “ (viz rovnice 2.11):

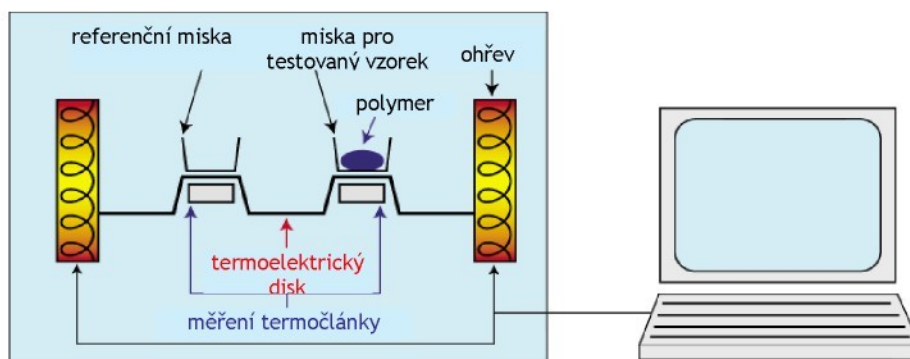
$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T c_p \cdot dT \quad (2.10)$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} \cdot dT \quad (2.11)$$

Úpravou rovnice (2.7) na základě výše uvedených závislostí entalpie a entropie na teplotě, získáme rovnici (2.12):

$$G(T) = H(T) - T \cdot S(T) \quad (2.12)$$

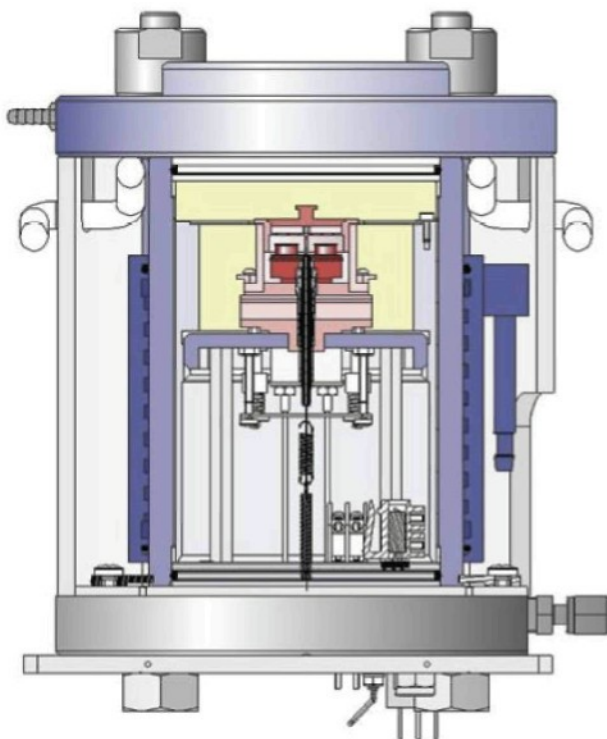
Řada termoanalytických metod je založena na indikaci změn entalpie studovaného materiálu (DTGA, TGA, DSC, TMA, DTA, ad.). Metodicky výhodnější je metoda DSC (diferenční snímací kalorimetrie, též používáno diferenční výkonová analýza nebo entalpická termická analýza), kde měřenou veličinou je difference kompenzačních tepelných toků, udržujících vzorky ve zvoleném teplotním programu. Toto se děje měřením jejich teplotního rozdílu, který však neslouží k vlastnímu měření, ale výhradně pro regulaci. V ideálním případě má tento rozdíl během měření zůstat nulový. Konkrétní měřenou veličinou je tepelný příkon do vzorku, potřebný k udržení nulového tepelného rozdílu mezi vzorkem a srovnávací látkou v závislosti na čase nebo na teplotě vzorku měnící se lineárně s časem. Jak vzorek, tak srovnávací látka jsou vystaveny shodným teplotním režimům /4/, /18/.



Obr. 2.11 Schéma principu metody DSC /19/

DSC cela (viz obr. 2.11 a obr. 2.12) je konstruována tak, že referenční i měrné místo má vlastní zdroj tepla. Přístroj má dva regulační obvody (viz obr. 2.11). Prvý zajišťuje požadovanou teplotu jako celku, tj. do vzorku, reference dodává stejné množství tepla. Druhý regulační obvod snímá teploty v obou měrných místech a dodává (za využití individuálních vyhřívacích elementů) energii do měřeného či referenčního vzorku, aby korigoval rozdíl mezi teplotami. Signál odpovídající rozdílu dodaných tepelných energií je pak přímo úměrný tepelné energii uvolněné či pohlcené při sledovaném ději – přechodu /4/, /18/.

Zaznamenáváním potřebného tepelného příkonu k udržení nulového tepelného rozdílu mezi vzorkem a srovnávací látkou vzniká DSC křivka (termogram). Výsledný tvar termogramu je znázorněn na obr. 2.13. Ze vzniklého termogramu lze vyčíst teplotu skelného přechodu, teplotu tání krystalické fáze, přičemž při teplotě skelného přechodu se mění skokem specifická tepelná kapacita. Na obr. 2.13 je též uveden příklad nerovnovážného děje (dokrystalizace), který vzniká při větším rozdílu mezi rychlostí ohřevu v přístroji DSC a rychlostí

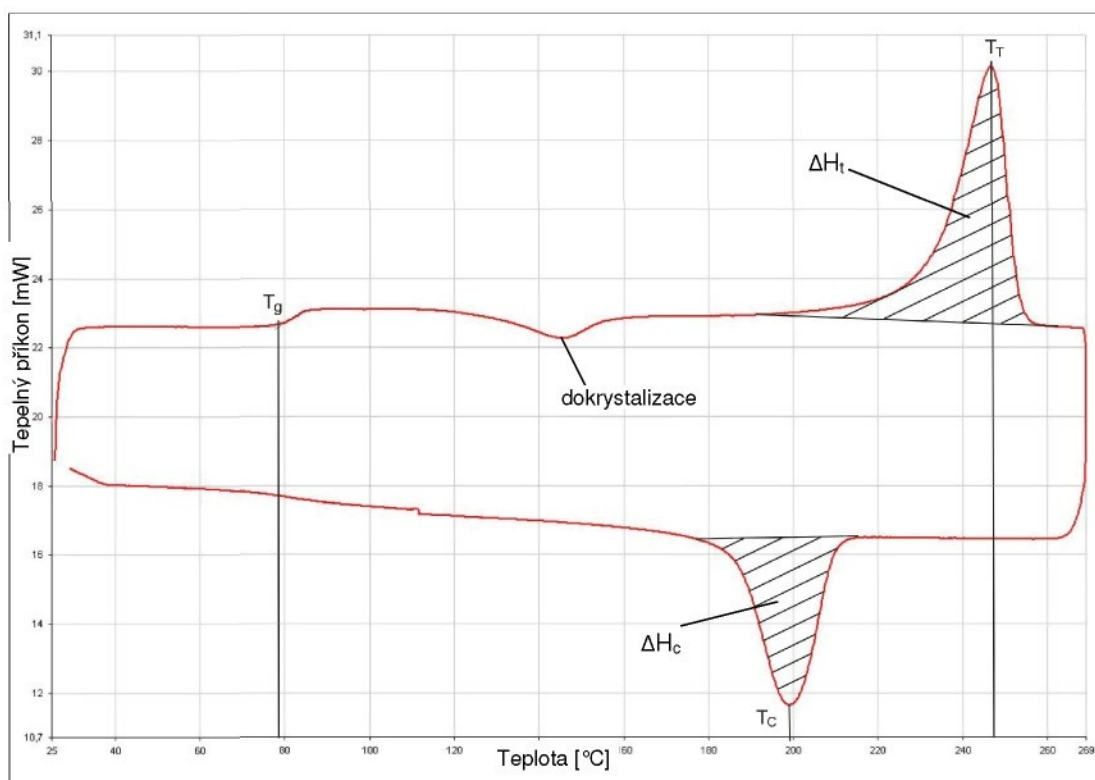


Obr. 2.12 Příčný řez měřicí hlavou /19/

ochlazování polymeru z oblasti nad „ T_g “. U pomalu krystalizujících polymerů, které byly při zpracování rychle ochlazeny, se tak může při pomalém ohřevu objevit exotermní minimum způsobené dodatečnou krystalizací nad „ T_g “. Teplota tání krystalického podílu „ T_T “ je obvykle definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina. Tomu odpovídá teplota vrcholu maxima, viz obr. 2.13. Pomocí plochy úměrné teplotě tání se zjistí hodnota entalpie. Porovnáním výsledné entalpie tání částečně krystalického polymeru zkoušeného vzorku „ ΔH_t “, u něhož během ohřevu nedošlo k dodatečné krystalizaci, s teoretickou entalpií tání plně krystalického polymeru „ ΔH_t^* “ je získán hmotnostní podíl krystalů „ x_c “ ve výchozím vzorku dle rovnice (2.13):

$$x_{cm} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t^*} \quad (2.13)$$

Pomocí metody DSC lze dále zjistit již zmíněné měrné teplo „ c_p “, teplo krystalizace „ ΔH_c “ (při ochlazování vzorku), rychlost krystalizace „ v_c “ a teplotu krystalizace „ T_c “ /18/.



Obr. 2.13: Charakteristický průběh termogramu částečně krystalického polymeru

Strukturu polymerů lze hodnotit i dalšími vědeckými metodami, ty však zpravidla vyžadují větší odbornost při jejich aplikaci. Jedná se např. o rentgenografii. Z difrakce záření X v oblasti velkých úhlů, tzv. širokouhlé difrakce (WAXS), lze získat informace o obsahu krystalického podílu (z intenzity krystalických a amorfních reflexí), hustotě krystalické fáze (z rozměrů základní krystalické jednotky), velikost krystalitů (z rozšíření reflexních čar) apod. Kromě běžných reflexí v oblasti velkých úhlů vykazují semikrystalické plasty rozptyl také v oblasti malých úhlů. Z malouhlové difrakce záření X (SAXS) je možno stanovit periodicitu struktury pomocí tzv. „dlouhých period“ /6/, /12/. K určování struktury lze využít také metody NMR spektroskopie, tedy jaderné magnetické rezonance, jejíž princip spočívá v tom, že se jádra atomů (vodíku, uhlíku ^{13}C a dalších) v magnetickém poli uspořádají určitým způsobem a po ozáření radiovými vlnami emitují energii jako NMR signál. Z něj se určí struktura dané látky. Ke studiu morfologie lze použít také elektronové mikroskopie, která je analogií mikroskopie světelné, avšak místo se světelným paprskem pracuje s proudem elektronů a s elektrickými či elektromagnetickými čočkami /6/.

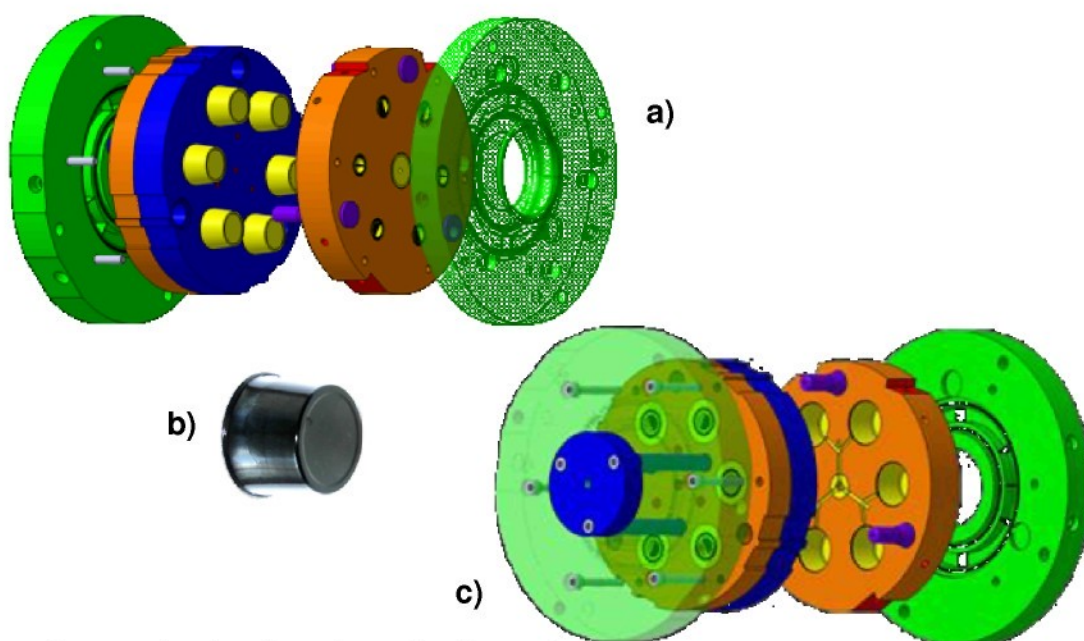
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této práce je zhodnocení vlivů podmínek teploty vstřikovací formy (teploty teplotního média a materiálu formy) na utváření nadmolekulární struktury plastu, tj. velikost stupně krystalinity pomocí metody DSC. Experimentální část je rozdělena do dvou hlavních kapitol zabývajících se vstřikováním výrobku při konkrétních teplotních podmínkách a studiem fázové přeměny výstřiků metodou DSC.

3.1 VOLBA FORMY

K experimentálnímu měření, hodnocení vlivů podmínek teploty na nadmolekulární strukturu plastů, resp. velikost stupně krystalinity byla vybrána vstřikovací forma (viz obr. 3.1), která svojí konstrukcí umožňuje snadnou výměnu tvarových jader (tvárníků) pro hodnocení vlivu materiálu tvarových částí formy na proces chlazení výstřiku.

Jedná se o šestinásobnou dvoudeskovou formu s jednou dělicí rovinou umožňující výrobu kelímku o váze ca 3 g. Tvarové dutiny formy jsou rozmístěny vzhledem k hlavnímu kanálu do hvězdy, při němž je zaručeno rovnoměrné plnění dutin taveninou plastu. Tunelové ústí vtoku, vedené pod řeznou hranou tvárníku, zajišťuje oddělení výstřiku od vtokové soustavy při vyhazování z formy. Rám nástroje je kruhový se třemi vodícími sloupky. Přesné dostředění formy je provedeno kuželovou dosedací plochou vodících sloupků. Vyhození výstřiku včetně vtokového zbytku je zajištěno stírací deskou hydraulicky ovládanou vyhazovačem.

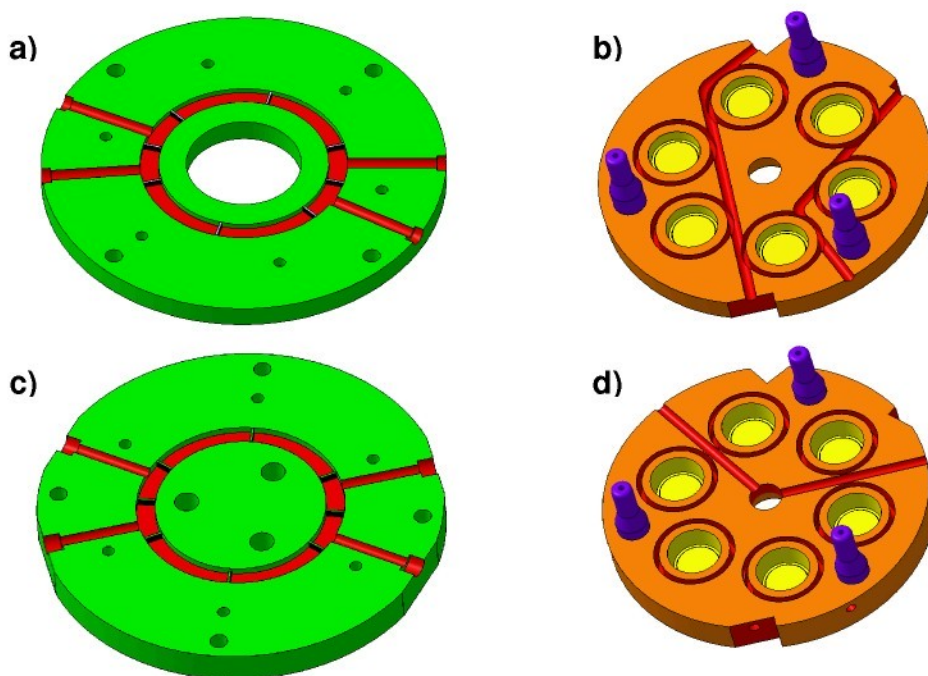


Obr. 3.1 Schéma šestinásobné vstřikovací formy /20/
a) pohled na pohyblivou část formy (tvárníky)
b) vstřikovaný výrobek (kelímek)
c) pohled na pevnou část formy (nalisované tvárnice)

3.1.1 Teplotní formy

Vstřikovací forma je opatřena teplotním systémem pro cirkulující teplotnosné médium (vodu) uvnitř teplotních kanálů. Teplotní systém má tři okruhy pro teplotu tvarových dutin a jeden okruh pro vtokovou vložku. První teplotní okruh je v upínací desce pevné části formy (okruh 1) a další dva samostatné v kotevní desce tvárnic (okruh 2a,b), resp. pevné části formy. Poslední teplotní okruh je v upínací desce pohyblivé části formy (okruh 3), tedy tvárníků. Detailní znázornění teplotních okruhů s cirkulujícím teplotnosným médiem, resp. vodou je uvedeno na obr. 3.2 a jedná se zejména o /20/:

- **okruh 1** přivádí médium do oblasti dna výstřiku, tedy na spodní část tvarové dutiny – tvárnice
- **okruh 2a** temperuje tvarová jádra obtékáním teplotního média okolo tvarových vložek tvárnic
- **okruh 2b** je určen k teplotě vtokové vložky
- **okruh 3** přivádí médium na spodní část tvarových dutin výrobku – tvárníků



Obr. 3.2 Schéma teplotních okruhů vstřikovací formy /20/

- a) schéma okruhu 1, teploty spodních částí tvárnic
- b) schéma okruhu 2a, teploty tvarových jader (stěn tvárnic)
- c) schéma okruhu 3, teploty dna tvárníků
- d) schéma okruhu 2b, teploty vtokové vložky

Pro zajištění cirkulace teplotnosného média uvnitř teplotních kanálů byl použit agregát TA3 (viz obr. 3.3), který slouží především k teplotě vstřikovacích forem i vytlačovacích hlav extrudérů, kde je potřeba udržovat teplotu teplotního média na konstantní teplotě do 95 °C /20/.

Tab. 3.1 Technické údaje temperačního agregátu
TA3 /20/

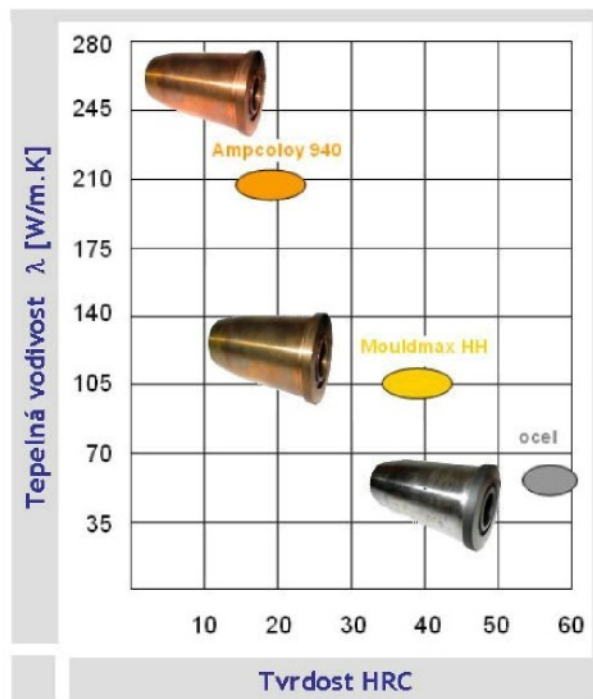
Maximální teplota	°C	95
Topný výkon	kW	3
Výkon čerpadla	l / min	60
Objem nádrže	l	5
Elektrické připojení	V / Hz	400 / 50



Obr. 3.3 Temperační agregát TA3

3.1.2 Materiál tvarového jádra

Důležitou veličinou ovlivňující proces temperace výrobku je tepelná vodivost materiálu. Z tohoto důvodu byly k zjištění vlivu materiálu tvárníku formy na výsledný obsah podílu krystalické fáze výrobku zvoleny tři materiály s rozdílnou tepelnou vodivostí (viz obr. 3.4):



Obr. 3.4 Porovnání hodnot tepelné vodivosti a tvrdosti příslušných materiálů formy

Nástrojová ocel běžně využívaná k výrobě činných částí vstřikovacích forem. Její tepelná vodivost λ se pohybuje v rozmezí hodnot 50÷60 W.m⁻¹. K⁻¹.

Materiál Mouldmax HH od firmy Brusch Wellman Inc. - vysoce pevná slitina mědi vyznačující se chemickým složením obsahující 97,85% Cu, 1,95% Be, 0,25% Co+Ni. Její charakteristické vlastnosti jsou: vysoká tepelnou vodivost, dobrá odolnost proti korozi, leštitelnost, odolnost proti opotřebení, odolnost proti otěru, vysoká pevnost

v tahu $R_m = 1280 \text{ MPa}$ a tvrdost 40 HRC. Fyzikální vlastnosti slitiny jsou uvedeny v tab. 3.2 /21/.

AMPCOLOY 940 od firmy Ancora Praha s. r. o. - chemické složení 96,4% Cu, 2,5% Ni, 0,5% Si, 0,4% Cr. Vyznačuje se pevností $R_m = 669 \text{ MPa}$ a tvrdostí 20 HRC. Jeho tepelná vodivost je 5 - 15 krát vyšší než u nástrojové oceli. Další fyzikální vlastnosti slitiny jsou uvedeny v tab. 3.2 /22/.

Tab. 3.2 Fyzikální vlastnosti materiálu MOLMAX HH a AMPCOLOY 940
/21/, /22/

Teplota	Jednotky	MOLMAXHH	AMPCOLOY 940
Měrná hmotnost ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	8350	8710
Modul pružnosti E	MPa	131100	131000
Součinitel tepelné roztažnosti α	$10^{-6} / \text{K}$	17	17,5
Tepelná vodivost λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	110÷120	208
Specifická teplo c_p	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	380	380

3.1.3 Technologické podmínky vstřikování

K výrobě výstřiků ve zvolené vstřikovací formě byl použit šnekový bezsloupkový hydraulický vstřikovací stroj firmy Engel Victory 80/25 (viz obr. 3.5) o průměru šneku 22 mm, s mikroprocesorovým zařízením CC200.



Obr. 3.5 Vstřikovací stroj Engel Victory 80/25

Vstřikovaným materiálem byl zvolen *PP BJ062UB - 8229* od firmy Borealis A/S, jehož charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.3. Jedná se o nízkoviskozní, semikrystalický termoplast s velice dobrou zabíhavostí a teplotní stálostí. Materiál je běžně používán v různých průmyslových odvětvích, nejvíce však v automobilovém průmyslu /23/.

Tab. 3.3 Fyzikální vlastnosti materiálu PP BJ062UB /23/

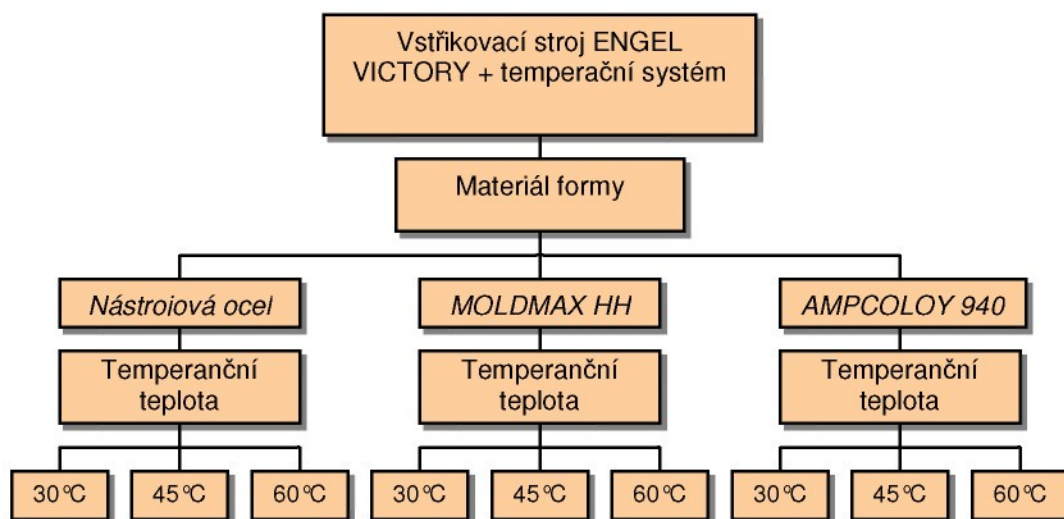
Fyzikální vlastnosti	Podmínky měření	Hodnota	Jednotka	Norma
Hustota	-	910	kg.m ⁻³	ISO 1183
Hmotnostní index toku taveniny	230 °C/2.16 kg	120	g/10 min	ISO 1133
Modul pružnosti v ohybu	2 mm/min	1330	MPa	ISO 178
Napětí na mezi kluzu v tahu	50 mm/min	26	MPa	ISO 527-2
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	50 mm/min	4.2	%	ISO 527-2
Modul pružnosti v tahu	1 mm/min	1450	MPa	ISO 527-2
Vrubová houževnatost dle Charpy	+23 °C	3.4	kJ.m ⁻²	ISO 179/1 eA
Vrubová houževnatost dle Charpy	-20 °C	2.0	kJ.m ⁻²	ISO 179/1 eA
Rázová houževnatost dle Charpy	+23 °C	95	kJ.m ⁻²	ISO 179/1 eU
Rázová houževnatost dle Charpy	-20 °C	55	kJ.m ⁻²	ISO 179/1 eU
Tvrdost vtlačení kuličky	H358/30	-	MPa	ISO 2039
Tvarová stálost za tepla HDT	0.45 MPa	92	°C	ISO 75-2
Tvarová stálost za tepla HDT	1.80 MPa	53	°C	ISO 75-2
Tvarová stálost za tepla Vicat	A (10N)	150	°C	ISO 306
Tvarová stálost za tepla Vicat	B (50 N)	73	°C	ISO 306
Doporučená teplota taveniny pro zpracování	-	220-250	°C	-
Doporučená teplota vstřikovací formy	-	30-60	°C	-

Na vstřikovacím stroji byly na základě odborných poznatků /20/ zvoleny a nastaveny technologické parametry (viz tab. 3.4) potřebné k plynulé produkci výrobku.

Tab. 3.4 Technologické parametry vstřikování /20/

Technologické parametry na stroji Engel Victory		
Nastavovaný parametr		Teplota formy při 30 °C; 45 °C; 60 °C
Teploty topných pásem na válci	[°C]	250 - 240 - 220
Teplota na trysce	[°C]	250
Teplota traverzy	[°C]	ca 18
Uzavírací síla	[kN]	250
Vstřikovací tlak	[MPa]	až 42
Dotlak	[MPa]	35
Doba vstřiku	[s]	3
Doba dotlaku	[s]	10
Doba chlazení (po dotlaku)	[s]	22
Doba odformování	[s]	4
Doba cyklu	[s]	47
Objem dávky	[cm ³]	32

Jednotlivé výrobky byly vstřikovány při třech různých teplotách temperačního média (vody): 30 °C, 45 °C, 60 °C (shodně pro tvárník i tvárnici) a třech materiálů tvarových jader s rozdílnou tepelnou vodivostí: nástrojová ocel, MOLDMAX HH a AMPCOLOY 940, dle obr. 3.6.



Obr. 3.6 Schéma postupu výroby zkušebních vzorků

3.2 MĚŘENÍ KRYSTALINITY METODOU DSC

Úkolem této části práce je pomocí metody DSC (diferenční snímací kalorimetrie) stanovení obsahu podílu krystalické fáze ve struktuře výrobku vstřikovaného za různých podmínek temperace (viz kap. 3.1).



Obr. 3.7 Přístroj DSC6



Obr. 3.8 Chladič Minicholler

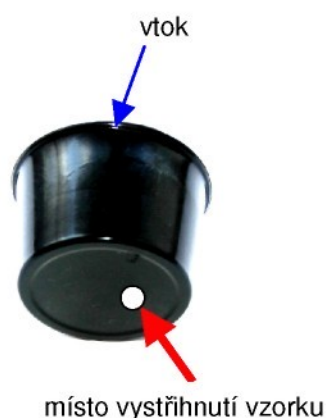
Měření bylo provedeno na přístroji DSC6 firmy Perkin Elmer (viz obr. 3.7) , který je chlazen dusíkem pomocí chladicího agregátu značky Minichiller CC (viz obr. 3.8) a počítače s nainstalovaným kompatibilním softwarem PE Pyris series. Parametry použitých přístrojů jsou uvedeny v tabulce 3.5.

Tab. 3.5 Technické parametry DSC přístrojů /18/

DSC6 Perkin Elmer	
Teplotní rozsah pece	-120 °C ÷ 450 °C
Přesnost	± 0,1 °C
Rychlost ohřevu, chlazení	0,1 ÷ 50 °C/ min
Hmotnost vzorku	3 ÷ 30 mg
Chladič Minichiller CC	
Teplotní rozpětí chladiče	-20 °C ÷ 40 °C
Průtok plynu	
Doporučená rychlost průtoku plynu	20 ml/ min

3.2.1 Přípravné operace před měřením

DSC přístroj registruje rozdíl tepelného příkonu pro vzorek a pro standard, potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu (viz kap. 2.2.4). Zkoušený vzorek o průměru ca 6 mm a hmotnosti ca 25 mg byl děrováním vystříhnut v místě dna výstřiku (viz obr. 3.9), kde jsou vzhledem k toku taveniny stejné reologické podmínky pro utváření jeho struktury.

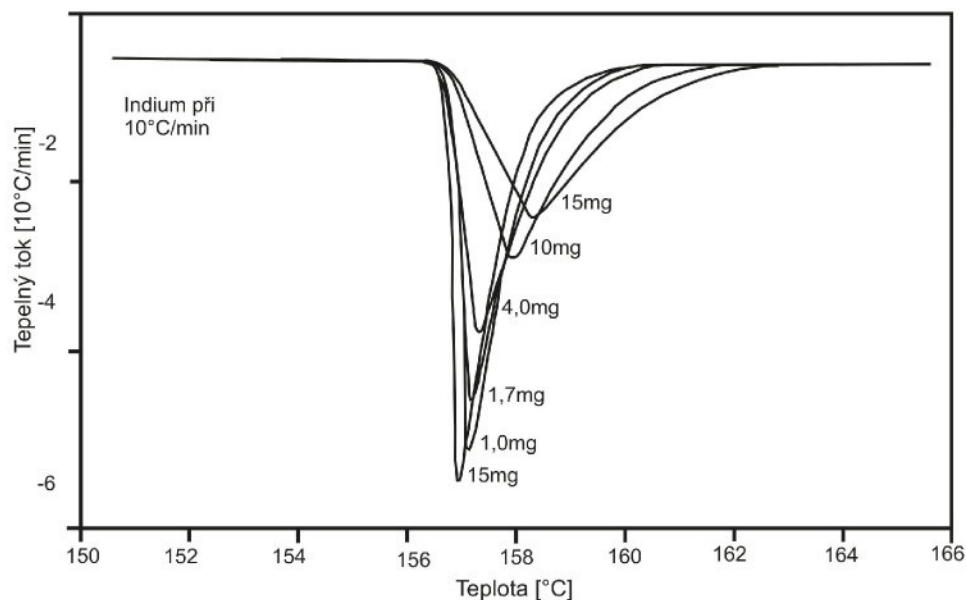


Obr. 3.9 Vystříhnutí vzorku



Obr. 3.10 Váha Technipronot

Přístroj DSC6 pracuje v toleranci hodnot hmotnosti vzorku uvedených v tab. 3.5. Vystřížené vzorky byly dále vzhledem k velikosti hliníkové kapsle, do nichž jsou následně vkládány, upraveny na velikost o hmotnosti ca 12 mg. Odlišná hmotnost jednotlivých vzorků nepříznivě ovlivňuje přesnost měření entalpie tání. To lze dokázat ze závislosti patrné z obr. 3.11, kde teplota tání s hmotností vzorku roste, při jinak shodných podmínkách měření. Proto bylo snahou vystříhnout vzorek v co nejmenším rozptylu tolerovaných hodnot hmotnosti. Vzorek byl zvážen na torzní váze značky Technipronot (viz obr. 3.10) s přesností 0,005 mg a hodnoty jsou uvedeny tab. 3.6.

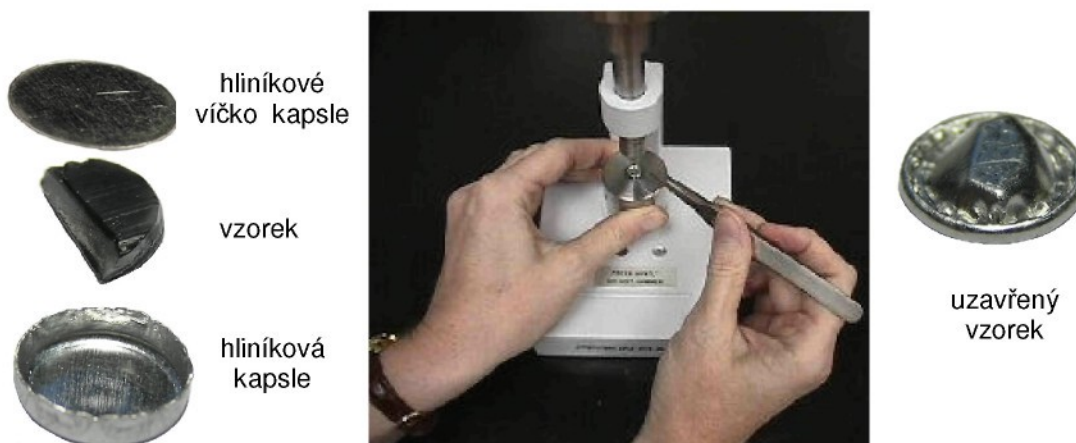


Obr. 3.11 Vliv hmotnosti vzorku na teplotu tání /4/

Tab. 3.6 Naměřené hodnoty na váze Technipronot

Temperační teplota	Materiál formy								
	Nástrojová ocel			AMPCOLOY 940			MOLDMAX HH		
	Měření/ Hmotnost [mg]								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30°C	12,85	12,85	11,52	11,35	11,43	11,40	11,31	11,48	11,69
45°C	12,95	11,74	11,63	11,79	11,08	12,85	11,47	11,63	11,30
60°C	12,52	11,60	11,39	10,75	11,75	11,59	11,58	11,73	11,20

Následně byl vzorek umístěn do hliníkové kapsle o průměru 5 mm, která byla hermeticky uzavřena za pomoci ručního lisu (viz obr. 3.12). Hliníková kapsle se používá z důvodu minimalizace tepelného spádu tepelné kapacity. Zkušební vzorek musí být dostatečně zalisován, aby nereagoval s okolní látkou a ani s okolní atmosférou, což by vedlo k zkreslení a znehodnocení informací o zkoušce /4/.

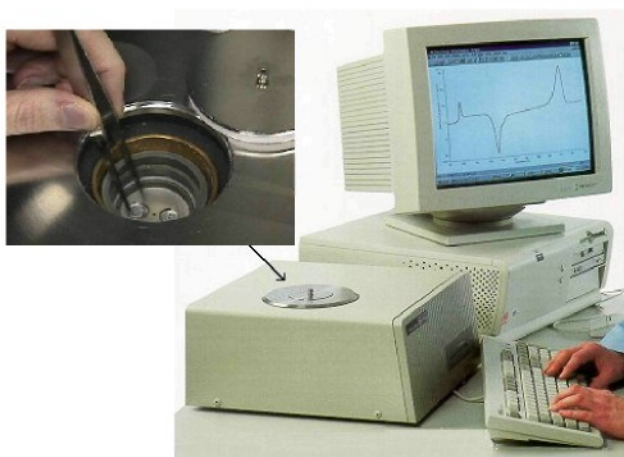


Obr. 3.12 Postup uzavření vzorku pomocí ručního lisu

Pro přesné měření na přístroji DSC6 je v určitých časových intervalech doporučena jeho kalibrace, která se provádí za pomoci vzorku s konkrétně definovaným teplem tání. Z hlediska časového rozsahu experimentálního měření bakalářské práce přístrojem DSC (1 měsíc) však přístroj rekalicaci nepotřeboval, proto tato operace nebyla prováděna. Pro jednotlivé podmínky měření byly měřeny vždy tři vzorky.

3.2.2 Postup měření

Uzavřený vzorek v hliníkové kapsli byl vložen do jedné z měřících cel DSC hlavy mající tvar mělké misky, v druhé je vzorek referenční - pro plasty prázdná kapsle (dáno tepelným rozsahem měření). Po uzavření hlavy „pokličkou“ byla nastavena regulačním ventilem (na tlakové lahvi) plynná atmosféra dusíku. Před zahájením měření, tedy spuštěním procesu pomocí softwaru PE Pyris series, který ovládá jednotlivé měřící periférie a umožňuje tím stanovení hodnot entalpie, bylo nutné zadat potřebná data měření: hmotnost měřeného vzorku, rychlost ohřevu a ochlazování (zvoleno 15 °C/min), počáteční teplotu (nastaveno 30 °C), konečnou teplotu ohřevu (200 °C) a konečnou teplotu chlazení (30 °C). Po zadání vstupních parametrů bylo spuštěno vlastní měření, tj. měřící cely byly zahřívány vzájemně nezávislými topnými elementy tak, aby jejich teplota stoupala zvolenou konstantní rychlostí a zaznamenával se rozdíl tepelných příkonů mezi celami.



Obr. 3.13 DSC přístroj připojený k PC /24/

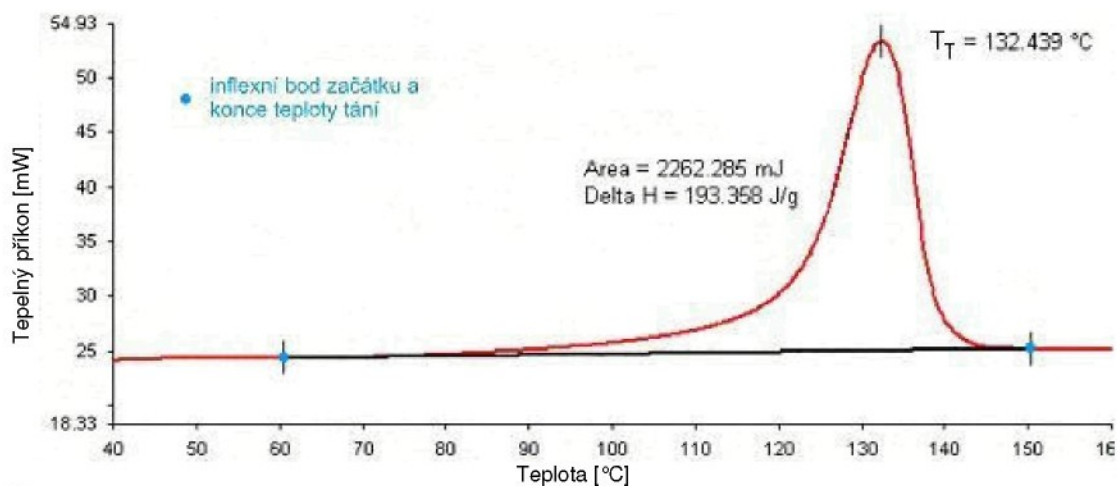
Podle toho, jak se s teplotou mění specifická tepelná kapacita, přístroj automaticky reguluje tepelný příkon do měrné cely tak, aby se udržela konstantní, předem zvolená rychlost ohřevu a aby byl teplotní rozdíl mezi celami minimální. Obě cely jsou od okolí tepelně odizolovány pláštěm, který též umožňuje, aby ohřev probíhal v prostředí plynného dusíku za konstantního tlaku. Diference tepelných

příkonů mezi celami je zaznamenávána jako funkce teploty a získá se tak termogram, tzv. DSC křivka (viz. kap. 2.2.4).

3.2.3 Vyhodnocení naměřených dat

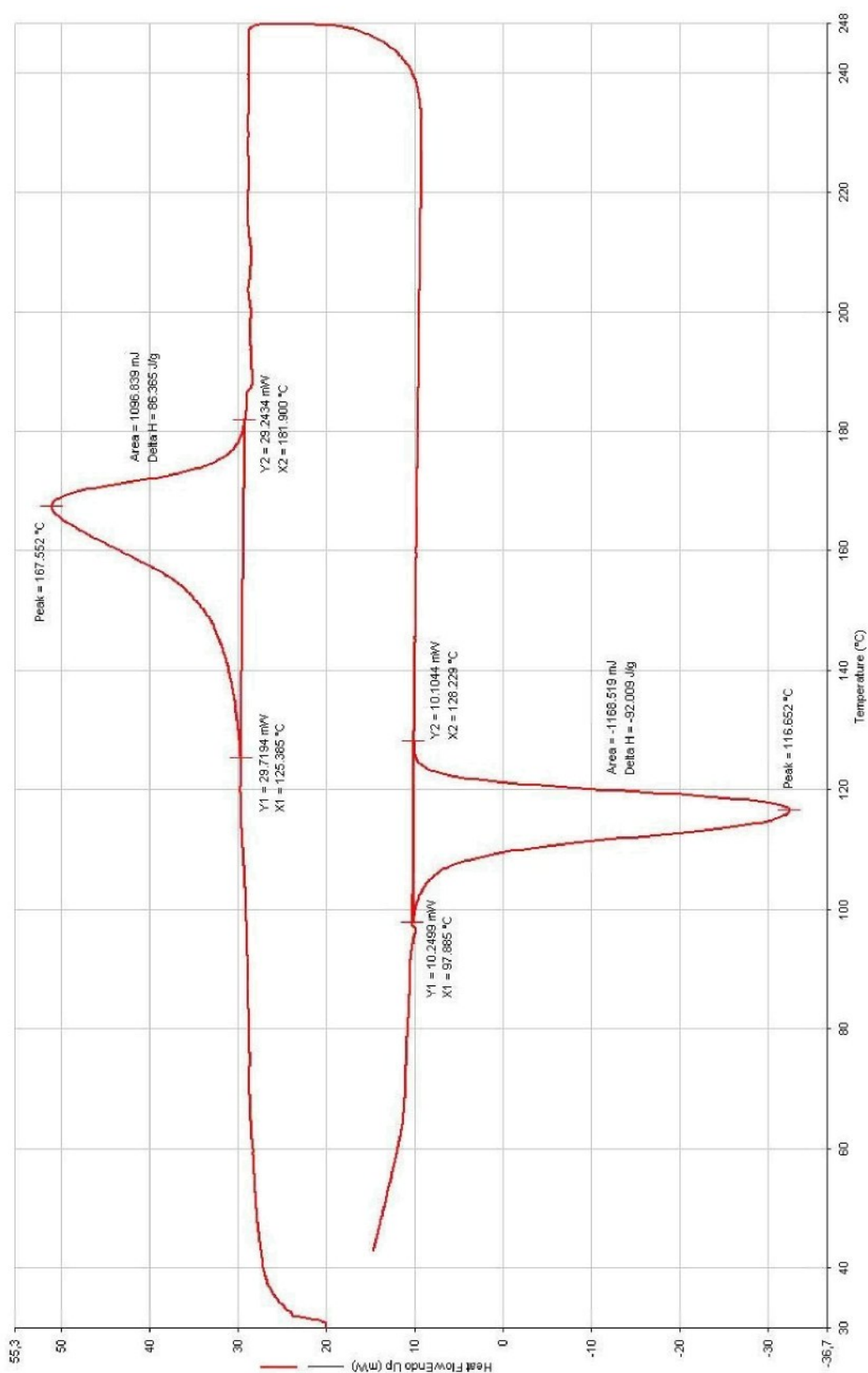
Naměřená data byla vyhodnocena pomocí speciálního softwaru umožňující stanovení hodnot entalpie ze vzniklého termogramu. Hodnota entalpie tání „ ΔH_t “ se získá z plochy úměrné teplu tání zkoušeného vzorku. Důležitým prvkem je tedy vymezení této plochy. Plocha je ohraničená úsečkou mezi inflexními body teploty, při nichž začíná a končí tání zkoušeného vzorku a křivkou termogramu. Inflexní bod je místo změny tvaru křivky, viz obr. 3.14. Pro správný výpočet hodnoty entalpie, jež je získána integrací plochy pod definovanou základnou, je tedy nutné přesné stanovení míst inflexních bodů.

Při znalosti teoretické entalpie tání plně krystalického polymeru „ ΔH_t^* “ je možné s pomocí entalpie tání vzorku „ ΔH_t “ určit hmotnostní podíl krystalů „ x_{cm} “ ve vzorku dle vztahu (2.13). Z tohoto rozboru je tedy patrné, že vyšší míra krystalického podílu ve vzorku je dosahována při vyšší hodnotě entalpie tání vzorku. Z termogramů lze rovněž odečíst teplotu tání krystalitů, což je teplota při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá vrchol maxima). Neboť vzorky byly dále ochlazovány, poskytuje termogram obdobně jako teplotu a entalpii tání vzorku také teplotu a entalpii krystalizace vzorku.

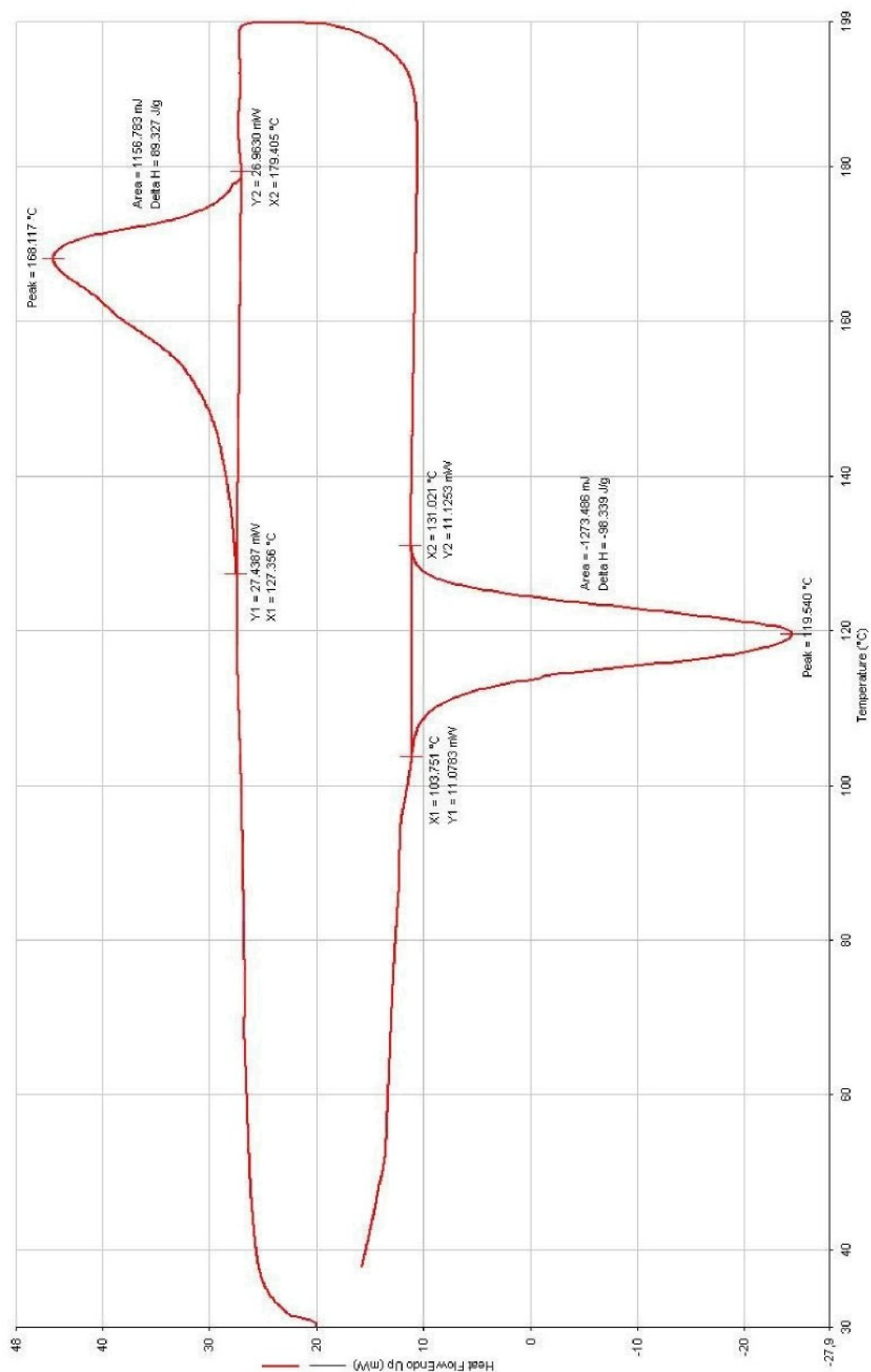


Obr. 3.14 Způsob stanovení inflexních bodů

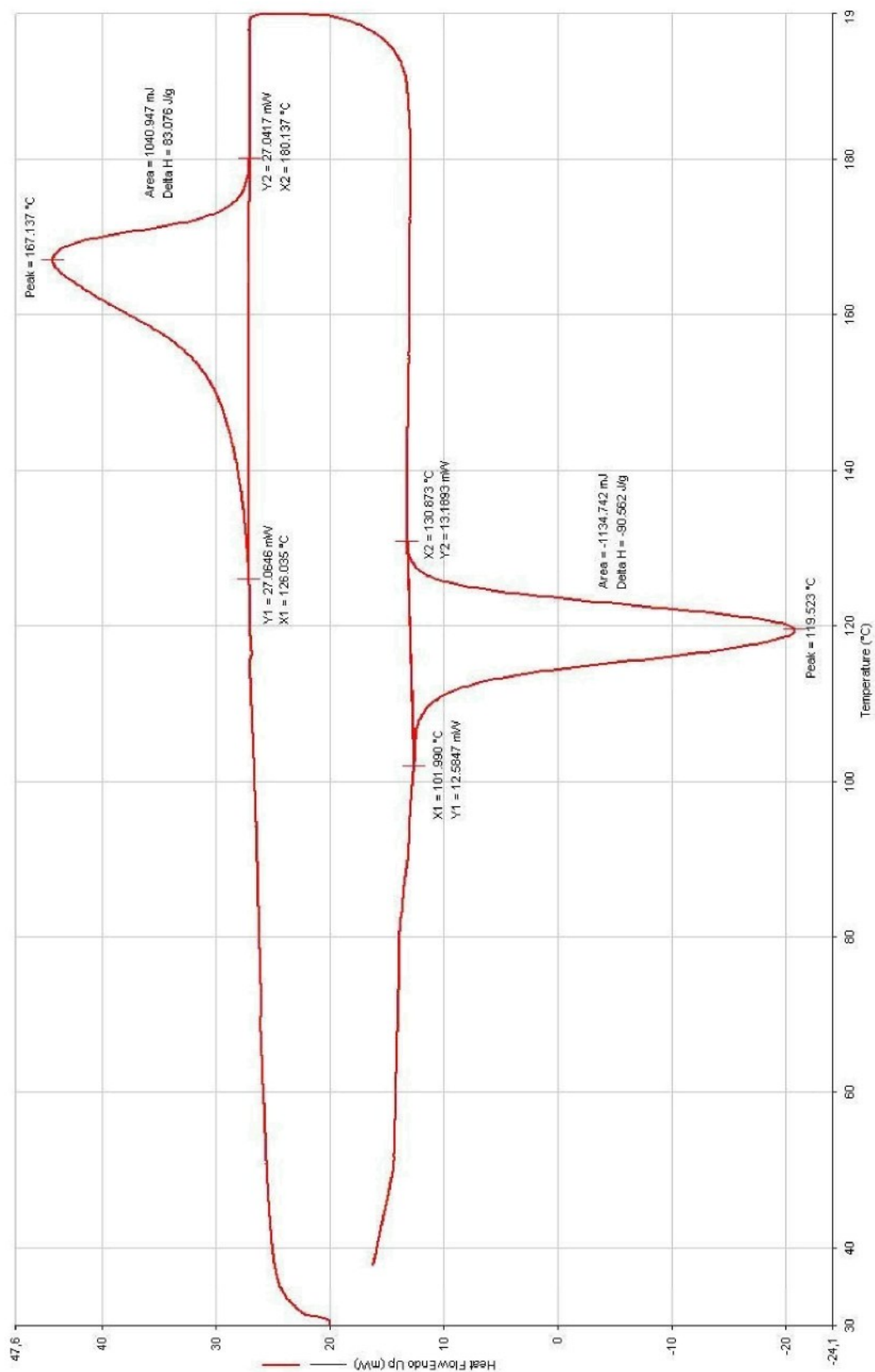
Na obr. 3.15 až obr. 3.23 jsou vzhledem k počtu měření uvedeny termogramy v závislosti na podmínkách teploty vždy pro jedno měření. Pro ostatní vzorky jsou termogramy uvedeny v příloze bakalářské práce. Naměřené a vypočtené hodnoty (T_t , ΔH_t , T_c , ΔH_c) jsou vyjádřeny v tab. 3.7 až tab. 3.9.



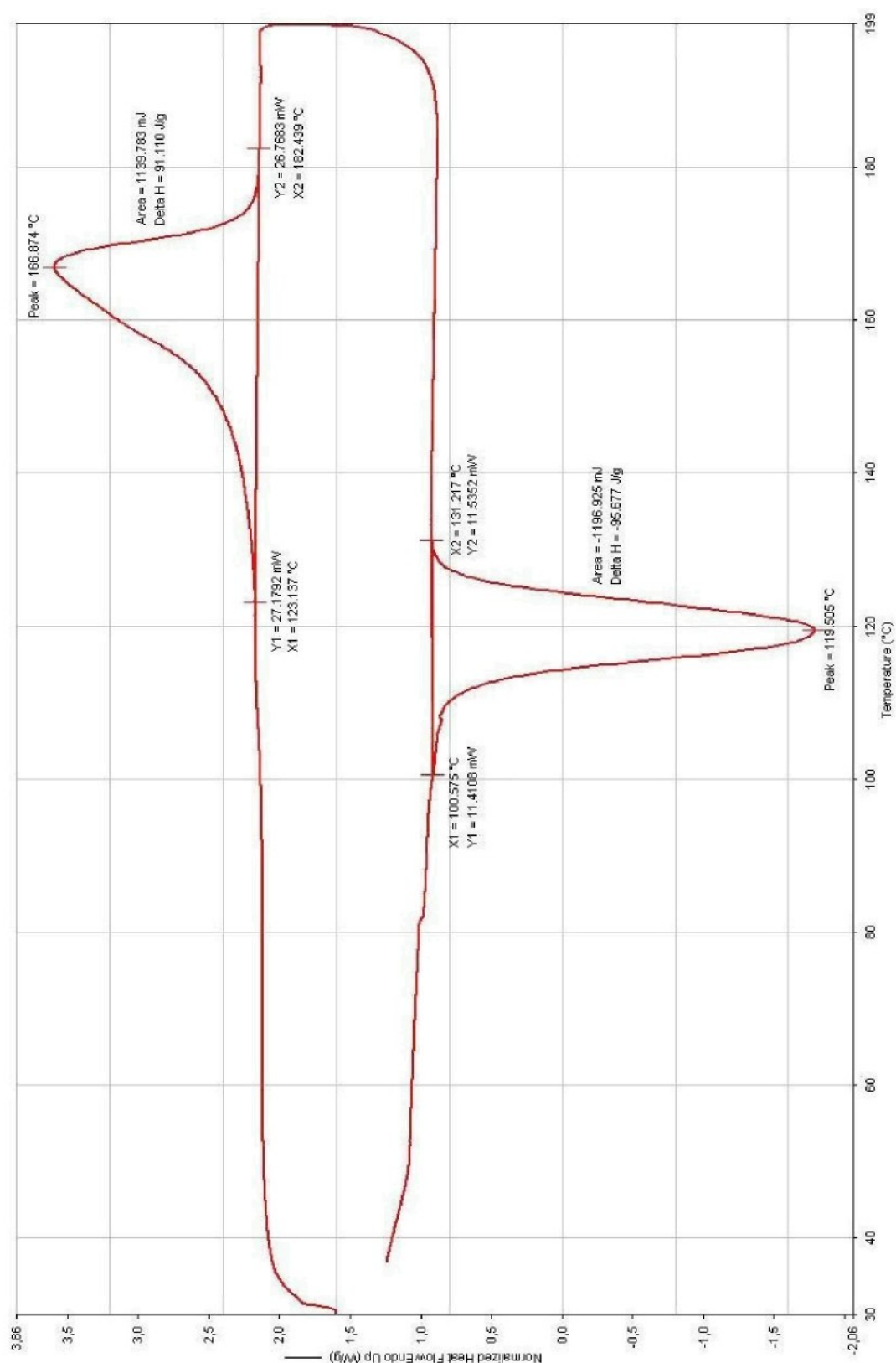
Obr. 3.15 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 30 °C



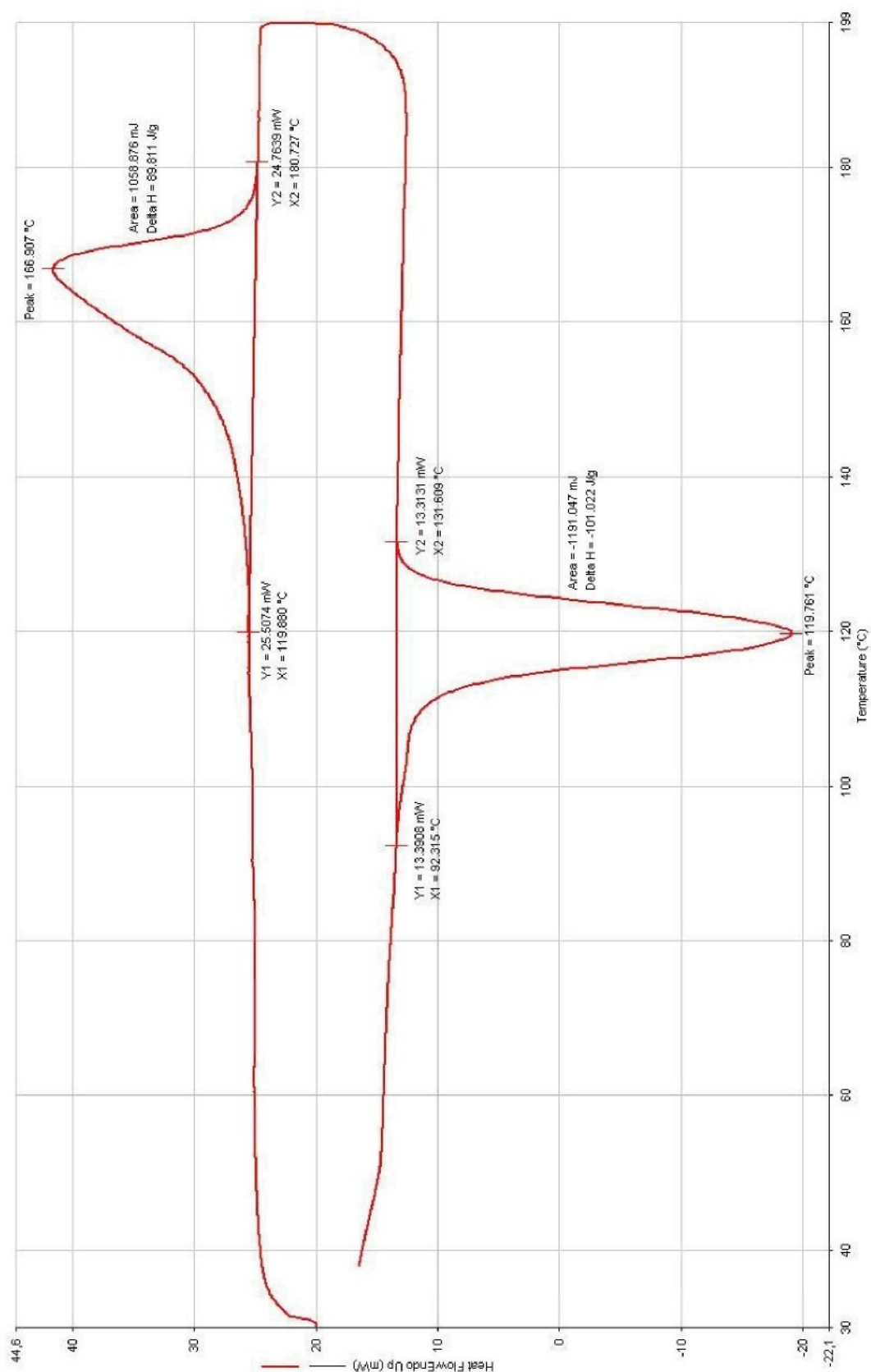
Obr. 3.16 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 45 °C



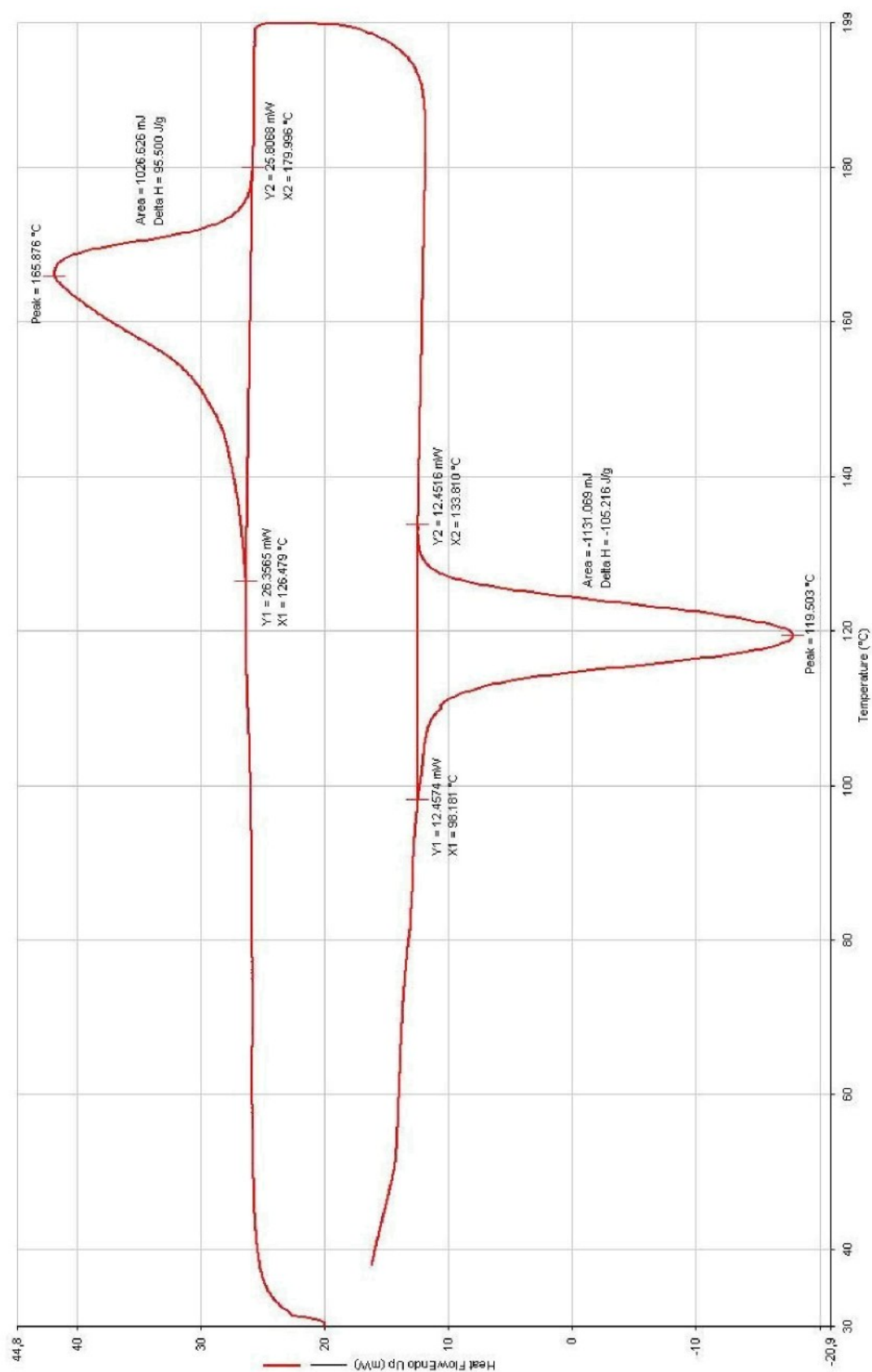
Obr. 3.17 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 60 °C



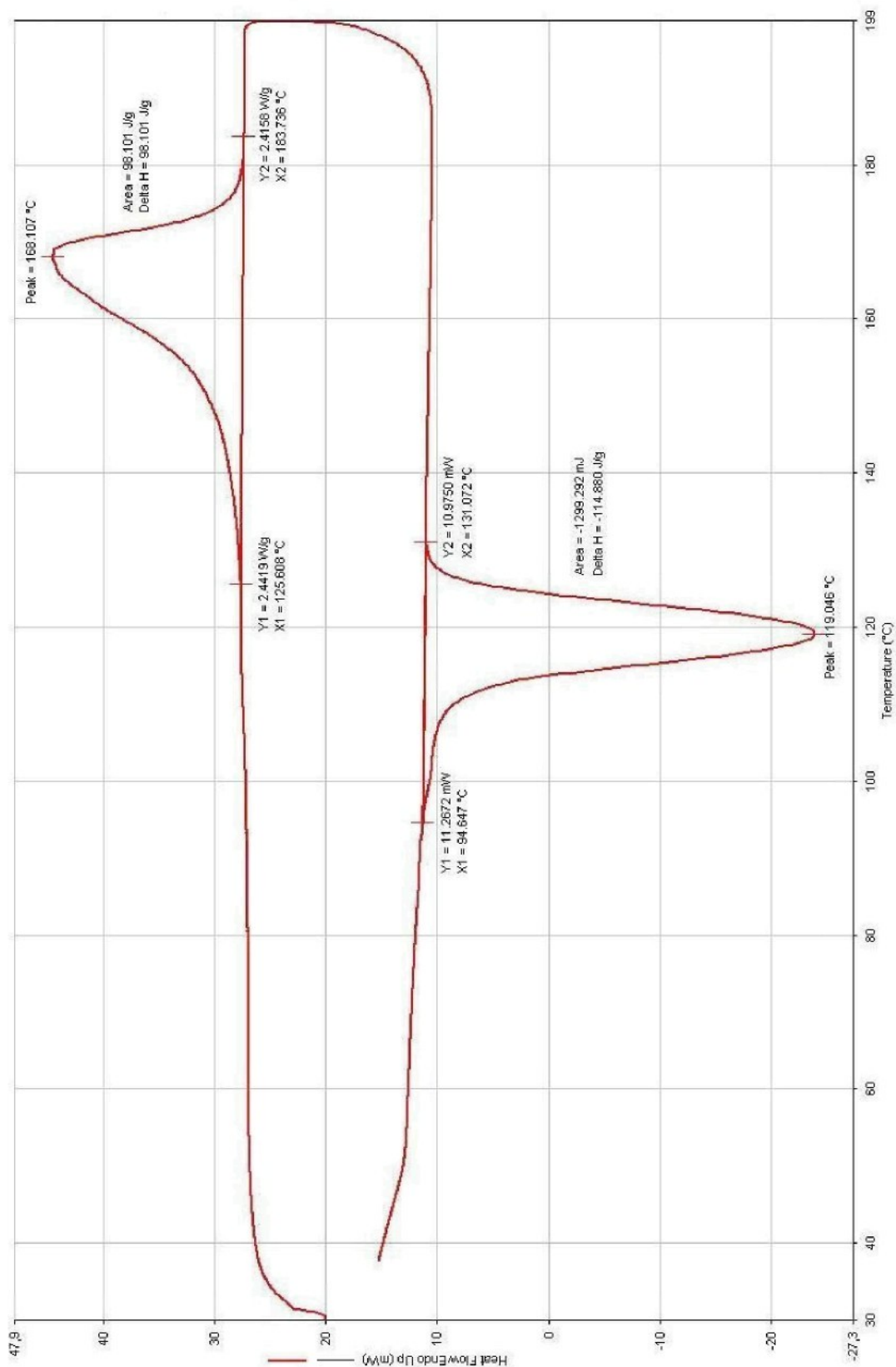
Obr. 3.18 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 30 °C



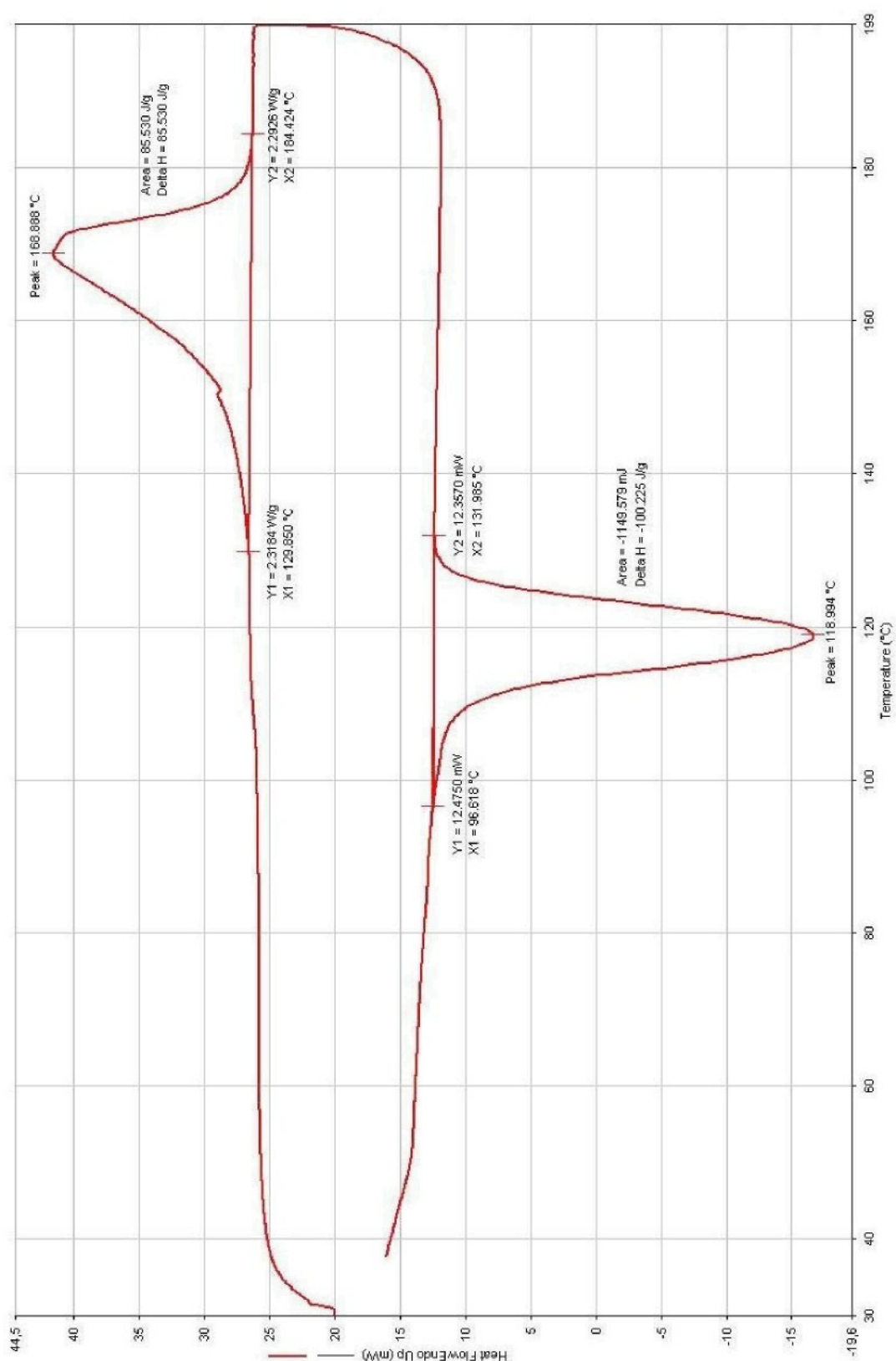
Obr. 3.19 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 45 °C



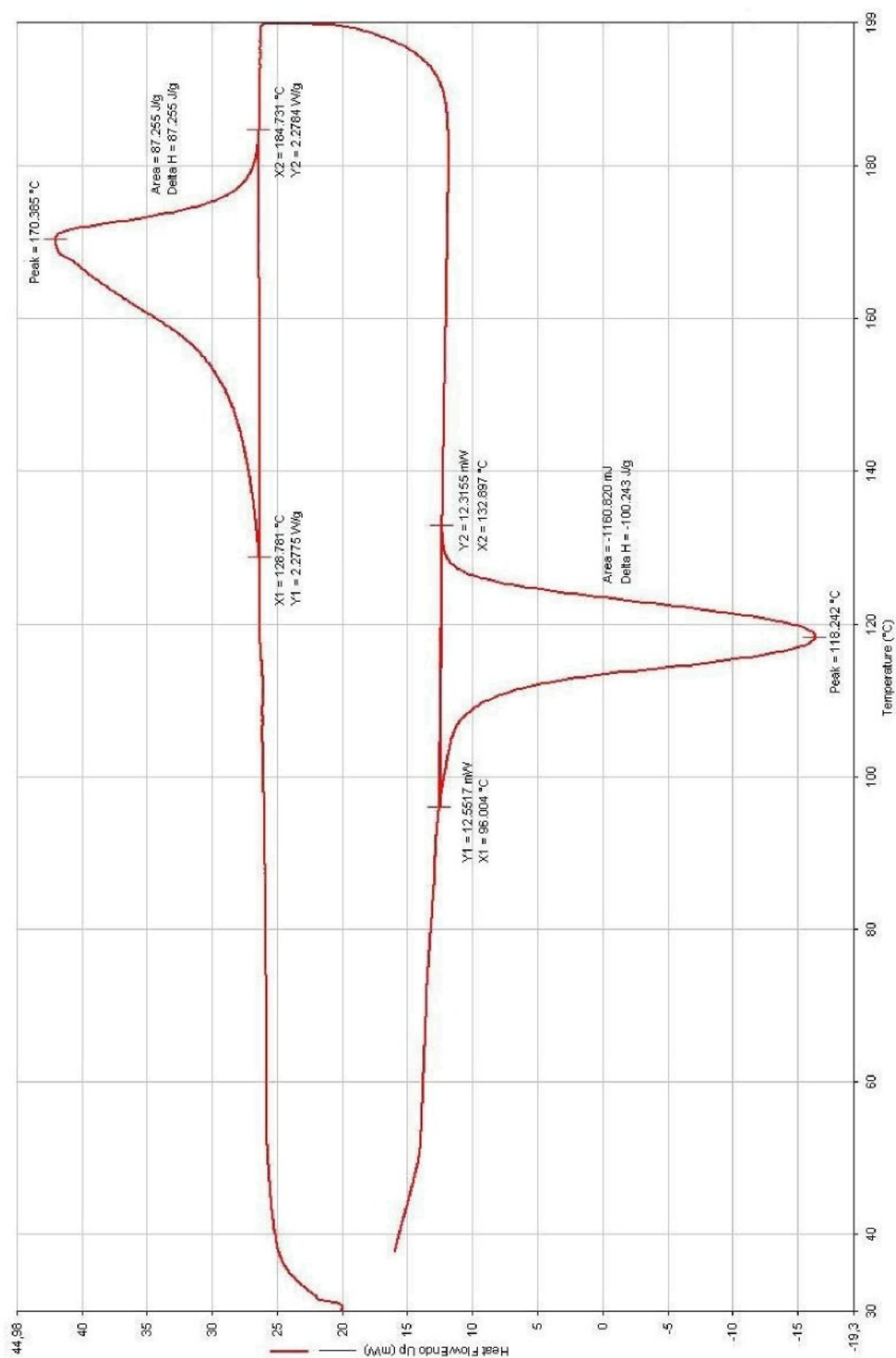
Obr. 3.20 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 60 °C



Obr. 3.21 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 30 °C



Obr. 3.22 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 45 °C



Obr. 3.23 Vyhodnocení termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 60 °C

Tab. 3.7 Vyhodnocené hodnoty z termogramů pro tvarovou část formy z nástrojové oceli

Temperační teplota	Měření	Nástrojová ocel						
		Hmotnost vzorku m [mg]	Entalpie ΔH_t [J/g]	Prům. hodnota ΔH_t [J/g]	Teplota tání T_t [°C]	Prům. hodnota T_t [°C]	Entalpie ΔH_c [J/g]	Teplota krystalizace T_c [°C]
30 °C	1	12,85	86,335	93,236 $\pm 7,227$	167,552	166,347 $\pm 1,212$	-92,009	116,652
	2	12,85	90,158		166,638		-92,925	118,808
	3	11,52	103,216		164,851		-100,791	119,781
45 °C	1	12,95	89,327	95,169 $\pm 5,248$	168,117	167,107 $\pm 0,714$	-98,339	119,540
	2	11,74	102,055		166,581		-106,835	119,328
	3	11,63	94,127		166,624		-99,853	119,281
60 °C	1	12,53	83,076	90,996 $\pm 6,513$	167,137	166,381 $\pm 0,545$	-90,562	119,523
	2	11,60	90,885		166,131		-96,614	119,784
	3	11,39	99,028		165,875		-101,350	120,039

Tab. 3.8 Vyhodnocené hodnoty z termogramů pro tvarovou část formy ze slitiny AMPCOLOY 940

Temperační teplota	Měření	AMPCOLOY 940						
		Hmotnost vzorku m [mg]	Entalpie ΔH_t [J/g]	Prům. hodnota ΔH_t [J/g]	Teplota tání T_t [°C]	Prům. hodnota T_t [°C]	Entalpie ΔH_c [J/g]	Teplota krystalizace T_c [°C]
30 °C	1	11,35	91,110	90,729 $\pm 1,851$	166,874	166,796 $\pm 0,104$	-95,677	119,505
	2	11,43	92,781		166,865		-101,884	119,483
	3	11,40	88,295		166,648		-100,386	120,019
45 °C	1	11,79	89,811	93,603 $\pm 3,121$	166,907	166,976 $\pm 0,303$	-101,022	119,761
	2	11,08	97,454		166,644		-104,750	119,778
	3	11,52	93,544		167,377		-98,761	120,282
60 °C	1	10,75	95,500	93,545 $\pm 1,477$	165,876	166,377 $\pm 0,405$	-105,216	119,503
	2	11,75	93,207		166,869		-101,520	119,543
	3	11,59	91,929		166,386		-102,032	119,775

Tab. 3.9 Vyhodnocené hodnoty z termogramů pro tvarovou část formy ze slitiny MOLDMAX HH

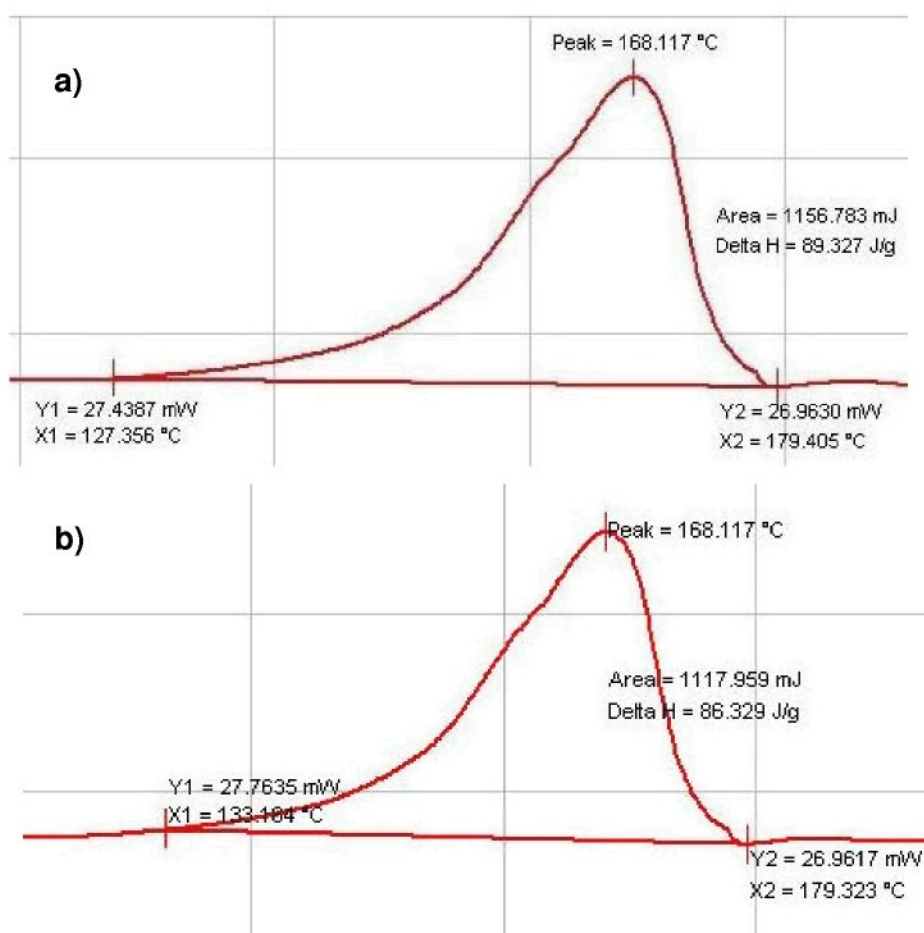
Temperační teplota	Měření	MOLDMAX HH						
		Hmotnost vzorku m [mg]	Entalpie ΔH_t [J/g]	Prům. hodnota ΔH_t [J/g]	Teplota tání T_t [°C]	Prům. hodnota T_t [°C]	Entalpie ΔH_c [J/g]	Teplota krystalizace T_c [°C]
30 °C	1	11,31	98,101	92,351 $\pm 5,366$	168,107	168,041 $\pm 1,119$	-114,88	119,046
	2	11,48	93,765		166,639		-105,142	-119,496
	3	11,69	85,187		169,377		-94,558	118,22
45 °C	1	11,47	85,570	88,120 $\pm 2,377$	168,888	167,96 $\pm 0,726$	-100,225	118,994
	2	11,63	87,499		167,875		-100,213	119,264
	3	11,3	91,291		167,117		-103,008	119,508
60 °C	1	11,58	87,973	88,036 $\pm 1,932$	170,385	168,219 $\pm 1,544$	-100,243	118,242
	2	11,73	85,973		167,377		-96,809	118,993
	3	11,20	90,688		166,894		-102,294	119,527

4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE

Obsah krystalického podílu výstřiku z polypropylenu vstříkovaného za různých teplot temperačního média a materiálu tvarové části formy je posuzován na základě experimentálně zjištěných hodnot entalpie tání „ ΔH_f “ (viz tab. 3.7 až tab. 3.9.). Z teoretických poznatků je patrné, že vyšší míra krystalického podílu je dosahována při vyšší hodnotě entalpie tání příslušného vzorku. Z provedené rešerše (viz kap. 2.2.1) se tedy předpokládá, že vyššího obsahu krystalické fáze semikrystalického plastu bude dosaženo při vyšší teplotě teploty. Z naměřených výsledků entalpie tání výstřiku z polypropylenu, v závislosti na teplotě teploty během procesu vstřikování, však tato skutečnost se zřetelem na rozptyl měřených hodnot není jednoznačná. Je však třeba upozornit, že s ohledem na možnosti experimentálního měření a rozsah bakalářské práce byly měřeny vždy jen tři vzorky pro dané experimentální podmínky. Pro kvalitativní hodnocení, z hlediska statistické přesnosti, by bylo zapotřebí použít většího množství vzorků.

V úvahu se musí rovněž vzít faktory ovlivňující průběh a výsledky měření. Vedle faktorů instrumentálního charakteru (např. rychlosti a citlivosti registračního systému) a vlastností zpracovávaných látek, vstupují do procesu také faktory metodické, které se znatelně projevují ve výsledcích měření a především tedy ve velikosti rozptylu naměřených hodnot. Jedná se především o rychlost ohřevu, ovlivňující kinetiku procesů, které v polymerním materiálu probíhají (jde o nerovnovážné procesy). Z charakteru termoanalytických měření je pro výsledek měření důležitá také úprava vzorku, tedy jeho hmotnost a rozměry, neboť ovlivňují tepelný tok mezi okolím a měřeným vzorkem. K dosažení reprodukovatelnosti výsledků měření je vhodné používat pokud možno stále stejně velké vzorky, srovnatelné hmotnosti. Vzhledem k místu a způsobu odběru vzorku z výstřiku byly tyto následně upravovány tak, aby k měření DSC termogramů bylo použito vzorku o hmotnosti ca. 12 mg (stanoveno na základě konzultací) a velikosti hliníkové kapsle. Tato následná úprava (např. v důsledku tepelného namáhání a deformace) se mohla rovněž projevit ve výsledku měření. Avšak hlavním faktorem podílejícím se na přesnosti a reprodukovatelnosti výsledků je způsob a metodika stanovení plochy píku, která se obecně stanoví integrací plochy pod definovaně stanovenou základnou této plochy. Přístup ke stanovení základny pomocí inflexních bodů může být různý a jak je patrné z obr. 4.1, výrazně ovlivňuje ve výsledku velikost entalpie tání a tedy obsah krystalického podílu ve struktuře polymeru. U téhož vzorku vyrobeného a hodnoceného za shodných podmínek je z obr. 4.1a a obr. 4.1b patrný rozdíl entalpie tání 2,998 J/g, což ve výsledku představuje rozdíl v obsahu krystalické fáze ca. 1,4%. Vzhledem k směrodatným odchylkám v tab. 3.7 až

tab. 3.9, kde není výjimkou rozdíl 7 J/g, jež představuje rozdíl v obsahu krystalické fáze ca. 3,2%, je zřejmé, že způsob stanovení inflexních bodů, resp. plochy píku, je dominantním faktorem podílejícím se na přesnosti výsledků. Nevýhodou měření je ta skutečnost, že inflexní body jsou v software stanovovány na základě zkušeností a především vizuálního posouzení pracovníka vyhodnocujícího termogram. Způsob stanovení inflexních bodů plochy byl proto konzultován s pracovníky ÚMCH AV ČR, přesto se možnost vzniku chyb, v důsledku způsobu stanovení této plochy, nedá jednoznačně vyloučit.



Obr. 4.1. Vyhodnocení entalpie tání z termogramu prvního vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 45 °C

- a) první vyhodnocení termogramu
- b) druhé vyhodnocení termogramu

Při vyhodnocení podílu krystalické fáze ve struktuře polypropylenu (na základě velikosti entalpie tání) v závislosti na materiálu formy (nástrojová ocel, slitina mědi AMPCOLOY 940 a MOLDMAX HH) není rovněž zaznamenáno změny (viz tab. 4.1). Opět je však třeba do úvahu vzít velikost rozptylu naměřených hodnot, včetně výše uvedených příčin, podílejících se na jejich velikosti.

Tab. 4.1 Průměrné vyhodnocené hodnoty entalpie a teploty tání

Materiál	Temperační teplota	Entalpie tání ΔH_f [J/g]	Teplota tání T_f [°C]
Ocel	30 °C	93,236 ± 7,227	166,347 ± 1,212
	45 °C	95,169 ± 5,248	167,107 ± 0,714
	60 °C	90,996 ± 6,513	166,381 ± 0,545
MOLDMAX HH	30 °C	92,351 ± 5,366	168,041 ± 1,119
	45 °C	88,120 ± 2,377	167,960 ± 0,726
	60 °C	88,036 ± 1,932	168,219 ± 1,544
AMPCOLOY 940	30 °C	90,729 ± 1,851	166,796 ± 0,104
	45 °C	93,603 ± 3,121	166,976 ± 0,303
	60 °C	93,545 ± 1,477	166,377 ± 0,405

Také teplota tání, krystalizace a entalpie krystalizace nedoznala v závislosti na teplotě teploty a materiálu formy takřka žádných změn (viz tab. 3.7 až tab. 3.9).

Vzhledem k rozptylu měřených hodnot a teoretickým předpokladům souvisejících s vlivem teploty formy na nadmolekulární strukturu plastů byla mimo rámec této bakalářské práce, v rámci vědecko výzkumné činnosti katedry, za podpory VZ MSM 4674788501 jejími pracovníky (ve spolupráci s ÚMCH AV ČR) provedena analýza struktury uvedených vzorků pomocí rentgenografie – difrakce záření X (WAXS, SAXS). Na základě této analýzy lze konstatovat, že se zvyšující se teplotou formy (z 30 °C na 60 °C) se zvyšuje obsah krystalického podílu ve struktuře plastu ca o 5% /25/, což potvrzuje teoretické předpoklady i možnosti vzniku výše uvedených chyb měření při DSC analýze. Se změnou materiálu formy ke změně tohoto podílu však nedochází /25/. Je však otázkou, jakým způsobem dochází k ovlivnění velikosti sférolitů v důsledku vyššího odvodu tepla, který je vysocetepelně vodivými slitinami na bázi mědi dosahováno. Tato morfologická změna by měla vliv na výsledné mechanické vlastnosti výstřiků.

5 ZÁVĚR

Kvalita vstřikovaných dílců (zejména technického charakteru) a jejich vlastnosti jsou v procesu vstřikování předurčeny do značné míry mimo jiné volbou a konstrukcí temperačního mechanismu vstřikovací formy. Této problematice je v odborné literatuře v posledních letech věnována značná pozornost. Souvisí rovněž s vědecko výzkumnou činností katedry strojírenské technologie TU v Liberci a je taktéž dílčím úkolem výzkumného záměru „Optimalizace vlastností strojů v interakci s pracovními procesy a člověkem“, jehož je Fakulta strojní TUL nositelem.

Předkládaná bakalářská práce doplňuje získávané poznatky při řešení problematiky teploty vstřikovacích forem ve vztahu k výsledným vlastnostem výstřiku v závislosti na obsahu krystalického podílu ve struktuře a morfologii struktury obecně. Fázové přeměny výstřiků z polypropylenu jsou studovány metodou DSC a to v souvislosti se změnou teploty a materiálu tvarové části formy. Metoda DSC umožňuje velmi rychle určit teploty přeměn, teplotní závislost specifické tepelné kapacity a rovněž lze využít ke studiu nerovnovážných stavů a přeměn polymerů. Toto studium, tak jak bylo popsáno a ukázáno v předcházející kapitole, je zatíženo faktory, jež mohou výsledky měření ovlivnit.

Díky velikosti směrodatných odchylek vyhodnocených hodnot entalpie tání na přístroji DSC nebylo možné jednoznačně stanovit závislost stupně krystalizace na materiálu tvarových jader formy a teplotě teplotního média. Důležitým prvkem ovlivňující tuto nepřesnost je příprava vzorku, kdy při dělení materiálu (stříhání, řezání) může dojít k teplotnímu ovlivnění a deformacím polymerního materiálu. Důležitou příčinou ovlivňující přesnost stanovení hodnot entalpie tání je také způsob vyhodnocení vzniklého termogramu. Inflexní body jsou v software stanovovány podle zkušeností a vizuálního posouzení pracovníka vyhodnocujícího termogram, z čehož vyplývá možnost jejich chybného určení.

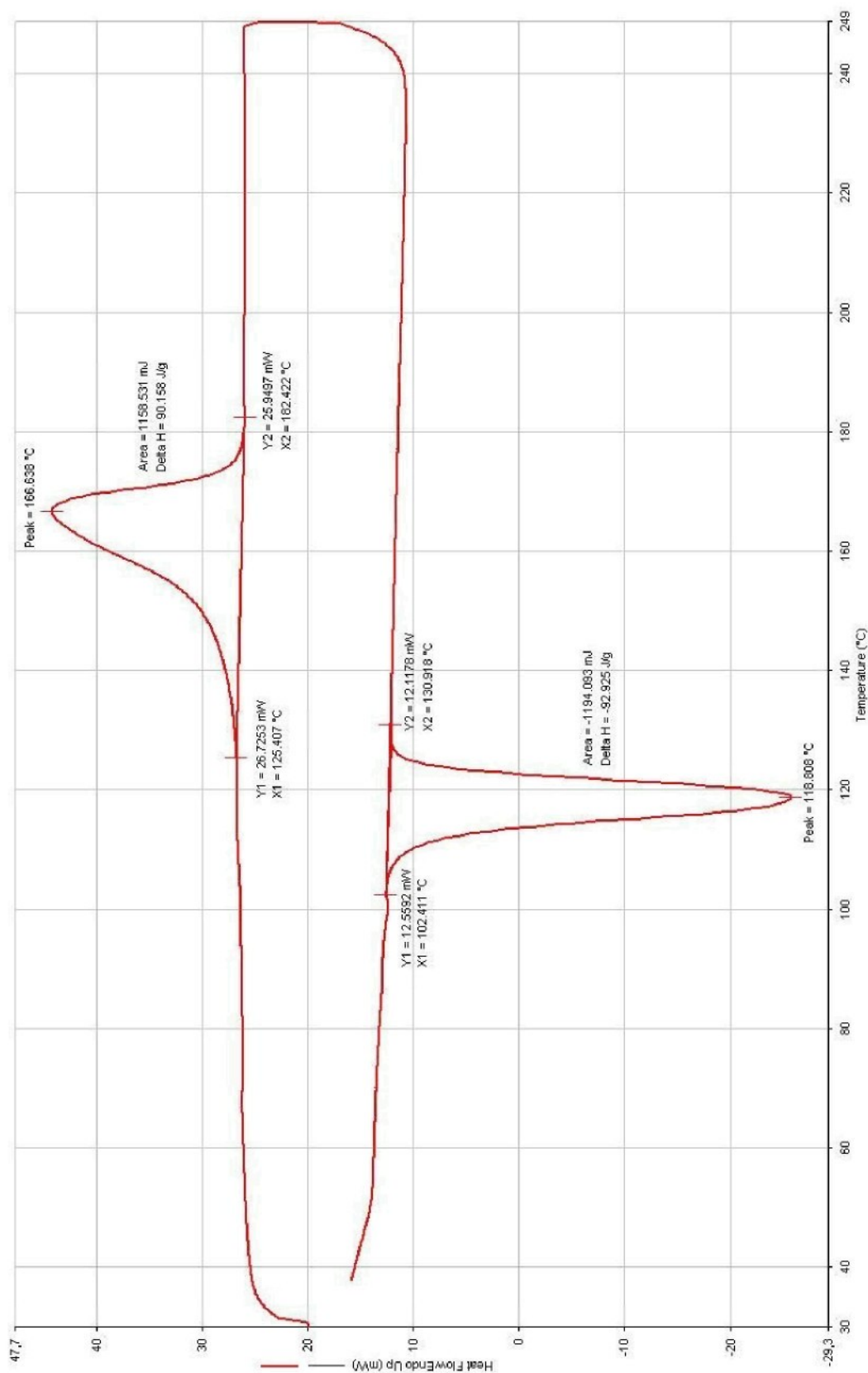
Jelikož nelze z vyhodnocených hodnot entalpie tání (pro tři zkušební vzorky) věrohodně stanovit závislost temperačního média (voda o teplotě 30 °C, 45 °C, 60 °C) a materiálu formy (nástrojová ocel, AMPCOLOY 940, MOLDMAX HH) na výsledný stupeň krystalizace, nedoporučuji tuto metodu k přesnému stanovení hodnot stupně krystalizace. Pro rychlé a poměrně přesné stanovení této veličiny se jeví výhodnější např. zmiňovaná metoda rentgenografie. Rovněž k této metodě jsou však uváděny určité pochybnosti ve vztahu k přesnosti dosažitelných výsledků. Pro případné stanovování stupně krystalizace, resp. kvantitativních údajů o teplotě fázových změn pomocí metody DSC, by bylo vhodnější provádět toto měření na větším počtu vzorků, což vzhledem k rozsahu této bakalářské práce nebylo možné.

LITERATURA

- /1/ FEJTOVÁ, P.: Problematika barvení PC na vstřikovacích strojích pomocí
přídavných zařízení. Diplomová práce. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- /2/ KREBS, J.: Teorie zpracování nekovových materiálů. Liberec: TU v Liberci,
2006. ISBN 80-7372-133-3.
- /3/ SOVA, A.; KREBS, J.: Termoplasty v praxi. Praha: Verlag Dashöffer s.r.o.,
1999-2004.
- /4/ VANÍČEK, J.: Metody termické analýzy. Přednášky. FT TUL. Liberec:
TU v Liberci, 2006.
- /5/ <http://www.ped.muni.cz/wphy/FyzVla/FMkomplet3.htm> (říjen 2006)
- /6/ MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: Fyzika polymerů. Praha: Státní nakladatelství
technické literatury, 1987. ISBN 04-634-87.
- /7/ <http://www.ksp.vslib.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/vip.htm> (listopad 2006)
- /8/ MALÍKOVÁ, J.: Polymery. Přednáška. Brno: VUT v Brně, 2003.
- /9/ KREBS, J.: Teorie a technologie zpracování plastů. Liberec: TU v Liberci,
1981. ISBN 55-823-80.
- /10/ VOJÁČEK, D.: Vliv obsahu talku v PP na tvarovou stabilitu výstřiků.
Diplomová práce. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- /11/ PETERA, P.: Otěruvzdornost polypropylenu v závislosti na množství talku.
Bakalářská práce. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- /12/ BĚHÁLEK, L.; POUPA, T.: Morphology of polymeric parts and their physical –
mechanical properties in dependence on the thermal load of mould. In Acta
Mechanica Slovaca, 2.B/2006. Košice: TU v Košicích, 2006.
ISBN 1335 – 2393.
- /13/ BĚHÁLEK, L.: Nekonvenční metody temperování vstřikovacích forem. In 10.
mezinárodní konference vstřikování plastů. Praha: Plast form service s.r.o.,
2004, s.72-76. ISBN 1213-2632.
- /14/ ZILVAR, V.; STEIDL, J.; KOŘÍNEK, Z.: Plasty a kompozity. Praha:
ČVUT v Praze, 1990. ISBN 80-01-00270-5.
- /15/ ZÖLLNER, O.: Optimised Mould Temperature Control, Application Technology
Information ATI 1104 d, e, 1997.
- /16/ ČÍŽEK, J.: Tloušťka amorfni vrstvy v závislosti na teplotě formy a tloušťce
vstřikovaného dílu vyrobeného s použitím semikrystalického polymeru.
Diplomová práce. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- /17/ http://www.vscht.cz/sls/vyzkum/metody/polarizacni_mikroskopie.htm (říjen
2005)

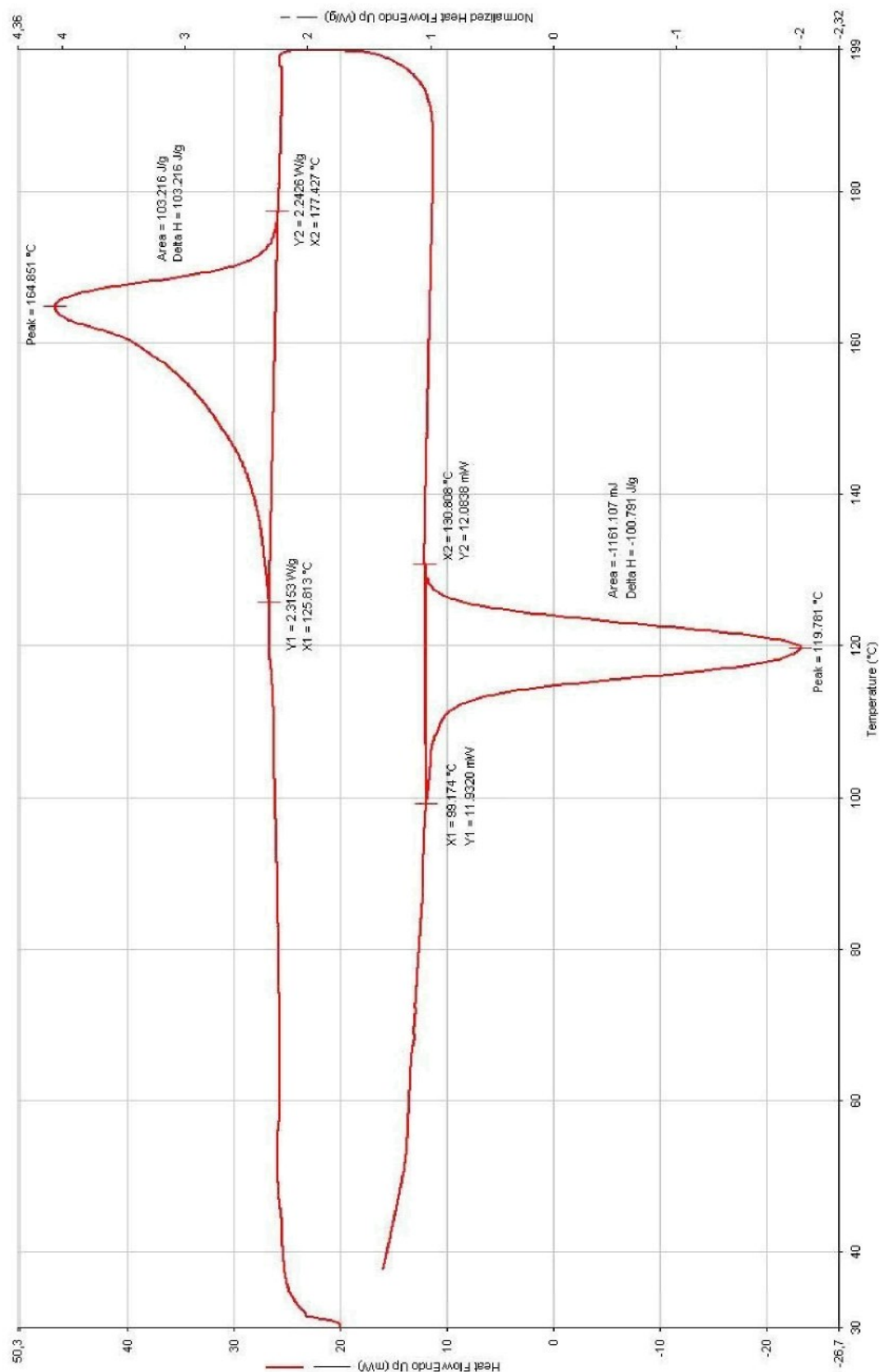
- /18/ NESVADBOVÁ, R.: Aplikace DSC pro charakterizaci polymerních vláken. Diplomová práce. Liberec: TU v Liberci, 2000.
- /19/ <http://www.bolton.ac.uk/fire/Thermana.htm> (listopad 2006)
- /20/ POUPA, T.: Teplotní analýza vstřikovací formy při nekonvenčním způsobu temperování Rangue–Hilsch vírovou trubicí. Diplomová práce. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- /21/ www.uddeholm.com (prosinec 2006)
- /22/ www.ampcometal.com (prosinec 2006)
- /23/ Materiálový list PP BJ062UB-8229
- /24/ http://bluehawk.monmouth.edu/~tzielins/PCOLWEB/ChemOnLine/polymersRus/Resources/DSC_Oper.htm
- /25/ BĚHÁLEK, L.; AUSPERGER, A.; POUPA, T.: Thermal load of the injection mould during injektion proces when Cu alloys were applied. In ITC 2006. Zlín: UTB ve Zlíně, 2006. ISBN 80-7318-448-6.

**Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu
tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 30 °C**



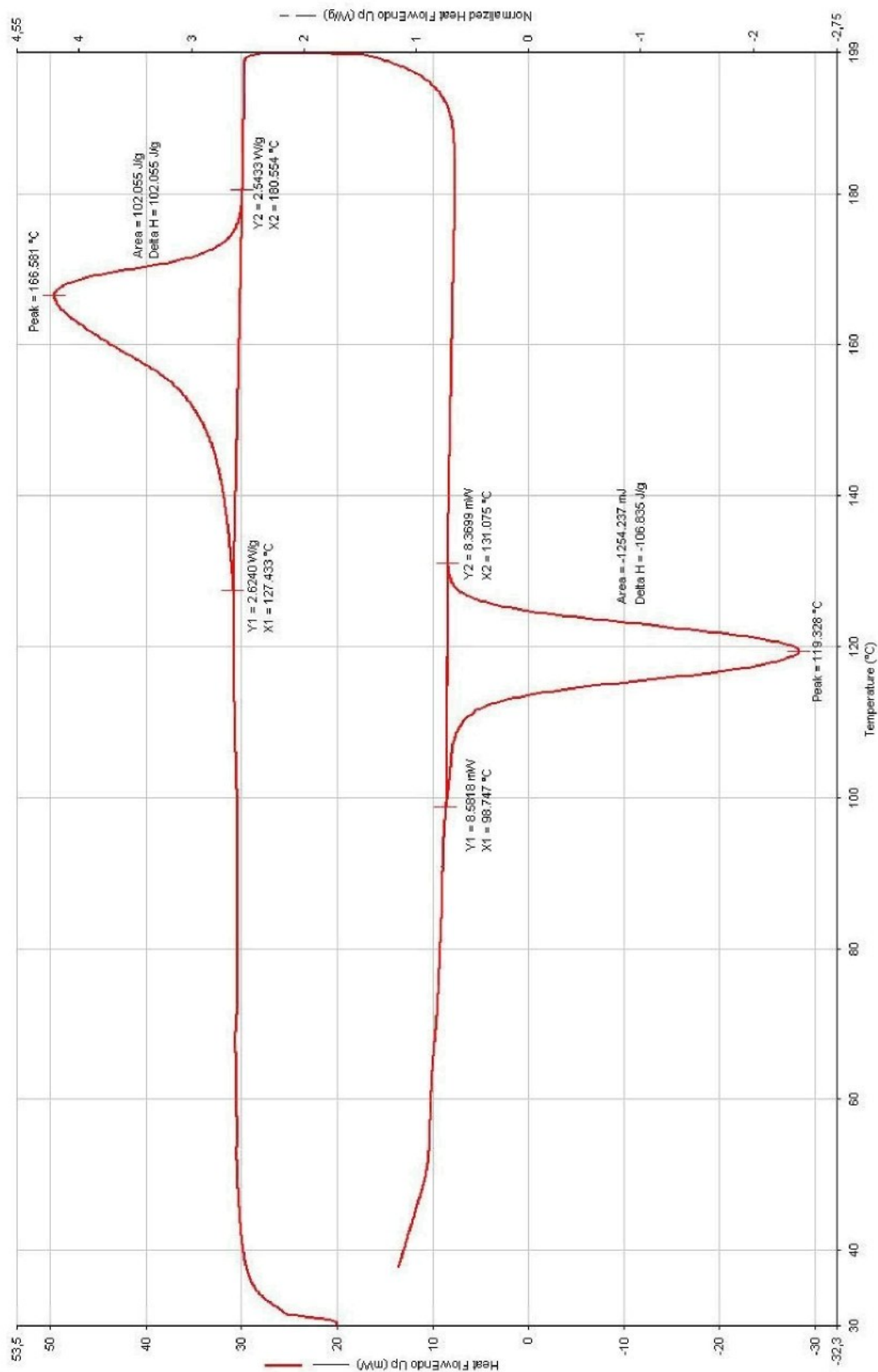
Obr. P 1 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 30 °C

**Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu
tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 30 °C**



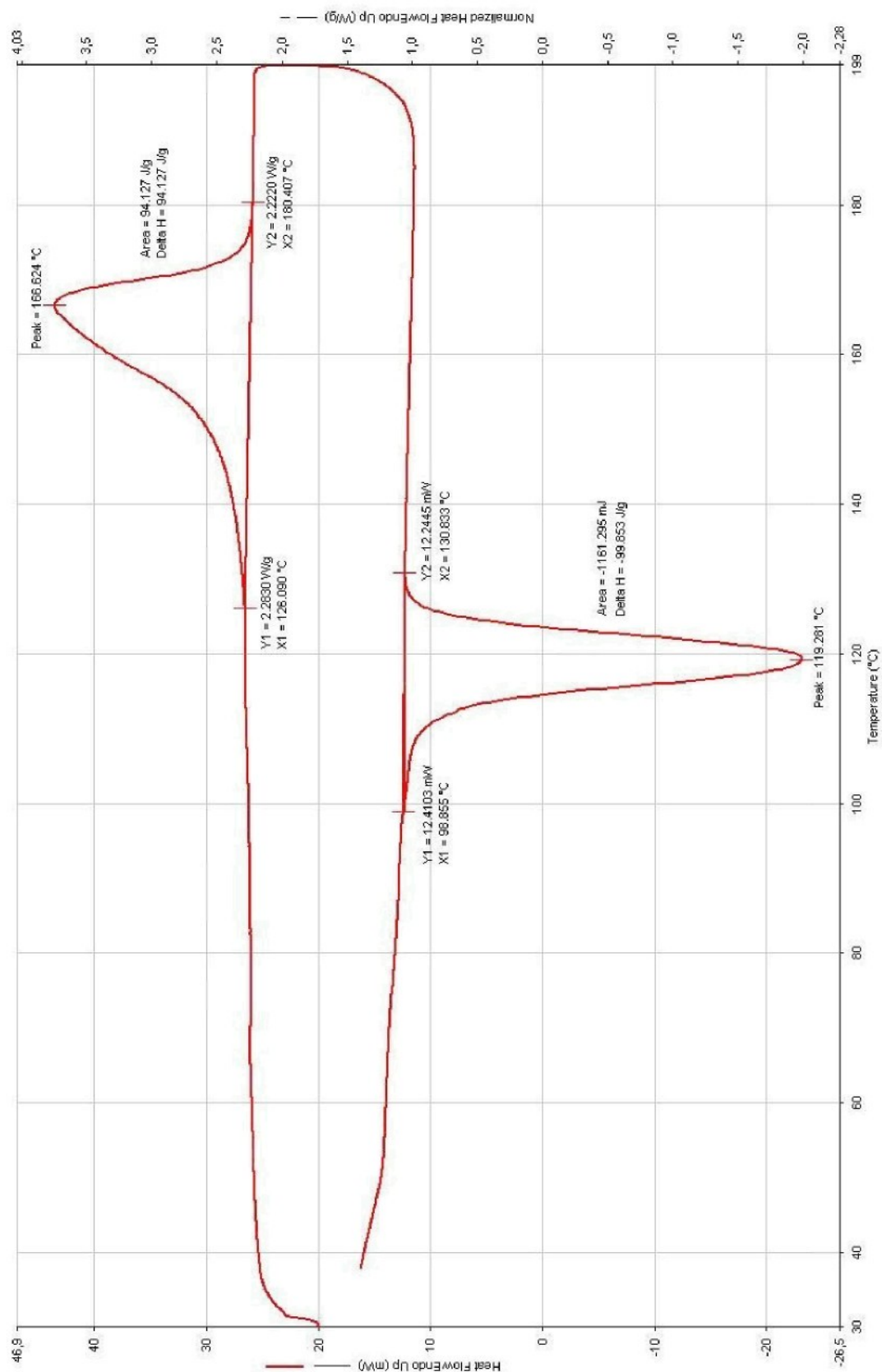
Obr. P 2 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 30 °C

Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 45 °C



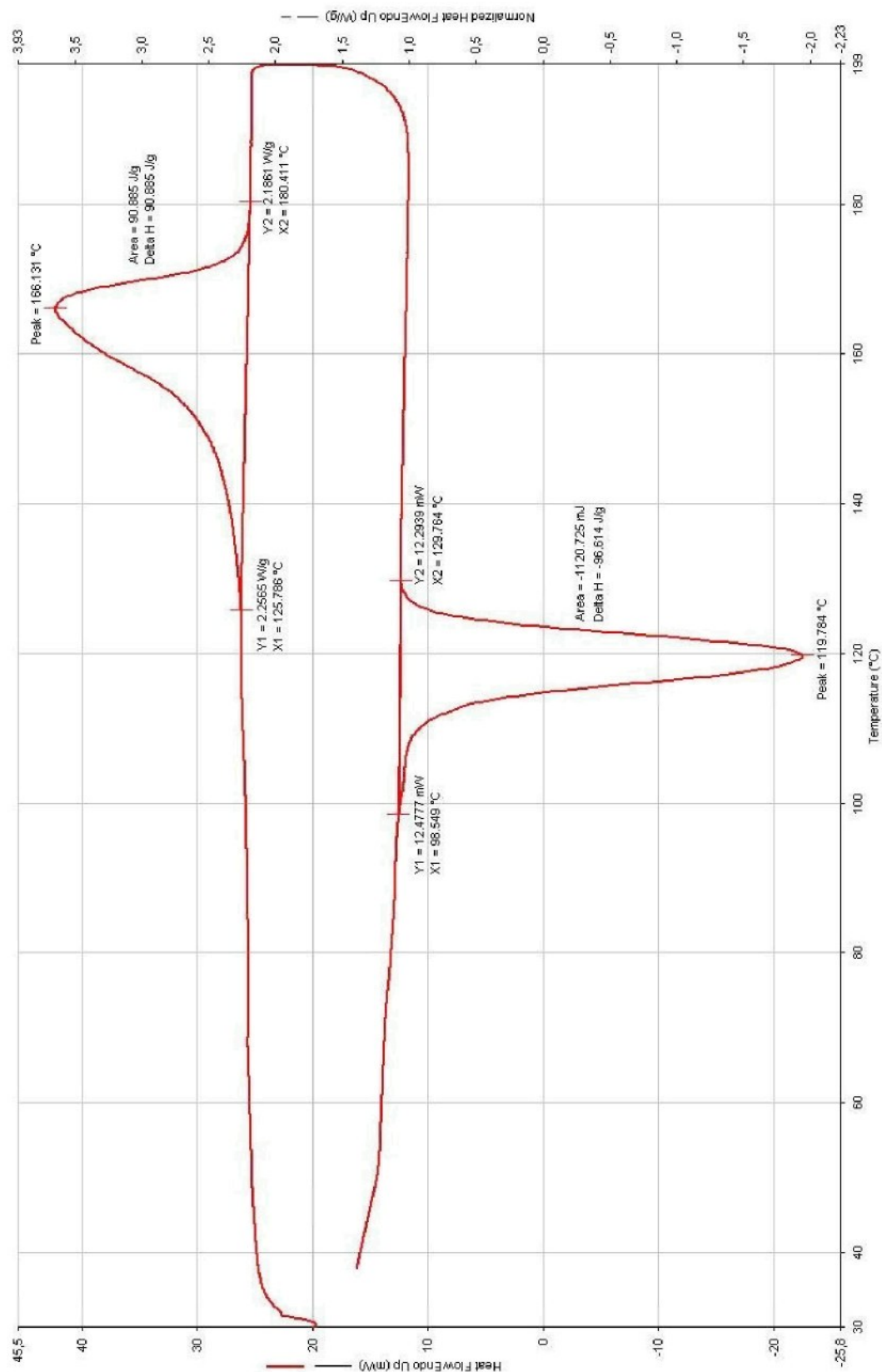
Obr. P 3 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 45 °C

Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 45 °C



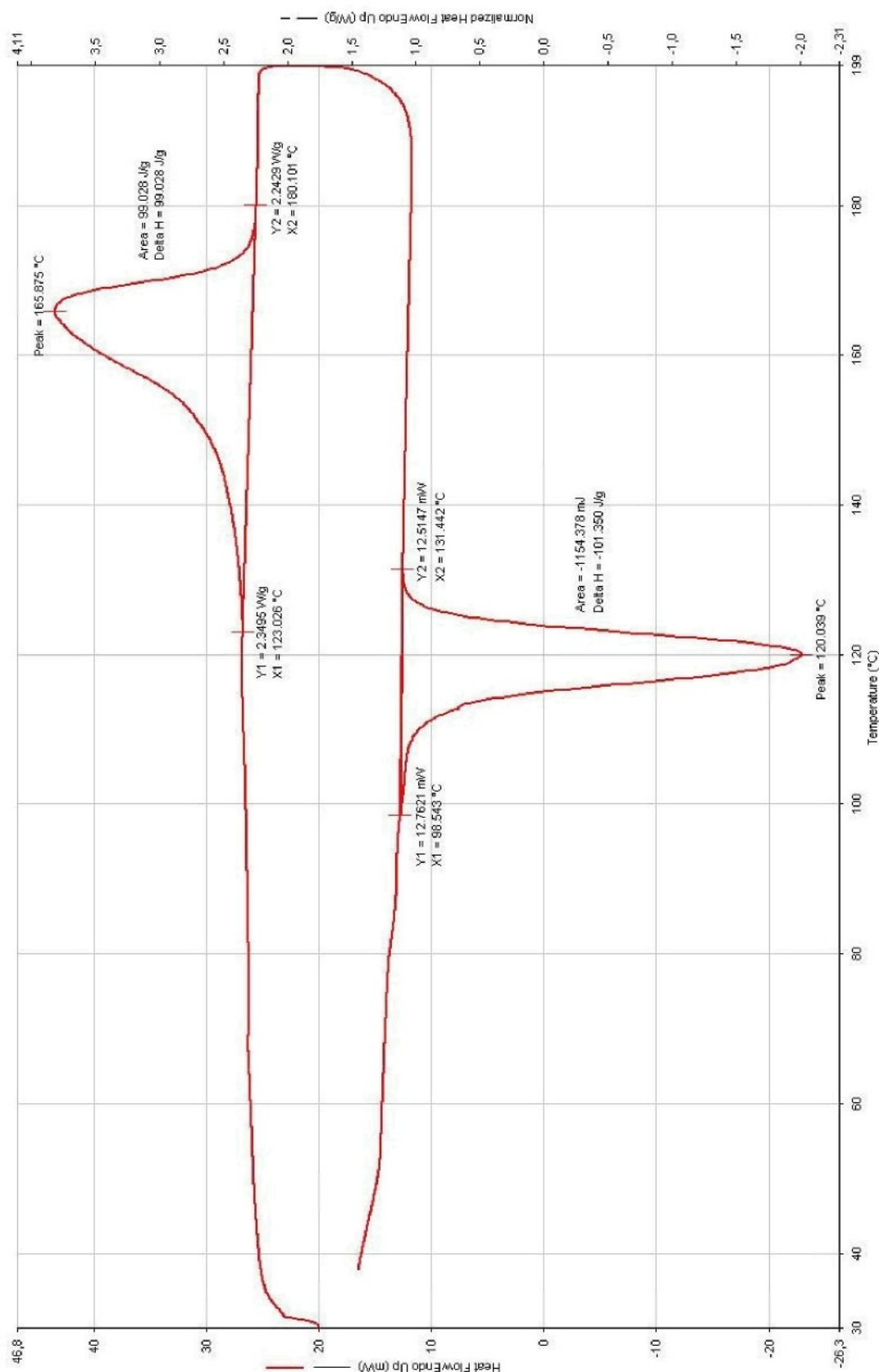
Obr. P 4 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 45 °C

Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 60 °C



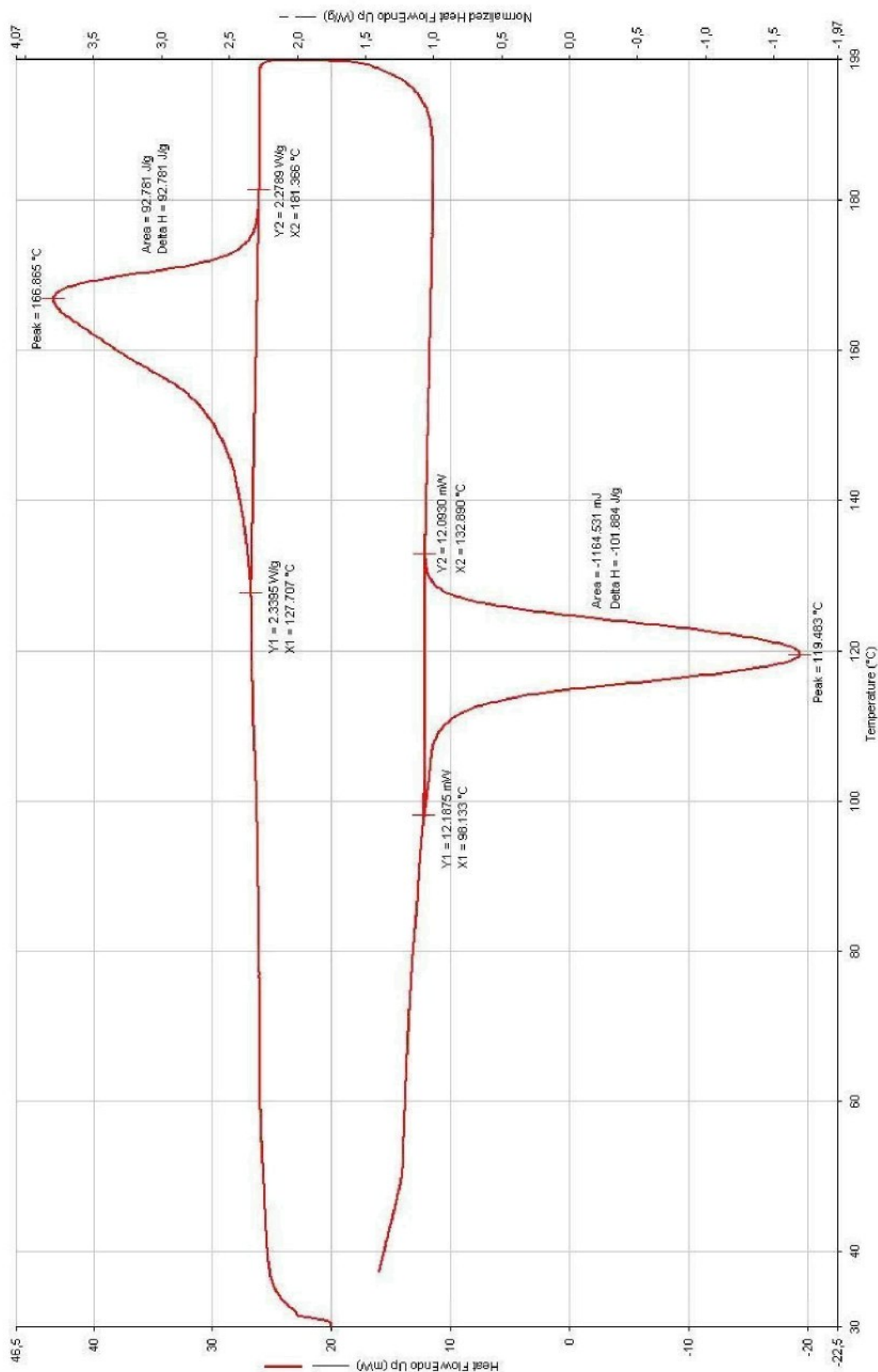
Obr. P 5 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 60 °C

Příloha 1: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra z nástrojové oceli při teplotě 60 °C



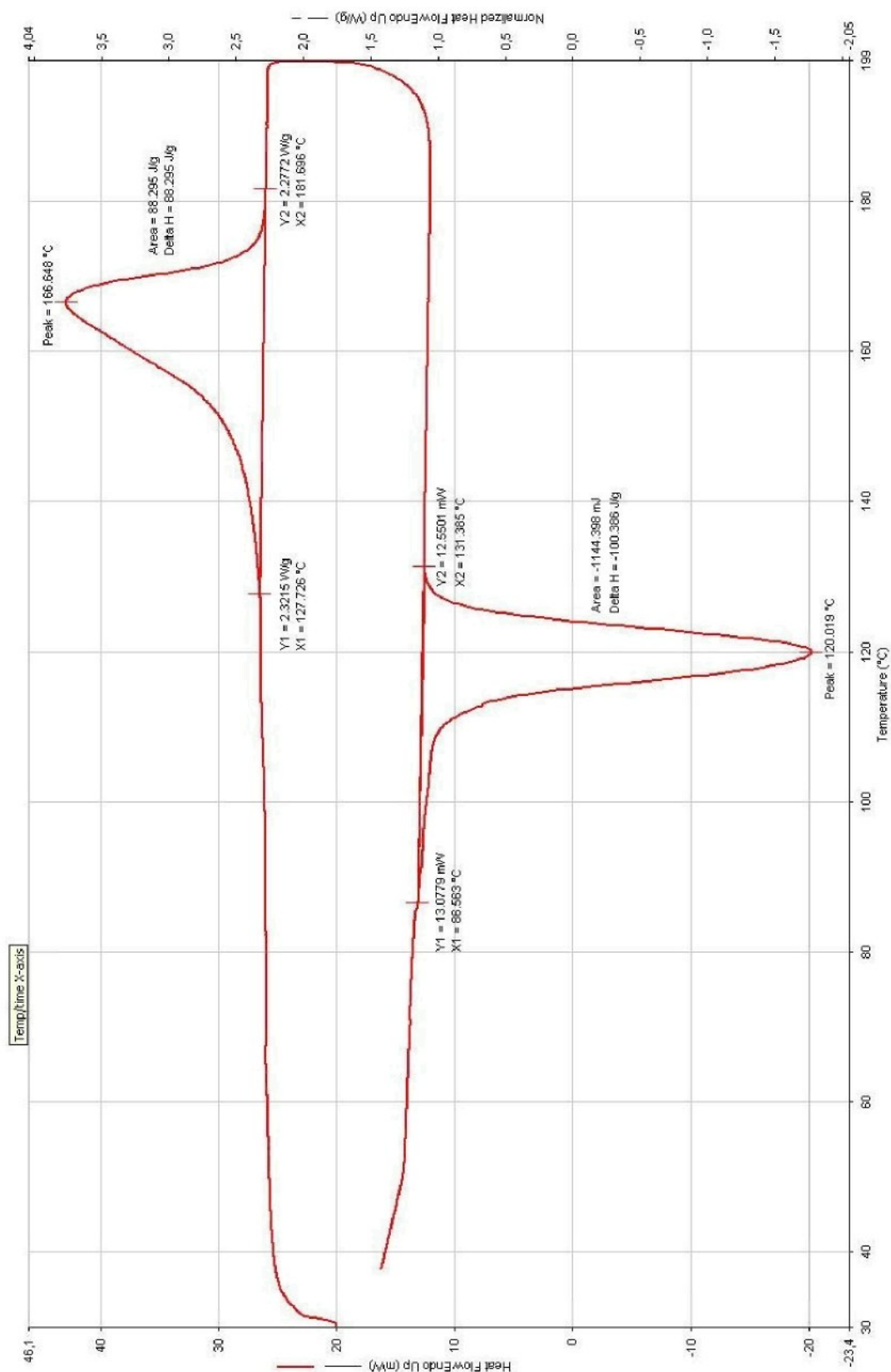
Obr. P 6 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy z nástrojové oceli při teplotě temperačního média 60 °C

Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 30 °C



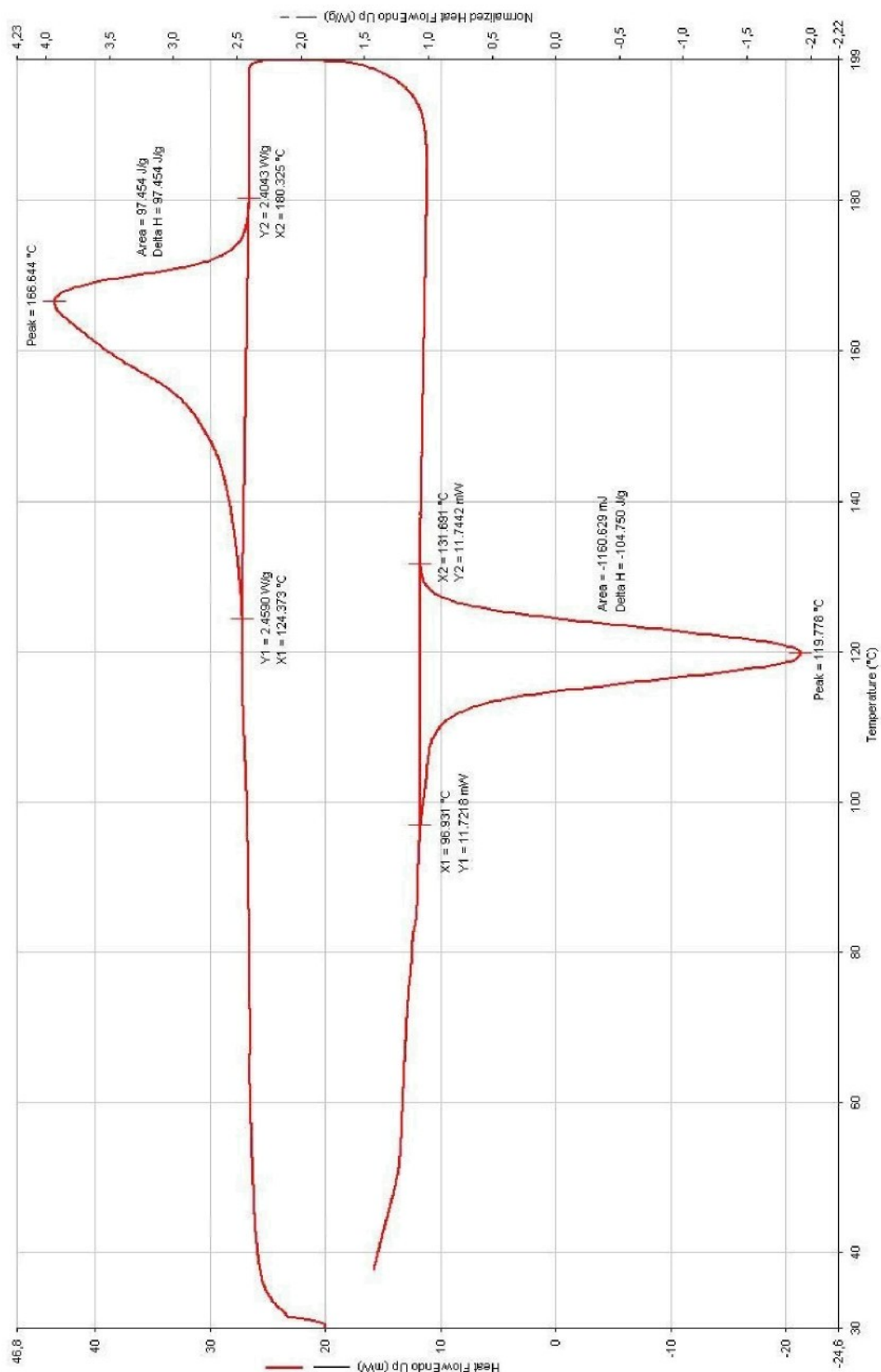
Obr. P 7 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 30 °C

Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 30 °C



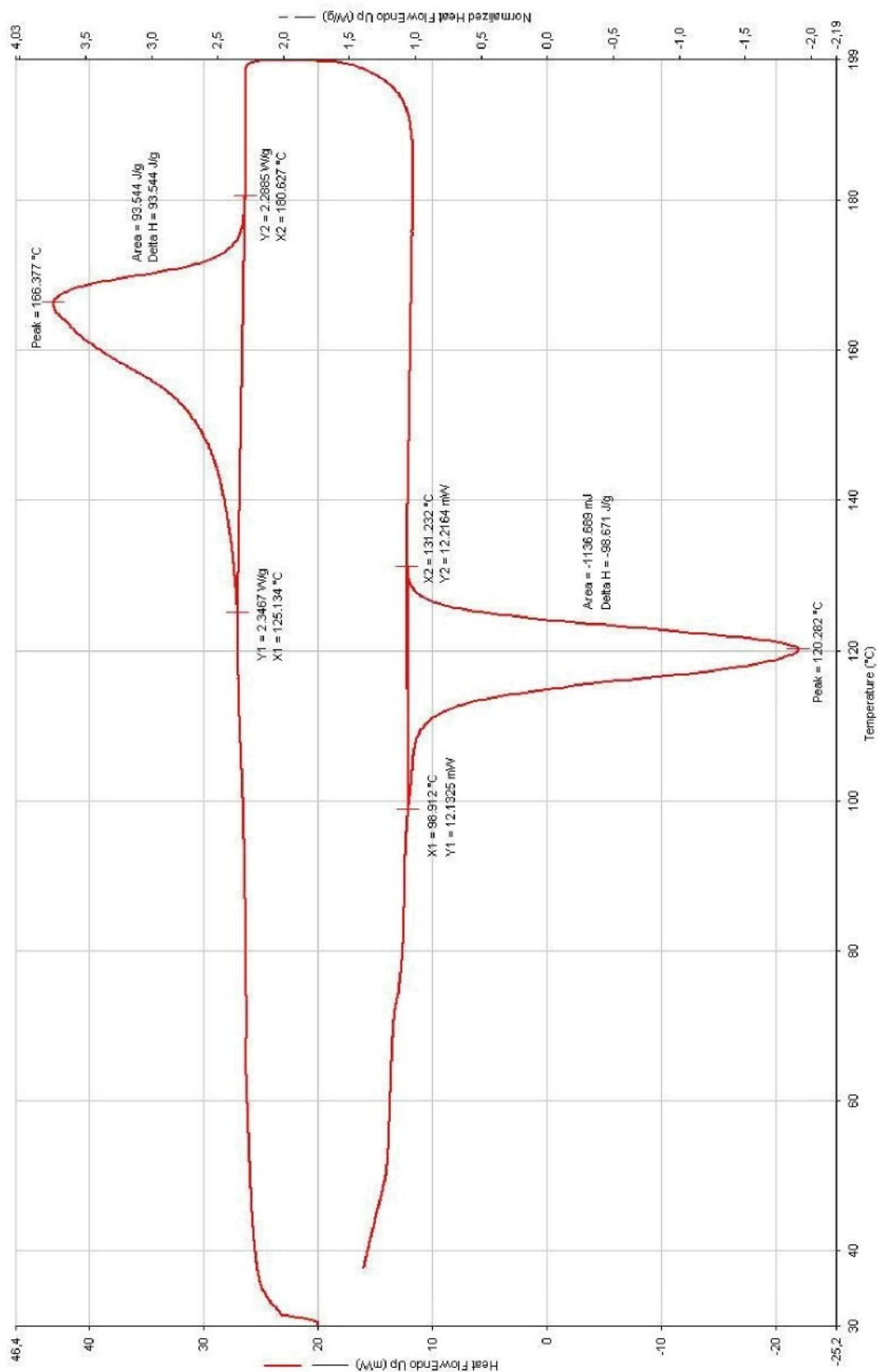
Obr. P 8 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 30 °C

Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 45 °C



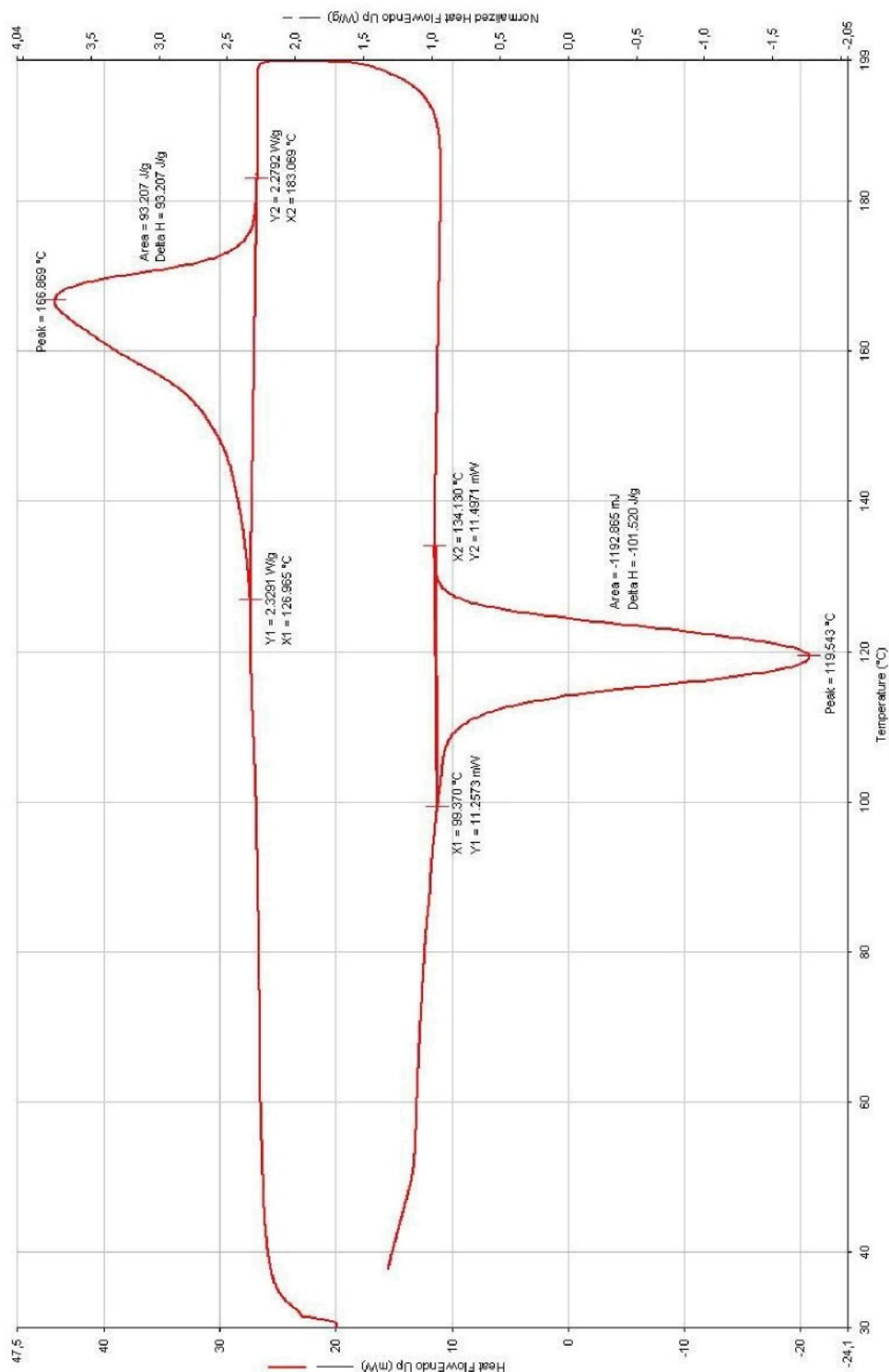
Obr. P 9 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 45 °C

Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 45 °C



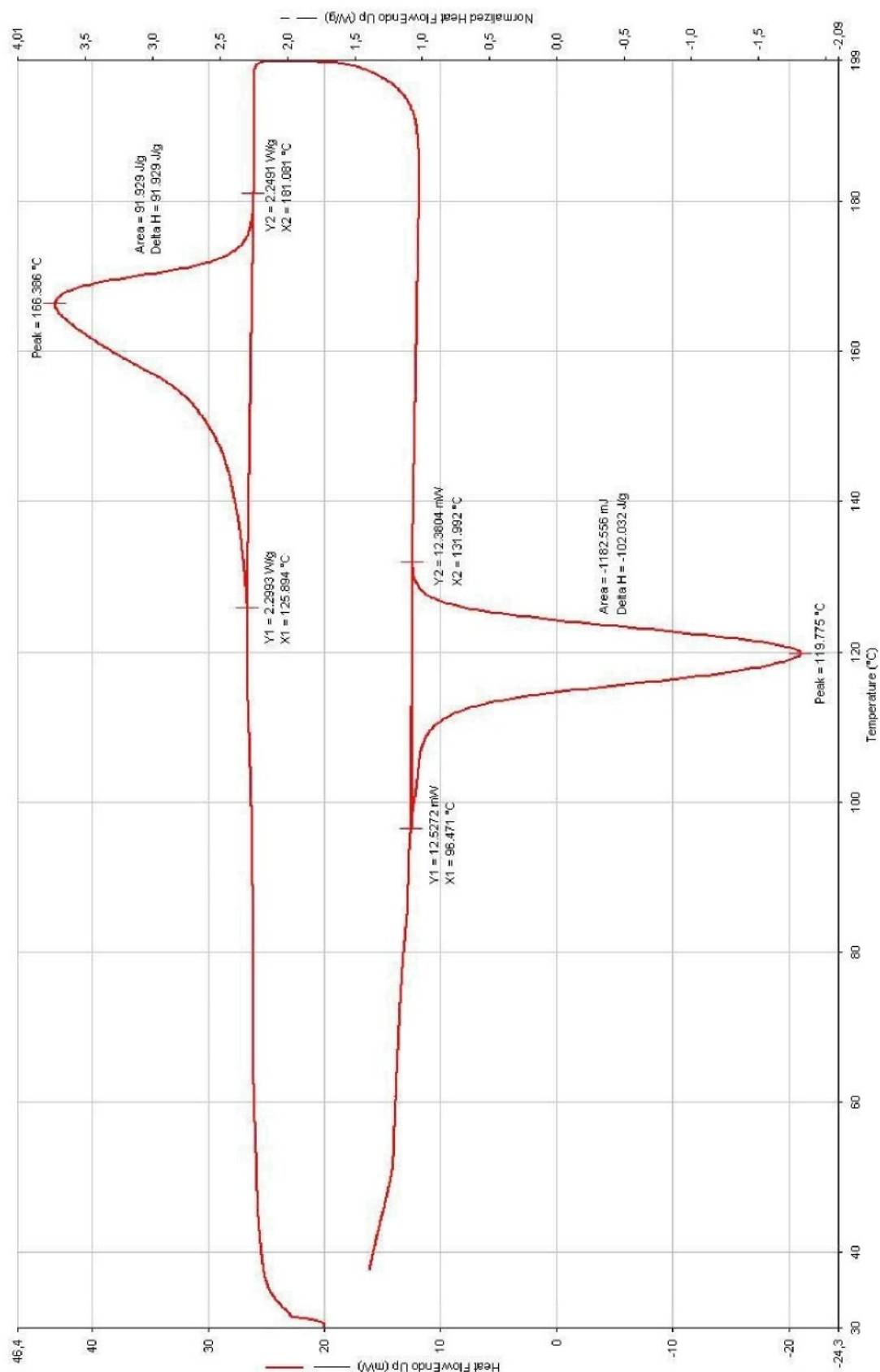
Obr. P 10 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 45 °C

**Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu
tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 60 °C**



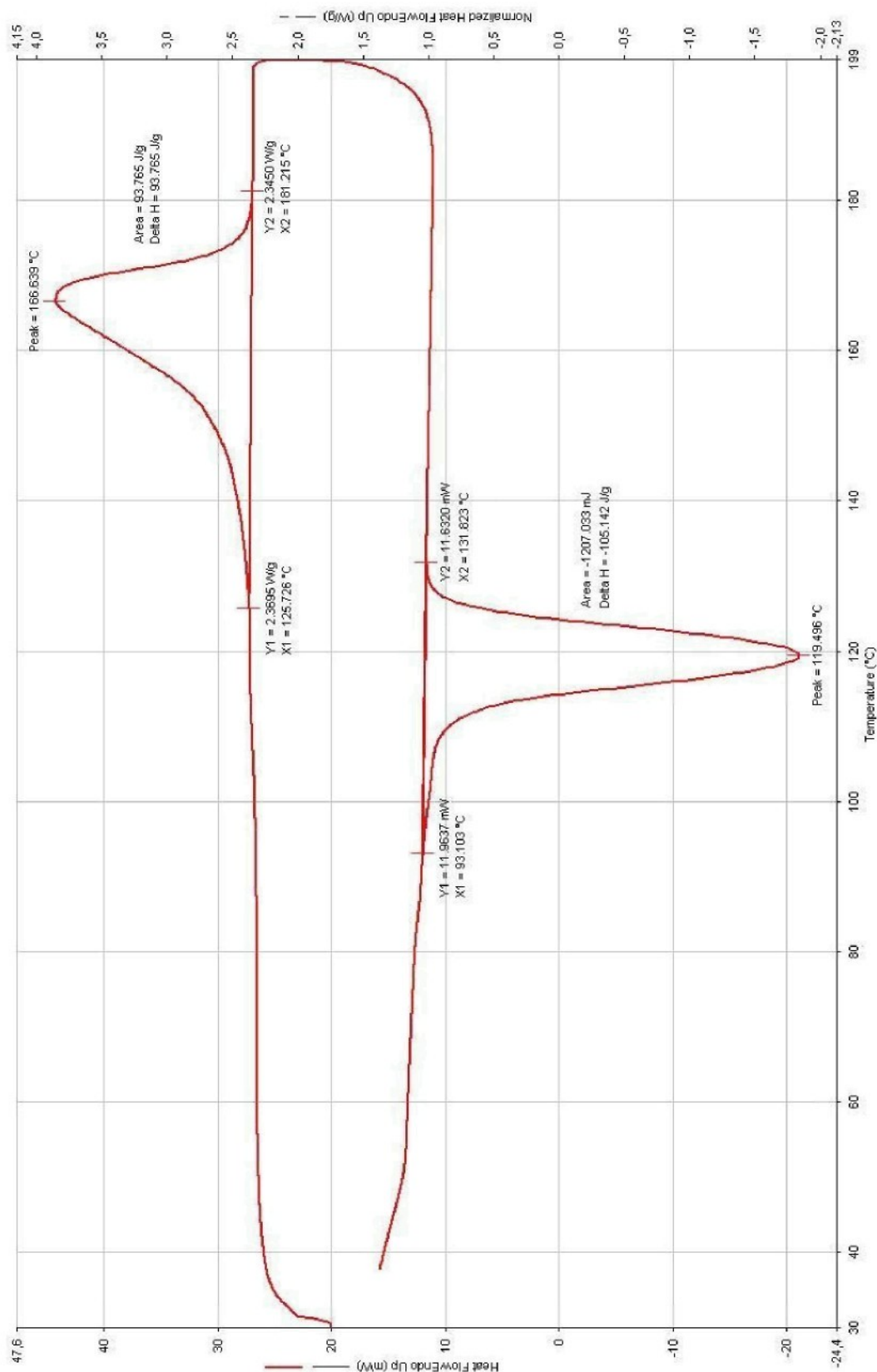
Obr. P 11 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 60 °C

Příloha 2: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě 60 °C



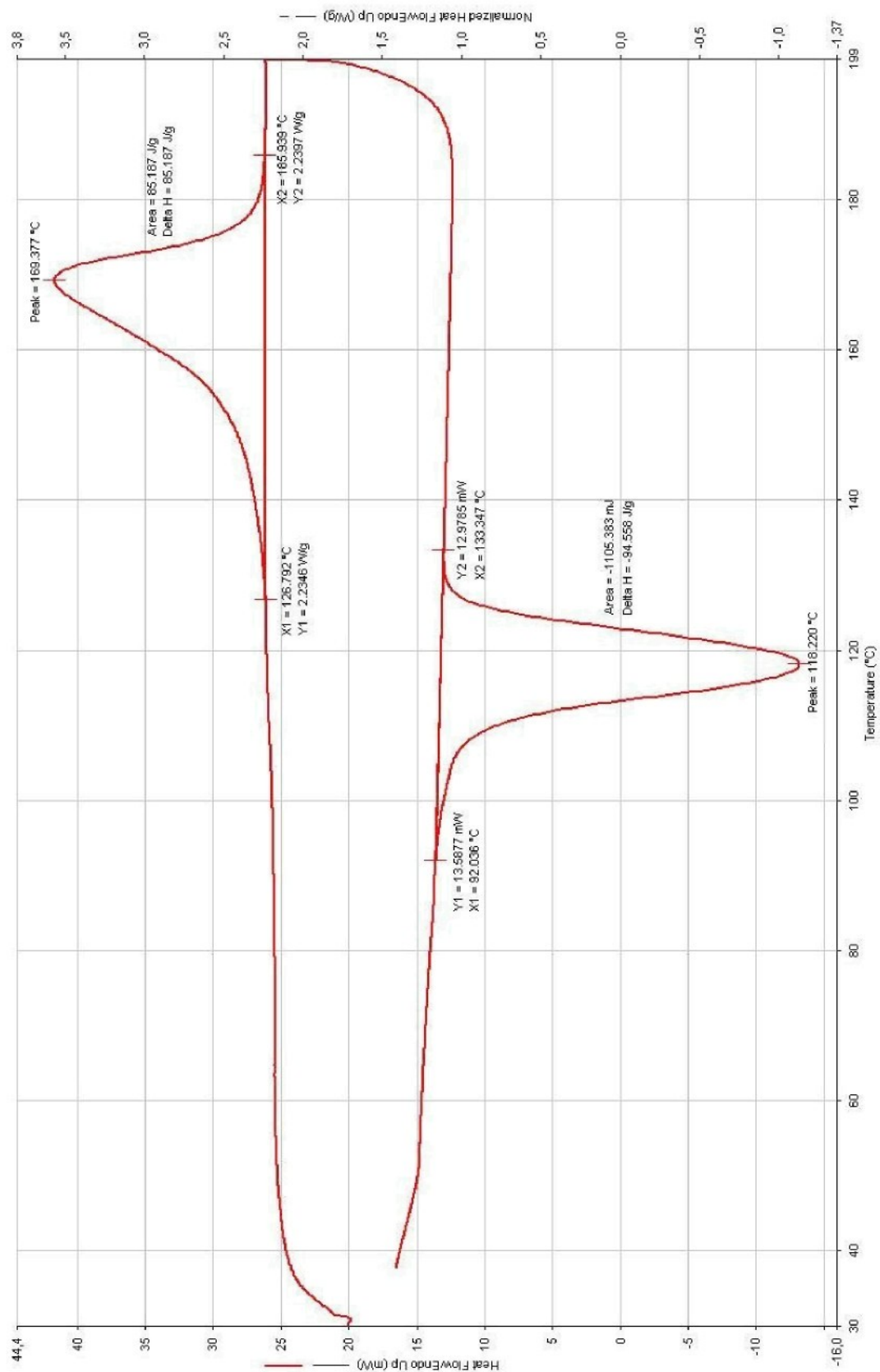
Obr. P 12 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny AMPCOLOY 940 při teplotě temperačního média 60 °C

Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 30 °C



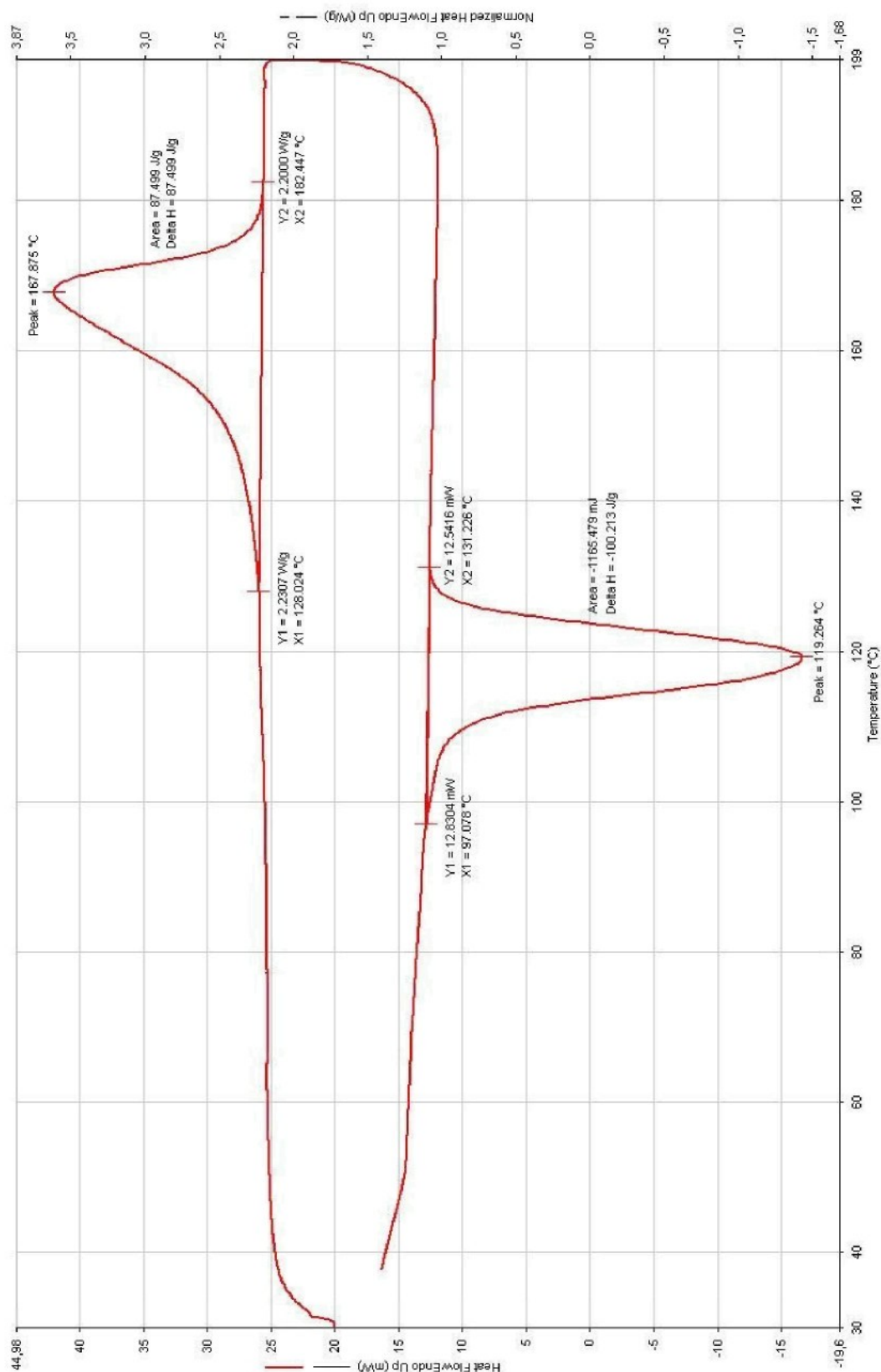
Obr. P 13 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 30 °C

Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 30 °C



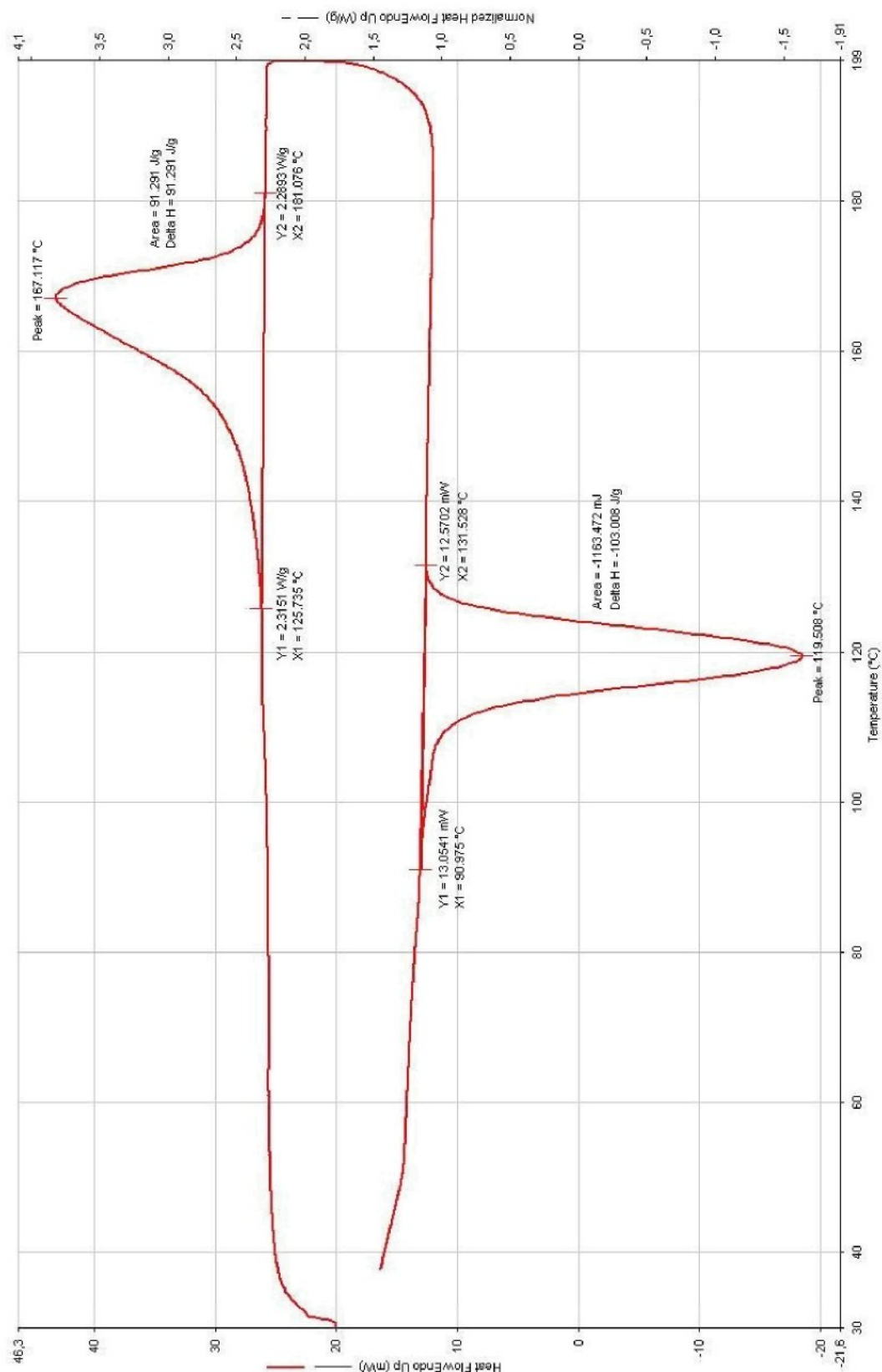
Obr. P 14 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 30 °C

Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 45 °C



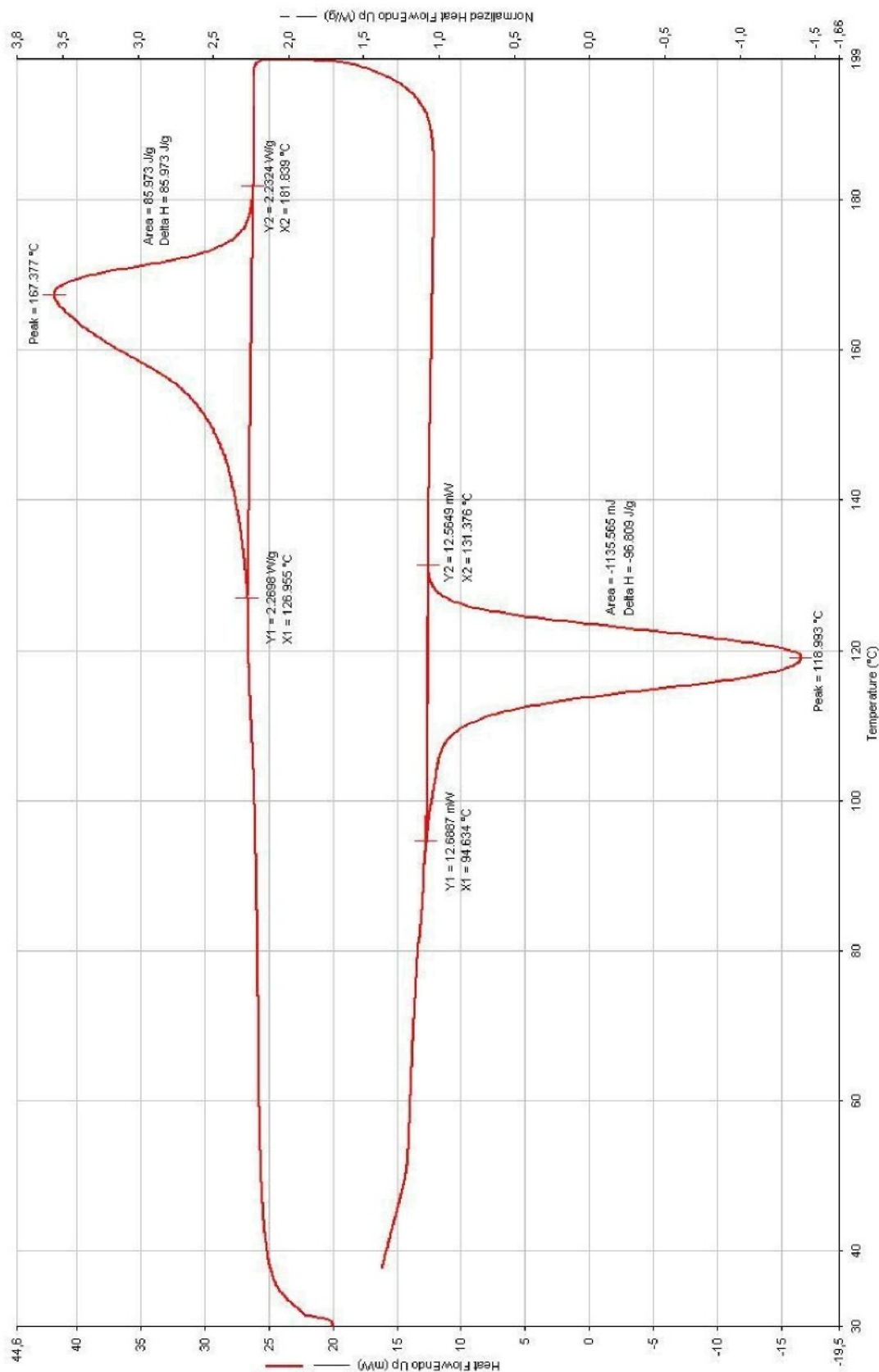
Obr. P 15 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 45 °C

Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 45 °C



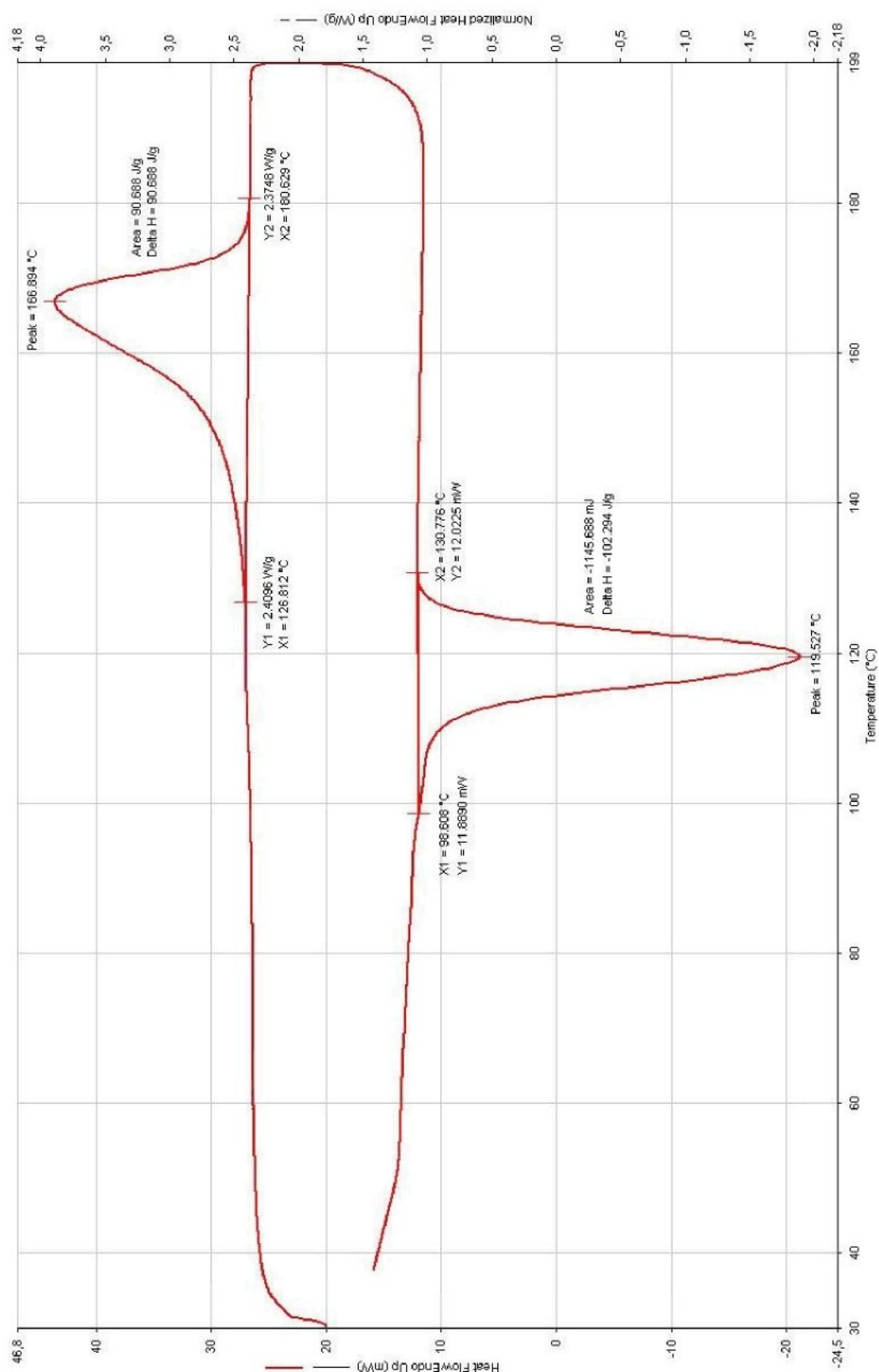
Obr. P 16 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 45 °C

**Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu
tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 60 °C**



Obr. P 17 Vyhodnocení termogramu druhého vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 60 °C

Příloha 3: Vyhodnocené termogramy pro vzorky temperované v materiálu tvarového jádra ze slitiny MOLDMAX při teplotě 60 °C



Obr. P 18 Vyhodnocení termogramu třetího vzorku z výstřiku temperovaného v tvarovém jádru formy ze slitiny MOLDMAX HH při teplotě temperačního média 60 °C