

TERMICKÁ DEGRADACE VÝSTŘIKŮ Z TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ

THE THERMAL DEGRADATION OF INJECTION MOLDED FROM THERMOPLASTICS ELASTOMERS

ANOTACE:

Diplomová práce se zabývá termickou degradací výstřiků z termoplastických elastomerů vyrobených vstřikováním za ideálních technologických podmínek a mezní teplotě zpracování (dle materiálových předpisů firmy Kraiburg). Sledován je také vliv doby výdrže taveniny zpracovávaného materiálu v tavící komoře vstřikovací jednotky. Termická degradace výstřiků je posuzována na základě hodnocení jejich fyzikálních a mechanických vlastností a indukční doby oxidace (OIT).

KLÍČOVÁ SLOVA:

termická degradace, diferenciální skenovací kalorimetrie, termoplastický elastomer, indukční doba oxidace

ABSTRACT:

This diploma thesis deals with the thermal degradation of injection molded from thermoplastic elastomers produced by injection molding technology under ideal conditions and the threshold temperature processing (according to law firm Kraiburg material). Monitoring also influence the residence time of the melt processed material in the melting chamber of the injection unit. Thermal degradation of the moldings is assessed on the basis of an evaluation of their physical and mechanical properties and oxidation induction time (OIT).

KEY WORDS:

thermal degradation, differential scanning calorimetry, a thermoplastic elastomer, the oxidation induction time

1.	ÚVOD	9
2.	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	ELASTICITA A STRUKTURA TPE.....	11
2.2	PŘÍPRAVA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ	16
2.2.1	TPE NA BÁZI BLOKOVÝCH KOPOLYMERŮ.....	17
2.2.2	TPE NA BÁZI BLENDŮ	20
2.3	KLASIFIKACE TPE	21
2.3.1	KLASIFIKACE DLE CHEMICKÉHO SLOŽENÍ TPE	22
2.3.2	KLASIFIKACE DLE FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ TPE	23
2.4	OBLAST APLIKACE TPE	24
2.5	DEGRADACE TPE.....	27
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1	CHARAKTERISTIKA TESTOVANÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH ZPRACOVÁNÍ.....	30
3.1.1	CHARAKTERISTIKA STROJE	32
3.1.2	TECHNOLOGICKÉ PARAMETRY ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ	34
3.2	STANOVENÍ OIT METODOU DSC.....	35
3.3	MĚŘENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	45
3.4	MĚŘENÍ TVRDOSTI SHORE A.....	54
3.5	MĚŘENÍ HUSTOTY.....	56
4.	DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	58
4.1	DISKUZE TESTOVANÝCH MATERIÁLŮ	58
4.1.1	TERMICKY STABILNÍ MATERIÁLY	58
4.1.2	TERMICKY NESTABILNÍ MATERIÁLY	60
4.2	POROVNÁNÍ MATERIÁLŮ.....	62
4.3	TERMICKÁ DEGRADACE A ZMĚNA HUSTOTY	64
4.5	TERMICKÁ DEGRADACE A ZMĚNA TVRDOSTI	64
5.	ZÁVĚR.....	66

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

C_p	- tepelná kapacita [$J.K^{-1}$]
E	- poměrné prodloužení vzorku [%]
E_b	- poměrné prodloužení v okamžiku přetržení (tažnost) [%]
M_e	- molekulární hmotnost [$W.m^{-1}$]
S	- tahové napětí [MPa]
$S_{e 100\%} - S_{e 600\%}$	- napětí při daném poměrném prodloužení (tzv. smluvní gumárenký modul) [MPa]
T_g	- teplota skelného přechodu [$^{\circ}C$]
T_m	- teplota tání [$^{\circ}C$]
TS_b	- pevnost v tahu při přetržení [MPa]
TS	- pevnost v tahu [MPa]
T_J	- teplota okolí [K]
T_S	- teplota vzorku [K]
q_A	- tepelný tok mezi referencí a vzorkem [$W.m^{-1}$]
q_R	- tepelný tok mezi referencí a okolím [$W.m^{-1}$]
q_S	- tepelný tok mezi vzorkem a okolím [$W.m^{-1}$]
ABS	- kopolymer akrylonitril-butadien-styren
ASA	- kopolymer akrylonitril-styren-akrylát
EB	- kopolymer ethylen-butadien
EP	- kopolymer ethylen-propylen
EVM	- kopolymer ethylen-vinylacetát
PS- HI	- houževnatý polystyren
PA	- polyamid
PBT	- polybutylentetraftalát
PC	- polykarbonát
PE	- polyethylen
PET	- polyethylentetraftalát
PMMA	- polymethylmethakrylát
POM	- polyoxymethylen
PP	- polypropylen

PVC	- polyvinylchlorid
SAN	- kopolymer styren-akrylonitril
SIS	- styren-isopren-styren kopolymer
SEPS/SEBS	- styren-ethylenbutylen-styren
TPE	- termoplastické elastomery
TPS	- termoplastické elastomery na bázi blokových kopolymerů
TPO	- termoplastické polyolefiny
TPU	- termoplastické polyuretany
TPA	- termoplastické elastomery na bázi polyeter blok amidů
TPC	- termoplastické kopolyestery
CLRP	- řízená radikálová polymerizace
DSC	- diferenciální snímací kalorimetrie
IR	- infračervená spektroskopie
2K	- dvou-komponentní vstřikování
NMR	- nukleární magnetická rezonance
OIT	- indukční doba oxidace
TGA	- termogravimetrická analýza

1 ÚVOD

Termoplastické elastomery jsou používány na speciální aplikace i na spotřební zboží, správné nastavení technologických parametrů výroby je často obtížné a důsledkem může být nedostatečná kvalita výsledného produktu. Zákazníci požadují technologické parametry, podle kterých se dá zakoupený materiál zpracovávat a bude vykazovat odpovídající mechanické vlastnosti a stabilitu. Výrobci materiálů tak musí předkládat studie, definující rozmezí použití daného materiálu a stále hledat přesnější hranice materiálových charakteristik.

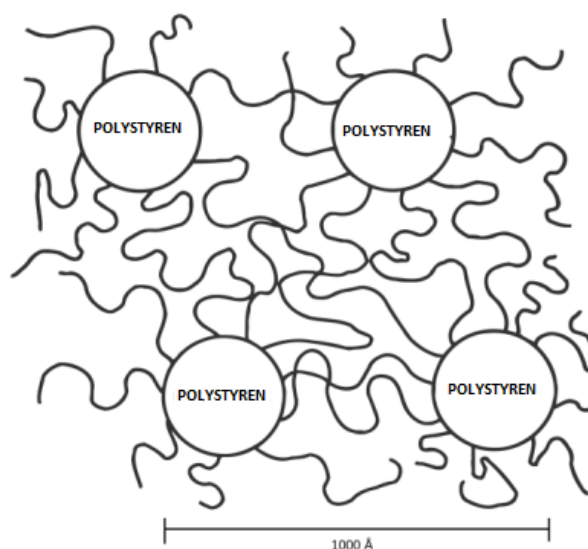
Tato diplomová práce vznikla v úzké spolupráci s firmou KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG (dále jen Kraiburg), která má zájem prověřit chování materiálu v mezních podmínkách výroby. Firma Kraiburg byla založena v roce 1947 jako gumárenské závody a od roku 1985 disponuje divizí zaměřenou pouze na termoplastické elastomery. V současné době má výrobní závody v Americe i Jihovýchodní Asii.

Cílem této práce je analýza termické degradace výstřiků z termoplastických elastomerů a jejich vlastností, zpracovávaných při krajní zpracovatelské teplotě a při maximálním zdržení materiálu v tavicí komoře vstřikovací jednotky stroje: 20 minut. Pro experimentální měření jsou použity metody stanovení indukční doby oxidace, tvrdosti Shore A, hustoty a tahových vlastností (pevnost v tahu, poměrné prodloužení při přetržení, resp. celkovou tažnost a napětí při daném poměrném prodloužení 100 %, 200 % a 300 %).

2 TEORETICKÁ ČÁST

Termoplastické elastomery (TPE) jsou materiály používané v technických aplikacích i u spotřebního zboží. Pro pochopení jejich stavby a z ní vycházejících specifických mechanických vlastností a možností zpracování je třeba podrobněji vysvětlit jejich složky a tvorbu vazeb.

Termoplastické elastomery patří do skupiny mladších polymerních materiálů a jsou obvykle založeny na dvou fázových systémech s termoplastickou a elastomerní fází.[1] TPE je obecné označení pro termoplastický elastomer, nazývaný také termoplastický kaučuk. Již samotný název velmi dobře charakterizuje základní užité vlastnosti těchto materiálů. [10] Jedná se o polymery s vlastnostmi podobnými klasickým zesíťovaným kaučukům (výrazné deformační charakteristiky), avšak tím, že reversibilně termoplastické jde i o materiály současně zpracovatelné běžnými zpracovatelskými technologiemi, jako je např. jednokomponentní nebo vícekomponentní vstřikování či vytlačování. Ve srovnání s technologiemi, používanými při zpracování zesíťovaných elastomerů (pryží), odpadají energeticky náročné technologie přípravy sušení a procesů vulkanizace při zachování analogických užitečných vlastností výrobků (především v oblasti elasticko deformačního chování). V podstatě jde o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény (viz. obr. 2.1), charakterizované různými teplotami skelného přechodu T_g nebo tání T_m . [2]



Obr. 2.1 Schéma mikrostruktury TPE-S (styrénového termoplastického elastomeru)

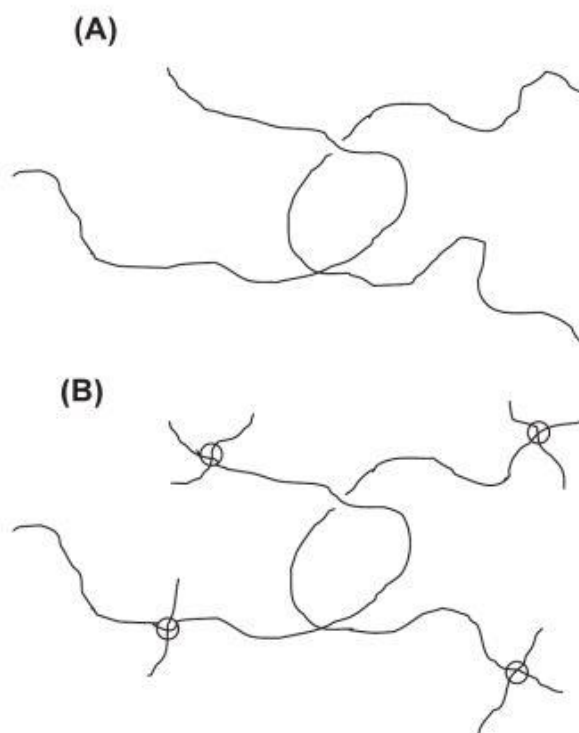
Hlavní rozdíl mezi TPE a pryžemi je způsoben rozdílnou vazbou v uzlech sítě, které nejsou spolu vázány chemickou vazbou nýbrž fyzikální. Z hlediska zpracování jsou vlastnosti TPE výhodné, protože přechod ze zpracovatelské taveniny k pevnému, elastickému tělesu je rychlý, vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny. Při výrobě pryží musí kaučukové směsi k dosažení potřebných užitných vlastností projít složitým vulkanizačním procesem. Uzly sítě TPE tvoří obvykle určité množství nemísitelných termoplastických domén, dispergovaných v kontinuální elastomerní fázi. Zatímco u konvenčních směsí polymerů působí na rozhraní fází poměrně malé síly, u TPE se vytvářejí fyzikální vazby, jejichž energie je srovnatelná s energií kovalentních vazeb. Domény tvořící uzly jsou při pokojové teplotě tuhé a spojují elastomerní řetězce do trojrozměrné sítě. Při zahřátí tvrdé bloky měknou a TPE je schopen toku.[2] Tyto materiály lze také recyklovat a opakovaně používat, podobně jako termoplasty, zatímco běžné elastomery nemohou být recyklovány, neboť síťující vazby vážou celý polymer v jednu makromolekulu a zabraňují tomu, aby se materiál roztavil.[1]

2.1 ELASTICITA A STRUKTURA TPE

Struktura kaučukovitého materiálu, jakým je právě TPE, vykazuje obdobné mechanické chování jako pryže. Pryže se skládají z poměrně dlouhých polymerních řetězců, které se snadno ohýbají a pohybují se vůči sobě v rámci motivu ve kterém jsou vzájemně spojeny do tzv. síťové struktury. Ohebnost a pohyblivost řetězců umožňuje velmi vysokou míru deformovatelnosti materiálu. Pokud je materiál vystaven vnějšímu namáhání, mohou se tyto dlouhé řetězce poměrně rychle přesouvat, tedy deformovat, právě díky vysoké pohyblivosti, kterou disponují. Jsou-li tyto řetězce vázány v typické síťové struktuře, vykazuje tento systém určité pevné rysy, kde je pohyb řetězců při působení vnějšího namáháním vůči sobě navzájem relativně omezen. Nicméně i přes toto omezení jsou řetězce stále velice flexibilní. Příklad je typický kaučuk, který může být protažen až na 10 násobek své původní délky. Po odstranění vnějších zatížení se kaučuk rychle vrátí do původního tvaru o odpovídajících rozměrech, v podstatě bez zbytkového napětí.[3]

Oproti tomu pokud jsou běžně používané konstrukční materiály jako je například ocel, sklo, keramika, termoplasty a neželezné kovy, které mají krystalickou nebo amorfni strukturu, vystaveny vnějším silám, tak může být jejich velikost pouze taková, aby změna vzdálenosti mezi jednotlivými atomy tvořila pouze několik angstromů, jinak by již deformace nemohla být vratná, tak jak je tomu u pryží. Při vyšších deformacích, dosahujících již desítek angstromů, u těchto materiálů dojde buď k plastickému přetvoření nebo prasknutí. Reakce pryží a jí podobných materiálů (jako je TPE) je zcela intramolekulární. To znamená, že síly působící z vnějšku jsou přenášeny do dlouhých řetězců prostřednictvím vazeb u jejich konců a změna jejich konformace působí u každého řetězce jako individuální reakce na vnější síly a chovají se tedy jako soubor samostatných pružin.[3,4]

Díky vysoké molekulární hmotnosti polymerů se tvoří zátky či spletence v místech prolínání řetězců (viz. obr. 2.2 A). Tyto spletence mají určité rozestupy, které charakterizují konkrétní molekulární strukturu.[4]



Obr. 2.2 Ukázka molekulárních řetězců

(A) řetězce makromolekul v polymeru o vysoké molární hmotnosti (B) spletení řetězců tzv. křížová vazba [4]

Rozteč mezi spleteními je vyjádřena molekulární hmotností mezi jednotlivými zapleteními (M_e). Některé příklady hodnot molekulární hmotnosti M_e pro vybrané polymery jsou uvedeny v tabulce 2.1. Díky tomuto poznatku je vysvětlena vysoká molekulární hmotnost polymeru i u termoplastických elastomerů a to dokonce i v nepřítomnosti jakýchkoliv trvalých mezimolekulárních vazeb. [3,4]

Tab. 2.1 Příklady molekulové hmotnosti polymerů [4]

polymer	M_e
polyethylen	4000
cis - 1,4-polybutadien	7000
cis-1,4-polyisopren	14 000
poly(isobutylem)	17 000
poly(dimethyl siloxan)	29 000
polystyren	35 000

K pružné reakci materiálu jako takové, přispívá také zesíťování rozvětvených elastomerů, protože u zesíťovaných elastomerů je mnoho z těchto zapletení trvale zavazbených (viz. obr. 2.2 B) a to v tak velké míře, kterou můžeme považovat za zcela ekvivalentní k úplně zesíťovanému polymeru.

Síť je vytvořena díky spojením polymerních řetězců dohromady a toto spojení může být buď chemické nebo fyzikální. Fyzikální vazbu je možno získat díky:

- absorpci řetězců na povrch jemně rozdělených částicových plniv,
- tvorbě malých krystalitů,
- koalescenci iontových center,
- koalescenci sklovitých bloků.

Toto fyzikální zesíťování je všeobecně netrvalé a při zvýšení teploty nad teplotu tání daného materiálu může vymizet. Fyzikální, termoreverzibilní sítě jsou přítomny ve většině TPE. Materiály tohoto druhu jsou technologicky velmi

atraktivní, protože mohou být zpracovávány obdobně jako termoplasty a přesto vykazují stejné chování jako vulkanizované pryže. [2,4]

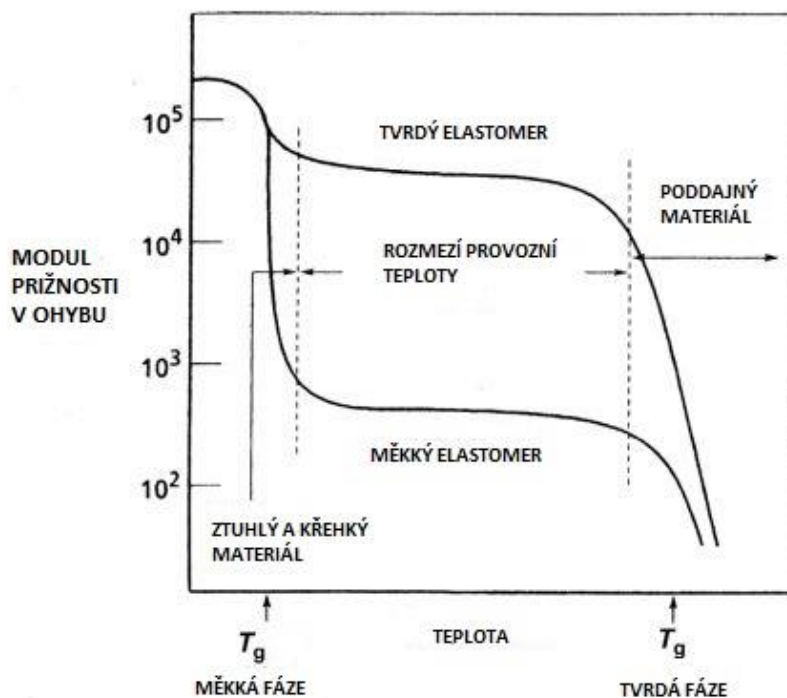
V předchozí části, byl vysvětlen koncept fyzikálního zesíťování a bylo vysvětleno, proč mohou být materiály s termoreverzibilní sítí zpracovány jako termoplasty ve formě taveniny. Dále bylo popsáno jejich elastické chování, které je podobné běžným vulkanizovaným (chemicky zesítěným) elastomerům. Tyto materiály představují velkou skupinu polymerů nazývaných termoplastické elastomery a budou blíže představeny v této části diplomové práce.

Většina TPE je v podstatě systém s oddělenými fázemi takového uspořádání, které umožňuje vznik trojrozměrných polymerních sítí s fyzikálními uzly. V současné době je známo pouze pár materiálových výjimek jakou je např. Aleryn. Jedná se o jednofázový materiál na bázi ionomerů. Obvykle je jedna fáze za standardních teplot tvrdá a pevná a druhá (představovaná elastomerem) je pružná a měkká. Často jsou tyto fáze vázány chemicky do bloků či štěpů během polymerace. V jiných případech je dostačující jemná disperze obou složek výsledného materiálu. Tvrdá fáze dodává TPE pevnost a určuje fyzikální příčné vazby, tedy výsledné zesíťování. Bez této fáze by byla elastomerní složka prakticky nepoužitelná neboť by docházelo k samovolnému toku. Na druhé straně elastomerní fáze poskytuje materiálu pružnost a elasticitu, která je žádána. Je-li tvrdá termoplastická fáze přivedena do tekutého stavu, nebo pokud je rozpuštěna v rozpouštědle, tak může být materiál zpracován obvyklými metodami pro zpracování termoplastů. Po ochlazení nebo odpaření rozpouštědla, tvrdá fáze ztuhne a výsledný materiál znovu získá svou pevnost a pružnost. [3,4]

Z morfologického hlediska je tedy formulace strukturovaných polymerů typu termoplastických elastomerů docilována kombinací dvou nemísitelných polymerních fází – měkké, snadno deformovatelné a tuhé, která se významně liší teplotou skelného přechodu (T_g) vzhledem k běžné teplotě použití. Také fáze má vlivem kohezních sil značnou tendenci aglomerovat a vytvářet tuhé nepohyblivé domény.

Jednotlivé polymery, které tvoří příslušné fáze, si uchovávají většinu svých vlastností tak, že každá fáze vykazuje svoji specifickou teplotu skelného přechodu (T_g) nebo teplotu tání (T_m). Tyto dvě teploty určují body, ve kterých jednotlivé elastomery mění, respektive ztrácejí své fyzikální vlastnosti.[2] Názorný příklad je vidět na obr. 2.3, který představuje závislost modulu pružnosti v ohybu na teplotě v širokém rozmezí teplot. Existují zde tři různé oblasti:

- při velmi nízkých teplotách tzn., pod teplotou skelného přechodu (T_g) elastomerní fáze, jsou obě fáze TPE tvrdé a materiál je tuhý a křehký,
- nad teplotou (T_g) elastomerní fáze změkne a materiál je pružný a podobá se konvenčnímu vulkanizovanému kaučuku,
- modul pružnosti zůstává relativně konstantní se zvyšující se teplotou až do bodu, kdy tvrdá fáze měkne a tavi se. V tomto bodě se z materiálu stává viskózní kapalina.



Obr. 2.3 Pevnost typická pro TPE v závislosti na teplotě [4]

Z těchto zjištění, je zřejmé, že teplotní rozsah použitelnosti TPE materiálů leží mezi teplotou skelného přechodu elastomerní fáze a mezi teplotou skelného přechodu nebo teplotou tání tvrdé fáze. Přesné hodnoty závisí na provozních podmínkách, kterým je výsledný produkt vystaven, jedná se například o požadovanou tvrdost a její toleranční pole nebo velikost napětí, kterému bude produkt vystaven. Z tohoto důvodu se často stává, že nižší skutečná provozní teplota bude vyšší než T_g u elastomeru a skutečná horní provozní teplota bude nižší než (T_g) nebo (T_m) u tvrdé fáze. Teploty skelného přechodu a teploty tání pro hlavní typy TPE jsou uvedeny v tabulce 2.2.[3,4]

Tab. 2.2 Teploty skelného přechodů a tání pro vybrané TPE [3]

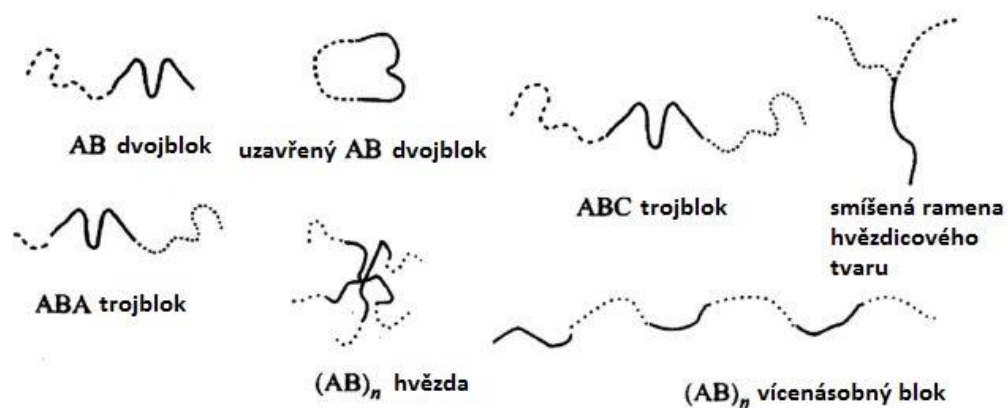
typ termoplastického elastomeru	měkká fáze T_g °C	tvrdá fáze T_g nebo T_m °C
styrenové blok-kopolymery		
S - B-S	-90	95 (T_g)
S - I -S	-60	95 (T_g)
S - EB -S	-55	95 (T_g) a 165(T_m)
multiblokové kopolymery		
polyurethanové elastomery	-40 až -60	190 (T_m)
polyesterové elastomery	-40	185 až 220 (T_m)
polyamidové elastomery	-40 až -60	220 až 275 (T_m)
polyethylen - poly(-olefin)	-50	70 (T_m)
poly(ethermid) - polysiloxin	-60	225 (T_g)
tvrdý polymer - kombinace elastomerů		
polypropylen - hydrokarbonát	-60	165 (T_m)
polypropylen - nitril	-40	165 (T_m)
PVC - (nitril + DOP)	-30	80 (T_g) a 210(T_m)

2.2 PŘÍPRAVA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ

Příprava většiny komerčně úspěšných termoplastických elastomerů vycházela prakticky vždy z jednoho z následujících dvou postupů: přípravy kopolymeru se strukturovanými řetězci, sestávajících ze dvou nebo více segmentů (homopolymerů i kopolymerů) nebo přípravy polymerních směsí zesíťovaného elastomeru s amorfním či semikrystalickým termoplastem.

2.2.1 TPE NA BÁZI BLOKOVÝCH POLYMERŮ

Podstatnou část průmyslově vyráběného TPE představují blokové kopolymery, který se skládají ze dvou nebo více polymerních řetězců spojených na svých koncích.[2] Tyto lineární bloky se skládají ze dvou nebo více polymerních řetězců v řadě. Zajímavostí je například tzv. hvězdicový blokový kopolymer, který zahrnuje více než dva lineární bloky, které jsou spolu spojeny v jednom místě, ze kterého se dále větví. Většina blokových kopolymerů se připravuje kontrolovanými polymeračními metodami, popsány níže. Struktury blokových kopolymerů jsou znázorněny na obr. 2.4.[4]



Obr. 2.4 Struktury blokových polymerů TPE [4]

Na rozdíl od polyblendů, kde se výsledný polymer tvoří odděleně v makroskopickém měřítku, tedy mícháním již získaných struktur, se blokové kopolymery tvoří jedině v mikroskopickém měřítku a vzniká tedy mikrohomogenní struktura. Toto je možné díky kovalentním vazbám držící bloky rozdílných polymerů, tato síla je nutí k vytváření menších domén. Důvodem, proč se nesmísí dva bloky kopolymeru je nízká molekulární hmotnost polymeru v kapalném stavu. Nicméně i toto se může stát v případě, že převládající polymer či blokový kopolymer má velmi dlouhé řetězce a může tak dojít k vzájemnému zavazbení.[4]

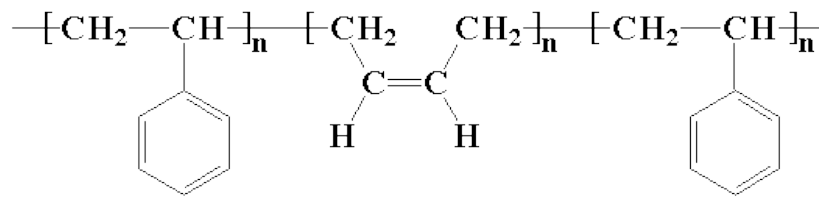
Dvě nebo více odlišných a „nemísitelných“ skupin polymerů poskytují jedinečný blokový kopolymer, který je řešením pro různé aplikační upotřebení výsledného materiálu. Separace mikrofází v blokových kopolymerech, vede k vytvoření různých typů mikro-domén v tuhém stavu, včetně sférické, válcové, lamelové, a dalších.[3] Například pokud je diblokový kopolymer smíchán s homopolymerem A, výsledná směs může být buď uspořádaná, nebo neuspořádaná a to v jediné fázi. Výsledná směs obsahující blokový kopolymer a homopolymer vykazuje fascinující složitost zahrnující makro-fázovou nebo mikro-fázovou separaci těchto dvou polymerů.

Fázové chování nezřetězeného objemu $(A-B)_nX$ (rozvětvený), blokového kopolymeru je v podstatě určeno třemi experimentálně zjištěnými faktory:

- celkovým stupněm polymerace,
- architektonickým omezením a složením, tedy počtem možných vazeb a celkovým objemovým podílem složky A ,
- A-B segmentu (Flory - Hugginsova) parametru interakce χ .

První dva faktory určíme díky stechiometrii polymerizace a vlivu na translační a konfigurační entropii tohoto děje, přičemž velikost tohoto do značné míry entalpického parametru je určena výběrem monomerů A-B párů.[4] Problematika termodynamiky blokových kopolymerů a jejich uspořádání je značně rozsáhlá a je blíže popsána v zahraniční odborné literatuře a rozsah této problematiky je nad rámec předkládané diplomové práce.

Aniontová polymerace je dobře známá metoda pro syntézu blokových kopolymerů vyráběných přesně podle požadavků zákazníka. Metoda je náročná a vyžaduje vysoce čisté výchozí činidlo a probíhá za vysokého vakua, aby se zabránilo náhodnému zániku reakce v důsledku přítomnosti nečistot. Díky aniontové polymeraci je možné v laboratoři dosáhnout polydisperzity polymeru $M_w/M_n < 1,05$. V průmyslové praxi se tato metoda používá k přípravě několika důležitých tříd blokových kopolymerů TPE a to včetně SBS-typu, jehož struktura je znázorněna na obr. 2.5. [3]



Obr. 2.5 Struktura klasického představitele SBS (Styren-butadien-styren) [11]

Kationtová polymerace (někdy označovaná jako uhlík-kationtová polymerace) se používá pro polymeraci monomerů, které nemohou být vyrobeny aniontovou polymerací. V praxi se používá pouze pro omezený rozsah monomerů.

Řízená radikálová polymerace (Controlled / living radical polymerization CLRP) je metoda vyvinutá v poslední době, která může být použita pro syntézu TPE. Principem CLRP je vytvořit dynamickou rovnováhu mezi malou částí rostoucích volných radikálů a většinou skupinou latentních částic. Vytvořené volné radikály se rozšiřují a končí stejně jako při konvenční polymeraci, třebaže přítomnost pouze malého zlomku radikálů brání předčasnému ukončení reakce. [3]

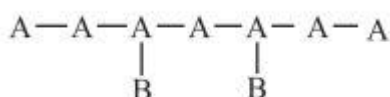
Polymerace s užitím katalyzátorů Ziegler-Natta se používá pro syntézu několika bloků na polyolefinové bázi TPE.

Polyadice se používá pro syntézu multiblokových termoplastických polyuretanů pomocí diisokyanátu s dlouhým řetězcem diolu a s činidlem pro prodloužení řetězce TPE.

Termoplastické elastomery na bázi blokových nebo tzv. roubovaných kopolymerů se skládají z řad řetězců o různé chemické a fyzikální struktury, (schématicky obvykle reprezentovanou velkými písmeny A, B, C atd). Tyto řady mají takovou molekulární hmotnost, která by jim zachovala polymerní rysy, i kdyby došlo k rozdělení makromolekuly. Způsob, jakým jsou tyto řady uspořádány, definuje typ blokového kopolymeru. Například diblokový kopolymer je reprezentován základním členem A-B, což naznačuje, že segment se složením A je připojen k segmentu se složením B. Triblokový kopolymer může být reprezentován jako řada A-B-A nebo A-B-C. Další možností jak značit řady je například ta to: $(A-B)_n$, nebo $(A-B)_nX$. Triblokový kopolymer typu A-B-A má dvě

vazby připojené k centrálnímu bloku B a triblokový kopolymer typu A-B-C je složený ze tří členů, z nichž každý je z jiného monomeru.[4,12]

$(A-B)_n$ je střídavý blokový kopolymer ABAB ..., a $(A-B)_nX$ je rozvětvený kopolymer s n počtem větví, kde $n = 2,3,4 \dots$ a (X) představuje multifunkční spojovací bod. Rozvětvené blokové kopolymery s počtem větví $n=3$ nebo více, jsou označovány jako hvězdice nebo hvězdicovitě rozvětvené blokové kopolymery. Pomocí této terminologie může být reprezentován například roubovaný kopolymer tak, jak je vidět na obr. 2.6.[4,12]



Obr. 2.6 Roubovaný kopolymer reprezentovaný metodou značení [12]

V tomto kopolymeru je jeden nebo více polymerních členů B, které jsou připojeny „naroubovány“ do nosného řetězce polymerního členu A. Je běžnou praxí používat první písmeno monomerní jednotky pro označení polymerního bloku. Například S pro polymerní blok styrenu a tak dále. To znamená, že blokový kopolymer poly (styren-butadien-styren), je napsán jako SBS. Stejným způsobem se označuje, pokud jeden z členů je sám kopolymer např.: kopolymer ethylen-propylen, blokový kopolymer je tedy poly (styren-ethylen-propylen-styren) je zapsán jako S-EP-S.

2.2.2 TPE NA BÁZI BLENĐŮ

Cílem přípravy polymerních směsí je vytvořit polymerní systém za pomoci minimálně dvou dílčích polymerů a tím dosáhnout žádaných mechanických vlastností. Složky tohoto systému musí být vzájemně slučitelné na takové úrovni, aby díky odpovídající smáčivosti došlo k jejich vhodnému promísení, ale nesmí být natolik příbuzné, aby výsledný materiál dosáhl homogenní struktury nežádoucích vlastností. Většina v současné době známých polymerních systémů je mísitelných do té míry, že stačí pouze nízký stupeň míšení nebo mezifázového propojení, které probíhá přímo a jeho výsledkem mohou být štěpy nebo bloky. [3]

Nemísitelnost polymeru vyplývá z velmi malé entropie, která je výsledkem smíchání řetězců různých délek. Polymer je ve skutečnosti limitován pouze vysokou molekulární hmotností. Obecně platí, že materiály se promíchávají a vzniká

tak jednofázový systém v případě že volná energie míchání (ΔG_m) je kladná. Tato volná energie může být vyjádřena za pomoci entalpie míchání (ΔH_m) a entropie míchání (ΔS_m), jak je vidět v rovnici (2.1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

kde T je absolutní teplota [K]. Podmínkou pro tvorbu vazebných domén je kladná hodnota volné energie míchání viz. rovnice (2.2), která vznikne úpravou rovnice (2.1):

$$\Delta H_m > T\Delta S_m \quad (2.2)$$

Entalpie míchání (ΔH_m) pro uhlovodíkové polymery je téměř vždy kladná, protože neexistují silně interagující skupiny a bude se zvyšovat jak struktury obou polymerů, které tvoří segmenty, se stávají méně podobné. Teplota a entropie bude vždy kladná, a proto termín $-T\Delta S_m$ není ve skutečnosti záporný. Nicméně, tento termín se blíží nule, protože molekulární hmotnosti segmentů se stávají většími s poklesem teploty. Podmínky upřednostňující fázovou separaci (nebo tvorbu domény) jsou:

- segmenty s vysoce různými strukturami,
- segmenty s vysokou molekulární hmotností,
- nízké teploty.

2.3 KLASIFIKACE TPE

Protože měkké i tvrdé domény TPE mohou být vytvořeny polymery různého složení nebo vlastností či struktury a různého stupně vzájemné mísitelnosti, existuje mnoho materiálů, které lze na základě jejich vlastností zařadit do specifické kategorie TPE. Je však zřejmé, že žádná ostrá hranice TPE z ostatních polymerních systému nevyděljuje. Proto jejich klasifikace není jednoduchá.[2] V zásadě je možné je dělit dle základní chemické vazby tak, jak to prezentuje mezinárodní předpis ISO 18064. Hlavní skupiny se dělí na blokové-kopolymery a polyblendy dle obr. 2.7 a dále se uplatňuje rozdělení dle fyzikálních vlastností, které je vzhledem ke komplikovanosti a problematice chemického složení v některých případech vhodnější.

Rozdělení termoplastických elastomerů - TPE		
Rozdělení	Blok-Kopolymery	Polyblendy
Složení	Struktura měkkých a tvrdých bloků	Polyblendy s oddělenými fázemi, elastická fáze (vulkanizovaná nebo nevulkanizovaná) v termoplastické matici
Typy TPE	TPS (Styren Blok Kopolymery) TPC (Termoplastické Kopolyestery) TPU (Termoplastické Polyuretany) TPA (Polyeter Blok Amidy)	TPO (Termoplastické Polyolefiny, nevulkanizovaná elastická fáze) TPO (Termoplastické Polyolefiny, vulkanizovaná elastická fáze)

Obr. 2.7 Rozdělení TPE dle normy ISO 18064 [5]

2.3.1 KLASIFIKACE DLE CHEMICKÉHO SLOŽENÍ TPE

Blokové styrenové kopolymery TPS - Patří sem především blokové butadien-styrenové kopolymery. Typickým příkladem jsou triblokové styren-butadien-styrenové (SBS) kopolymery a jejich styren-isopren-styrenové (SIS) analogy. Dále sem lze zařadit i blokové olefin-styrenové kopolymery (SEPS, SEBS). TPE tohoto typu mají centrální měkký kaučukový blok, vytvořený ze statistického kopolymeru ethylenu s propylenem (EP), nebo s butylenem (EB). Proto jsou výsledné TPE typu SEPS nebo SEBS v porovnání s předcházejícími odolnější vůči termooxidačnímu a povětrnostnímu stárnutí. Na vlastnosti TPS má mimo složení významný vliv i poměr jednotlivých monomerů, vstupujících do reakce. Rostoucí obsah styrenu zvyšuje tvrdost, pevnost a tuhost, zhoršuje však ohebnost a elasticitu. Výborné kaučukovité chování TPS je podmíněno obsahem styrenu pod 40%.

Polyuretany TPU – Termoplastické elastomery na bázi polyuretanů vznikají polyadící plyolu s diisokyanátem a nízkomolekulárním glykolem (pro prodloužení řetězce) za vzniku blokových kopolymerů, v jejichž struktuře se střídají tvrdé a elastomerní segmenty. Tvrdé segmenty jsou polyuretany nebo polymočoviny

a jsou obvykle krystalické. Amorfnní elastomerní segmenty jsou buď polyethery nebo polyestery. Vlastnosti TPU jsou proto mimo poměr tuhých a měkkých segmentů silně ovlivněny typem tohoto alifatického polyolu. TPS na bázi polyesterů vykazují při stejné tvrdosti např. vyšší pevnost, odolnost proti opotřebení, povětrnostní stálost apod. TPS na bázi polyuretanů jsou naopak charakterizovány vyšší flexibilitou při nízkých teplotách a lépe odolávají prostředí s hydrolytickými účinky.

Polyetherestery TPC - Strukturně jsou to střídající se tvrdé krystalické segmenty polyesteru s měkkými amorfními segmenty polyetheru. Jejich morfologie je podobná styrenovým blokovým kopolymerům.

Kopolyestery TPE – Příprava je založena na principu dvoufázové struktury segmentových kopolyesterů na bázi oligoalkylentereftalátu (polyesterový tuhý segment) a oligoalkylenglykolu (polyetherový měkký segment). Tuhé, krystalické polyesterové segmenty jsou zdrojem termicky nestabilní fyzikální sítě, zatímco dlouhé měkké amorfní polyetherové segmenty vytvářejí elastomerní charakteristiky termoplastického elastomeru.

Kopolyamidy TPA - Vesměs jde o materiály, které mají v tuhém stavu vícefázovou polymerní strukturu. To znamená, že kromě krystalické a amorfní fáze, které jsou součástí semikrystalických polyamidů, tyto látky obsahují další polymerní fázi, obvykle amorfní, tvořenou modifikující polymerní složkou. Mezi významné typy této skupiny patří blokové kopolyetheramidy nebo například kopolyetheresteramidy

Směsi elastomerů s termoplasty TPO - Tyto polymerní směsi jsou vyráběny intenzivním mícháním elastomerů a termoplastu. V některých případech je elastomerní fáze vulkanizována při intenzivním smykovém namáhání a dává dobrou disperzi síťovaného elastomeru ve tvrdém termoplastu. Tento proces je znám jako dynamická vulkanizace. [2,6]

2.3.2 KLASIFIKACE DLE FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ TPE

U TPE se hodnotí zejména změna vlastností s teplotou, tvrdost při pokojové teplotě, nebo modul pružnosti. Pokud by se přihlíželo k tomu, že hlavní aplikační oblast elastomerů se pohybuje v rozsahu tvrdostí okolo 85 Shore A, ev. 35 Shore D,

potom by zde mohla být jedna praxí odpovídající hranice pro rozdělení TPE: na takové, které jsou blíže elastomerům a takové, které jsou blíže termoplastům. Díky tomu se dá snížit počet skupin TPE na dvě: měkké víceúčelové TPE a tvrdší technické TPE. [2,6]

2.4 OBLASTI APLIKACE TPE

Díky své vysoké houževnatosti a možnosti zpracovávat TPE jako klasický termoplast pomocí běžných technologických metod si tento materiál získal pevné místo na trhu. Výhodou je náhrada vulkanizovaných kaučuků. V této aplikaci jsou i značné ekonomické výhody, jako je vyloučení přípravy směsí kaučuku s dalšími (vulkanizačními) přísadami, zamezení energeticky náročnému procesu vulkanizace, který je poměrně pomalý, ireverzibilní a probíhá prakticky vždy za vyšších teplot. Naproti tomu, přeměna TPE z taveniny ke kaučukovitému výrobku je rychlá, reverzibilní a probíhá během fáze chlazení. Vlastnosti a výhody umožňují produkovat výrobky podobné pryžím užitím rychlých postupů výroby vyvinutých pro plastikářský průmysl. [6] Je nutno si však uvědomit, že i když termoplastické elastomery se v oblasti elasticko-deformačního chování překrývají s vlastnostmi klasických vulkanizovaných elastomerů, nemohou tyto materiály v řadě případů zcela nahradit.

Výhody TPE oproti vulkanizovaným elastomerům

- rychlost zpracování, produktivita (kratší cyklus) – úspora nákladů,
- recyklovatelnost,
- možnost 2K aplikací se všemi typy tvrdých plastů (odpadá montáž),
- zpracování na běžných vstřikovacích strojích pro termoplasty,
- nižší hustota.

Nevýhody TPE oproti vulkanizovaným elastomerům

- obvykle horší mechanické vlastnosti, nižší elasticita, vyšší hysterezní ztráty, vyšší trvalá plastická deformace,
- nižší odolnost proti dynamické únavě a opotřebení,
- dražší formy,
- nižší chemická odolnost, nižší odolnost proti termooxidaci.

Díky přednostem se TPE užívá při vícekomponentním vstřikování (viz obr. 2.8). Vícekomponentní aplikace lze členit na základní a na aplikace s inženýrskými typy plastů. Mezi základní lze zařadit především aplikace s polyolefiny, tedy s materiály typu PP a PE. Mezi náročné aplikace poté patří vícekomponentní vstřikování s plasty typu ABS, PC, PBT, PET, ASA, SAN, PMMA, POM, HI-PS, PA 66, PA 612 apod. Samozřejmostí je možnost spojení dvou TPS na bázi SEBS a s TPO/TPV. Portfolio výrobce KRAIBURG TPE je značně obsáhlé a v podstatě je možné spojit jakýkoliv typ plastu s TPS materiálem, včetně nejrůznějších blendů typu ASA/PA, ABS/PC apod. [7]



Obr. 2.8 Ukázka užití TPE u vícekomponentního vstřikování

Teplotní pásmo pro TPE

Zatímco amorfní termoplasty jsou použitelné pod teplotou T_g , poněvadž nad touto teplotou měknou a ztrácejí pevnost i tuhost, tak semikrystalické termoplasty nad teplotou T_g , protože mají výhodnou kombinaci pevnosti a houževnatosti, kdežto pod T_g jsou křehké. Vulkanizované elastomery a TPE se používají nad T_g , protože mají v této oblasti požadovaný kaučukovitý charakter, pod T_g jsou tvrdé.

- Typická oblast T_g pro TPS: (– 50 až – 40) °C
- Typická oblast max. teplot: (100 až 120) °C

Maximální teplota použitelnosti TPE závisí na mnoha specifických podmínkách, jako jsou například teplota prostředí, doba, velikost a typ zatížení (statické, dynamické). [5]

Příklady aplikací:

Automobilový průmysl – protiskluzové podložky, průchodky pro kabely, tlumící prvky, těsnění světel, obštíky skel, kryt airbagu, madla, rukojetě a další interiérové aplikace, exteriérové aplikace, aplikace v motorovém prostoru.



Obr. 2.9 Ukázka užití TPE v automobilu

Spotřební odvětví – domácí spotřebiče, spotřební elektronika, kosmetika, telekomunikace, obaly, desénové aplikace, hračky, sěrky, měkčené rukojetě pro holící strojky a kartáčky, rukojeti lyžařských hůlek a dalšího sportovního vybavení. [3]



Obr. 2.10 Ukázka užití TPE v objektivu fotoaparátu LEICA

Zdravotnictví – aplikace pro nepřímý kontakt s krví, těsnící aplikace, dýchací masky.



Obr. 2.11 Ukázka užití TPE na uzávěru kanyly

Průmyslové odvětví – ruční a strojní nářadí, aplikace pro pitnou vodu, obšťiký rukojetí, kabely bez halogenu a PVC, těsnící profily apod. [3]



Obr. 2.12 Ukázka užití TPE na madla ručního nářadí

2.5 DEGRADACE TPE

Elastomery se zpracovávají, tak jako většina obdobných materiálů 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, jejímž důsledkem může být snižování molekulové hmotnosti, ale také vznik nových skupin, které pak v hotovém výrobku iniciují druhotnou reakci, např. oxidaci. Tepelný rozklad je chemický proces, ve kterém pevná látka vytváří těkavé fragmenty, které se dokáží spalovat v tuhé fázi materiálu. Termoplastický elastomer může být zničen právě díky působení tepla nebo tepelně oxidativním procesům. V přítomnosti oxidačních činidel je tento tepelný proces rozkladu urychlen. Podle studie profesora Slusarskiho z roku 1984. Existuje několik způsobů, jak se polymery rozkládají: štěpením náhodného řetězce, rozštěpením na konci řetězce nebo odizolováním řetězce. Výsledkem těchto chemických reakcí je nahromadění nebo porucha polymerního řetězce, který značně ovlivňuje vlastnosti polymeru v kapalném i tuhém stavu. Z tohoto důvodu bylo ve všech studiích, které se zabývaly touto problematikou, dosaženo maximální degradace již v tavenině.[13]

Jako ukázka jevů degradace může posloužit studie profesora De Sarkara z roku 1999, zabývající se degradací styren-butadienu. V této studii byl představen styren-butadienu, který má různé stupně nasycenosti za anaerobních a aerobních podmínek. Při vysokých teplotách tato studie odhalila, že v přírodě za přítomnosti vzduchu došlo během degradace k tepelné izomerizaci, cyklizaci, oxidaci, depolymeračním procesům a k štěpení řetězců. Materiál byl zkoumán pomocí termogravimetrické analýzy (TGA), diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), infračervené spektroskopie (IR), a nukleární magnetické rezonance (NMR). Tyto anomální výsledky prokázala spektroskopie. Izotermické data z IR a NMR prokázala, že ke všem těmto jevům došlo během užití materiálu v běžném prostředí.[13,14]

Jiným příkladem může být materiál CC6OCZ od firmy Kraiburg, který je vyroben na polyuretanovém základu, byla během měření zjištěna silná degradace. Důvod rozpadání řetězce je vysvětlen následujícím způsobem: u termoplastického elastomeru na polyuretanovém základu, kde polyesterový polyol tvoří "měkké" segmenty polymeru a diisokyanát a prodlužovače řetězce tvoří tvrdé segmenty, jsou tyto tvrdé segmenty tvořené z orientovaných domén v důsledku vodíkové vazby a propůjčují materiálu vysokou mechanickou pevnost. Měkké domény jsou tvořeny

hlavně polyester-polyolem a zajišťují pružné vlastnosti polymeru. Biodegradace se u těchto polymerů vyskytují ve větší míře kvůli hydrolýze esteru, urethanu, a močovinových vazeb. Avšak u uretanové nebo močovinové vazby probíhá degradace hydrolýzou na pevném segmentu s podstatně nižší rychlostí než u esterových vazeb. Vzhledem k relativně pomalé rychlosti degradace může dojít k přetvoření a ke vniknutí oligomerů, které obsahují převážně tvrdé segmenty. Měkké segmenty TPU degradují výrazně rychleji než pevné segmenty v důsledku přítomnosti relativně snadno hydrolyzovatelných esterových vazeb a amorfní povaze přizpůsobivého segmentu. [7,14]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem diplomové práce je výzkum termické degradace výstřiků z termoplastických elastomerů a rozšíření stávajících poznatků materiálového portfolia firmy Kraiburg. Na základě získaných poznatků bude možné připravit ukázkové podklady pro zákazníky firmy Kraiburg, na kterých by bylo možno demonstrovat vliv doby zdržení materiálu v komoře vstřikovacího lisu při maximální teplotě, kterou mohou materiály snést. Zákazníci firmy Kraiburg ve svých provozech využívají materiály TPE v menších objemech na svých produktech, užitím technologie vícekomponentního vstřikování. Z toho důvodu bývá velké množství materiálu v tavicí komoře déle, než předepisuje technologický postup a výsledné produkty výroby mohou vykazovat vyšší zmetkovitost, v závislosti na použitém materiálu.

V rámci experimentálního měření bylo zhotoveno několik normalizovaných destiček o rozměrech (115 x 115 x 2) mm s centrálním umístěním vtoku, které posloužily k hodnocení termické degradace materiálu stanovením tahových vlastností, hustoty, tvrdosti a indukční doby oxidace dle požadavků firmy Kraiburg.

3.1 CHARAKTERISTIKA TESTOVANÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH ZPRACOVÁNÍ

K experimentálnímu měření bylo použito šest různých materiálů na bázi termoplastických elastomerů z produkce firmy Kraiburg, viz. tab. 3.1. Maximální kritické teploty pro zpracování daného materiálu byly stanoveny firmou Kraiburg dle jejich podkladů. Jedná se o hraniční teploty, u kterých lze při běžném zpracovatelském cyklu (bez výrazného zdržení materiálu v tavicí komoře vstřikovacího lisu) očekávat odolnost materiálu vůči tepelnému stárnutí. Tyto teploty vycházejí z degradačních teplot jednotlivých složek TPE.

Tab. 3.1 Materiály dodané firmou Kraiburg

označení materiálu	materiálové báze	ideální teplota	kritická teplota	doporučený čas sušení
TC6LEZ	SEBS/PP	220°C	270°C	0
TC6PAZ	SEBS/PP	230°C	280°C	85 °C / 2 h
TM6MED	SEBS/PP	220°C	270°C	0
TC6MLZ	SEBS/Polyester	220°C	250°C	85 °C / 2 h
CC6OCZ	TPU/Polyester	220°C	230°C	85 °C / 2 h
STX9441/50	EVM/Polyester	220°C	240°C	105 °C / 2 h

Sušení materiálu před vstřikováním probíhalo na zařízení MAGUIRE LPD 22, viz. obr. 3.1. Charakteristické údaje tohoto zařízení jsou uvedené v tab. 3.2.

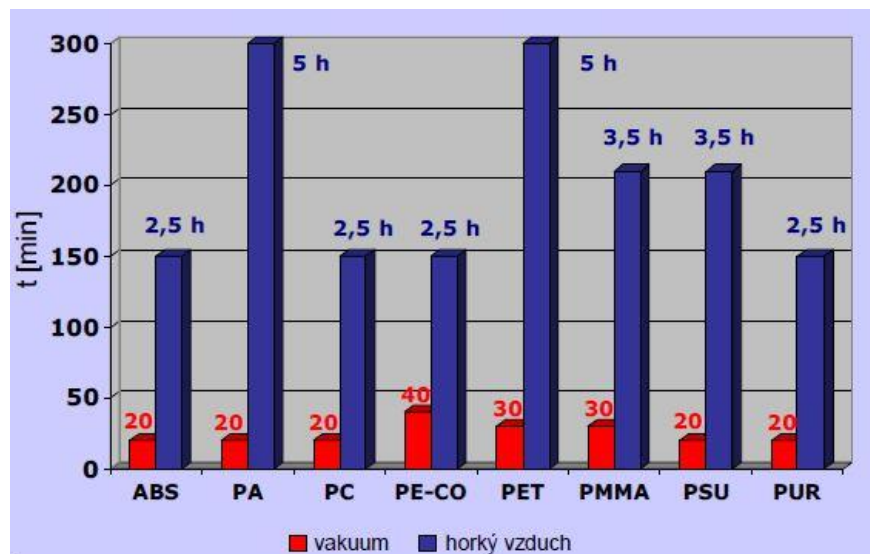


Obr. 3.1 Vakuová sušárna MAGUIRE LPD 22

Tab. 3.2 Specifikace vakuové sušárny
MAGUIRE LPD 22 [15]

maximální teplota	180 °C
výkon	15 kg/h
objem kanystrů	22 litrů
hmotnost neto	250 kg
přepravní rozměry	100x90x190 cm
topení	3 kW / 13 A
dmychadlo	0,37 kW / 2,5 A
instalovaný příkon	400 V / 50 Hz
	3,47 kW / 16 A
tlakový vzduch	0,7 MPa
spotřeba	0,7 m ³ / hod

Jedná se o vakuovou sušárnu umožňující intenzivní sušení materiálu, díky níž bylo možné zkrátit časy sušení jednotlivých materiálů (oproti sušení v atmosférických sušárnách s horkým vzduchem). Pro tento typ sušení není rozhodujícím faktorem suchost vzduchu, ale vakuum dosažené v nádobě se sušeným materiálem. Porovnání časů sušení v horkém vzduchu a ve vakuu je u běžně užívaných plastů ukázáno na obr. 3.2.



Obr. 3.2 Rozdíl časů při sušení ve vakuu a v horkém vzduchu [16]

3.1.1 CHRAKTERISTIKA VSTŘIKOVACÍHO STROJE

Pro experimentální měření byl firmou Kraiburg požadován vstřikovací lis s horkým vtokem umožňující pracovat se zpětným tlakem 10 MPa. Důvodem takto vysokého zpětného tlaku je lepší zpracovatelnost TPE, které z důvodů složení materiálu z několika bází potřebují vyšší smykové tření v plastifikační fázi vstřikovacího lisu. Zkušební vzorky pro experimentální část byly proto zhotoveny na vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 470 S 1000 – 400 (viz. obr. 3.3). Technické parametry uzavírací jednotky a vstřikovací jednotky s uzavíratelnou špičkou jsou uvedeny v tab. 3.3 a tab. 3.4. [17]



Obr. 3.3 ARBURG Allrounder 470 S 1000 – 400

Tab. 3.3 Technické parametry uzavírací jednotky stroje
ARBURG Allrounder 470 S 1000 - 400

otevírací síla / šneku	255/500 kN/mm
max. výška formy	250 mm
max. rozměr upínací desky	750 mm
rozteč horizontálně mezi tyčemi	470 x 470 mm
rozteč vertikálně mezi tyčemi	637 x 637 mm
síla vyhazovače	40 kN/mm
max. hmotnost pohyblivé části formy	760 kg

Tab. 3.4 Technické parametry vstřikovací jednotky stroje ARBURG Allrounder 470 S 1000 – 400

efektivní délka šneku	20 L/D	zpětný tlak	200 MPa
max. dráha šneku	160 mm	obvodová rychlost šroubu	53 m/min
objem dávky zásobníku	201 cm ³	moment šroubu	550 Nm
max. váha výstřiku	184 g	přítlak trysky	60/300 kN/mm
vstřikovací tlak	200 MPa	výkon topení	9,4 kW

3.1.2 TECHNOLOGICKÉ PARAMETRY ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Aby byl zajištěn požadavek na přesnou dobu zdržení materiálu v tavní komoře vstřikovací jednotky, bylo vždy po vyrobení vzorků za ideálních technologických podmínek nezbytné vyprázdnit celou vstřikovací jednotku a připravit dávku z nového granulátu, aby nedocházelo k časovému zdržení delší než 20 minut, které bylo předepsáno firmou Kraiburg jako limitní. Doba samotného vstřikovacího cyklu byla v celkovém časovém úhrnu zanedbána. Technologické parametry zpracování jednotlivých materiálů jsou uvedeny v tab. 3.5.

Tab. 3.5 Technologické parametry vstřikování

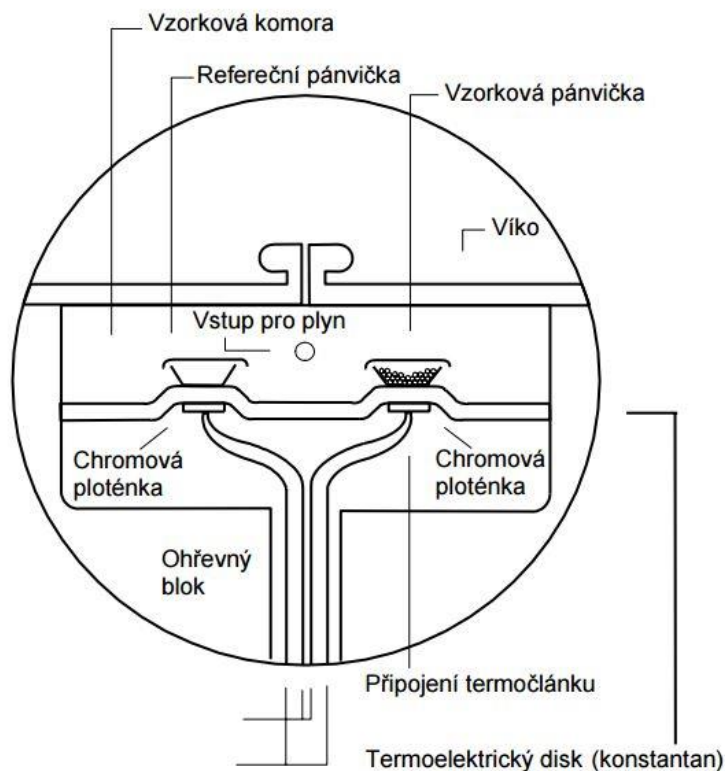
označení materiálu	vstřikovací rychlost	dotlak	uzavírací síla	teplota formy
TC6LEZ	100 cm ³	40 MPa / 3 s	800 kN	50 °C
TC6PAZ	100 cm ³	40 MPa / 5 s	800 kN	50 °C
TM6MED	120 cm ³	30 MPa / 7 s	400 kN	50 °C
TC6MLZ	100 cm ³	30 MPa / 3 s	800 kN	50 °C
CC6OCZ	120 cm ³	25 MPa / 7 s	800 kN	50 °C
STX9441/50	100 cm ³	45 MPa / 1,1 s	800 kN	70 °C

Z tab. 3.5 vyplývá, že rozličnost jednotlivých typů TPE má vliv na ideální technologické parametry výroby. Při vstřikování zkušebních destiček bylo nutné měnit velikost a dobu dotlaku, rychlost vstřiku a velikost uzavírací síly. Některé materiály bylo velmi obtížné zpracovávat. Například materiál CC6OCZ, který je na bázi polyuretanu, se za zvýšené teploty a času přilepoval k šneku a nebylo možné jej vstřikovat. Tento problém nenastal, pokud stroj pracoval v nepřetržitém cyklu. Jestliže došlo k tomuto zdržení, bylo nutné celý proces přerušit a vstřikovací jednotkou nechat projít dávku polypropylenu pro očištění šneku. Kompletní tabulka technologických parametrů výroby a ukázka nastavení technologických parametrů pro materiál STX9441/50 je součástí přílohy 1.

3.2 STANOVENÍ 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 tání a skelného přechodu, nebo degradace.[8]

Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádoby. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v místě umístění vzorku slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma místy a tento rozdíl upravuje na nulový, kontrolou tepelného proudu, který je měřen. Zkušební i referenční vzorek jsou vyhřívány 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. K potlačení tepelného spádu se měří pouze velmi malé množství vzorku cca (10 – 20) mg, který je navíc umístěn obvykle v hliníkové pánvičce. 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 posunuje jeho maximum k vyšším teplotám. Podobně působí velikost vzorku sledovaného materiálu. S ohledem na možnou degradaci vzorku se měření provádí za současného promývání měřicí komory inertním plynem (obvykle se používá dusík, argon a podobně). Schéma měřicí komory je vidět na obr. 3.14.[8,9]



Obr. 3.4 Schéma měřicí komory pro DSC [9]

Z hlediska tepelné bilance lze metodu charakterizovat vedle měřené veličiny také základním tepelným tokem mezi vzorkem a okolím, viz. rovnice (2.3):

$$q_S = \Lambda_S(T_S - T_J) \quad (2.3)$$

kde T_S označuje teplotu vzorku, T_J teplotu okolí, Λ_S součinitel přestupu tepla a q_S tepelný tok. Dále je možno toto měření provést mezi referencí a okolím dle rovnice (2.4):

$$q_R = \Lambda_R(T_R - T_J) \quad (2.4)$$

Kde T_R označuje teplotu okolí a Λ_R daný součinitel přestupu tepla. Konečně lze stanovit tepelnou bilanci mezi vzorkem a referencí dle rovnice (2.5):

$$q_A = \Lambda_A(T_S - T_R) \quad (2.5)$$

Pro změnu entalpie vzorku (ΔH_S) poté platí rovnice (2.6):

$$\Delta H_S = q_S + q_A + Q_S \quad (2.6)$$

a pro referenci (ΔH_R) rovnice (2.7):

$$\Delta H_R = q_R - q_A + Q_R \quad (2.7)$$

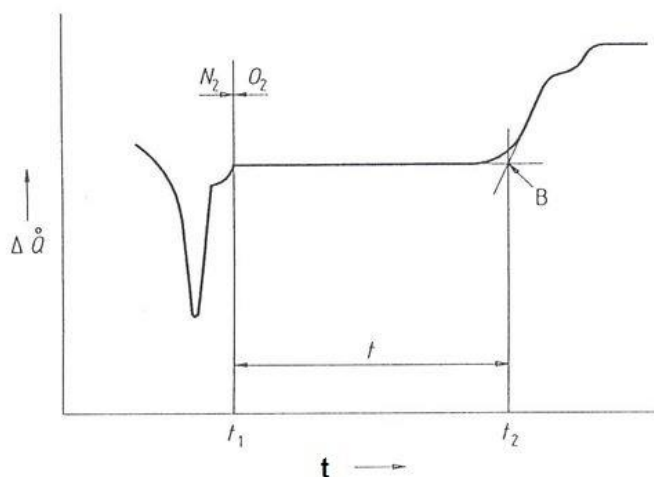
kde Q je kompenzační tepelný tok dodávaný z případného mikropřihřevu. Metodu lze popsat dle vztahu (2.8):

$$\Delta Q = \Delta H \alpha - (C_{PS} - C_{PR}) \phi + \Delta \Lambda (T - T_j) \quad (2.8)$$

kde α je izotermní stupeň přeměny, ϕ je konstantní rychlost ohřevu, Λ součinitel přestupu tepla, C_p je tepelná kapacita a Δ je obecně diference. [9]

Diferenciální snímací kalorimetrie umožňuje kromě hodnocení fázových přeměn materiálu hodnotit také jeho oxidační stabilitu stanovením indukční doby oxidace (OIT). Indukční doba oxidace je komplexní funkcí teploty a přísad v polymeru, proto extrapolace nebo srovnání dat získaných při různých teplotách není průkazné, pokud není odůvodněno výsledky experimentů.

Měření indukční doby oxidace (OIT) vychází z teplotní křivky ve které je vyjádřen časový úsek mezi bodem přepnutí plynu v měřicí komoře z dusíku na kyslík a konečným bodem je průsečík tečen vzniklý bilineární aproximací v místě změny entalpie. Názorná ukázka idealizované křivky s místem měření indukční doby oxidace je na obr. 3.15.



Obr. 3.5 Idealizovaná křivka DSC s měřením indukční doby oxidace.

ΔQ – tepelný tok t – čas B – bod vzniklý průsečíkem tečen [7]

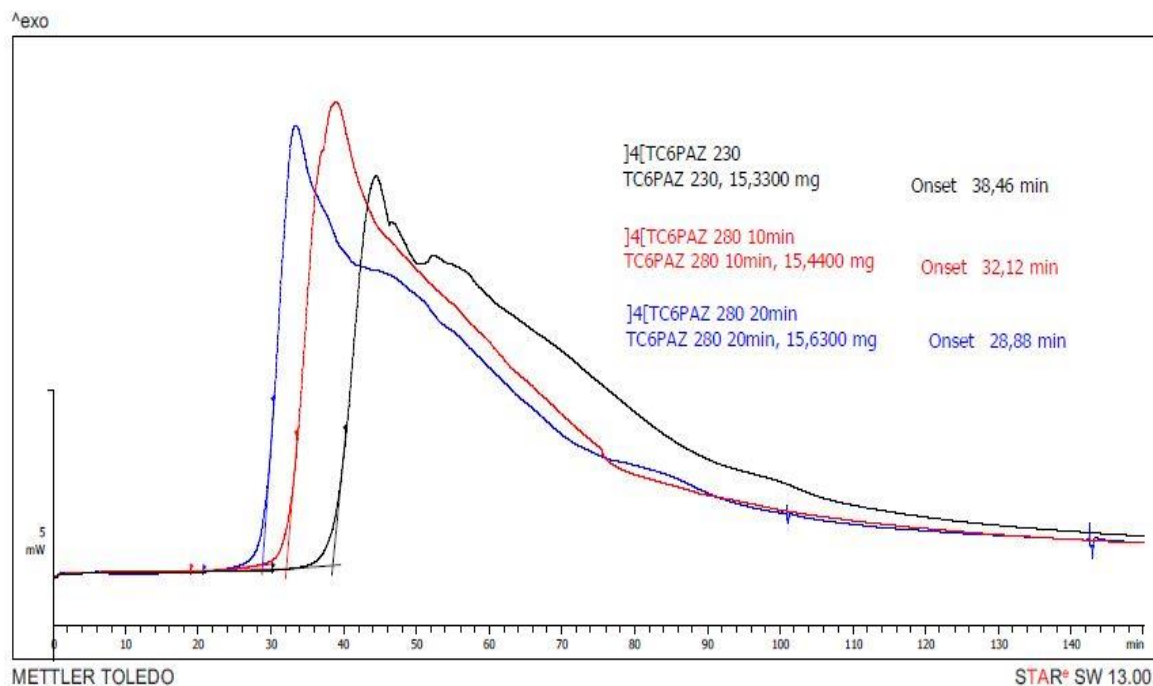
Vzorky použité pro měření OIT byly naváženy na hodnotu $(15,5 \pm 0,3)$ g na laboratorních vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg.

Počáteční teplota teplotního programu byla nastavena na 30 °C. Zkušební vzorek, umístěný v hliníkové pánvičce v měřící cele DSC kalorimetru byl ohříván v atmosféře dusíku na teplotu 180 °C konstantní lineární rychlostí 20 °C/min. Na této teplotě byla nastavena výdrž tři minuty, během které stále proudil v měřící cele kalorimetru dusík rychlostí 50 ml/min. Po uplynutí tří minutového intervalu došlo k přepnutí plynu z dusíku na kyslík a následoval izotermický ohřev při dané teplotě po dobu 150 minut za stálého proudění kyslíku 50 ml/min. Teplota 180 °C nemohla být ovšem užita pro všechny materiály. Teplotu, během které došlo v doporučeném časovém intervalu k degradaci, bylo nutné hledat buď zvyšováním nebo snižováním o 10 °C, jak předepisuje norma ČSN EN ISO 11357 – 6, která také uvádí, že v ideálním případě by mělo dojít k počátku degradace zjištěné pomocí metody OIT v čase 10 – 60 minut.

Na následujících obr. 3.6 až obr. 3.11 jsou uvedeny grafické závislosti změny tepelného toku na čase během měření oxidační stability materiálu metodou DSC. Jednotlivé záznamy včetně indukční doby oxidace (OIT) jsou pro jednotlivé materiály, vyrobené za ideálních podmínek, uvedeny ve srovnání s křivkami materiálů vystaveným kritické teplotě a odpovídajícím časům zdržení materiálu v tavívi komoře vstřikovací jednotky stroje. K materiálům jsou dále přiřazeny tab. 3.6 až tab. 3.10 kde jsou uvedeny hodnoty indukční doby oxidace odpovídající technologickým parametrům výroby.

Materiály měřené pomocí metody DSC k zjištění indukční doby oxidace jsou v této experimentální části seřazeny dle podobnosti chemického složení. První tři materiály jsou vybudovány na bázi SEBP/PP, následující dva mají shodnou polyesterovou část báze a poslední materiál je vybudován na polyuretanové bázi.

Materiál TC6PAZ:



Obr. 3.6 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál TC6PAZ

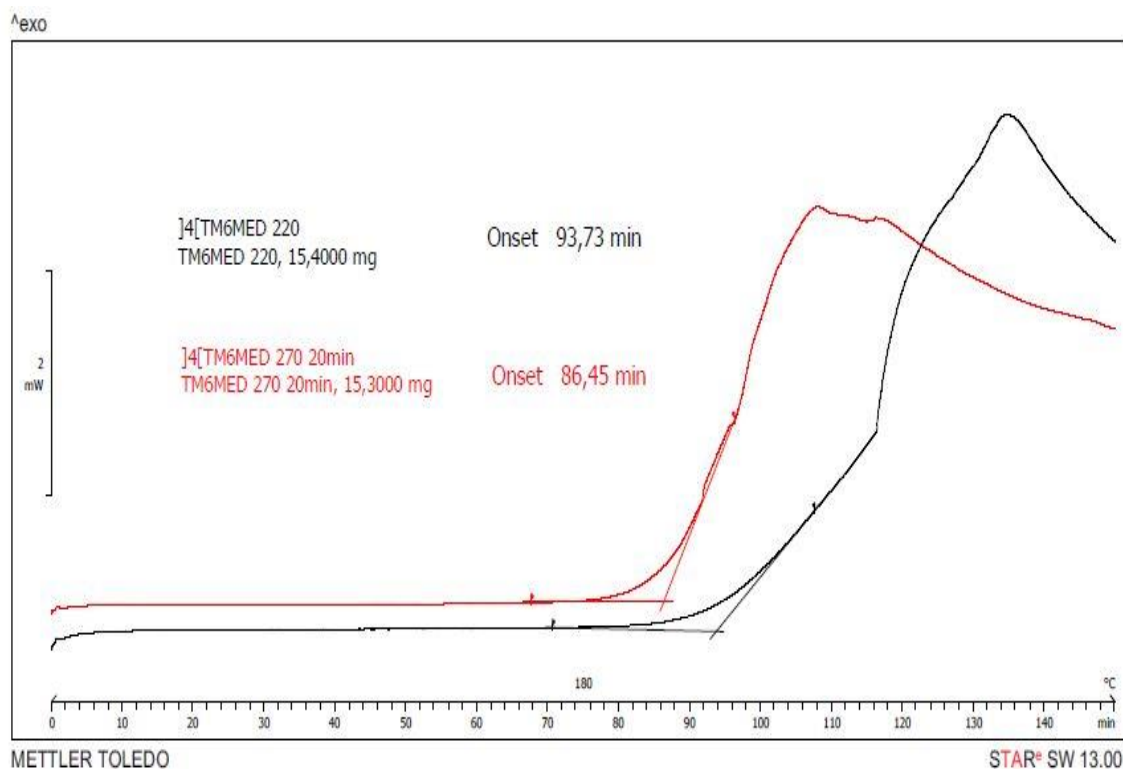
Tab. 3.6 Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál TC6PAZ

TC6PAZ	teplota zpracování [°C]	čas výdrže materiálu v tavní komoře [min]	indukční doba oxidace [min]
	230	0	38,46
	270	10	32,12
	270	20	28,88

Pro ideální měření indukční doby oxidace u materiálu TC6PAZ byla nastavena teplota 200 °C během výdrže 150 min. za konstantního proudění kyslíku v měřící cele DSC kalorimetru, neboť při této teplotě byly nalezeny ideální podmínky při kterých došlo k degradaci materiálu v časovém rozmezí 10 – 60 minut. Měřením času, ve kterém dochází k počátku degradace pomocí metody OIT bylo u materiálu TC6PAZ prokázáno jaký vliv má čas zdržení materiálu v tavní komoře vstřikovací jednotky stroje na rychlost degradačního procesu, který nastal u vzorku vyrobeného za krajních technologických podmínek o 10 minut dříve. Celkový procentuální rozdíl času mezi vzorkem vyrobeným za ideálních podmínek a vzorkem vyrobeným při maximální zpracovatelské teplotě a časovém zdržení materiálu

v tavicí komoře vstříkovací jednotky stroje činí 25 %. Tento pokles oxidační stability je výrazně vyšší než možná statistická chyba (s ohledem na metodické faktory měření) a jasně poukazuje na náchylnost materiálu k degradaci během zpracovatelského cyklu se špatně volenými technologickými parametry výroby.

Materiál TM6MED:



Obr. 3.7 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál TM6MED

Časový rozdíl indukční doby oxidace pro materiál TM6MED mezi vzorkem vyrobeným za ideálních technologických podmínek a za kritických technologických podmínek je dle měření pouze 7,8 %. Takto nízkou hodnotu rozdílu indukční doby oxidace lze zanedbat a materiál TM6MED můžeme hodnotit jako velmi stabilní. Počátek degradace se objevuje navíc až po 80-ti minutách, což je důkaz oxidační stability materiálu při zvolených podmínkách měření (180 °C za stálého proudění kyslíku). V případě materiálu TM6MED byl vyroben i vzorek, který byl při maximální zpracovatelské teplotě (270 °C) zdržen v tavicí komoře vstříkovací jednotky stroje extrémních 30 minut a i nadále vykazoval vysokou míru oxidační stability viz. tab. 3.7.

Tab. 3.7 Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál TM6MED

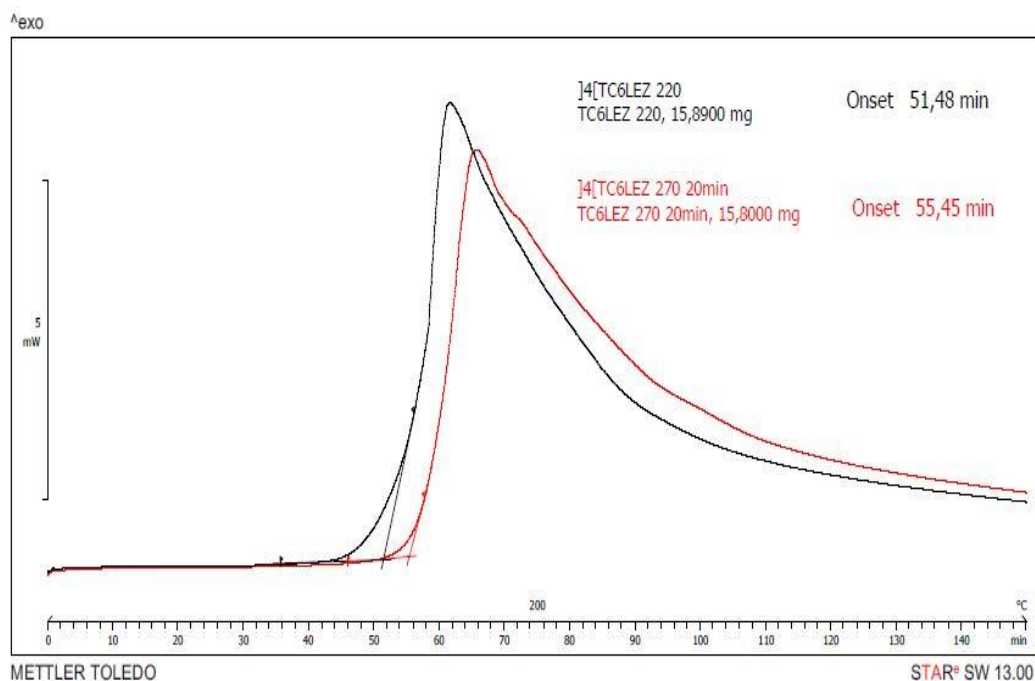
TM6MED	teplota zpracování [°C]	čas výdrže materiálu v tavní komoře [min]	indukční doba oxidace [min]
	220	0	93,73
	270	20	86,45
	270	30	72,14

Případné porovnání mezi materiálem TM6MED a předcházejícím materiálem TC6PAZ je naprosto nemožné neboť materiál TM6MED byl testován při teplotě 180 °C, kdežto materiál TC6PAZ při 200 °C. Na nesrovnalosti mezi měřeními o různých teplotách upozorňuje norma ČSN EN ISO 11357 – 6. Aby mohla být měření porovnatelná, musela by probíhat za stejné teploty. Bohužel se nepodařilo nalézt adekvátní časový úsek pro materiál TC6PAZ, ve kterém by došlo k degradaci při 180 °C a pro materiál TM6MED je teplota nad 180 °C již neslučitelná s možností konstrukce bilineární aproximace v odpovídajícím provedení.

Materiál TC6LEZ:

Posledním materiálem na bázi SEBS/PP v této skupině je TC6LEZ, který byl vystaven během zkoušky stejné teplotě jako TC6PAZ (200 °C). Z tohoto důvodu je vzájemné porovnání vhodnější a jak je vidět oba materiály degradovaly v časovém intervalu (10 – 60) min, který je uváděn normou (ČSN EN ISO 11357 – 6) jako ideální pro měření OIT. Měření TC6LEZ prokazuje „anomální“ jev, tedy delší indukční dobu oxidace u vzorku, který by měl být zdegradovaný dříve než vzorek vyrobený za ideálních podmínek. „Anomálie“ může být zapříčiněna statistickou chybou v důsledku malého počtu měření, způsobeným časovou náročností testů nebo se také může jednat o chybu způsobenou nehomogenitou vzorku, a proto by bylo vhodné provést následná opakovaná kontrolní měření, která by mohla odchylku potvrdit nebo vyvrátit. Rozdíl indukční doby času mezi vzorky je 7,7 %, takto nepatrnou odchylku můžeme zanedbat, protože by na výsledné vlastnosti produktu neměla mít zásadní vliv. Materiál TC6LEZ hodnotím jako oxidačně stabilní, kvůli malému časovému rozsahu indukční doby oxidace mezi vzorky vyrobenými za ideálních technologických podmínek a vzorky

vyrobenými za kritické teploty a dlouhé době zdržení materiálu v tavící komoře vstřikovací jednotky stroje.



Obr. 3.8 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál TC6LEZ

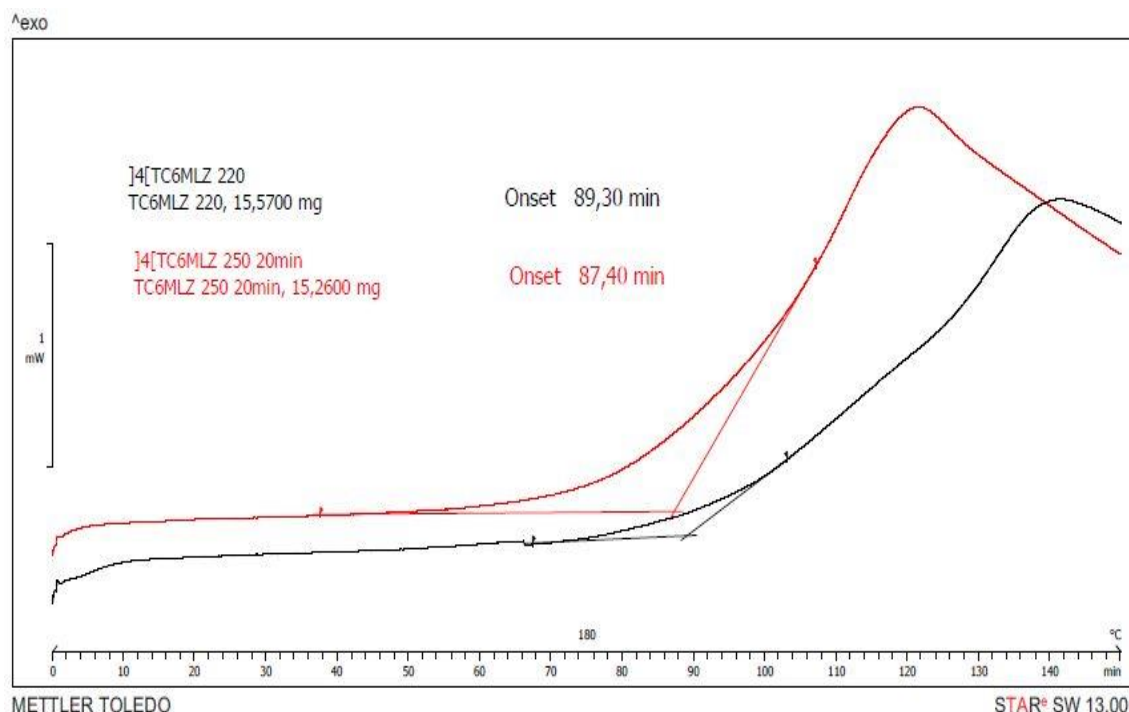
Tab. 3.8 Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál TC6LEZ

TC6LEZ	teplota zpracování [°C]	čas výdrže materiálu v tavící komoře [min]	indukční doba oxidace [min]
	220	0	51,48
	270	10	53,85
	270	20	55,45

Materiál TC6MLZ:

Materiál TC6MLZ se prokázal jako velice oxidačně stabilní. Na křivkách pořízených diferenciální snímací kalorimetří je vidět rozdíl indukční doby oxidace mezi vzorky pouze 2 % a k degradaci došlo až v čase po 80-ti minutách vzhledem k zvoleným podmínkám měření. Kvůli takto malé odchylce v rozdílu časů indukční doby oxidace lze předpokládat i vysokou oxidační stabilitu při extrémních zdržení materiálu v tavící komoře vstřikovací jednotky stroje. Materiál TC6MLZ byl během výroby zkušebních těles vystaven i extrémnímu času této výdrže, 60-ti minutám.

Křivka z tohoto měření bude představena v diskuzi. Z tab. 3.9 vyplývá, že materiál dosahuje vysoké oxidační stability i za takto extrémního zdržení materiálu v tavní komoře vstřikovací jednotky stroje.



Obr. 3.9 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál TC6MLZ

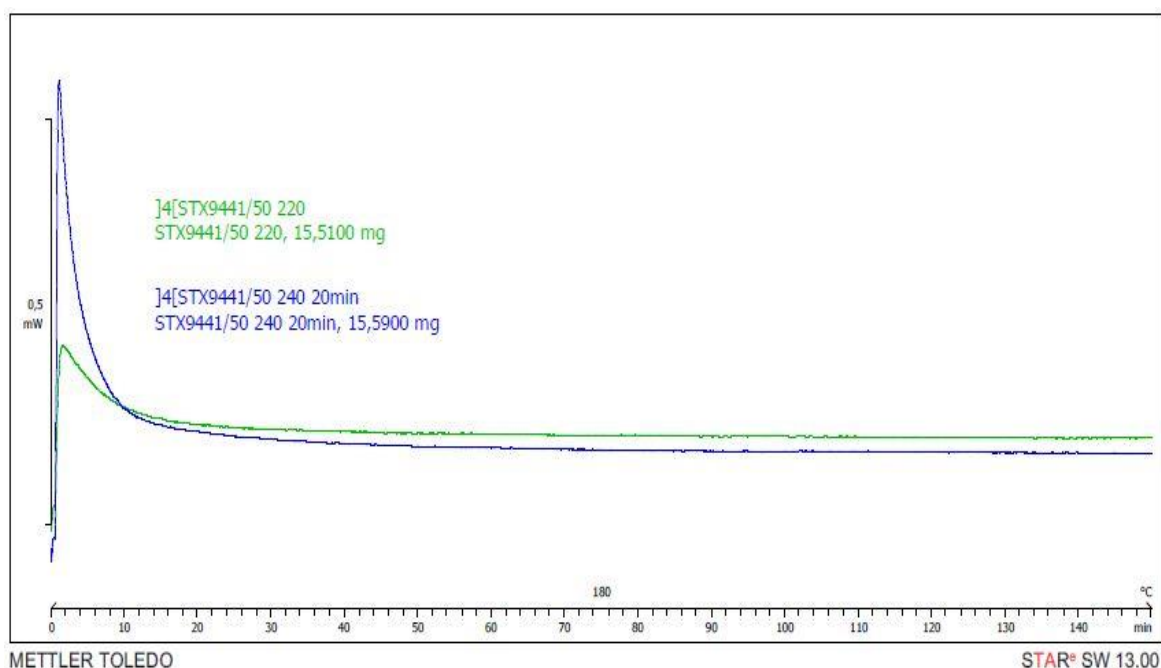
Tab. 3.9 Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál TC6MLZ

TC6MLZ	teplota zpracování [°C]	čas výdrže materiálu v tavní komoře [min]	indukční doba oxidace [min]
	220	0	89,30
	250	20	87,40
	250	60	78,25

Materiál STX9441/50:

Materiál STX9441/50 bylo velmi obtížné vymezit v rámci teploty měření tak, aby bylo možné zkonstruovat tečny bilineární aproximace, protože při nižších teplotách nedocházelo v čase 150 minut k degradaci vůbec, ani při zdvojnásobení času měření a naopak při vyšších teplotách byla degradace tak rychlá, že nevznikla křivka vhodná ke konstrukci horizontální tečny nutné k správnému zaměření počátku oxidační degradace. Degradace probíhala během první minuty u vzorků vyrobených

za ideálních technologických podmínek i u vzorku vyrobených za kritických technologických podmínek. V takto krátkém časovém úseku nelze považovat měření za průkazné. Tento problém může být způsoben již nesprávnou volbou technologických parametrů výroby, které je obtížné správně nastavit kvůli vysoké citlivosti chemické báze, na které je materiál STX9441/50 vybudován. Pro prokazatelnější měření by bylo vhodné pokusit se vyrobit zkušební vzorky v jiném teplotním rozhraní než je udáváno firmou Kraiburg. Ideální by bylo vyrobit vzorky při nižší zpracovatelské teplotě než je 220 °C aby bylo možno porovnat jejich oxidační degradaci se vzorky na opačné straně teplotního spektra.

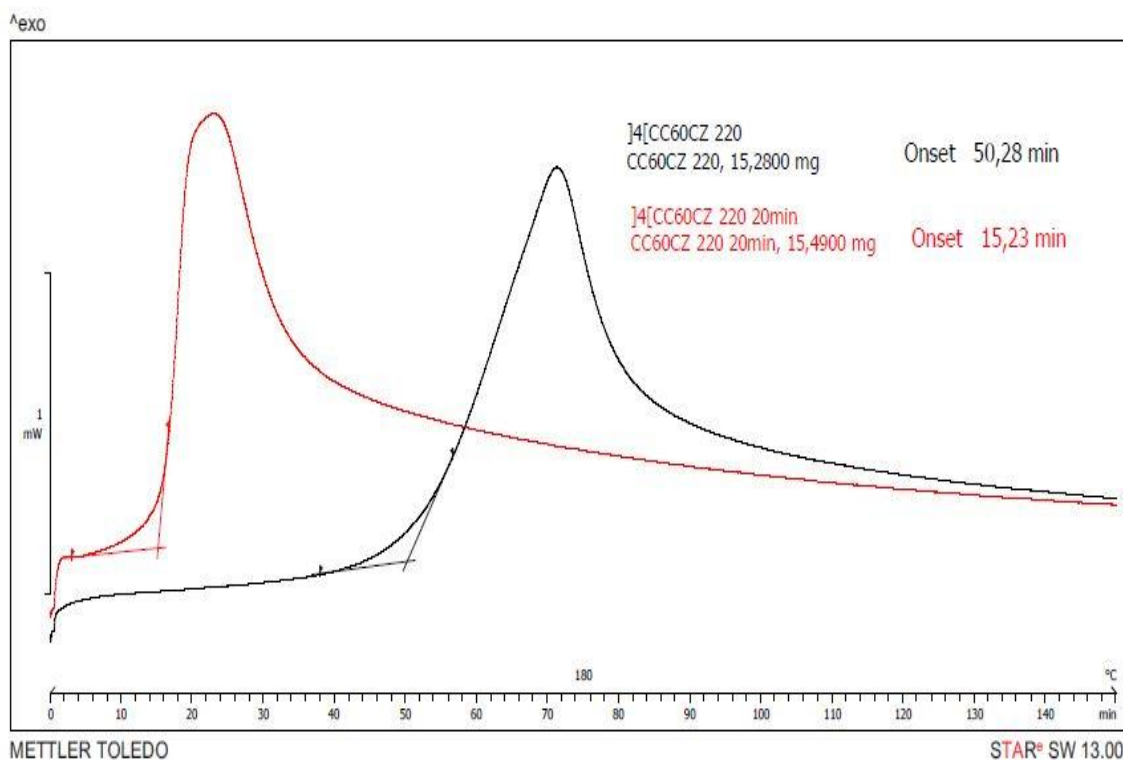


Obr. 3.10 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál STX9441/50

Materiál CC6OCZ:

Materiál CC6OCZ zdegradoval v ideálním intervalu vhodným pro měření (10 – 60) minut, který je doporučen jako vhodný normou ČSN EN ISO 11357 – 6. Rozdíl času indukční doby oxidace je v tomto případě nejvíce patrný (70 %) a dá se předpokládat, že takto vysokou míru degradace materiálu potvrdí i tahová zkouška. Termická degradace způsobená kritickou teplotou zpracování a dlouhou dobou výdrže materiálu v tavící komoře vstřikovací jednotky stroje znemožňuje funkční použití tohoto materiálu na exponovaných částech výrobku. Materiál bude

degradovat výrazně rychleji, než při ideálním zpracování za vhodných technologických podmínek. Pro získání bližších údajů o termické degradaci a indukční době oxidace doporučuji provést další měření na zkušebních vzorcích, které budou vyrobeny s odpovídajícími technologickými parametry v širším časovém i teplotním spektru během zpracování materiálu.



Obr. 3.11 Křivka DSC s měřením indukční doby oxidace pro materiál CC60CZ

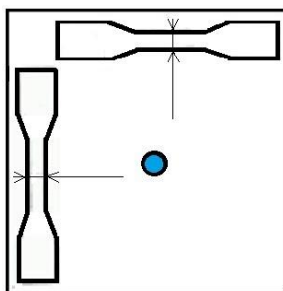
Tab. 3.10 Hodnoty indukční doby oxidace pro materiál TC6MLZ

CC60CZ	teplota zpracování [°C]	čas výdrže materiálu v tavící komoře [min]	indukční doba oxidace [min]
	220	0	50,28
	230	20	15,23

3.3 MĚŘENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ

Hodnocení tahových vlastností bylo provedeno po kondicionaci zkušebních těles, která byla před vlastním měřením kondicionována ve standardním prostředí 23/50 dle ČSN ISO 23 529. Zkušební tělesa byla dle vnitřních norem firmy Kraiburg

vyseknuta z vyrobených destiček, viz. obr. 3.12. Zkušební těleso ve tvaru oboustranných lopatek odpovídá tělesu typu S2 s délkou pracovní části $L_0 = 20,0 \pm 0,5$ mm, šířkou $4,0 \pm 0,1$ mm a tloušťkou $2,0 \pm 0,2$ mm. Jmenovitá rychlost příčnicku s pohyblivou upínací čelistí byla nastavena na 200 mm/min. Mezinárodní předpis předepisuje tři zkušební vzorky jako minimální počet nutných měření a k zajištění eliminace nepřesností během testu. U většiny vzorků proběhlo pět měření a přesnost výsledků je tak zajištěna nad rámec normy.



Obr. 3.12 Ukázka místa vyseknutí zkušebních těles (S2)

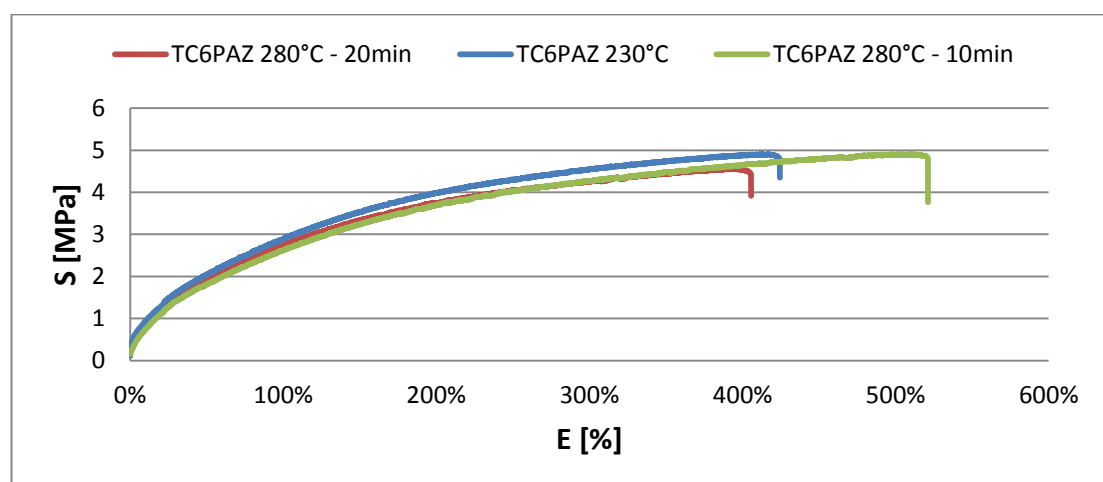
K měření byl použit trhací stroj s průtahoměrem MFN (viz. obr. 3.13).



Obr. 3.13 Trhací stroj s průtahoměrem MFN

Zkušební těleso bylo vloženo do zkušebního zařízení, tak aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí koncových částí lopatek, a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Vzhledem k charakteru materiálu bylo nutno použít pneumatické čelisti, aby nedocházelo k vyklouznutí vzorku z uchycení během měření. Při měření bylo použito předpětí 1 N tak, aby zkušební těleso nebylo deformováno před přiložením průtahoměru na jeho pracovní část. Vzorky byly zatěžovány až do jejich přetržení. Zjišťována byla mez pevnosti v tahu (TS), která byla totožná s pevností v tahu při přetržení (TS_b), poměrné prodloužení při přetržení (E_b) a tzv. gumárenský smluvní modul, tj. napětí při daném poměrném prodloužení 100 %, 200 % a 300 %. Nad rámec požadavků firmy Kraiburg byl do diplomové práce zahrnut i gumárenský smluvní modul při 500 % a 600 % poměrného prodloužení u materiálů, které mohou takovéto prodloužení dosáhnout. Dle značení normy ISO 37 jsou tahová napětí reprezentována jako S (tensile stress), pevnost v tahu jako TS (tensile strength), pevnost v tahu při přetržení jako TS_b (tensile strength at break), poměrné prodloužení jako E (elongation), poměrné prodloužení při přetržení jako E_b (elongation at break) a napětí při daném prodloužení jako S_e (tensile stress elongation). Výsledky všech dílčích měření jsou součástí přílohy 2. Zde jsou uvedeny výsledky průměrných hodnot a grafické závislosti napětí na prodloužení pro jednotlivé materiály, vyrobené za ideálních podmínek, ve srovnání s křivkami materiálů vystaveným kritické teplotě a různým časům zdržení materiálu v komoře. Materiály v této kapitole experimentální části jsou seřazeny dle modelu užitého v předchozí kapitole 3.2.

Materiál TC6PAZ:



Obr. 3.14 Tahové křivky materiálu TC6PAZ v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

Tab. 3.11 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál TC6PAZ

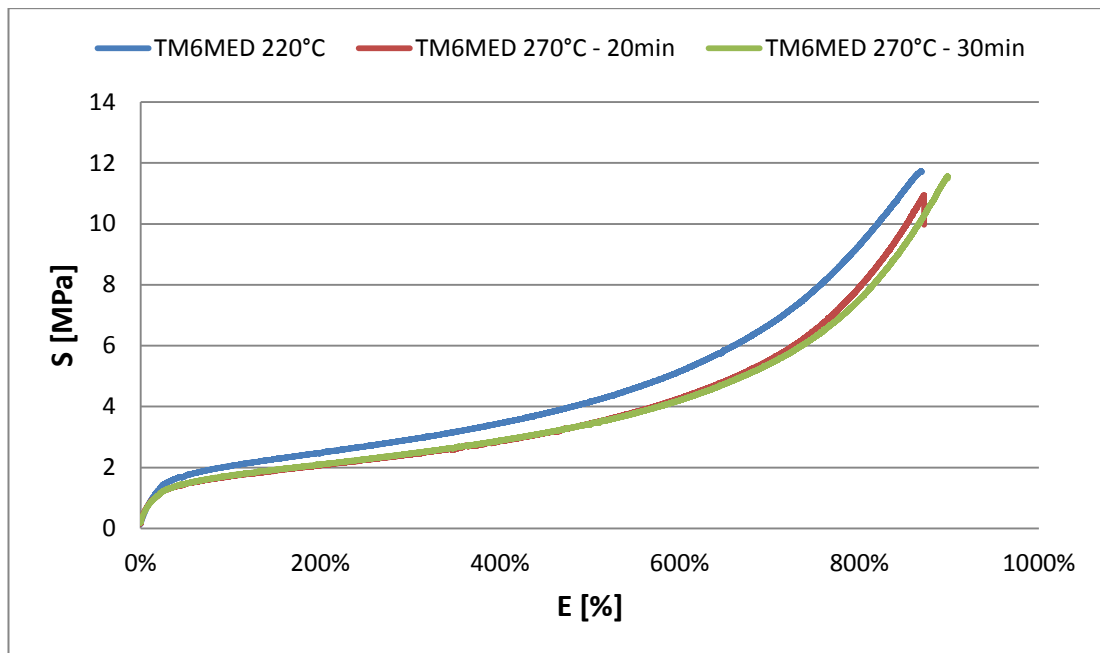
TC6PAZ 230°C							
	TS	E _b	S _{e 100%}	S _{e 200%}	S _{e 300%}	S _{e 500%}	S _{e 600%}
	[MPa]	%	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
průměrná hodnota	4,9	473,5	2,9	3,9	4,5	-	-
směr. odch.	0,04	21,75	0,04	0,05	0,05	-	-
TC6PAZ 280°C - 10min							
průměrná hodnota	4,9	552,7	2,6	3,6	4,2	4,8	-
směr. odch.	0,05	13,11	0,06	0,05	0,04	0,04	-
TC6PAZ 280°C - 20min							
průměrná hodnota	4,6	469,3	2,7	3,7	4,2	-	-
směr. odch.	0,07	22,15	0,00	0,00	0,04	-	-

Zkouška tahových vlastností materiálu TC6PAZ neprokázala výrazný vliv termické degradace na mez pevnosti v tahu u materiálů vyrobených za různých technologických podmínek. Překvapivé jsou výsledky tažnosti u vzorku materiálu, který byl během zpracování vystaven kritické teplotě a času zdržení materiálu v tavící komoře stroje 10 minut. Tento vzorek vykazuje vyšší tažnost než materiál vyrobený za ideálních technologických podmínek, přičemž směrodatná odchylka představuje vysokou míru přesnosti u tohoto měření. Z tohoto důvodu doporučuji provést další měření na vzorcích vyrobených za maximální teploty zpracování, ale s rozdílnými časy zdržení materiálu v tavící komoře stroje. Rozptyl hodnot smluvního gumárenského modulu je zanedbatelný u všech testovaných vzorků materiálu. Podle mechanických vlastností se materiál TC6PAZ neprojevuje jako termicky zdegradovaný, což je v rozporu s DSC analýzou, ze které je vliv termické degradace dobře patrný díky určení indukční doby oxidace.

Materiál TM6MED:

Materiál TM6MED vykazuje vysokou míru tažnosti i pevnosti nezávisle na změně technologických parametrů výroby. Výsledná mez pevnosti v tahu mezi materiálem vyrobeným za ideálních podmínek a materiálem, který byl zdržen v tavící komoře stroje v extrémním čase 30 minut je 10 % ale vzhledem k vysoké mezi pevnosti (10,6 MPa) i v tomto případě lze tuto výchytku zanedbat. Patrnější pokles hodnot je vidět z výsledků smluvních gumárenských modulů, jejichž hodnoty

postupně klesají až k mezi pevnosti v závislosti na delší výdrži materiálů v tavící komoře stroje během zpracování.



Obr. 3.15 Tahové křivky materiálu TM6MED v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

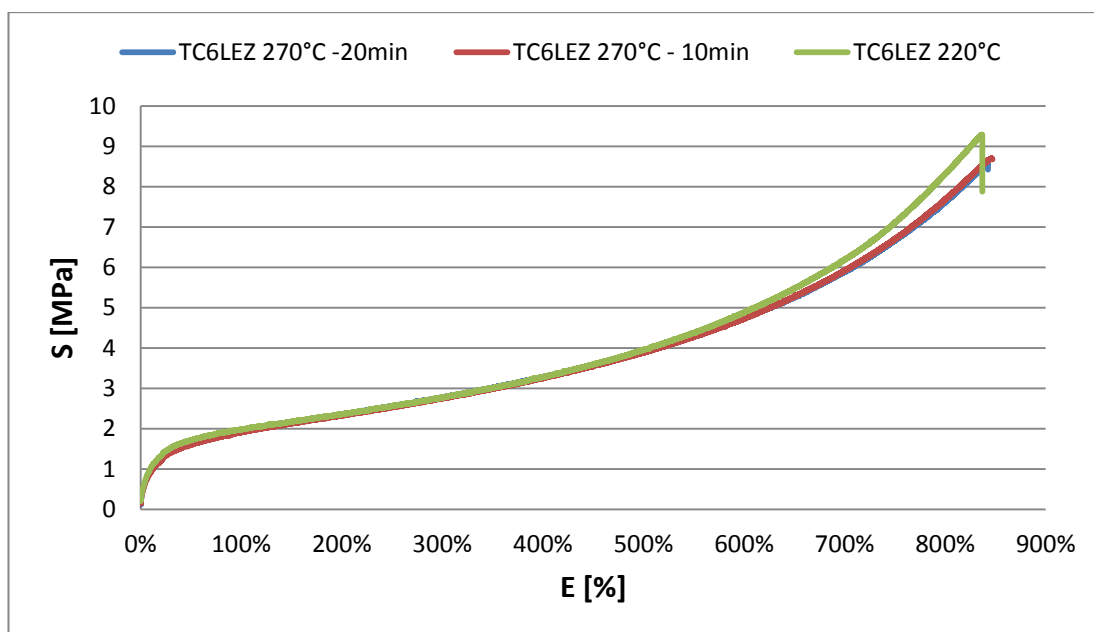
Tab. 3.12 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál TM6MED

TM6MED 220°C							
	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
průměrná hodnota	12,2	868,6	2,1	2,5	2,9	4,2	5,3
směr. odch.	0,62	16,10	0,04	0,04	0,05	0,09	0,12
TM6MED 270°C - 20min							
průměrná hodnota	11,6	879,6	1,7	2,1	2,4	3,4	4,3
směr. odch.	0,59	6,70	0,00	0,05	0,05	0,05	0,07
TM6MED 270°C - 30min							
průměrná hodnota	11,2	876,2	1,7	2,1	2,4	3,5	4,2
směr. odch.	0,61	27,47	0,04	0,04	0,04	0,11	0,13

Materiál TC6LEZ:

Ze skupiny materiálů reprezentovaných stejným chemickým složením (SEBS/PP) je materiál TC6LEZ nejstabilnější z hlediska tahových vlastností. Rozdíl mezi jednotlivými vzorky materiálů vyrobenými za různých technologických podmínek nedosahuje významných hodnot. Lze tedy materiál TC6LEZ považovat

za velmi termicky stabilní, což prokázala i diferenciální snímací kalorimetrie pomocí určení indukční doby oxidace.



Obr. 3.16 Tahové křivky materiálu TC6LEZ v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

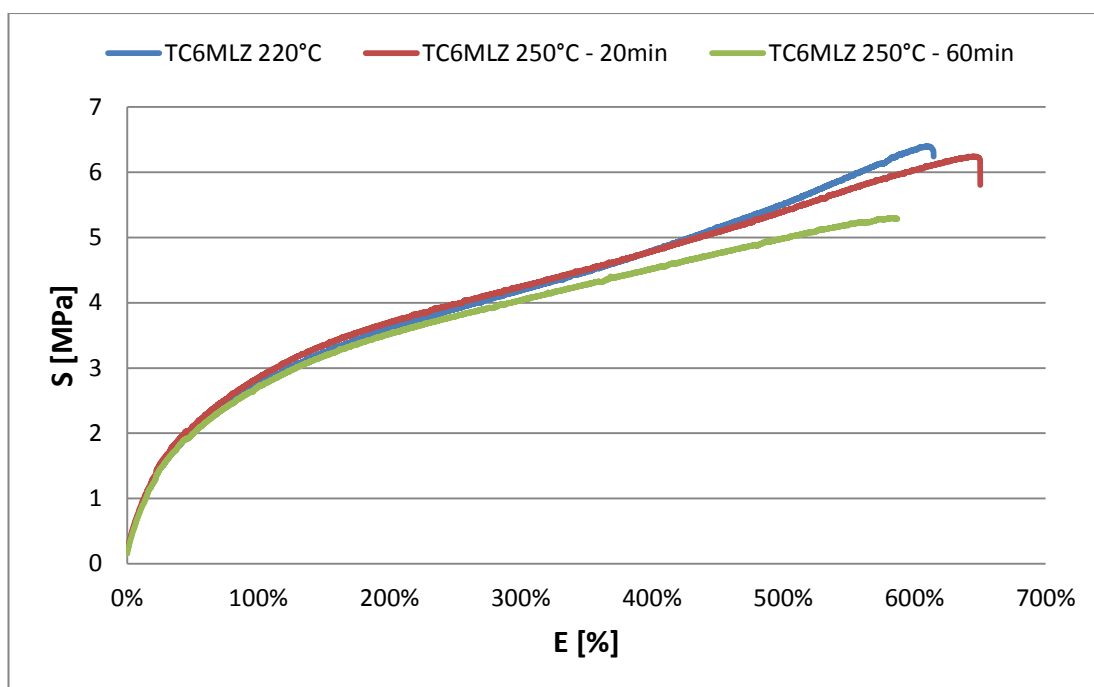
Tab. 3.13 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál TC6LEZ

TC6LEZ 220°C							
	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
průměrná hodnota	9,5	859,3	1,9	2,3	2,8	3,9	4,8
směr. odch.	0,78	15,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
TC6LEZ 270°C - 10min							
průměrná hodnota	9,0	849,3	1,9	2,3	2,7	3,9	4,7
směr. odch.	0,22	15,96	0,00	0,04	0,04	0,07	0,07
TC6LEZ 270°C - 20min							
průměrná hodnota	9,0	824,2	2,0	2,3	2,8	4,0	5,2
směr. odch.	0,33	13,93	0,04	0,04	0,04	0,04	0,57

Materiál TC6MLZ:

Materiál TC6MLZ je jediným testovaným zástupcem vyrobeným na bázi SEBS/Polyester. Vykazuje obdobnou stabilitu jako materiál TC6LEZ. Tento materiál byl v rámci pokusu vystaven extrémní době zdržení v tavicí komoře vstřikovací jednotky (60 min.), přesto dosahují jeho hodnoty pevnosti a tažnosti uspokojivých

výsledků. Rozdíl meze pevnosti při přetržení zkušebního tělíska mezi materiálem vyrobeným za ideálních podmínek a materiálem vyrobeným za krajní teploty a zdržení v tavicí komoře (60 min.) je 12 %. Jedná se tedy o velice termicky stabilní materiál. Tuto skutečnost prokázala i diferenciální snímací analýza, u které byl rozdíl indukční doby oxidace zcela nepatrný. Materiál je tedy velmi odolný i po mechanické stránce vůči extrémně nastaveným technologickým parametrům.



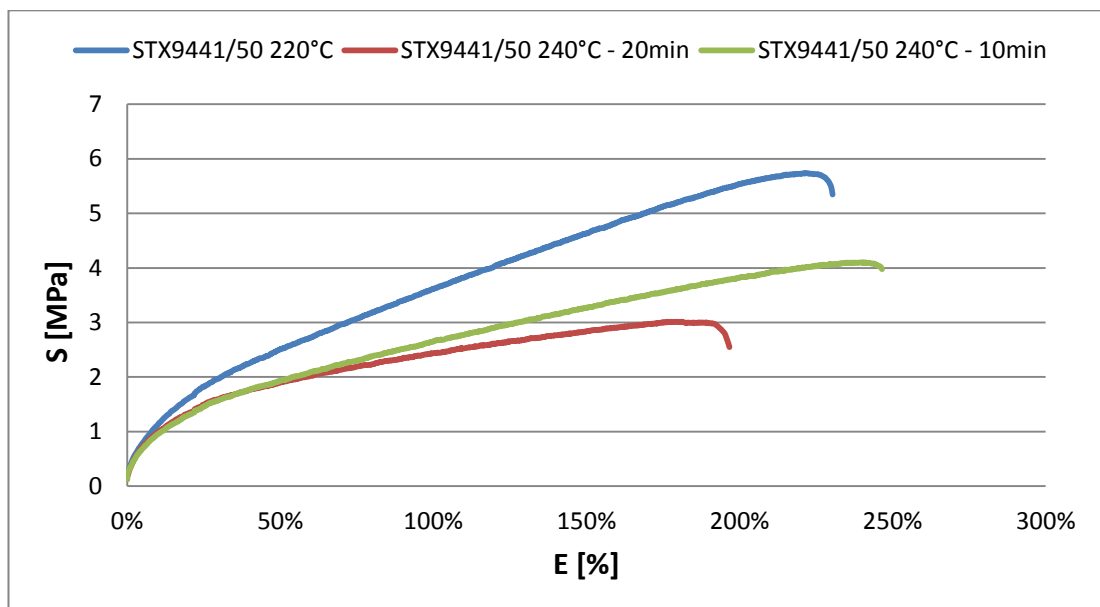
Obr. 3.17 Tahové křivky materiálu TC6MLZ v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

Tab. 3.14 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál TC6MLZ

TC6MLZ 220°C							
	TS	E _b	S _{e 100%}	S _{e 200%}	S _{e 300%}	S _{e 500%}	S _{e 600%}
	[MPa]	%	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
průměrná hodnota	6,1	592,7	2,6	3,5	4,1	5,4	6,3
směr. odch.	0,26	30,94	0,07	0,06	0,04	0,07	0,05
TC6MLZ 250°C - 20min							
průměrná hodnota	6,2	649,1	2,7	3,6	4,2	5,3	5,9
směr. odch.	0,15	10,18	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04
TC6MLZ 250°C - 60min							
průměrná hodnota	5,4	596,9	2,7	3,5	4,0	5,0	5,4
směr. odch.	0,13	21,40	0,05	0,04	0,09	0,09	0,08

Materiál STX9441/50:

Materiál STX9441/50 je vyroben na bázi ethylen-vinylacetátu a polyesteru (EVM/Polyester) a je tedy velice citlivý na vyšší teplotu během zpracování. Kritická teplota rozkladu řetězců, tedy počátku degradace je pouze o 20 °C vyšší než ideální teplota zpracování.[7] Toto úskalí značně komplikuje ideální nastavení technologických parametrů výroby, tak aby byl materiál vyráběn v co nejvyšší kvalitě a přijatelném výrobním cyklu. K termické degradaci u tohoto materiálu dochází náhle a v extrémně krátkém časovém úseku, jak prokázala diferenciální snímací kalorimetrie. Díky zkoušce mechanických vlastností je tak termická degradace dobře prokazatelná. Rozdíl pevnosti v tahu může dosáhnout až 50 % při maximální odchylce vzorků vyrobených za ideálních podmínek a vzorků vyrobených za kritických technologických podmínek. Poměrné prodloužení při přetržení může být horší až o 28 % v závislosti na velikosti maximálního rozptylu hodnot tažnosti. Materiál vyrobený za kritických technologických podmínek se jeví již jako nevyhovující z hlediska mechanických vlastností. Významný vliv na pevnost zdegradovaného materiálu mají kavity obsažené ve vzorcích materiálu, který byl zdržen v tavicí komoře 20 min. Ke vzniku těchto kavit došlo kvůli uvolňování plynů, což je důsledek termické degradace.

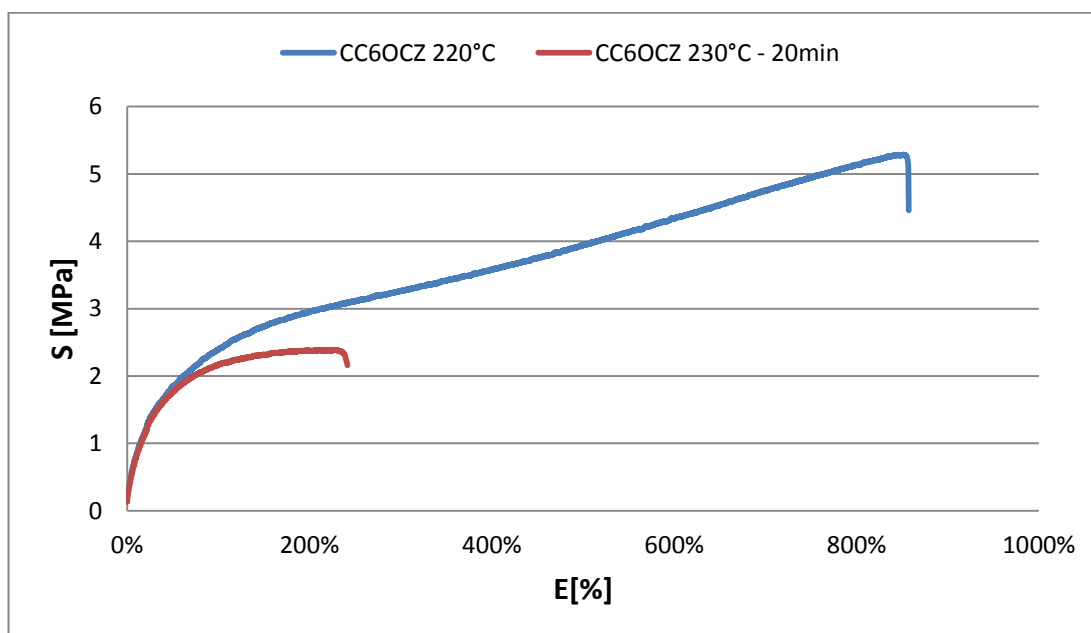


Obr. 3.18 Tahové křivky materiálu STX9441/50 v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

Tab. 3.15 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál STX9441/50

STX9441/50 220°C							
	TS	E _b	S _{e 100%}	S _{e 200%}	S _{e 300%}	S _{e 500%}	S _{e 600%}
	[MPa]	%	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
průměrná hodnota	5,7	243,7	3,5	5,5	-	-	-
směr. odch.	0,12	8,97	0,06	0,00	-	-	-
STX9441/50 240°C - 10min							
průměrná hodnota	4,3	261,2	2,8	4,0	-	-	-
směr. odch.	0,16	19,26	0,16	0,24	-	-	-
STX9441/50 240°C - 20min							
průměrná hodnota	3,1	189,2	2,5	3,2	-	-	-
směr. odch.	0,21	15,51	0,05	0,05	-	-	-

Materiál CC6OCZ:



Obr. 3.19 Tahové křivky materiálu CC6OCZ v závislosti na technických podmínkách vstřikování

U materiálu CC6OCZ je termická degradace nejvíce patrná z celé skupiny testovaných materiálů. Tuto degradaci prokázala již indukční doba oxidace. Důvodem je chemické složení na bázi polyuretanu. Průběh degradace materiálů vybudovaných na této bázi je blíže popsán v kapitole 2.5. Z tahové křivky je patrné, že zdegradovaný materiál nedosahuje mechanických vlastností vhodných při užívání výrobků. Mez pevnosti v tahu je zcela nedostačující v porovnání s materiálem vyrobeným za ideálních podmínek. Poměrné prodloužení při přetržení je menší

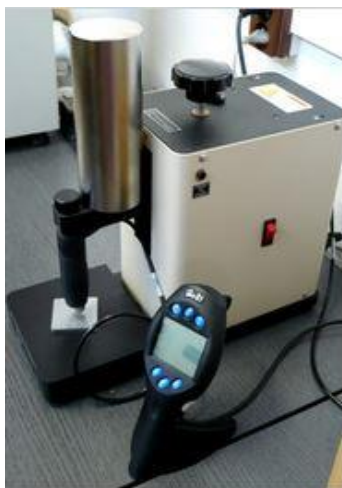
o 70 %. Materiál CC60CZ zpracovaný za kritické teploty a vyšší výdrže materiálu v tavící komoře stroje během zpracování nesplňuje svými mechanickými vlastnostmi odpovídající požadavky.

Tab. 3.16 Hodnoty získané tahovou zkouškou pro materiál CC60CZ

CC60CZ 220°C							
	TS	E _b	S _{e 100%}	S _{e 200%}	S _{e 300%}	S _{e 500%}	S _{e 600%}
	[MPa]	%	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
průměrná hodnota	5,1	902,6	2,4	3,0	3,2	3,9	4,3
směr. odch.	0,04	23,42	0,00	0,10	0,11	0,05	0,08
CC60CZ 230°C -20min							
průměrná hodnota	2,3	270,5	2,2	2,4	-	-	-
směr. odch.	0,19	55,54	0,09	0,00	-	-	-

3.4 MĚŘENÍ TVRDOSTI SHORE A

Měření tvrdosti Shore A bylo provedeno v souladu s mezinárodním standardem ČSN ISO 7619 – 1. Zkušební tělesa byla před vlastním měřením kondicionována. Zkušební těleso bylo umístěno na rovnou tvrdou desku zařízení (viz. obr. 3.4). Opěrná patka tvrdoměru se co nejrychleji a bez nárazu přiložila na zkušební těleso tak, aby byla rovnoběžná s povrchem zkušebního tělesa a bylo zajištěno, že indentor směřuje kolmo k povrchu vzorku. Měření hodnoty tvrdosti bylo automaticky odečítáno po 15 sekundách a v souladu s normou bylo na každém vzorku provedeno 5 měření s minimálním rozstupem jednotlivých vniknutí indentoru 6 mm od sebe a 12 mm od okraje měřeného vzorku. Požadované minimální tloušťky zkušebního vzorku 6 mm bylo dosaženo složením tří tenkých vrstev v souladu s ČSN ISO 7619 – 1.



Obr. 3.20 Shoreho tvrdoměr model: 902B

Průměrné hodnoty tvrdosti Shore A pro jednotlivé materiály v závislosti na teplotě taveniny a době zdržení materiálu v tavicí komoře jsou uvedeny v tab. 3.6, dílčí hodnoty měření jsou uvedeny v příloze 3.

Tab. 3.17 Průměrné hodnoty tvrdosti dle Shore A pro měřené materiály

materiál / teplota zpracování / čas výdrže	průměrná hodnota Shore A	materiál / teplota zpracování / čas výdrže	průměrná hodnota Shore A
TC6LEZ 220°C	60,1 ± 0,4	TC6MLZ 220°C	57,1 ± 0,2
TC6LEZ 270°C 10min	57,8 ± 2,8	TC6MLZ 250°C 20min	57,3 ± 0,3
TC6LEZ 270°C 20min	59,0 ± 0,6	TC6MLZ 250°C 60min	56,8 ± 0,2
TC6PAZ 230°C	55,7 ± 0,3	CC6OCZ 220°C	56,9 ± 0,3
TC6PAZ 280°C 10min	54,3 ± 0,7	CC6OCZ 230°C 20min	54,2 ± 0,5
TC6PAZ 280°C 20min	56,9 ± 0,3	STX9441/50 220°C	66,7 ± 0,4
TM6MED 220°C	56,5 ± 0,2	STX9441/50 270°C 10min	61,2 ± 1,0
TM6MED 270°C 20min	55,5 ± 0,2	STX9441/50 270°C 20min	57,8 ± 1,5
TM6MED 270°C 30min	55,9 ± 0,5		

3.5 MĚŘENÍ HUSTOTY

Stanovení hustoty jednotlivých materiálů probíhalo po kondicionaci vzorků imerzní metodou v souladu s ČSN EN ISO 1183 - 1. Vzorek odebraný z vyrobených destiček byl nejdříve zvážen na horní misce vahadla a poté na dolní, která byla zcela ponořena v imerzní kapalině. Jako imerzní kapalina byl použit mehtanol s hustotou $0,7910 \text{ g/cm}^3$. Výsledná hodnota hustoty byla stanovena dle rovnice (3.1). K měření byla použita hustotní váha AND GF 300 (viz. obr. 3.5).[18]

$$\rho = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}} \cdot 10^3 \quad (3.1)$$

kde:

$m_{S,A}$ – zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu [g]

$m_{S,IL}$ – nekorigovaná zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině [g]

ρ_{IL} – hustota imerzní kapaliny o teplotě 23°C [g/cm^3]



Obr. 3.21 Digitální váha AND G 300

Průměrné hodnoty hustoty jednotlivých materiálů jsou uvedeny v tab. 3.7. Kompletní hodnoty naměřených hustot jednotlivých vzorků jsou součástí přílohy 4.

Tab. 3.18 Průměrné hodnoty hustoty pro měřené materiály

materiál / teplota zpracování / čas výdrže	hustota [g/cm ³]	materiál / teplota zpracování / čas výdrže	hustota [g/cm ³]
TC6LEZ 220°C	0,9687 ± 0,0005	TC6MLZ 220°C	1,0864 ± 0,0016
TC6LEZ 270°C 10min	0,9698 ± 0,0006	TC6MLZ 250°C 20min	1,0872 ± 0,0003
TC6LEZ 270°C 20min	0,9692 ± 0,0003	TC6MLZ 250°C 60min	1,0838 ± 0,0014
TC6PAZ 230°C	1,1310 ± 0,0004	CC6OCZ 220°C	1,2427 ± 0,0012
TC6PAZ 280°C 10min	1,1308 ± 0,0011	CC6OCZ 230°C 20min	1,2419 ± 0,0014
TC6PAZ 280°C 20min	1,1300 ± 0,0003	STX9441/50 220°C	1,1167 ± 0,0007
TM6MED 220°C	0,8767 ± 0,0006	STX9441/50 270°C 10min	1,1155 ± 0,0002
TM6MED 270°C 20min	0,8789 ± 0,0016	STX9441/50 270°C 20min	1,0883 ± 0,0008
TM6MED 270°C 30min	0,8789 ± 0,0002		

4 DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

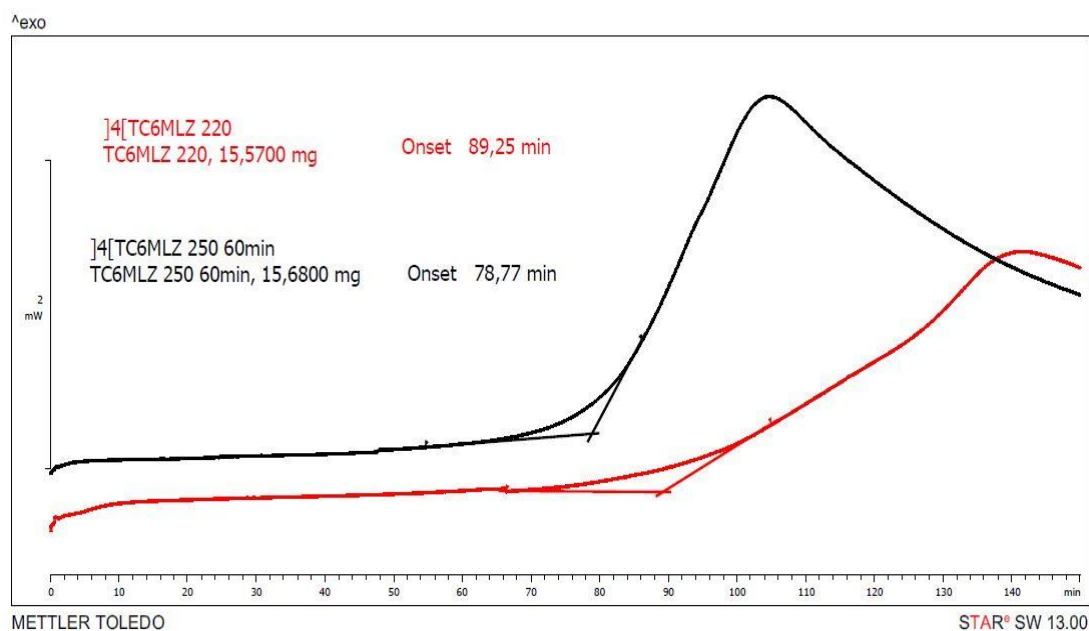
Předložené výsledky naměřených hodnot poukazují na spojitost mezi mechanickými vlastnostmi TPE a indukční dobou oxidace stanovenou pomocí DSC při analyzování termické degradace materiálu.

4.1 DISKUZE TESTOVANÝCH MATERIÁLŮ

Některé z materiálů, které byly vystaveny kritickým technologickým podmínkám během zpracování, degradovaly znatelně rychleji než materiály zpracované podle ideálních technologických doporučení. Ze zvolených materiálů lze tedy podle hodnot získaných měření představit dvě skupiny na základě termické stability.

4.1.1 TERMICKY STABILNÍ MATERIÁLY

TC6MLZ:



Obr. 4.1 Křivky DCS-OIT pro materiál TC6MLZ s dobou výdrže 60min

Materiálem s prokazatelně nejvyšší mírou termické stability v závislosti na technologických podmínkách zpracování je TC6MLZ, který byl v rámci testování ponechán v tavící komoře vstřikovací jednotky stroje až 60 minut a jeho mechanické vlastnosti po následném testování dosahovaly uspokojivých výsledků (rozdíl mezní pevnosti v tahu od ideálně zpracovaného materiálu je pouze 12 % TS). Rozdíl mechanických vlastností mezi ideálně zpracovávaným materiálem a materiálem

zpracovaným po 20 minutách jeho výdrže v tavicí komoře stroje je zanedbatelný (2 % TS). Stanovením indukční doby oxidace byla prokázána jeho vysoká oxidační stabilita, protože k počátku degradačního procesu u vzorku, který byl zpracován až po 60 minutách během nichž byl stále vystaven maximální teplotě docházelo až za hranicí 78 minut vzhledem k nastaveným podmínkám testování (180 °C za stálého proudění kyslíku) viz. obr. 4.1.

TC6LEZ:

Tento materiál nebyl během měření vystaven delší době zdržení materiálu v tavicí komoře stroje než doporučených 20 minut. Nicméně jeho charakteristiky tahových vlastností jsou až do mezních napětí takřka totožné a vzhledem k výsledkům získaných DSC analýzou, kde rozdíl indukční doby oxidace mezi vzorky vyrobenými za rozdílných podmínek je 7,7 %, lze materiál TC6LEZ hodnotit jako oxidačně stabilní. Můžeme tedy předpokládat jeho vysokou termickou stabilitu i při vyšších teplotách a delších časech zdržení materiálu v tavicí komoře vstřikovací jednotky stroje. Případné porovnání indukčních časů oxidace mezi materiálem TC6LEZ a předcházejícím TC6MLZ je naprosto nemožné neboť materiál TC6MLZ byl testován při teplotě 180 °C kdežto materiál TC6LEZ při 200 °C. Na nesrovnalosti mezi měřeními o různých teplotách upozorňuje norma ČSN EN ISO 11357 – 6.

TM6MED:

Posledním materiálem, který byl vyhodnocen jako velice termicky stabilní je TM6MED, který byl v rámci měření vystaven extrémní době zdržení materiálu v tavicí komoře (30 min.) za maximální teploty zpracování. Přesto tento materiál má dle tahové zkoušky skvělou tažnost (rozdíl 1% E_b) a dostačující mez pevnosti (max. rozdíl 10 % TS). Stanovení indukční doby oxidace nad 80 minut potvrzuje jeho vysokou oxidační stabilitu. Tento materiál se může zpracovávat za nejvyšších předepsaných teplot bez ohledu na dobu zdržení materiálu v tavicí komoře stroje bez případných následků na jeho mechanické vlastnosti či případnou degradaci.

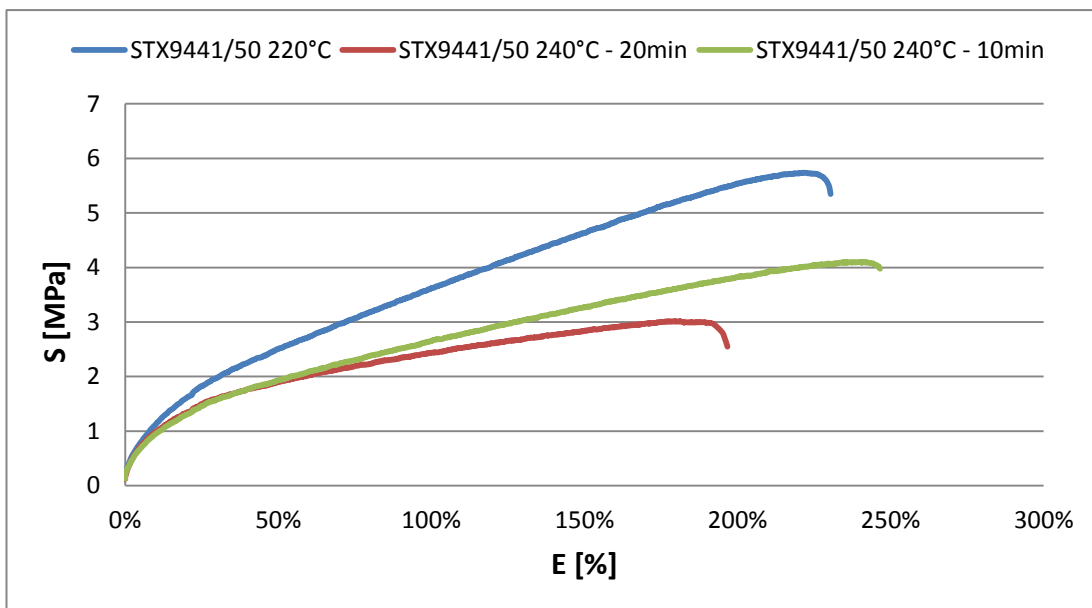
4.1.2 TERMICKY NESTABILNÍ MATERIÁLY

TC6PAZ:

Tento materiál se sice neprokázal jako termicky zdegradovaný během tahové zkoušky, ale z křivek získaných diferenciální snímací kalorimetrií pro stanovení indukční doby oxidace vyplývá, že materiál nemá dostačující oxidační stabilitu. Z tohoto důvodu lze předpokládat vyšší míru degradovatelnosti tohoto materiálu při jeho užití na výrobku, pokud bude zpracován za kritických teplot a delších časů během zpracovatelského cyklu. Z toho důvodu tento materiál nelze nedoporučit jako vhodný k možnému zpracování při krajních podmínkách výroby.

STX9441/50:

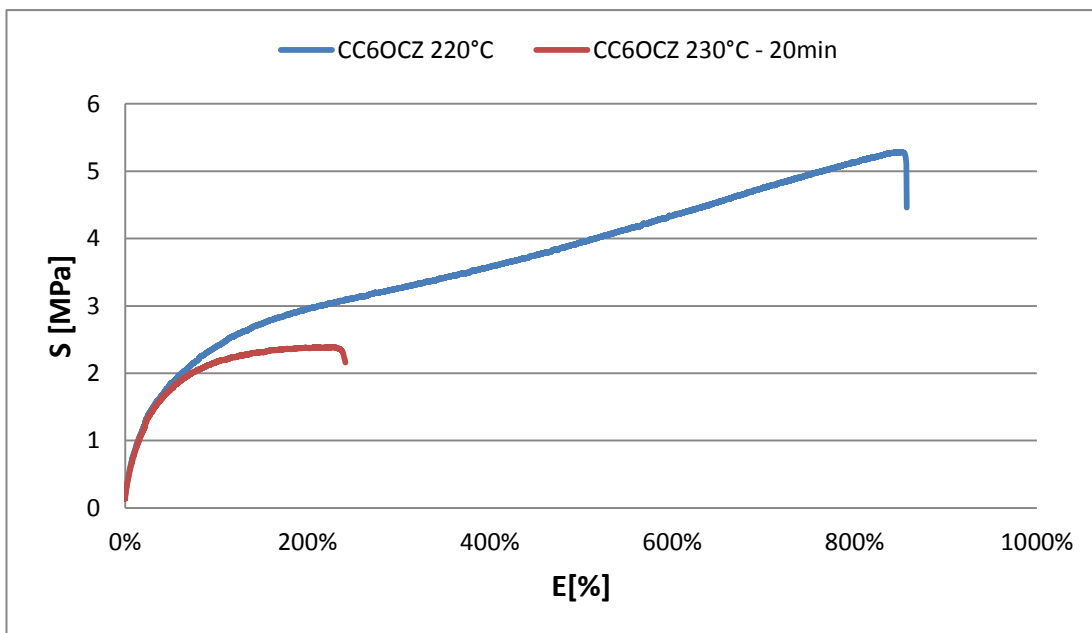
Tento materiál se používá pro speciální aplikace, kde je vystaven olejnatému prostředí a zvýšeným teplotám. Jeho zpracování není snadné a nastavení vhodných technologických parametrů je obtížné. Z měření indukční doby oxidace se v případě toho materiálu nedá vycházet, protože degradace probíhala během první minuty u vzorků vyrobených za ideálních technologických podmínek i u vzorku vyrobených za kritických technologických podmínek, což je tak krátký časový úsek, že měření můžeme považovat za neprůkazné. Oproti tomu lépe o degradaci vypovídají tahové křivky, kde je vliv vysoké teploty a času zdržení materiálu v tavící komoře stroje dobře patrný viz. obr. 4.2. Tento materiál lze hodnotit jako velmi nestabilní a bylo by vhodné vyrobit vzorky při nižší zpracovatelské teplotě než je 220 °C aby bylo možno porovnat jejich oxidační degradaci se vzorky na opačné straně teplotního spektra. Je doporučeno tento materiál podrobit dalším zkouškám za užití jiných metod zkoumání termické degradace např.: termogravimetrické měření či termické mechanické analýzy k zjištění přechodových teplot a změny viskoelastických vlastností. Z tahové zkoušky materiálu STX9441/50 je degradace lépe patrná a proto by při případných následných měřeních měla být i nadále užívána k ověření degradace materiálu.



Obr. 4.2 Tahové křivky materiálu STX9441/50 v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

CC6OCZ:

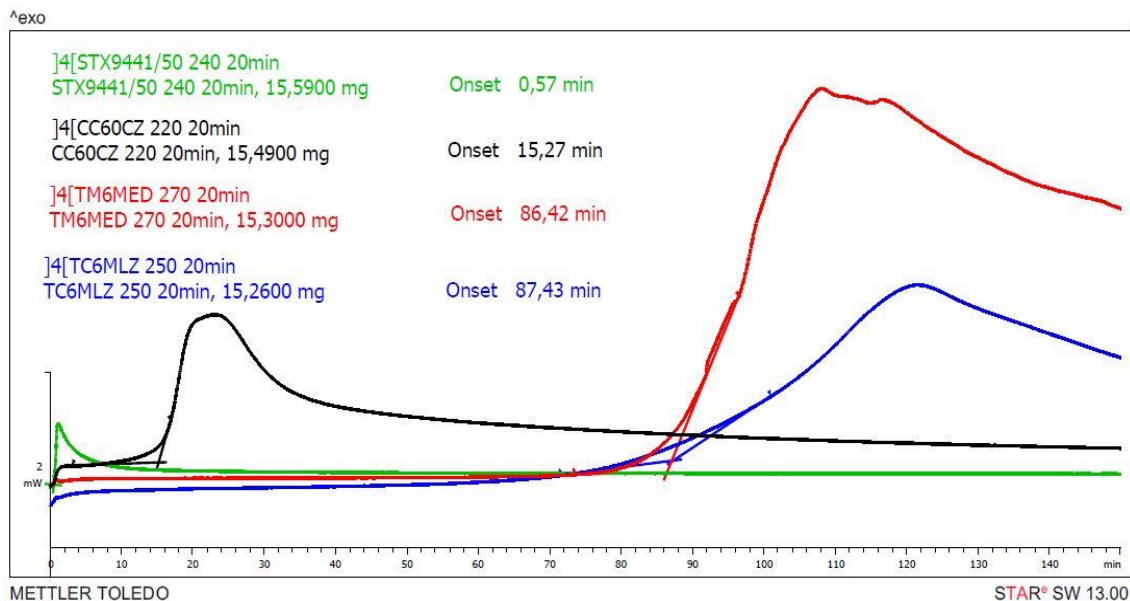
Nejprůkaznější termická degradace byla v závislosti na technologických podmínkách zpracování zjištěna u materiálu CC6OCZ díky jasnému stanovení indukční doby oxidace a odpovídajícím mechanickým vlastnostem zjištěných během tahové zkoušky. Z výsledků stanovených pomocí OIT je jasný dopad zdržení materiálu v tavící komoře při maximální zpracovatelské teplotě, kde změřený rozdíl mezi počátky degradace jednotlivých vzorků činí 70 %. Z tahových křivek (viz. obr. 4.3) je jasně vidět rozdíl mechanických vlastností v závislosti na termické degradaci materiálu. Mez pevnosti v tahu je zcela nedostačující v porovnání s materiálem vyrobeným za ideálních podmínek. Poměrné prodloužení při přetržení je menší o 70 %. Pro získání doplňujících poznatků o termické degradaci tohoto materiálu doporučuji vyrobit zkušební vzorky při rozdílných technologických parametrech výroby (teplot zpracování a časů zdržení materiálu v tavící komoře stroje).



Obr. 4.3 Tahové křivky materiálu CC6OCZ v závislosti na technologických podmínkách vstřikování

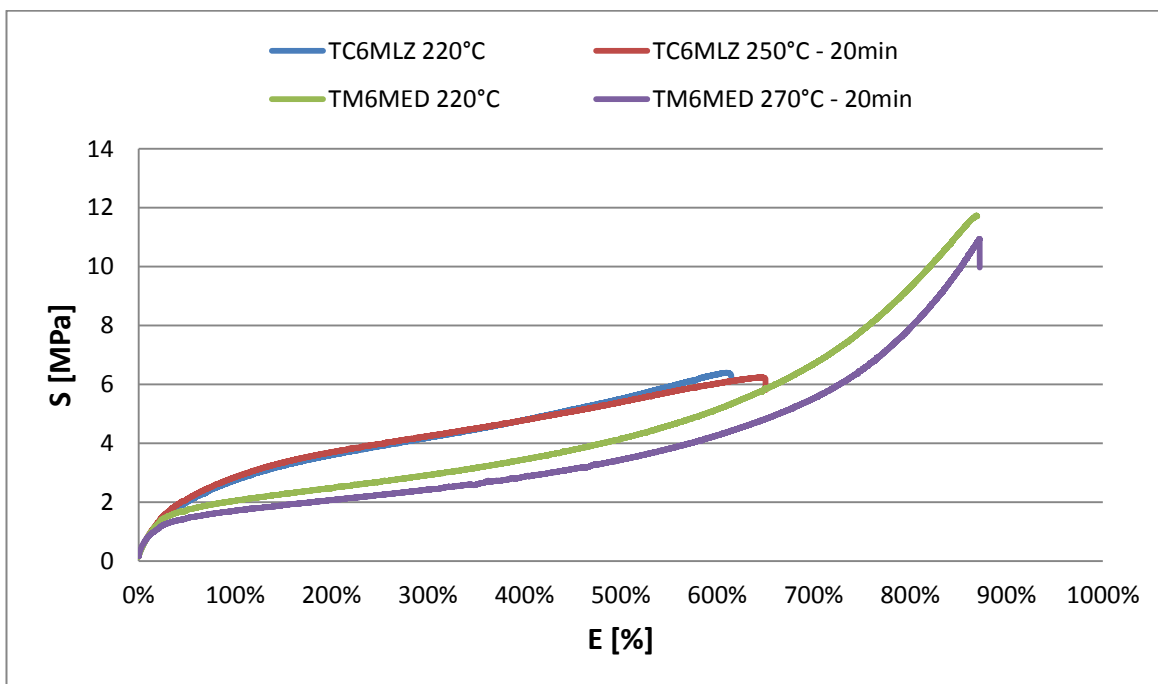
4.2 POROVNÁNÍ MATERIÁLŮ

Využití metody DSC-OIT může výrazně přispět k porozumění degradačních dějů během zpracovatelského procesu. Díky stanovení indukční doby oxidace lze ověřit vhodnost zvolených technologických podmínek, tak aby nedošlo k degradaci materiálu při nastavení krajních parametrů výroby. Při užití vícekomponentního vstřikování, které je hojně užívané při zpracování TPE, je důležité, aby materiál dobře tekla, a tak se v praxi používají vyšší zpracovatelské teploty, které jsou mnohdy na hranici degradačních teplot daného materiálu. Na obr. 4.4 je ukázkové srovnání času degradace jednotlivých materiálů vyrobených při kritických technologických podmínkách (odpovídající teplotě a času zdržení materiálu v komoře 20 min.), které byly zkoumány při stejné konstantní teplotě měření 180 °C za stálého proudění kyslíku rychlostí 50 ml/min.



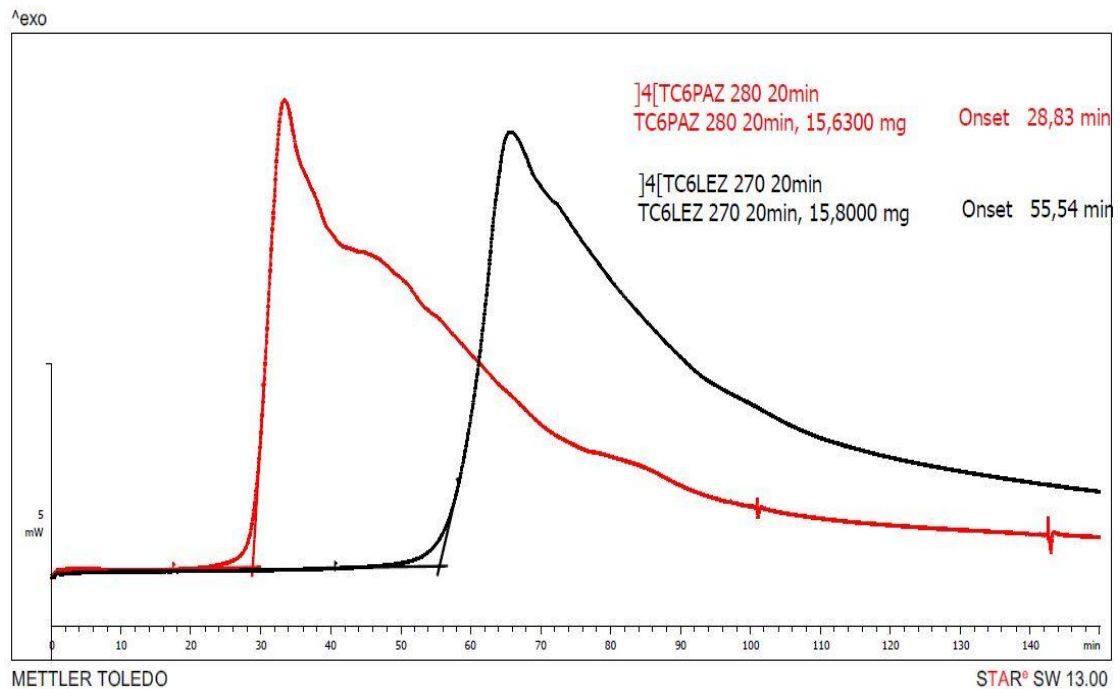
Obr. 4.4 Křivky DSC-OIT, porovnání všech materiálu zkoušených při 180°C

Z obr. 4.4 je zřejmé že materiály TM6MED a TC6MLZ jsou termicky stabilnější. Oba materiály mají podobnou chemickou strukturu vybudovanou na bázi SEBS a vzorky testované při ideálních i krajních podmínkách zpracování mají i odpovídající mechanické vlastnosti, což potvrzuje porovnání tahových křivek, viz. obr. 4.5.



Obr. 4.5 Tahové křivky materiálů vyrobených při ideálních a extrémních technologických podmínkách výroby

Na obr. 4.6 je ukázkové srovnání zbývajících dvou materiálů s jejich indukční dobou oxidace u vzorků vyrobených při krajní teplotě a času (20 min), které byly zkoumány při stejné konstantní teplotě 200 °C. Jak je vidět materiál TC6PAZ degraduje dříve a můžeme konstatovat, že je méně stabilní než materiál TC6LEZ.



Obr. 4.6 Křivky DSC-OIT, porovnání materiálu zkoušených při 200°C

4.3 TERMICKÁ DEGRADACE A ZMĚNA HUSTOTY

Zkoumaná hustota materiálů nevykazuje žádné výrazné změny v závislosti na způsobu zpracování daných materiálů. Termická degradace nebyla tímto měřením prokázána a termicky zdegradovaný materiál nemá žádný vliv na hustotu materiálu. Maximální dosažený rozdíl mezi vzorkem vyrobeným v ideálních podmínkách a vzorkem vyrobeným v krajních podmínkách byl zjištěn u materiálu STX9441/50, kde rozdíl dosáhl 2,7 %, toto nepatrné rozmezí lze zcela zanedbat. Důvodem této odchylky je přítomnost kavit v zdegradovaném materiálu.

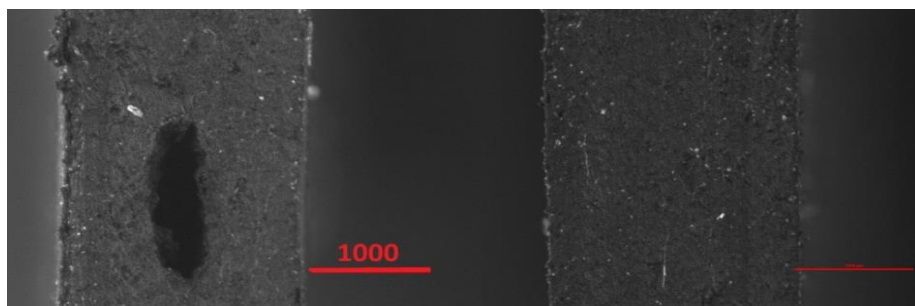
4.4 TERMICKÁ DEGRADACE A ZMĚNY TVRDSOTI

Tvrdość materiálu oproti hustotě byla ve třech případech již proměnlivá. Materiál CC6OCZ vykazuje pokles tvrdosti až o 6,2 %, pravděpodobně by při vyšších časech výdrže materiálu v komoře vstřikovací jednotky docházelo u měřených vzorků k dalšímu poklesu tvrdosti. Ovšem tento materiál, jak bylo

prokázáno výše, je celkově náchylný k termické degradaci a případná opětovná měření tvrdosti by byla zcela redundantní. Měření tvrdosti jako metodu k zjištění termické degradace materiálu vyhodnocuji jako zcela nevhodnou, protože materiál CC6OCZ je prokazatelně termicky zdegradovaný, jak prokázala ostatní měření a přesto při měření tvrdosti bylo dosaženo pouze takto malého rozdílu.

Materiál TC6LEZ má maximální rozdíl tvrdosti v závislosti na možné odchylce 9,1 % mezi vzorkem materiálu vyrobeného za ideálního stavu oproti materiálu, který byl zpracován při maximální doporučené teplotě a 10 minutách zdržení materiálu v tavicí komoře stroje. Tento materiál vykazoval vyšší tažnost při tomto času zdržení materiálu v tavicí komoře a stejnou hodnotu meze pevnosti v tahu jako materiál vyrobený za ideálních podmínek. Nelze tedy považovat toto měření jako důkaz termické degradace.

Materiál STX9441/50 má pokles tvrdosti až o 16,1 % při maximální možné odchylce proti ideálnímu stavu. Tato hodnota je ale vzhledem ke struktuře zdegradovaného materiálu naprosto nevypovídající. Zkušební destičky vyrobené za maximální teploty a časové výdrže materiálu v komoře obsahovaly nezměrné množství kavit, skrze které nebylo možné provést test tvrdosti odpovídajícím způsobem, tedy s odpovídající tloušťkou zkoušeného vzorku. Ukázka degradace materiálu STX9441/50 je viditelná na obr. 4.7. Na snímku je viditelná kavita, která se utvořila ve zkušební destičce při vstřikování na mezní teplotě a výdrži materiálu ve vstřikovací jednotce (20 min.). Tyto kavity byly obsaženy v celém vzorku zkušební destičky. Ostatní materiály nevykazují pokles tvrdosti v závislosti na termické degradaci překračující 3 %.



Obr. 4.7 Snímek materiálu STX9441/50, červený úsek označuje rozměr 1000 μm

5 ZÁVĚR

Firma KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG disponuje rozsáhlou zákaznickou sítí a díky obsáhlému portfoliu výrobků, které má široké pásmo aplikací je lídrem na tuzemském trhu s termoplastickými elastomery. Vývoj na poli termoplastických elastomerů zaznamenává neustálý růst poptávky po speciálních materiálech, které lze zpracovávat bez finančně náročných technologií, a které disponují odpovídajícími vlastnostmi. Výhodou termoplastických elastomerů je, že se dají vyrábět přímo podle potřeb zákazníka, a tak mají velký ekonomický potenciál na trhu, kde rychle reagují na aktuální poptávku. Tento neustálý vývoj rychle se měnícího trendu vyžaduje zpětnou vazbu zákazníka pro určení ideálních vlastností užitého materiálu, tak aby bylo dosaženo uspokojivých výsledků produkce. Z tohoto důvodu je nutné znát strukturu a podstatu chování materiálu v závislosti na zvolených technologických podmínkách dané výroby.

V předložené diplomové práci je provedeno seznámení čtenáře s problematikou klasifikace jednotlivých druhů termoplastických elastomerů a jejich vnitřního uspořádání, které má vliv na mechanické vlastnosti a postup termické degradace. Čtenář je seznámen s metodou stanovení indukční doby oxidace při užití diferenciální snímací kalorimetrie a jejím užití při klasifikaci specifických vlastností materiálu.

Diplomová práce je zaměřena na zkoumání termické degradace jednotlivých materiálů při nastavení hraničních technologických podmínek výroby a změny vybraných mechanických vlastností materiálů. Podařilo se prokázat, u kterých materiálů dochází k degradaci během zpracovatelského cyklu. Ze získaných hodnot jasně vyplývá vliv chemického složení daných materiálů na postup a intenzitu degradace. Dále je předloženo srovnání jednotlivých materiálů a rozbor aspektů majících vliv na náchylnost některých materiálů k vysoké míře termické degradovatelnosti. Výsledky mechanických zkoušek jsou porovnány s indukční dobou oxidace a je prokázán jejich vzájemný vztah určující charakteristiku daného materiálu.

Z výsledků měření vyplývá, že materiály TC6LEZ, TC6MLZ a TM6MED jsou vysoce termicky stabilní a je možné je zpracovávat při maximální doporučené teplotě a výdrži materiálu v tavící komoře vstřikovací jednotky stroje 20 minut,

příčemž materiály TC6MLZ a TM6MED byly v rámci pokusů vystaveny i delším časům zdržení materiálu v tavicí komoře stroje a přesto mají dostačující mechanické vlastnosti a oxidační stabilitu.

Materiál TC6PAZ nedoporučuji zpracovávat s dlouhými časy zdržení materiálu v tavicí komoře stroje při krajní teplotě, protože stanovením indukční doby oxidace byla prokázána jeho degradace, která ovšem v závislosti na podmínkách a počtu měření nemusí být zcela směrodatná. Nicméně tyto krajní podmínky nemají zásadní vliv na mechanické vlastnosti a záleží tedy na druhu užití tohoto materiálu na konkrétním produktu.

Materiál CC6OCZ doporučuji zpracovávat za ideálních podmínek, protože při zpracování za zvýšené teploty dochází k nalepování materiálu na tělo šneku a není možné materiál správně zpracovat. Tento materiál velice rychle a snadno termicky degraduje. Důvodem takto výrazných degradačních procesů je složení na bázi polyuretanu, kde měkké segmenty TPU degradují výrazně rychleji než pevné segmenty v důsledku přítomnosti relativně snadno hydrolyzovatelných esterových vazeb a amorfní povaze přizpůsobivého segmentu. Rozmezí mezi ideální a mezní teplotou zpracování je pouze 10 °C. Degradace materiálu má extrémní vliv na jeho mechanické vlastnosti a oxidační stabilitu. Vzorky vyrobené při maximální teplotě a doporučeném maximálním zdržení (20 min.) materiálu v tavicí komoře stroje jsou nevhodné pro jakýkoliv výrobek.

Materiál STX9441/50 se nepodařilo správně prověřit metodou OIT, protože k degradaci docházelo téměř okamžitě po vstupu kyslíku do měřicí cely DSC kalorimetru. Prokazatelná degradace tohoto materiálu je dobře vidět z tahových křivek, kde je jasně znatelný pokles pevnosti i tažnosti. Vzorky vyrobené při maximální doporučené teplotě a zdržení materiálu v tavicí komoře stroje (20 min.) jsou nevhodné pro jakýkoliv produkt, protože při těchto technologických podmínkách dochází k extrémnímu uvolňování plynů v materiálu a výsledný produkt je plný kavit a jeho povrch má nežádoucí propadliny. Doporučuji tento materiál zpracovávat pouze při předepsaných technologických parametrech.

Tato práce poslouží jako podklad dalším zkoumáním hraničních technologických parametrů při výrobě z termoplastických elastomerů a výsledky budou prezentovány přímo ve firmě KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Svitavy: SOU Svitavy, 2014
ISBN 978-80-88058-68-7
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Termoplastické elastomery – moderní
polymerní materiály*, Chem.listy 91 (1997), s. 23-29.
- [3] WALKER, Benjamin M a Charles P RADER. *Handbook of
thermoplastic elastomers*. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold,
1988, 430 p. ISBN 0442291841.
- [4] WILLIAM, Andrew. *Handbook of thermoplastic elastomers*. S.l.:
Publishing, 2014. ISBN 9780323221368.
- [5] KUBIŠTA, Jan. *Hodnocení vlastností termoplastických elastomerů s
nadouvadly*. Liberec: TU v Liberci, diplomová práce, 2012.
- [6] VÁLEK, Roman. *Vlastnosti a použití TPE*. Zlín: Univerzita Tomáše
Bati ve Zlíně [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné
z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/10492/v%C3%A1lek_2009_bp.pdf?sequence=1
- [7] KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG . *Technical documents, TPE,
injection moulding*, Waldkraiburg, 2011
- [8] ÚSTAV FYZIKY A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ. *Termické
analýzy*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [online]. 20.5.2015
[cit.2015-0520].Dostupnéz: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf

- [9] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy*. katedra textilních materiálů, TF, TU v Liberec. [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [10] RESINEX Group Czech Republic. *Technická dokumentace* 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/tpe.html>
- [11] THE MOACROGALLERIA OF POLYMERS 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/sbs.htm>
- [12] VALAPPIL , Sameepa Poonga. *Studie síťování a degradace u polyolefinových elastomerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/hiq6lh/?furl=%2Fid%2Fhiq6lh%2F;lang=en>
- [13] EDITORS, Lloyd H. *Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials*. Online-Ausg. Hoboken: Taylor and Francis, 2013. ISBN 9781439819272.
- [14] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: processing and products*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 601 s. Plastics design library. ISBN 978-0-323-26698-7
- [15] MAGUIRE PRODUCT INC. *LPD 22* [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://www.maguire.com/ps_image/pdf/LPD-30-100-200.pdf
- [16] BĚHÁLEK, Luboš. *Navlhavost a sušení plastů*. Katedra strojírenské technologie. TU v Liberci. [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Suseni.pdf>

- [17] <http://www.arburg.com/>. [online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20].
Dostupné z: http://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/mediathek/technische_daten/arburg_allrounder_470s_td_528481_en_gb.pdf
- [18] <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka>. TU v Liberci.
[online]. 20.5.2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné
z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/laboratore/N/4aa.pdf

SEZNAM PŘÍLOH:

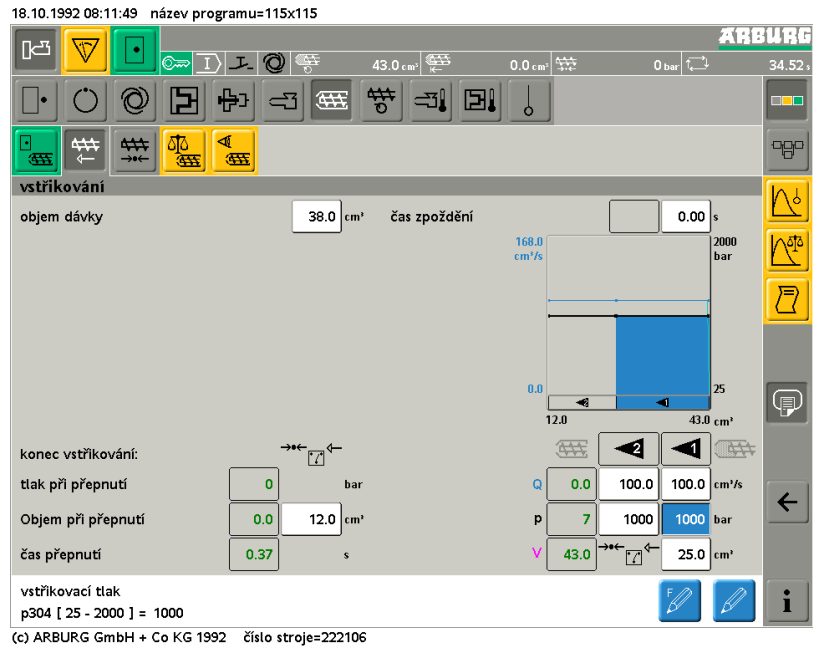
Příloha 1: Ukázka nastavení vstřikovacího cyklu na stroji ARBURG

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

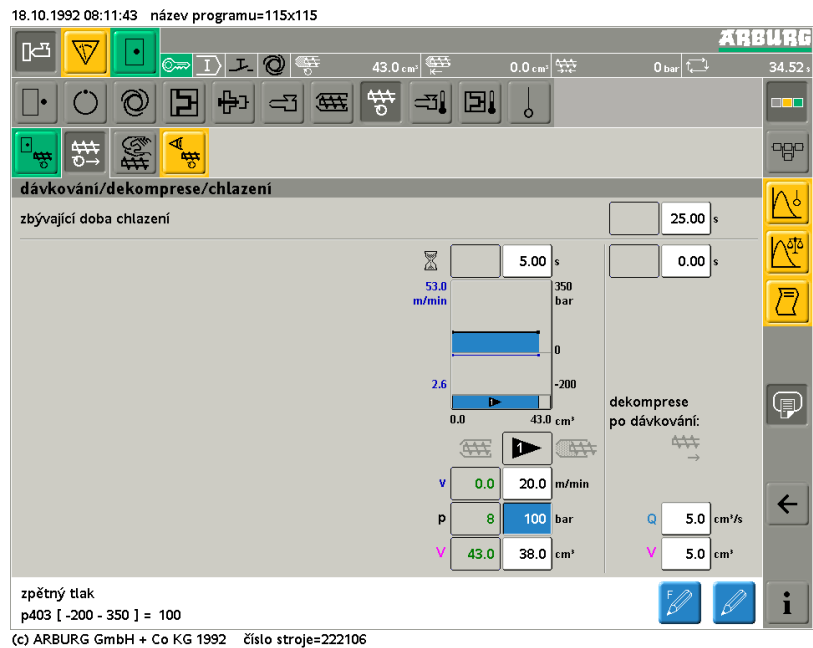
Příloha 3: Hodnoty tvrdosti Shore A pro dané materiály

Příloha 4: Hodnoty hustoty pro dané materiály

Příloha 1: Ukázka nastavení cyklu na stroji ARBURG

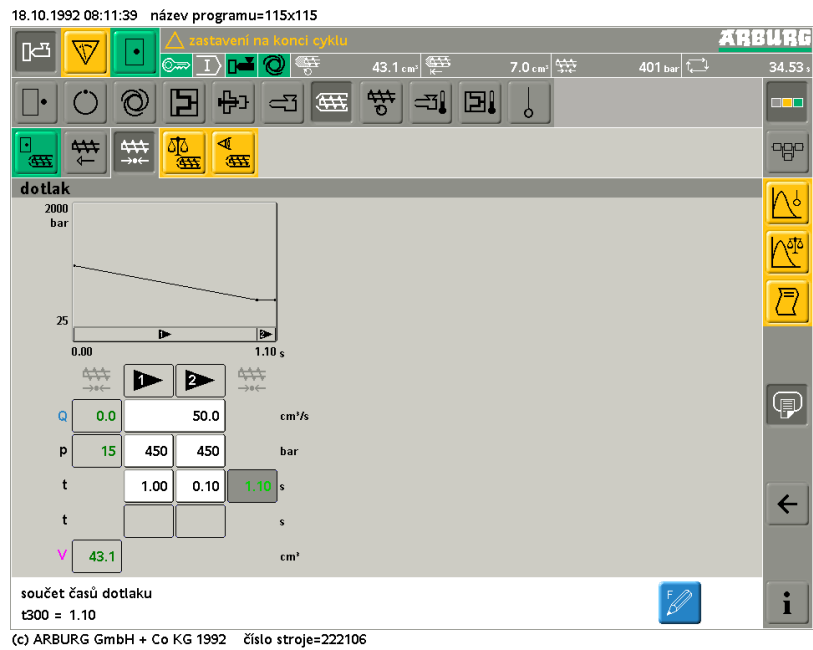


P.1: Fáze vstřiku

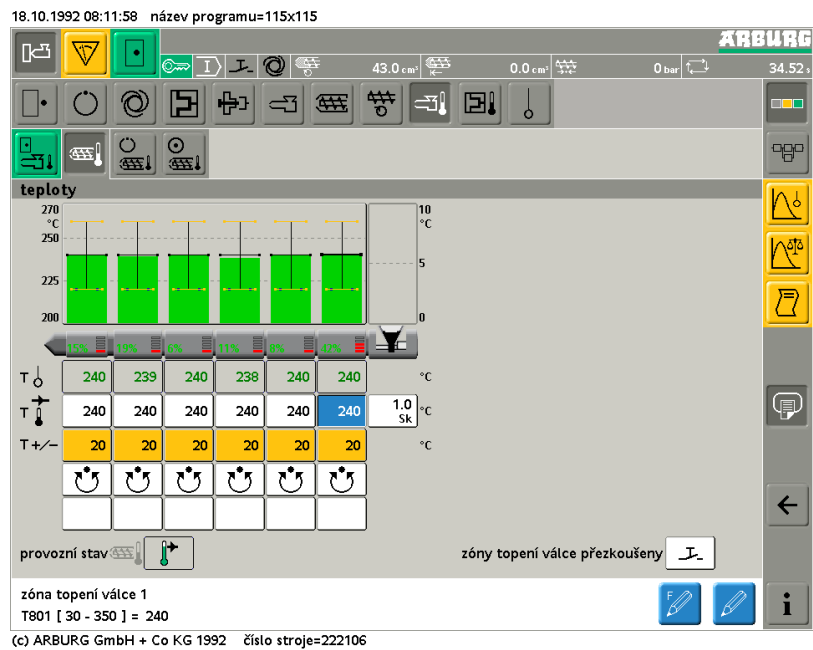


P.2: Nastavení dávkování

Příloha 1: Ukázka nastavení cyklu na stroji ARBURG

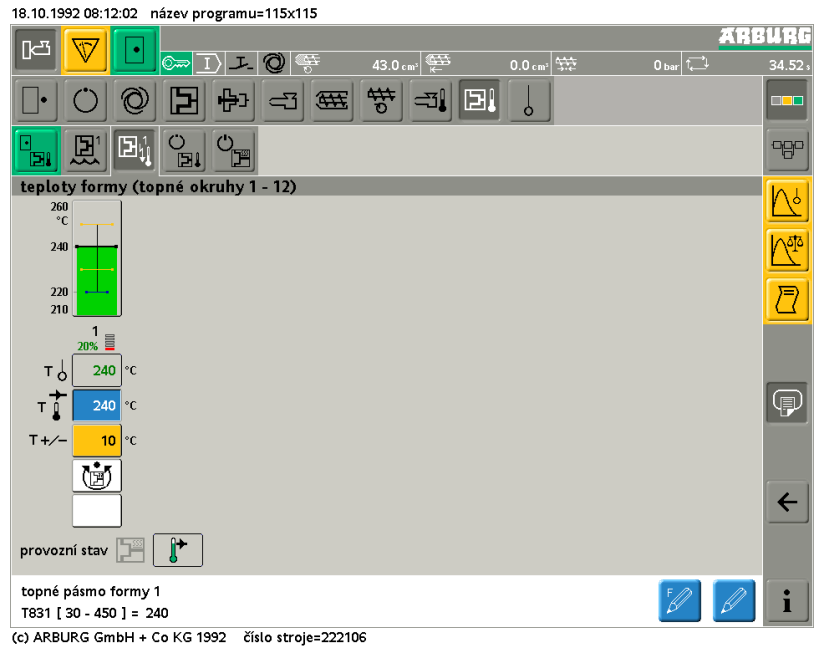


P.3: Nastavení dotlaku

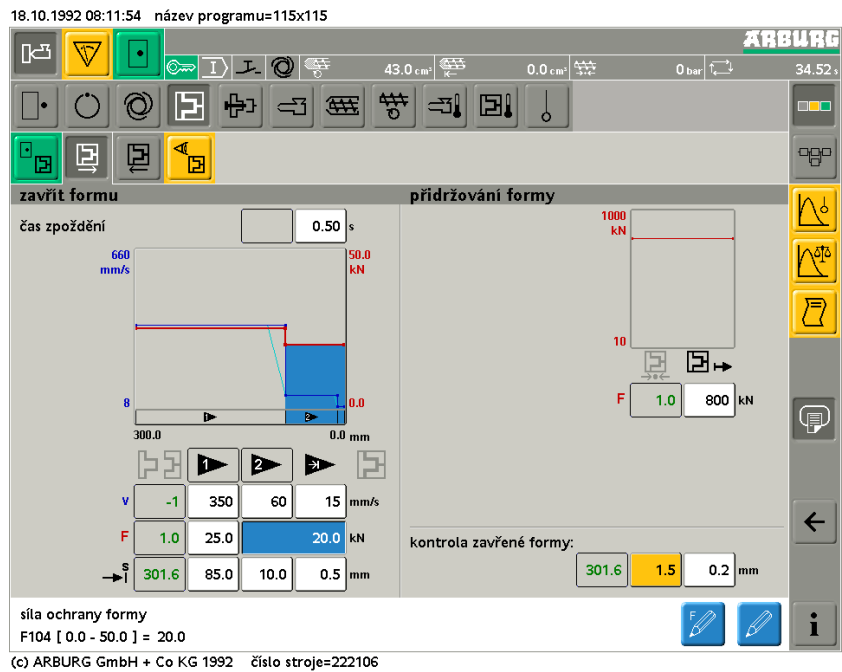


P.4: Nastavení teplot na vstřikovací jednotce

Příloha 1: Ukázka nastavení cyklu na stroji ARBURG



P.5: Nastavení teplot v horkém rozvodu formy



P.6: Zavírání formy

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

TC6PAZ 230°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	4,9	442,0	2,9	3,9	4,5	-	-
2	4,9	454,7	2,9	4,0	4,5	-	-
3	4,9	485,5	2,8	3,9	4,4	-	-
4	4,9	498,2	2,9	3,9	4,4	-	-
5	5,0	487,1	2,9	4,0	4,5	-	-
\bar{x}	4,9	473,5	2,9	3,9	4,5	-	-
σ	0,04	21,75	0,04	0,05	0,05	-	-
TC6PAZ 280°C - 10min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	4,8	566,2	2,5	3,6	4,2	4,8	-
2	4,9	564,4	2,6	3,7	4,3	4,9	-
3	4,8	538,8	2,6	3,6	4,2	-	-
4	4,9	558,8	2,7	3,7	4,2	4,8	-
5	4,9	535,1	2,6	3,6	4,2	4,8	-
\bar{x}	4,9	552,7	2,6	3,6	4,2	4,8	-
σ	0,05	13,11	0,06	0,05	0,04	0,04	-
TC6PAZ 280°C - 20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	4,5	443,4	2,7	3,7	4,2	-	-
2	4,6	380,4	2,7	3,7	4,2	-	-
3	4,7	409,4	2,7	3,7	4,3	-	-
4	4,6	393,4	2,7	3,7	4,2	-	-
5	4,7	389,7	2,7	3,7	4,2	-	-
\bar{x}	4,6	469,3	2,7	3,7	4,2	-	-
σ	0,07	22,15	0,00	0,00	0,04	-	-

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

TM6MED 220°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	11,7	870,8	2,0	2,4	2,9	4,1	5,2
2	11,7	873,1	2,0	2,5	2,9	4,1	5,1
3	11,8	838,6	2,1	2,5	3,0	4,3	5,4
4	12,7	887,3	2,0	2,5	2,9	4,2	5,2
5	13,2	873,2	2,0	2,5	3,0	4,3	5,4
\bar{x}	12,2	868,6	2,1	2,5	2,9	4,2	5,3
σ	0,62	16,10	0,04	0,04	0,05	0,09	0,12
TM6MED 270°C - 20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	12,5	893,0	1,7	2,0	2,4	3,4	4,2
2	12,0	874,1	1,7	2,1	2,5	3,5	4,4
3	10,9	880,1	1,7	2,0	2,4	3,4	4,2
4	11,7	881,6	1,7	2,0	2,4	3,4	4,3
5	11,3	874,6	1,7	2,1	2,5	3,5	4,3
6	11,0	874,3	1,7	2,0	2,4	3,4	4,2
\bar{x}	11,6	879,6	1,7	2,1	2,4	3,4	4,3
σ	0,59	6,70	0,00	0,05	0,05	0,05	0,07
TM6MED 270°C - 30min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	11,6	906,2	1,7	2,1	2,4	3,4	4,1
2	10,3	842,4	1,8	2,1	2,5	3,6	4,4
3	11,0	856,2	1,7	2,1	2,4	3,5	4,3
4	11,6	900,2	1,7	2,0	2,4	3,3	4,1
\bar{x}	11,2	876,2	1,7	2,1	2,4	3,5	4,2
σ	0,61	27,47	0,04	0,04	0,04	0,11	0,13

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

TC6LEZ 220°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	10,1	874,5	1,9	2,3	2,8	3,9	4,8
2	8,2	835,2	1,9	2,3	2,8	3,9	4,7
3	9,6	871,5	1,9	2,3	2,8	3,9	4,7
4	10,1	856,1	1,9	2,3	2,8	3,9	4,8
\bar{x}	9,5	859,3	1,9	2,3	2,8	3,9	4,8
σ	0,78	15,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
TC6LEZ 270°C - 10min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	9,3	874,6	1,9	2,3	2,7	3,8	4,6
2	8,7	843,7	1,9	2,3	2,7	3,9	4,7
3	9,0	830,7	1,9	2,4	2,8	4,0	4,8
4	9,1	848,3	1,9	2,3	2,7	3,9	4,7
\bar{x}	9,0	849,3	1,9	2,3	2,7	3,9	4,7
σ	0,22	15,96	0,00	0,04	0,04	0,07	0,07
TC6LEZ 270°C - 20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	9,3	834,3	2,0	2,3	2,8	4,0	4,9
2	9,3	836,8	2,0	2,4	2,8	4,0	6,2
3	8,5	824,3	1,9	2,3	2,7	3,9	4,8
4	8,9	801,5	2,0	2,3	2,8	4,0	5,0
\bar{x}	9,0	824,2	2,0	2,3	2,8	4,0	5,2
σ	0,33	13,93	0,04	0,04	0,04	0,04	0,57

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

TC6MLZ 220°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	6,4	619,4	2,7	3,6	4,2	5,5	6,3
2	5,9	563,5	2,6	3,5	4,1	5,4	-
3	5,7	549,4	2,5	3,4	4,0	5,3	-
4	6,3	605,8	2,7	3,5	4,1	5,5	6,3
5	6,1	580,8	2,7	3,5	4,1	5,5	-
6	6,4	637,3	2,6	3,5	4,1	5,4	6,2
\bar{x}	6,1	592,7	2,6	3,5	4,1	5,4	6,3
σ	0,26	30,94	0,07	0,06	0,04	0,07	0,05
TC6MLZ 250°C - 20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	6,5	655,1	2,8	3,7	4,2	5,3	5,9
2	6,3	665,1	2,7	3,6	4,2	5,2	5,8
3	6,1	635,4	2,8	3,6	4,2	5,3	5,9
4	6,2	643,6	2,7	3,6	4,2	5,3	6,0
5	6,1	646,2	2,7	3,6	4,1	5,2	5,9
\bar{x}	6,2	649,1	2,7	3,6	4,2	5,3	5,9
σ	0,15	10,18	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04
TC6MLZ 250°C - 60min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	5,3	559,5	2,7	3,5	4,1	5,0	-
2	5,5	621,0	2,7	3,5	4,0	4,9	5,4
3	5,3	607,4	2,6	3,4	3,9	4,9	5,3
4	5,3	588,5	2,6	3,5	4,0	5,0	-
5	5,6	608,3	2,7	3,5	4,1	5,1	5,5
\bar{x}	5,4	596,9	2,7	3,5	4,0	5,0	5,4
σ	0,13	21,40	0,05	0,04	0,09	0,09	0,08

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

STX9441/50 220°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	5,7	255,2	3,6	5,5	-	-	-
2	5,8	247,6	3,5	5,5	-	-	-
3	5,5	230,0	3,5	5,5	-	-	-
4	5,8	248,7	3,4	5,5	-	-	-
5	5,6	237,2	3,5	5,5	-	-	-
\bar{x}	5,7	243,7	3,5	5,5	-	-	-
σ	0,12	8,97	0,06	0,00	-	-	-
STX9441/50 240°C - 10min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	4,5	249,7	3,0	4,5	-	-	-
2	4,1	299,2	2,6	3,8	-	-	-
3	4,1	253,5	2,7	4,0	-	-	-
4	4,3	256,6	2,8	3,9	-	-	-
5	4,4	247,1	3,0	4,0	-	-	-
\bar{x}	4,3	261,2	2,8	4,0	-	-	-
σ	0,16	19,26	0,16	0,24	-	-	-
STX9441/50 240°C - 20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	3,0	169,9	2,4	-	-	-	-
2	2,7	213,8	2,4	-	-	-	-
3	3,2	177,8	2,5	3,2	-	-	-
4	3,1	185,4	2,5	3,1	-	-	-
5	3,2	198,2	2,5	3,2	-	-	-
\bar{x}	3,1	189,2	2,5	3,2	-	-	-
σ	0,21	15,51	0,05	0,05	-	-	-

Příloha 2: Hodnoty získané tahovou zkouškou pro dané materiály

CC60CZ 220°C							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	5,1	903,6	2,4	3,2	3,0	3,9	4,2
2	5,0	842,8	2,4	3,0	3,3	4,0	4,4
3	5,1	839,7	2,4	2,9	3,2	3,9	4,2
4	5,1	861,4	2,4	3,0	3,2	4,0	4,2
5	5,1	848,4	2,4	3,1	3,3	3,9	4,3
\bar{x}	5,1	902,6	2,4	3,0	3,2	3,9	4,3
σ	0,04	23,42	0,00	0,10	0,11	0,05	0,08
CC60CZ 230°C -20min							
zkouška číslo	TS [MPa]	E _b %	S _{e 100%} [MPa]	S _{e 200%} [MPa]	S _{e 300%} [MPa]	S _{e 500%} [MPa]	S _{e 600%} [MPa]
1	2,0	134,6	2,0	-	-	-	-
2	2,5	261,4	2,2	2,4	-	-	-
3	2,4	254,7	2,2	2,4	-	-	-
4	2,4	270,5	2,2	2,4	-	-	-
\bar{x}	2,3	270,5	2,2	2,4	-	-	-
σ	0,19	55,54	0,09	0,00	-	-	-

Příloha 3: Hodnoty tvrdosti Shore A pro dané materiály

materiál / teplota zpracování / čas výdrže	SHORE A					\bar{x}	σ
TC6LEZ 220°C	60,6	60,4	59,8	59,8	59,7	60,1	0,4
TC6LEZ 270°C 10min	59,3	59,0	52,8	58,9	58,9	57,8	2,8
TC6LEZ 270°C 20min	59,8	59,3	58,2	58,8	59,0	59,0	0,6
TC6PAZ 230°C	55,4	55,9	55,9	55,4	55,8	55,7	0,3
TC6PAZ 280°C 10min	55,1	54,3	54,0	53,3	54,7	54,3	0,7
TC6PAZ 280°C 20min	57,3	56,9	57,0	56,8	56,6	56,9	0,3
TM6MED 220°C	56,6	56,8	56,5	56,5	56,2	56,5	0,2
TM6MED 270°C 20min	55,9	55,5	55,5	55,3	55,4	55,5	0,2
TM6MED 270°C 30min	55,3	55,5	56,1	56,2	56,6	55,9	0,5
TC6MLZ 220°C	57,2	57,3	57,2	56,7	57,2	57,1	0,2
TC6MLZ 250°C 20min	57,8	57,2	57,1	57,4	57,1	57,3	0,3
TC6MLZ 250°C 60min	57,0	57,0	56,6	56,6	56,7	56,8	0,2
CC6OCZ 220°C	57,3	57,2	56,9	56,7	56,6	56,9	0,3
CC6OCZ 230°C 20min	54,8	54,5	53,8	53,6	54,3	54,2	0,5
STX9441/50 220°C	67,1	66,6	66,7	66,9	66,0	66,7	0,4
STX9441/50 270°C 10min	62,0	62,4	60,1	60,3	61,3	61,2	1,0
STX9441/50 270°C 20min	57,3	58,9	55,4	58,4	59,0	57,8	1,5

Příloha 4: Hodnoty hustoty pro dané materiály

materiál / teplota zpracování / čas výdrže	váha na vz. [g]	hustota [kg/m ³]	váha na vz. [g]	hustota [kg/m ³]	váha na vz. [g]	hustota [kg/m ³]	\bar{x} hustota [kg/m ³]	σ
	váha v kap. [g]		váha v kap. [g]		váha v kap. [g]			
TC6LEZ 220°C	2,541	0,968	2,588	0,969	2,312	0,969	0,9687	0,0005
	0,465		0,475		0,425			
TC6LEZ 270°C 10min	2,432	0,969	2,279	0,970	2,580	0,970	0,9698	0,0006
	0,447		0,421		0,476			
TC6LEZ 270°C 20min	2,389	0,969	2,444	0,969	2,144	0,970	0,9692	0,0003
	0,439		0,449		0,395			
TC6PAZ 230°C	2,822	1,131	3,191	1,131	2,916	1,131	1,1310	0,0004
	0,849		0,959		0,876			
TC6PAZ 280°C 10min	2,939	1,130	2,993	1,131	2,940	1,132	1,1308	0,0011
	0,881		0,900		0,885			
TC6PAZ 280°C 20min	3,035	1,130	2,961	1,130	2,828	1,130	1,1300	0,0003
	0,910		0,888		0,849			
TM6MED 220°C	2,203	0,877	2,144	0,876	2,156	0,876	0,8767	0,0006
	0,217		0,209		0,210			
TM6MED 270°C 20min	2,405	0,877	2,267	0,879	2,495	0,881	0,8789	0,0016
	0,237		0,226		0,254			
TM6MED 270°C 30min	2,238	0,879	2,196	0,879	2,454	0,879	0,8789	0,0002
	0,224		0,220		0,245			
TC6MLZ 220°C	2,116	1,085	2,231	1,088	2,442	1,086	1,0864	0,0016
	0,573		0,609		0,664			
TC6MLZ 250°C 20min	2,580	1,087	2,846	1,088	2,641	1,087	1,0872	0,0003
	0,703		0,776		0,719			
TC6MLZ 250°C 60min	2,660	1,082	2,479	1,084	2,848	1,085	1,0838	0,0014
	0,716		0,670		0,772			
CC6OCZ 220°C	3,402	1,243	2,847	1,241	3,217	1,244	1,2427	0,0012
	1,237		1,033		1,171			
CC6OCZ 230°C 20min	3,080	1,242	3,548	1,243	3,372	1,241	1,2419	0,0014
	1,118		1,291		1,222			
STX9441 220°C	2,713	1,117	2,679	1,116	2,765	1,117	1,1167	0,0007
	0,792		0,780		0,807			
STX9441 270°C 10min	2,493	1,115	2,680	1,116	2,444	1,116	1,1155	0,0002
	0,725		0,780		0,711			
STX9441 270°C 20min	2,467	1,089	2,415	1,088	2,748	1,087	1,0883	0,0008
	0,675		0,660		0,749			