

# Měření tvrdosti polymerů

Daniel Fabriger

---

Bakalářská práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2007/2008

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Daniel FABRIGER**  
Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Technologická zařízení**  
  
Téma práce: **Měření tvrdosti polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární studie na dané téma
2. Příprava vzorků pro zkoušku tvrdosti
3. Provedení zkoušky tvrdosti
4. Vyhodnocení naměřených výsledků

Rozsah práce:  
Rozsah příloh:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:  
**Dle doporučení vedoucího BP**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Mañas, Ph.D.**  
Ústav výrobního inženýrství  
Datum zadání bakalářské práce: **19. února 2008**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **6. června 2008**

Ve Zlíně dne 30. ledna 2008

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



  
doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.  
*ředitel ústavu*

**ABSTRAKT**

Cílem této práce je řešit problém měření tvrdosti různých typů termoplastů při použití různých metod měření tvrdosti. Byl proveden soubor měření zahrnující měření zkoušek tvrdosti standardním způsobem pro plasty. Výsledky všech typů zkoušek tvrdosti byly graficky zpracovány a porovnány.

Klíčová slova: Tvrdost plastu

**ABSTRACT**

The aim of this bachelor is to solve the problem of metering of hardness plastics using many ways of metering of hardness. We had made set of metering, including metering of hardness, using the standard way for plastics. All results were processed and compared with graphs.

Keywords: Hardness of plastics

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Davidu Maňasovi, Ph. D za odborné vedení, ochotně poskytnuté rady, cenné připomínky a soustavnou pozornost a pomoc, kterou mi při vypracování bakalářské práce věnoval.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor. Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně 3. 9. 2008

.....

Podpis

## Obsah

Úvod .....	8
1 Teoretická část .....	9
1.1 Metody měření tvrdosti povrchu plastových součástí .....	10
1.1.1 Zkouška podle Brinella .....	10
1.1.1.1 Historie vývoje měření tvrdostí plastů podle Brinella.....	10
1.1.1.2 Popis metody, podmínky zkoušky .....	11
1.1.1.3 Tvrdost vybraných plastových materiálů .....	14
1.1.1.4 Měřicí přístroje .....	14
1.1.2 Zkouška podle Vickerse.....	16
1.1.2.1 Popis metody zkoušky .....	16
1.1.2.2 Kickův zákon.....	17
1.1.3 Zkouška podle Rockwella.....	18
1.1.3.1 Popis metody zkoušky .....	18
1.1.3.2 Normalizované zkoušky tvrdosti.....	18
1.1.4 Zkouška tvrdosti kuželem.....	20
1.1.4.1 Popis metody zkoušky .....	20
1.1.5 Mikrotvrdost .....	21
1.1.6 Tvrdost SHORE.....	22
1.1.6.1 Popis metody zkoušky .....	22
1.1.6.2 Postup zkoušky .....	23
1.1.6.3 Popis zkušebního stolního stroje SHORE (A, D).....	23
1.1.6.4 Kalibrace.....	26
1.1.6.5 Popis zkušebního ručního stroje SHORE (A, D) .....	26
1.1.6.6 Zkušební prostředí a kondicionace .....	27
1.1.6.7 Měření tvrdosti na tvarovaných vzorcích z pryže a elastomeru ..	28
1.1.6.8 Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru Shore.....	28
1.2 Faktory ovlivňující výsledky měření .....	30
1.3 Volba zkušební metody pro měkké materiály .....	31

1.4	Vstřikování.....	32
1.4.1	Popis stroje pro vstřikování .....	32
1.4.2	Proces vstřikování.....	33
2	Experimentální část.....	35
2.1	Popis materiálů – zpracování výsledků .....	36
2.1.1	Podmínky metod měření.....	36
2.1.2	Měřicí přístroje .....	37
	Polystyren (PS-HI) .....	38
2.1.3	Polyamid 6 (PA6) plněný .....	40
2.1.4	Polyamid 6 (PA6) neplněný.....	42
2.1.5	Polyamid 66 (PA66) plněný .....	43
2.1.6	Polyamid 66 (PA66) neplněný.....	45
2.1.7	Polypropylen (PP).....	46
2.1.8	Vysokohustotní Polyethylén (HDPE).....	49
2.1.9	PolyethylénTereftalát (PET).....	51
2.1.10	Polycarbonát (PC) .....	53
2.2	Zhodnocení tvrdosti různých druhů plastů dle určité metody .....	55
2.2.1	Měření tvrdosti dle metody SHORE.....	55
2.2.2	Měření tvrdosti dle metody HRL.....	57
2.2.3	Měření tvrdosti dle metody HR15T.....	59
2.3	Diskuse výsledků .....	61
2.4	Závěr .....	63
2.5	Seznam obrázků.....	64
2.6	Seznam tabulek .....	65
2.7	Seznam literatury .....	66
2.8	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	67

## Úvod

Tvrдость není standardní fyzikální veličinou. Je to jedna z deformačních charakteristik „povrchové vrstvy materiálu“, určována při statických podmínkách. Není to nic jiného, než odolnost materiálu proti lokálním účinkům vtačovaného tvrdšího tělesa – indentitu, přičemž vznikají deformace zkoušeného materiálu vlivem tahových, tlakových a smykových sil za současného vlivu třecích sil. Tvrдость pak hodnotíme podle rozměru důlku, hloubky vniku, apod. Hodnoty tvrdosti jsou pak závislé na době působení cizího tělesa, na jeho rozměrech a vlastnostech, velikosti zatížení, elastických vlastnostech zkoušeného materiálu a na teplotě při zkoušce. Pro měření pak můžeme zařadit Mohsovu, Kohinor, aj. stupnice. Používá se 12 normalizovaných metod ASTM a DIN a nenormalizovaných předpisů.

Tvrдость plastů, kterou se budu zabývat v této bakalářské práci podléhá složitějším zákonitostem, než je tomu u látek kovového charakteru. Je to dáno především vlastnostmi polymerů, jako je poměrně nízký modul a viskoelastické chování.



## **1 Teoretická část**

## **1.1 Metody měření tvrdosti povrchu plastových součástí**

Jednou z charakteristických veličin polymerních materiálů je tvrdost. Oproti kovům je zde rozdíl, jelikož polymery jsou houževnaté, někdy i pružné. Z tohoto hlediska nelze stanovit jednotnou metodu pro všechny materiály. Přístroje jsou obvykle konstruovány na principu vlačování tělíska do materiálu. Tvrdostní zkoušky se proto vyvinuly v měření odporu celého objemu proti vlačování tvrdých těles definovaných tvarů. [2]

### **1.1.1 Zkouška podle Brinella**

#### **1.1.1.1 Historie vývoje měření tvrdostí plastů podle Brinella**

Zkouška tvrdosti vlačováním kuličky, používaná původně jako modifikace zkoušky tvrdosti Brinell pro kovy, byla do zkušební praxe „nekovových“ materiálů zavedena ve čtyřicátých letech. Hlavní rozdíly ve srovnání s měřením tvrdosti kovů byly v menších vlačovacích silách a způsobu měření hloubky vlačení kuličky pod zatížením. Měřila se hloubka vlačení ocelové kuličky o průměru 5 mm po 10s a 60 s při působení síly odpovídající přibližně hodnotě 500 N. Tento postup vyhovoval pro izolační materiály z reaktoplastů, u kterých hodnoty tvrdosti přesahovaly 100 MPa. S rozvojem nových materiálů, zejména termoplastů, se však ukázalo, že tyto podmínky zkoušení jsou nevyhovující pro příliš velkou hloubku vlačení identitu.

V roce 1963 bylo proto zavedeno používání více stupňů působící síly a hloubka vlačení kuličky o průměru 5 mm byla vymezena intervalem od 0,15 mm do 0,35 mm. Situace se zlepšila v tom smyslu, že bylo možno zkoušet a určovat tvrdost širšího sortimentu materiálů, avšak jak bylo v následujícím období prokázáno teoretickým a experimentálním výzkumem, ne zcela dostatečným způsobem. Zjistilo se totiž, že u materiálů s tvrdostí kolem spodní a horní meze hloubky vlačení kuličky, je možné dosáhnout stejného vlačení dvěma různě velkými silami a získat tedy i dvě odlišné hodnoty tvrdosti u jednoho a téhož materiálu. Tento nedostatek byl zmírněn v roce 1968 zavedením korekce tvrdosti na jednu standardní hloubku vniku kuličky ( $h = 0,25 \text{ mm}$ ) experimentálně zjištěným koeficientem redukce působící síly ( $a = 0,21 \text{ mm}$ ). Další

zpřesnění bylo uskutečněno v roce 1973, kdy byla zavedena i korekce na deformaci rámu měřicího přístroje. Výsledná metoda je tedy založena na použití běžného typu tvrdoměru systému Brinell, při aplikaci jednoho ze čtyř možných zatížení vyvolujících v čase 30 s odpovídající síly 40N, 132,4N, 358N a 961N na kuličku o průměru 5 mm a na početním převodu tvrdosti zjištěné v rozsahu měřených hloubek vniku kuličky od 0,15 mm až 0,35 mm na jedinou srovnávací hloubku vniku, rovnající se 0,25 mm. Tento postup umožňuje stanovit tvrdost v rozsahu od 8,5 MPa do 468 MPa. Metoda je realizována původně v DIN 53 456 a později i jako metoda B v mezinárodní normě ISO 2039. V současné době je ve smyslu metody B ISO 2039 vypracována norma ST SEV 2592 a od roku 1982 i ČSN 64 0619 [5]

### 1.1.1.2 Popis metody, podmínky zkoušky

Zkoušení tvrdosti kuličkou u polymerních materiálů je nejrozšířenější zkouškou. Princip metody je založen na vtlačování ocelové kuličky o průměru  $D$  do vzorku materiálu silou  $F$ . Tvrdost podle Brinella je dána vztahem:

$$HB = \frac{F}{S} = \frac{F}{\pi \cdot D \cdot h} [MPa]$$

$F$ - síla, kterou s kulička vtlačuje do zkušební tělesa v [N]

$S$ - plocha důlku vytvořeného kuličkou po určité době působení síly v [mm<sup>2</sup>]

$h$ - hloubka důlku v [mm]

Jestliže se měří průměr okraje důlku  $d$ , pak platí :

$$h = \frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}} [MPa]$$

Z toho :

$$HB = \frac{2F}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})} [MPa]$$

$d$ - kulová výseč zkušební kuličky, která pronikla do zkoušeného tělesa [mm]

h- hloubka vtisku [mm]

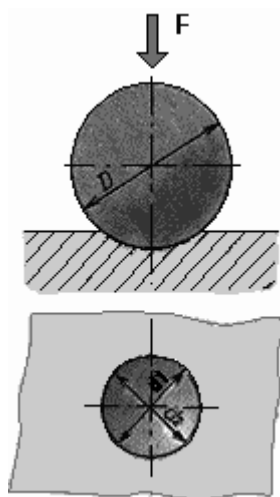
D- průměr ocelové kuličky [mm]

Tvrдост dle Brinella je dána ČSN 64 0128 a pro tuto normu platí podmínky:

1. průměr kuličky:
  - 3 mm – pro lamináty, bakelit – reaktomery
  - 5 mm – pro většinu elastomeru
  - 10mm – pro měkčené PVC
2. Síla: 49 N u tvrdších materiálu s tvrdostí do 200MPa  
245 N u tvrdších materiálu
3. Doba odečítání: 10,30 a 60 vteřin
4. Odečítá se : hloubka důlku h výškovým indikátorem při zatížení

průměr důlku d mikroskopem po odlehčení

1. Hloubka důlku se má pohybovat v rozmezí  $h = 0,02D$  až  $0,2D$ . Při menší hloubce než  $0,02 D$  je nutno použít většího zatížení a naopak. Přesnost měření závisí na přesnosti určení hloubky důlku. Používání malých kuliček vyžaduje pečlivou úpravu povrchu zkušebního tělesa, jinak vznikají značné rozdíly v naměřených hodnotách. Čím menší je hloubka důlku, tím větší je chyba měření.
2. Vzdálenost důlku od okraje zkušebního tělesa má být nejméně dva průměry důlku.
3. Zkušební tělesa mají mít minimální tloušťku 4mm a šířku 15mm. Zkouší se 5 zkušebních těles.[1]



Obrázek 1. Vtisk při zkoušce kuličkou dle Brinella

### 1.1.1.3 Tvrdość vybraných plastových materiálů

Tabulka I. Tvrdość plastů při 23°C a 50% relativní vlhkosti vzduchu podle Brinella ( průměr ocelové kuličky 5 mm, doba vtačování 30 s, měřeno podle DIN ) [1]

**Tabulka 1. Tvrdość plastů dle Brinella**

Zkratka plastu	Brinell	Zkratka plastu	Brinell
rPE	20	POM	130-160
IPE	40-50	POM + SV	160-180
PP	50-70	PC	90-110
PB	30-40	PC + SV	130-150
PVC	70-120	PETP, PBTP	100-140
PS	150-160	PETP + SV, PBTP + SV	140-230
hPS	100-130	PPO/PS	90-100
SAN	160-170	PPO/PS + SV	120-140
ABS	50-90	PTFE	30
ASA	80-100	PVDF	100
PMMA	180-200	CA, CP, CAB	40-100
PA 6 vlhký až suchý	40-130	PF + dřvitá moučka	200
PA 6 + SV	130-240	PF + minerální moučka	100-250
PA 66 vlhký až suchý	80-140	UP skelný laminát	200-300
PA 66 + SV	140-220		
PA 11, PA 12	80-100		
PA 11 + SV, PA 12 + SV	130-140		

### 1.1.1.4 Měřicí přístroje

Průměr důlku lze také měřit pomocí mikroskopu, avšak s tím jsou větší potíže. Při použití tohoto postupu se však vyžaduje dobrý reflexní povrch zkušebního vzorku. Protože jsou plasty obvykle buď matné, nebo průsvitné, musíme povrch vhodně upravit. Dobré zkušenosti jsou zejména s vysoce vyleštěnými a postříbřenými povrchy. Do určité míry je možno si pomoci i tak, že se mezi kuličku a zkušební těleso vloží modrý propisovací papír, kterým se důlek zbarví. Výhodné jsou zejména přístroje vybavené indikátorem měření hloubky důlku.



**Obrázek 2. Příklad přístroje pro měření tvrdosti dle Brinella**

## 1.1.2 Zkouška podle Vickerse

### 1.1.2.1 Popis metody zkoušky

Princip Vickersovy metody je vlačování čtyřbokého diamantového jehlanu do materiálu. Jehlan má vrcholový úhel  $136^\circ$ . Po odlehčení se měří úhlopříčka vtisku  $u$ , pomocí níž lze vypočítat povrch vtisku. Tvrdost podle Vickerse  $H_V$  se vyjádří poměrem zatížení  $F$  a plochy vtisku  $S$ . [2]

$$H_V = \frac{F}{S} = \frac{1,8544 \cdot F}{u^2} [MPa]$$

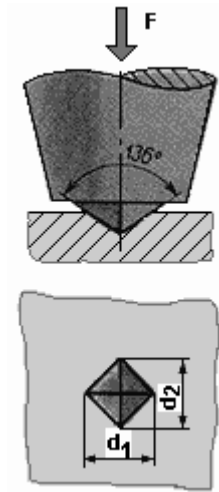
$$S = \frac{u^2}{2 \cdot \cos 22^\circ} = \frac{u^2}{1,8544} [mm^2]$$

Předností Vickersovy metody je, že lze použít různých zatížení, aniž se změní hodnoty tvrdosti. Pouze u malých zatížení ( menších než 49 N ) jsou zjišťované hodnoty tvrdosti poněkud větší.

Úhlopříčka se proměřuje pomocí mikroskopu a byl zkonstruován přístroj ( Optidur firmy Góttfert ), který používá k měření tvrdosti mikro-jehlan, který zanechává stopu o rozměrech několika  $\mu m$ . Tyto mikrotvrdoměry se používají k proměřování struktury různých polymerních technických dílců, u nichž lze zkoušet jednotlivé strukturní fáze, např. amorfni fázi nebo tvrdost aférolitů. V takových případech je zatížení úměrně menší a celé zařízení je zamontováno v mikroskopu, který umožňuje změřit s dostatečnou přesností rozměr úhlopříčky. Zkoušku aplikujeme tak, předepsanou silou působíme na diamantový jehlan působí určitou dobu. Potom se mikroskopickou lupou proměří obě úhlopříčky ( $d_1$ ,  $d_2$ ) jejich délky se nesmí lišit o více než 5% a vypočte se jejich střední hodnota. Velký význam má dodržení minimální tloušťky zkušební vzorku. Mezi minimální tloušťkou vzorku  $d$ , hloubkou  $h$  a zatížením  $F$  byl empiricky nalezen vztah : [1,2]

$$d = 1,945 \cdot \frac{F}{H_V} + 10h$$





Obrázek 3. Zkouška tvrdosti podle Vickerse

### 1.1.2.2 Kickův zákon

Slouží k vyjádření zatěžující síly  $F$  potřebné k určování tvrdosti podle Vickerse.

$$F = a \cdot u^2 [N]$$

$a$  - konstanta

Zatěžovací síla je úměrná druhé mocnině velikosti úhlopěčky, konstanta „ $a$ “ je závislá pouze na zkoušeném materiálu

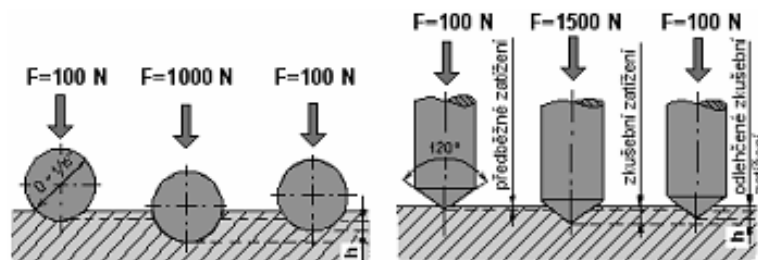
### 1.1.3 Zkouška podle Rockwella

#### 1.1.3.1 Popis metody zkoušky

Měřítkem pro posouzení tvrdosti není u této metody plocha vtisku, ale jeho hloubka. Do zkoušeného materiálu se vtláče ocelová kulička nebo diamantový kužel, který se dotýká povrchu zkoušeného předmětu, nejprve se předběžně zatíží silou 100 N (výchozí poloha pro měření hloubky vtisku). Potom se pozvolna zvětšuje zatěžovací síla tak, aby se za 3 až 6 sekund dosáhlo zatížení předepsané normou (např. předběžné zatížení silou 100 N + zkušební zatížení silou 1400 N = celkové zatížení silou 1500 N). Pak se zatěžující síla opět zmenšuje až na 100 N a v tomto stavu se zjistí přírůstek  $h$  hloubky vtisku, který nastal proti výchozí poloze při 100 N. Zkouška tvrdosti podle Rockwella je rychlá, snadná a vpichy (důlky) jsou velmi malé (max. hloubka 0,2 mm). Je vhodná pro běžnou kontrolu velkých sérií výrobků a tam, kde HB již není použitelná. Pro plastické hmoty se tato metoda dobře osvědčuje a používá se jí hlavně v USA, v ČR se uplatňuje jen pro kovy. V USA se používá pro tvrdé polymery, používanými metodami jsou Rockwell R, L, M, E s různými průměry kuliček a různým zatížením. [2,6]

#### 1.1.3.2 Normalizované zkoušky tvrdosti

U nás jsou normalizovány tři zkoušky tvrdosti podle Rockwella. Tvrdost zjištěnou při těchto zkouškách označujeme HRA, HRB, HRC. Volba Rockwellovy stupnice (tj. druhu vnikacího tělíška) závisí hlavně na předpokládané tvrdosti zkoušeného materiálu.



Obrázek 4. Zkouška tvrdosti podle Rockwella (HRB, HRC)

**HRA**

Tvrдость určená diamantovým kuželem při celkovém zatížení 600 N.

Pro slinuté karbidy a tenké povrchové vrstvy.

**HRB**

Tvrдость určená ocelovou kuličkou (B = ball) při celkovém zatížení 1000 N.

Pro měkké kovy (25 - 100 HRB).

**HRC**

Tvrдость určená diamantovým kuželem (C = cone) při celkovém zatížení 1500 N.

Doporučuje se používat pro rozsah HRC = 20 - 67.[7]

## 1.1.4 Zkouška tvrdosti kuželem

### 1.1.4.1 Popis metody zkoušky

Stanovení tvrdosti při této zkoušce spočívá v tom, že se do materiálu vtlačuje kužel silou  $F$  a zjišťuje se plocha vtisku  $S$ , při které přestane kužel vnikat do plastické hmoty. Odpovídající napětí představuje tvrdost zjištěnou kuželem.

$$HK = \frac{F}{S} = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot h^2}$$

Zkouška tvrdosti kuželem se provádí na přístroji zvaném Hopplerův konzistometr. Kužel je z tvrdé oceli a má mít vrcholový úhel  $53^{\circ}08'$ . Při tomto úhlu se hloubka vniku  $h$  rovná průměru plochy vtisku  $S$ .

$$S = \frac{\pi \cdot h^2}{4} [mm]$$

Protože se prakticky nedá zhotovit kužel s dokonalým vrcholem, je obroušen do vzdálenosti 0,2 mm od vrcholu. To umožňuje lepší odečítání vrcholového bodu a zaručuje větší životnost hrotu i lepší reprodukovatelnost výsledků.

Zatížení kužele se volí podle tvrdosti plastické hmoty a může být 2,5 až 500 N. Tloušťka zkušebního tělesa může být 2 až 10 mm. [4]

Pod kužel se položí zkušební těleso, na lužel působí zvolené zatížení. Vnikání kužele do materiálu je zpočátku rychlé, postupně se zpomaluje, až se téměř zastaví. Po jedné minutě se odečte údaj indikátoru. Hloubka vniku se vypočte z rozdílu údajů na indikátoru před zatížením a po jednominutovém působení síly  $F$ . Při výpočtu plochy se musí k naměřené hloubce vniku přičíst ještě 0,2 mm, což je hodnota obroušení vrcholu. Ze zjištěné a korigované hloubky vniku  $h$  se vypočte plocha a tvrdost.



Obrázek 5. Hrot pro zkoušku tvrdosti kuželem

### 1.1.5 Mikrotvrdość

Nejpoužívanějšími mikrotvrdoměry jsou mikrotvrdoměry Wallace a Knoop. Krystalické polymery obsahují někdy sférolity. Při měření tvrdosti běžnými metodami nelze tvrdost jednotlivých fází měřit odděleně. Stopa po měřícím elementu ( kuličce, jehlanu ) je příliš velká a její plocha se může rozprostírat jak přes část sférolitu, tak i přes amorfní fázi jej obklopující. V takových a podobných případech je výhodná metoda mikrotvrdosti. Je to v podstatě Vickersova zkouška, avšak jehlan je tak malý, že se jeho úhlopříčka měří v mikronech, povrchová drsnost měřené součásti však nesmí překračovat 2 um. Také zatížení jsou velmi malá, jen několik gramů. Mikrotvrdoměru se zpravidla používá ve spojení s metalurgickým mikroskopem, na kterém se ihned měří úhlopříčky. Výhodou je, že měření lze provést i na okrajových místech a u tenkých nánosů. Povrch zkušebního tělesa pro tuto zkoušku musí být dokonale obroušen a vyleštěn. U každé plastické hmoty, nebo u většiny z nich nelze dosáhnout vhodného povrchu pro tuto zkoušku, proto se jí také málo používá. Metoda má především význam pro studium anizotropie. [4]



Obrázek 6. Přístroj k měření mikrotvrdomosti

## 1.1.6 Tvrdomost SHORE

### 1.1.6.1 Popis metody zkoušky

Existuje celá řada přístrojů tohoto typu lišících se rozsahy. V ČR se nejvíce používá přístroje typu A a D. Tyto tvrdoměry jsou založeny na zatěžování pomocí pružin, které je nutné před měřením kontrolovat a cejchovat.

Měření tvrdosti Shore D se podle normy ISO ČSN používá v případech, kdy tvrdost daného materiálu překračuje 85 jednotek stupnice Shore A.

Podstatou zkoušky u metody typu D je měření odporu proti vlačování hrotu předepsaného tvaru do zkoušeného materiálu. Odpor, který pryž klade se zajišťuje pomocí pružiny. Tvrdomost je nepřímo úměrná vniku ocelového hrotu do zkoušeného materiálu a závisí na modulu pružnosti a viskoelastickém stavu vulkanizátu. Vyjadřuje se v jednotkách Shore D.

Zkušební těleso musí být hladké, rovné a bez viditelných defektů. Velikost se musí volit tak, aby jednotlivá měření byla v místech vzdálených nejméně 12 mm od okraje a od sebe vzdálených nejméně 5 mm. Tloušťka musí být nejméně 6 mm, při tvrdosti nad 50

Shore D může být 3 mm. Zkušební těleso je možné složit z několika tenčích vrstev, aby se požadované tloušťky dosáhlo. Vzhledem k tomu, že nelze vždy dosáhnout dokonalého kontaktu mezi jednotlivými vrstvami, nemusí se výsledky měření na vícevrstvých zkušebních tělesech shodovat s výsledky na zkušebních tělesech z jednoho kusu.

Přítlačná síla tvrdoměru je vyvozována ocelovou pružinou, která se unavuje a považuje se v měřící technice za nespolehlivý prvek. Při častém používání dochází také k obrušování hrany čidla a k jeho poškození při manipulaci. Výhoda tvaru čidla spočívá v tom, že vztah mezi hloubkou deformace  $h$  a  $\log E$  je lineární [2].

### 1.1.6.2 Postup zkoušky

Při měření se postupuje tím způsobem, že se tvrdoměr přiloží na zkušební těleso tak, aby patka pevně přisedla po celé ploše. Zkušební těleso se položí na opěrnou podložku, přitlačí na měřící hlavu a po stanoveném času působení přítlačné síly se odečte údaj o tvrdosti. Tvrdost se odečítá na stupnici tvrdoměru za  $15 \pm 1$  sekunda, výsledná hodnota je aritmetický průměr pěti naměřených hodnot. Zatížení je vyvozováno pomocí závaží. U některých přístrojů jsou zamontovány vibrátory, které během 3 sekund urychlují dosažení rovnovážné hodnoty. Zkušební tělesa mají mít tloušťku minimálně 6 mm. Měření se provádí 12 mm od kraje a nejméně 5 mm od sebe. Tloušťka při tvrdosti nad 50 Shore D může být i 3 mm. Hodnota tvrdosti se odečítá za 15 sekund po přiložení tvrdoměru. Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr z 5 měření.

### 1.1.6.3 Popis zkušebního stolního stroje SHORE (A, D)

Části tvrdoměru jsou:

- Měřící hlava upevněná ve vertikálně posuvném třmenu
- Stojan s posuvnou opěrnou podložkou
- Časové signalizační zařízení
- Výměnná závaží

Měřící hlavy jsou výměnné, stojan může být s jednou, nebo dvěma měřícími hlavami. Měřící hlava Shore A je vhodná pro měření měkkých pryží, Shore D pro měření

tvrdosti tužších pryží a plastů. Síla působící na zkušební těleso při měření s hlavou Shore A je 12,5 N, s hlavou Shore D je 50 N.

Dále se zkušební zařízení u tvrdoměrů Shore typu A a D skládá z:

- Opěrných patek s otvorem o průměru 2,5 mm až 3,5 mm. Vzdálenost středu otvoru od okraje patky je v kterémkoli směru nejméně 6 mm.
- Zkušební hrot je vytvořený na tyčince z kalené oceli o průměru 1,10 mm až 1,40 mm.
- Ukazatel délky pro odečtní vysunutí špičky vnikavího hrotu měřidla z opěrné patky.
- Kalibrované pružiny, které působí na zkušební hrot tvrdoměru silou podle jedné z následujících rovnic:

$$F = 550 + 75 \cdot \text{ShA} \text{ [mN]}$$

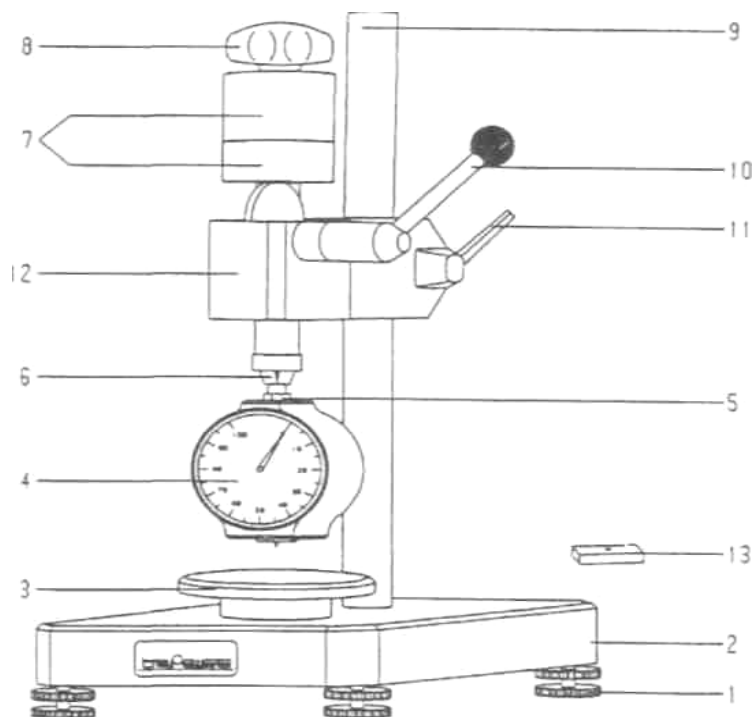
$$F = 445 \cdot \text{ShD} \text{ [mN]}$$

F - síla vtlačování v [mN]

ShA - hodnota tvrdosti naměřená tvrdoměrem typu A

ShD - hodnota tvrdosti naměřená tvrdoměrem typu D





Obrázek 7. Schéma měřicího přístroje Shore

Popis obrázku:

1. Rýhovaná patka
2. Hliníkový podstavec
3. Měřicí stůl
4. Císelníkový úchylkoměr
5. Kloubová upínka
6. Svírací kleština
7. Závaží
8. Matice
9. Vodící sloupek
10. Spouštěcí páka
11. Zajišťovací páka
12. Posuvný držák
13. Kalibrační vzorek
14. Demontovatelné závaží

#### 1.1.6.4 Kalibrace

Pružina tvrdoměru se kalibruje tak, že se tvrdoměr umístí vertikálně na miskou vah kalibračního přístroje ( 7 ), přičemž špička kalibračního hrotu spočívá na malé kovové distanční vložce umístěné uprostřed misky tak, aby se opěrná patka nemohla dotýkat misky vah kalibračního přístroje. Distanční vložku tvoří malý váleček o výšce přibližně 2,5 mm a průměru přibližně 1,25 mm. Čelo válečku je na vrcholu mírně vyduté, aby do něho zapadla špička zkušební hrotu. Hmotnost distanční vložky je vyvážena závažím na protější misce vah. Síla působící na zkušební hrot při různých hodnotách odečtu se vyvažuje závažím na druhé misce vah. Naměřená síla se musí rovnat síle vypočítané z rovnice:

$$F = 550 + 75 \text{ ShA} = \pm 75 \text{ mN}$$

nebo z rovnice:

$$F = 445 \text{ ShD} = \pm 445 \text{ mN}$$

ShA - Tvrdost naměřená tvrdoměrem Shore typu A

ShD - Tvrdost naměřená tvrdoměrem Shore typu D

Lze použít i přístroje určené speciálně ke kalibraci tvrdoměrů. Váhy nebo přístroje používané ke kalibraci by pro tvrdoměr typu A měly být schopné měřit nebo vyvozovat sílu na špičku zkušební hrotu s citlivostí nejméně 3,9 mN a pro tvrdoměry typu D s citlivostí nejméně 19,6 [mN]. [6]

#### 1.1.6.5 Popis zkušebního ručního stroje SHORE (A, D)

Tento kapesní přístroj se používá k testování tvrdosti nejrůznějších materiálů jako je: guma, pryž, různé pryskyřice, dřevo, kůže, umakart apod.

Použití přístroje je velice jednoduché, přístroj se přiloží na testovaný vzorek a kulička nebo hrot vnikne do materiálu pod tlakem pružiny různou silou dle vybraného modelu. Naměřená hodnota se ihned zobrazí na displeji v jednotkách Shore 0 až 100.



Obrázek 8. Ruční tvrdoměr Shore (A, D)

#### 1.1.6.6 Zkušební prostředí a kondicionace

Při zkoušení materiálů, jejichž tvrdost nezávisí na relativní vlhkosti, se musí tvrdoměr a zkušební tělesa před zkouškou kondicionovat při zkušební teplotě po dobu nejméně jedné hodiny. Zkušební tělesa z materiálů, jejichž tvrdost závisí na relativní vlhkosti, se musí kondicionovat podle normy ISO 291, nebo podle specifikací daného materiálu.

Je-li tvrdoměr přemístěn z prostředí s teplotou nižší, než je pokojová teplota do prostředí s teplotou vyšší, musí být okamžitě umístěn do vhodného exsikátoru nebo do vzduchotěsné skříňky a ponechán tam tak dlouho, dokud jeho teplota nevystoupí nad rosný bod v novém prostředí.

Zkoušky se provádějí v jednom z typů standardního prostředí podle normy ISO 291, pokud specifikace daného materiálu neuvádí jinak. [3,8]

### **1.1.6.7 Měření tvrdosti na tvarovaných vzorcích z pryže a elastomeru**

Norma DIN 53505 předepisuje pro zkoušku Shore A a Shore D vzorek s průměrem 35 mm, hladkou plochou a tloušťkou 6 mm. Je to důležité z toho důvodu, že normalizované tvrdoměry Shore jsou vybaveny opěrnou plochou o průměru 18 mm.

Mnoho uživatelů zjišťuje tvrdost na speciálně k tomu účelu zhotovených normovaných těliscích a zjištěnou tvrdost převádějí na tvarované části. Protože tvarované výrobky vykazují odchylky od normovaných vzorků, není tento postup zcela správný a neodpovídá skutečnosti. Na řadě dnes vyráběných profilových částí, které mají plnit důležité funkce, je nutné provádět zkoušku přímo na finálním výrobku. Jakmile je povrch nerovný, případně nedosahuje normou stanovený rozměr, je při měření tvrdosti obvyklým tvrdoměrem naměřena nesprávná hodnota.

Zkušební metoda, která se již léta aplikuje při měření Shore, umožňuje měření tvrdosti i na tvarovaných nerovných částech nebo šikmých plochách.

Měřicím přístrojem vyvolaná síla stlačuje vzorek normou předepsanou přítlačnou silou k podložce zkušebního přístroje. Jakmile se vnikající tělísko dotkne povrchu vzorku, přístroj tuto polohu indikuje jako výchozí. Poloha je zaznamenána a síla pružiny začne působit. Touto metodou je možné spolehlivě a bez problémů měřit tvrdost na finálních výrobcích, jak konkávních či konvexních, tak i na zešikmených plochách.[2]

### **1.1.6.8 Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru Shore**

Norma ČSN: Tato norma je českou verzí evropské normy EN ISO 868:1997. Evropská norma EN ISO 868:1997 má status české technické normy, označuje se jako ČSN EN ISO 868. Touto normou se nahrazuje ČSN 62 1431 z prosince 1993.

Předmět normy - tato norma specifikuje metodu stanovení tvrdosti plastů vtláčováním hrotu tvrdoměru dvou typů: tvrdoměr typu A se používá pro měkčí materiály a tvrdoměr typu D se používá pro tvrdší materiály. Metoda umožňuje měřit tvrdost na počátku vtláčování hrotu nebo po uplynutí stanovené doby, nebo obojí.

Normativní odkaz - ISO 291 Plasty. Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení.

Protokol o zkoušce musí obsahovat tyto údaje:

- Odkaz na tuto normu
- Úplný popis zkoušeného materiálu
- Popis zkušebního tělesa včetně jeho tloušťky a v případě vrstveného zkušebního tělesa i počet vrstev
- Zkušební teplotu a v případě, kdy tvrdost závisí na vlhkosti i relativní vlhkost
- Typ tvrdoměru (typ A nebo D )
- Podle požadavku dobu mezi přípravou zkušebního tělesa a změřením tvrdosti, pokud je tato doba známa
- Jednotlivé hodnoty tvrdosti a časový interval mezi jednotlivými odečty hodnot
- Průměrnou hodnotu tvrdosti vtlačným hrotu.

## **1.2 Faktory ovlivňující výsledky měření**

U všech zkoušek tvrdosti je třeba mít na zřeteli následující ovlivňující faktory: teplotu vzorku, dobu zatížení, rychlost zatížení, tloušťku vzorku, plochu vzorku, podložení vzorku, vzdálenost hrotu od okraje vzorku a přesnost zatěžování. Teplota by při měření měla být 23 °C, což v netemperovaných místnostech nelze vždy zajistit.

Zkušební síla musí působit po předepsanou dobu a bez nárazu. Je-li hloubka vniknutí ve fázi zatěžování a odlehčování zaznamenávána kontinuálně, např. induktivním snímačem, získá se přehled o časové závislosti chování materiálu a jeho vlastnostech (tečení).

Na provádění korektních měření má veliký vliv tloušťka vzorku. Předpis normy DIN 53505 požaduje tloušťku vzorku 6 mm. S ubývající tloušťkou lze očekávat nárůst tvrdosti a v krajním případě již není měřena tvrdost vzorku, nýbrž podložky, na které vzorek spočívá.

U tenkostěnných materiálů 2,5 + 6 mm dovoluje norma vrstvení materiálů maximálně třemi vrstvami vzorku pro normou požadovaných 6 mm. Vrstvení má nepříznivé důsledky, protože nelze zabránit vlivům vzduchu mezi vrstvami, které vedou k nepřesnému výsledku měření. Proto je vhodnější materiály nevrstvit, ale používat správnou metodu. Materiály o tloušťce 2,5 + 6 mm lze měřit přesně bez potíží, a to metodou měření IRHD mikro (DPN 53519 list 2). Vzorky o tloušťce 1,5 + 2,5 mm se měří pomocí metody IRHD mikro podle předpisu normy DIN 53519 či. 2.

S ubývající vzdáleností od okraje je třeba počítat s ubývající tvrdostí [2].

### **1.3 Volba zkušební metody pro měkké materiály**

Jedním z největších problémů, se kterými se musejí tvůrci norem měření tvrdosti měkkých materiálů a výrobci tvrdoměrů potýkat, je velký rozsah tvrdosti těchto materiálů - od nejměkčích přes středně tvrdé až po velmi tvrdé materiály. Používanými normovanými metodami jsou měření tvrdosti Shore a IRHD. Každá tato metoda se dále dělí v závislosti na použitém tlaku a tvaru zkušebního tělíska i na rozměrech zkoušeného vzorku na oblasti označované Shore A, B, C, D, DO, 0, 00 nebo IRHD normál, měkký, mikro, H a další. Přístroje měřící v jednotlivých oblastech mají obvykle stupnici od 0 do 100. Když přístroj ukáže hodnotu mezi 0 a 10 nebo mezi 90 a 100, použije se přístroj pro měření jiné oblasti.

Tvrdost elastomerů s tloušťkou materiálu větší než 6 mm je převážně měřena podle Shore. Zde je rozhodující jednoduchá obsluha přístroje, přímé zobrazení tvrdosti a možnost provádět měření na výrobcích mimo laboratoř tak, že se přístroj jednoduše přiloží k měřenému výrobku. Vnikající tělísko - kužel, případně komolý kužel - vyčnívá z opěrné plochy měřidla. Je-li přístroj přitlačen celou plochou na měřený předmět, vnikající tělísko se vtlačí do hloubky materiálu více nebo méně, a to v závislosti na tvrdosti materiálu. V normovaném případě jsou po 3 nebo po 15 sekundách hodnoty odečteny.

Alternativní metodou měření k Shore je měření elastomerů kuličkou (IRHD), přičemž hodnoty se odečítají po 30 sekundách. Vlivem delší zkušební doby a konstantní zkušební síly, která působí na vnikací tělísko, jsou docílené výsledky reprodukovatelnější. Účel a použití jednotlivých měřících metod je obsažen v jednotlivých předpisech norem [2].

## **1.4 Vstřikování**

Vstřikování umožňuje produkovat dostatečně přesné a kvalitní výrobky tzv.: výstřiky za širokého výběru plastů. Vstřikování v jediné operaci mění povětšinou granulovaný polymer v hotový výrobek.

### **1.4.1 Popis stroje pro vstřikování**

Zkušební tělíska byla vyrobena na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 420 C. Tento stroj se používá pro vstřikovací jednotky 350, které jsou koncipovány modulárně skládají se z následujících montážních skupin:

- Hydraulický pohon s hydromotorem
- Rychloupínací spojka
- Nerezová násypka pro plnění granulátem
- Modul komory s vyhřívaným plastikačním válcem, plastikačním šnekem a tryskou.

V základním vybavení stroje je plastikační komora ve standardním provedení a s regulací vstřikování.

Allround Advance je vybaven 32 bitovým multiprocesovým řídicím systémem SELOGICA, který umožňuje strojům Allrounder jednoduše a bezpečně ovládat komplexní technologii vstřikování. Tento vstřikovací stroj je předurčen pro univerzální řešení všech úkolů v oblasti vstřikování, ale lze ho použít také pro všechny speciální oblasti zpracování plastů, jako např. v oblasti vícekomponentního vstřikování nebo v oblasti zpracování LSR nebo PET – materiálů.





Obrázek 9. Vstřikovací stroj

### 1.4.2 Proces vstřikování

Vstřikovací proces lze rozdělit do 4 hlavních fází:

- Plastifikace materiálu v tavném válci. Kdy účelem je připravit homogenní taveninu plastu a shromáždit ji před čelem šneku.
- Vstřiknutí taveniny do formy, konkrétně do uzavřené prázdné formy axiálním posunem šneku.
- Dotlačování taveniny a její chlazení ve formě.
- Vyjmutí výstřiku z formy.

#### **Smrštění:**

Smršťování znamená zmenšování rozměrů výstřiků při ochlazování plastu ze zpracovatelské podoby na teplotu normální. Rozeznáváme smrštění ve formě a dodatečné zmenšení rozměrů výstřiků během času. Máli být získán výstřik určitých rozměrů, lze dle předpokládaného smrštění plastu snadno upravit dutinu formy.

**Ochlazení:**

Chlazení výstřiku ve formě probíhá již během vstřikování, ale hlavně souběžně s dotlačováním. Chlazení je ovlivněno především tvarem výstřiku, tloušťkou stěn, teplotou taveniny, vstřikovací rychlostí, průběhem dotlaku, teplotou formy a konstrukcí chlazení formy.

## **2 Experimentální část**

## 2.1 Popis materiálů – zpracování výsledků

### 2.1.1 Podmínky metod měření

Pro experimentální ověřování bylo vybráno 9 typů termoplastů (tab. 2). Bylo zvoleno 8 typů zkoušek tvrdosti (tab. 3). Každý typ termoplastu byl daným typem zkoušky tvrdosti vždy změřen 10x na třech různých místech. Výsledky měření byly graficky znázorněny a vyhodnoceny.

Pro experimentální měření zde používám statistické vzorce a to:

- Vzorec pro výpočet průměrné naměřené hodnoty:  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
- Vzorec pro výpočet střední kvadratické chyby aritmetického průměru:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n-1)}}$$

Tabulka 2. Tabulka měřených materiálů

materiál-značka	název materiálu
PS	Polystyren
PA6 pl.	Polyamid 6 plněný
PA6 nepl.	Polyamid 6 neplněný
PA66 pl.	Polyamid 66 plněný
PA66 nepl.	Polyamid 66 neplněný
PP	Polypropylen
HDPE	Vysokohustotní Polyethylén
PET nepl	PolyethylénTereftalát
PC	Polycarbonát

Tabulka 3. Podmínky pro měření určitými metodami

metoda	F1[N]	F2[N]	vtlačované tělísko typ	Ød v [mm]	doba vtlačení[s]
SHORE		50	hrot	1,4	15
HRL	98,07	588,4	kulička	6,35	4
HR15T	29,42	147,1	kulička	1,5875	4
HRM	98,07	988	kulička	1,5875	4
HRB	98,07	980,7	kulička	1,5875	4
HRG	98,07	1471	kulička	1,5875	4
HR15N	29,42	147	jehlan	120°	4
HRF	98,07	588,4	kulička	1,5875	4

### 2.1.2 Měřicí přístroje

1. Digitální tvrdoměr SHORE D
2. Rockwelluv tvrdoměr AFRI Integral E

## **Polystyren (PS-HI)**

Bílá mléčně zakalená látka neprůhledná látka. Styrenové polymery-12-14% produkce plastů.

### **VÝROBA:**

3 způsoby přípravy:

- Polymerace styrenu v přítomnosti kaučuku (90 % produkce – v suspenzi, emulzi i bloku).
- Společnou koagulací butadienstyrenového a styrenového latexu
- Mechanické smíchávání PS s 5-15 % kaučuku na vyhřívaných válkách, v mixerech, extruderech za přídavku monomeru a iniciátoru.

### **VLASTNOSTI:**

- Modul pružnosti  $E \sim 2000$  MPa; pevnost  $\sim 25$  MPa,
- malá odolnost proti povětrnosti - ne venkovní aplikace,
- použitelný do 70 °C.

### **ZPRACOVÁNÍ:**

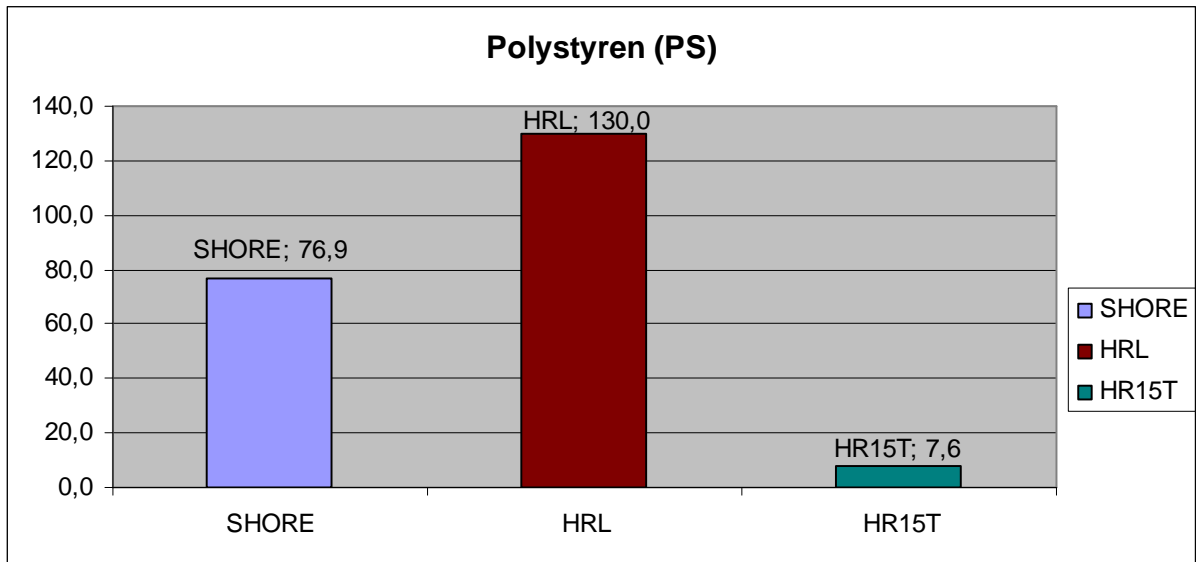
- Vstřikování, vytlačování, vakuové tvarování, vyfukování

### **POUŽITÍ:**

- obaly, kelímky na jogurty, ohebné nábytkové profily, kryty různých elektrických a elektronických přístrojů (TV, klávesnice počítačů, vnitřky chladniček atd.)

### **OBCHODNÍ NÁZVY:**

- K RESIN Philips,
- KRASTEN Kaučuk,
- POLYSTYROL 500 BASF.



**Obrázek 10. Tvrdost polymeru Polystyren (PS)**

U měřeného zkušebního tělíska polymerního materiálu (Polystyrenu) byly aplikovány všechny zkoušky tvrdosti, kde podmínky pro každou z nich jsou v tab.: 2. U tohoto materiálu byly naměřeny a vyhodnoceny pouze 2 typy zkoušky měření tvrdosti a to: SHORE D a HR15T (obr. 10). Na grafu můžeme pozorovat v jakých hodnotách se dané metody pohybují. Každá metoda má svoji stupnici tvrdosti. Měření metodami: HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF, HRL je nepoužitelné a to z hlediska rozsahu stupnic tvrdosti těchto metod.

### 2.1.3 Polyamid 6 (PA6) plněný

Polyamidy-lineární polymery s amid.skupinami –CONH–, dělí se dle počtu C v meru, všechny jsou z 30 až 50 % krystalické a neprůhledné.

#### VÝROBA:

- silon-[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO]-polymerace z ε-kaprolaktamu

#### VLASTNOSTI:

- E 2700 MPa, pevnost 70 MPa
- vysoká houževnatost,
- tvrdost,
- odolnost na otěr,
- nasákavost,
- malá viskozita taveniny,
- lze zpracovat všemi technologiemi pro termoplasty.

#### ZPRACOVÁNÍ:

- zvlákňování, vstřikování, vytlačování, vyfukování, rotační odlévání, polymerační odlévání - NYRIM technologie

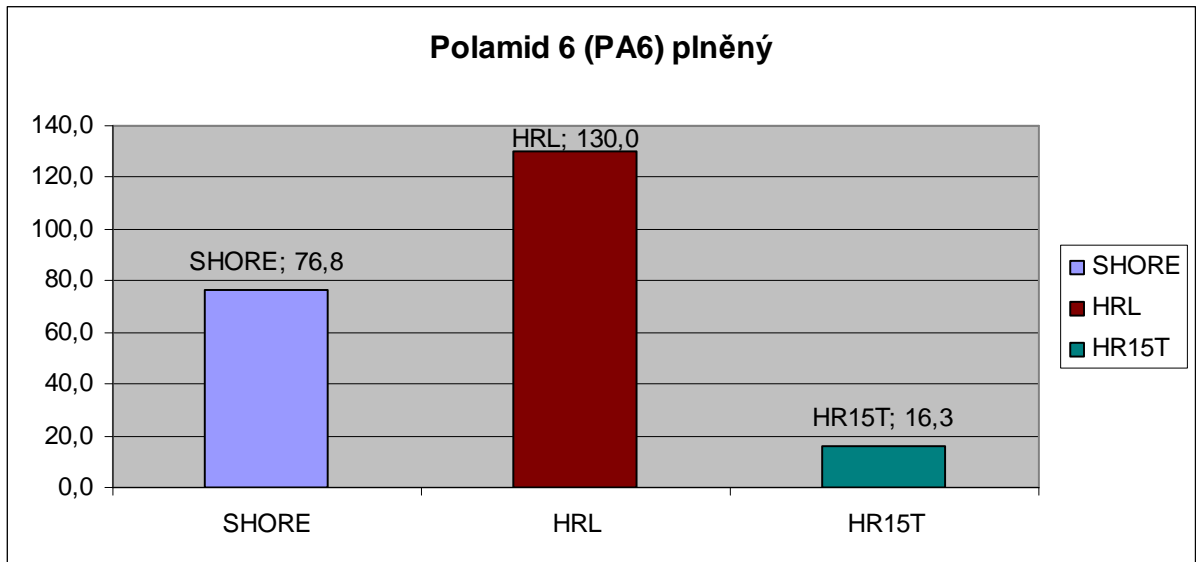
#### POUŽITÍ:

- od -30°C do 100°C,
- textilní a technická vlákna, konstrukční materiál ložisek, ozubená kola a ovládací elementy s 30 % skelného vlákna, kluzná pouzdra, ozubená kola, kladky.

#### OBCHODNÍ NÁZVY:

- CHEMLON Humenné,
- SILON Planá n. Lužnicí.

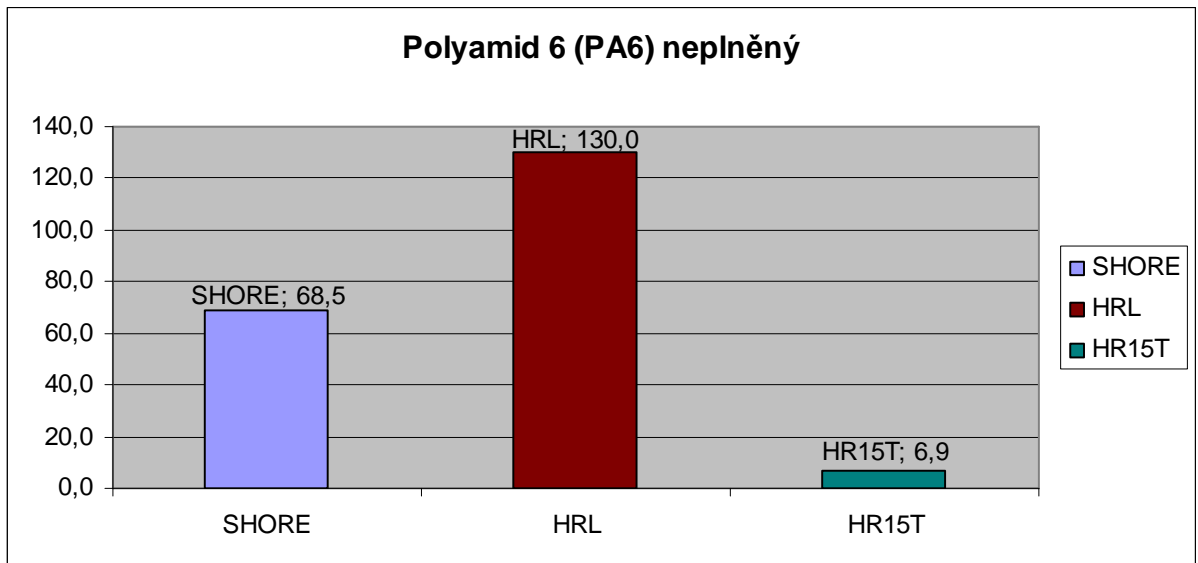




**Obrázek 11. Tvrdost polymeru Polyamid 6 (PA6) plněný**

Při následném aplikování všech metod na daném materiálu Polyamid 6 (PA6) plněný, jsem opět tento materiál změřil pouze třemi metodami, v daném případě to jsou: metoda SHORE D, HRL, HR15T (obr. 11). Jak si můžeme povšimnout na tomto grafu, vyplývá z něj skutečnost kterou můžeme pozorovat i u grafu předešlého a to, že metoda HRL má stejnou hodnotu. Je to díky tomu že metoda HRL na své stupnici má hodnotu 130, tato hodnota je maximální a tudíž neadekvátní. Též pro tento materiál platí, že metody: HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF jsou neadekvátní.

### 2.1.4 Polyamid 6 (PA6) neplněný



Obrázek 12. Tvrдость polymeru Polyamid 6 (PA6) neplněný

U PA neplněného byly naměřeny hodnoty tvrdosti pouze metodami SHORE D a HR15T (obr. 12). Použití metody HRL ukázalo, že hodnoty tvrdosti se pohybují na její maximální hranici, důsledkem čehož je tato metoda nepoužitelná pro daný typ materiálu. Tvrdsti dle HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF jsou pro daný typ materiálu nepoužitelné vzhledem ke svému rozsahu měření a použitého zatížení.

### 2.1.5 Polyamid 66 (PA66) plněný

#### VÝROBA:

- Polykondenzací k. adipové a hexametylendiaminu

#### VLASTNOSTI:

- $E=3000$  MPa, pevnost 70 MPa,
- výborné mechanické vlastnosti,
- nižší odolnost vůči UV.

#### ZPRACOVÁNÍ:

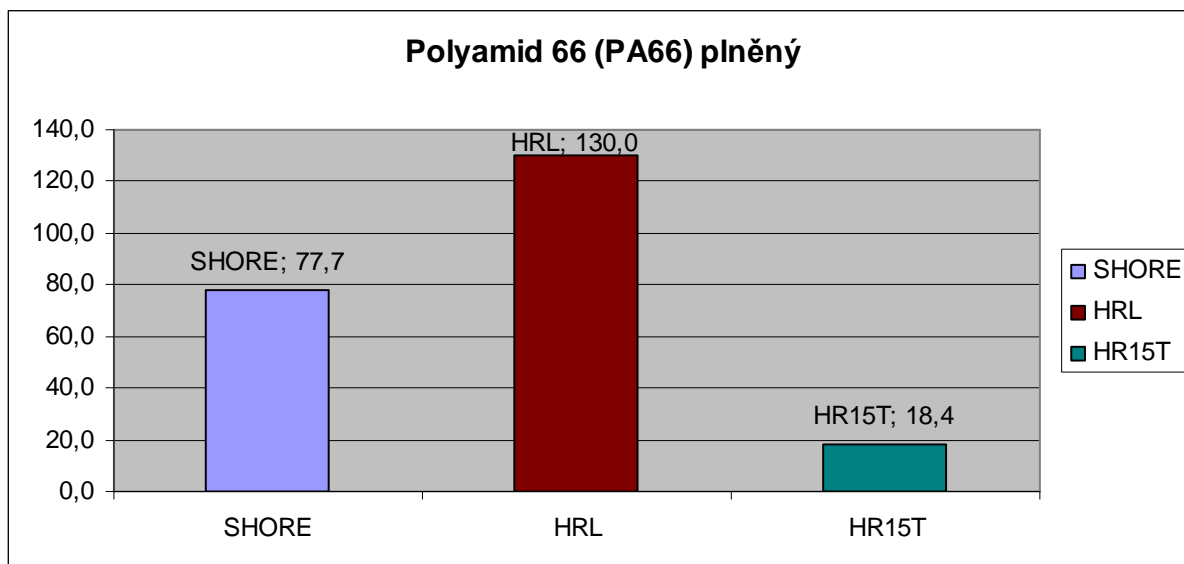
- zvlákňování, vstřikování a vytlačování

#### POUŽITÍ:

- od  $-30^{\circ}\text{C}$  do  $120^{\circ}\text{C}$ ,
- vlákna, monofily, folie, obecný plast na konstrukční díly (ozubená kola, pastorky, palivové nádrže motocyklů, vzduchové systémy, sací potrubí pro motory, atd.).

#### OBCHODNÍ NÁZVY:

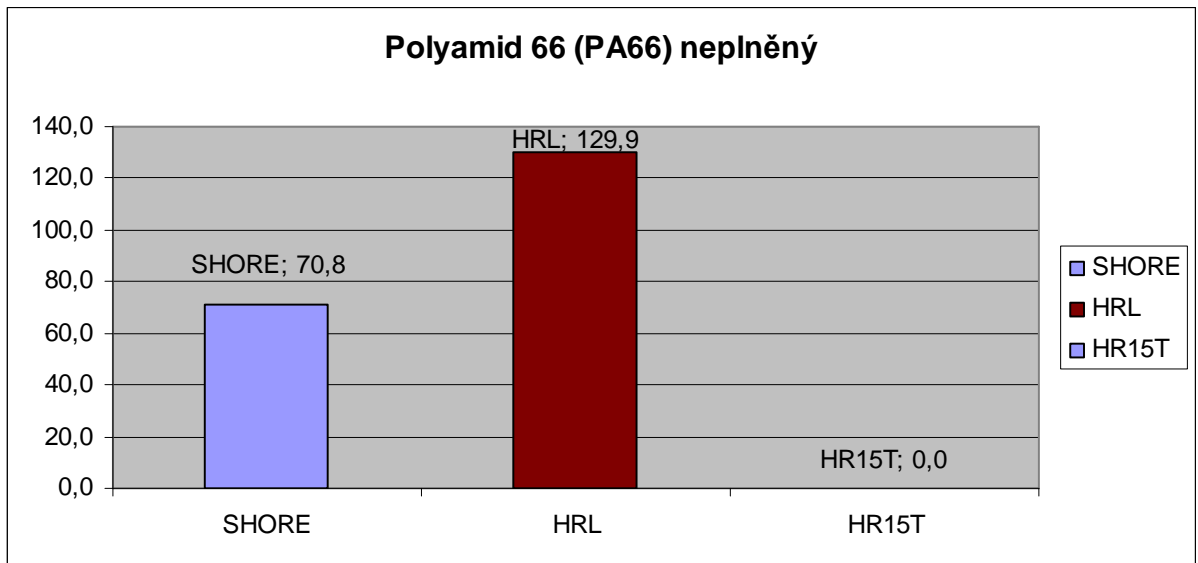
- NYLON



**Obrázek 13. Tvrdost polymeru Polyamid (PA66) plněný**

U materiálu PA 66 plněného byla naměřena nejvyšší hodnota tvrdosti metodou SHORE D 77,7 jednotek ve stupnici SHORE D. nejvyšších hodnot tvrdosti bylo dosaženo rovněž u metody HR15T- s hodnotou = 18,4° (obr. 13). Metoda HRL spolu s ostatními metodami: HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF jsou nepoužitelné z důvodu rozsahu stupnice tvrdosti a hodnotě zatěžující síly..

### 2.1.6 Polyamid 66 (PA66) neplněný



Obrázek 14. Tvrdost polymeru Polyamid 66 (PA66) neplněný

U materiálu PA 66 neplněného byla naměřena tvrdost pouze metodou SHORE D a to 70,8 Shore (obr. 14). Požití metod HRL a HR15T ukázalo, že tyto metoda nejsou vhodné pro měření tohoto typu materiálu. Rovněž další aplikované zkoušky tvrdosti HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF nebyly schopny důsledkem svého rozsahu stupnice tvrdosti a aplikovaných zatížením změřit tvrdost u tohoto materiálu. Jediná vhodná metoda pro tento typ materiálu je metoda SHORE D.

### 2.1.7 Polypropylen (PP)

#### VÝROBA:

- Řetězec: izotaktický, syndiotaktický, ataktický,
- obecný vzorec:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ,
- vznik při zprac. ropy,
- iontová–srážecí, bloková,
- v plynné fázi modifikované ZNK,

#### VLASTNOSTI:

- Modul pružnosti 1100-1500 MPa, pevnost 34-38 MPa,
- krystalinita 50–75%,
- nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech,
- výborné elektro-izolační vlastnosti,
- odolává vroucí vodě.

#### ZPRACOVÁNÍ:

- vstřikováním, vytlačováním, lisováním,
- vše do 280°C

#### 1. ZVLÁKŇOVÁNÍ

- MELT-BLOWN - extrémní tekutost taveniny - „odfukování“ – netkaná rouna z mikrovláken.

#### 2. VSTŘIKOVÁNÍ: PP-H, PP-R, PP-B - nukleované typy s řízenou reologií - hromadná výroba kelímků a dalších potravinářských obalů. Velkoplošné technické výstřiky do tlouštěk stěny 3 mm, malé domácí spotřebiče

#### 3. VYFUKOVÁNÍ NÁDOB: Nádoby s hladkým vnějším povrchem - až 5 litrů (v malých i velkých sériích). Tenkostěnné skořepiny - např. surfingové plováky

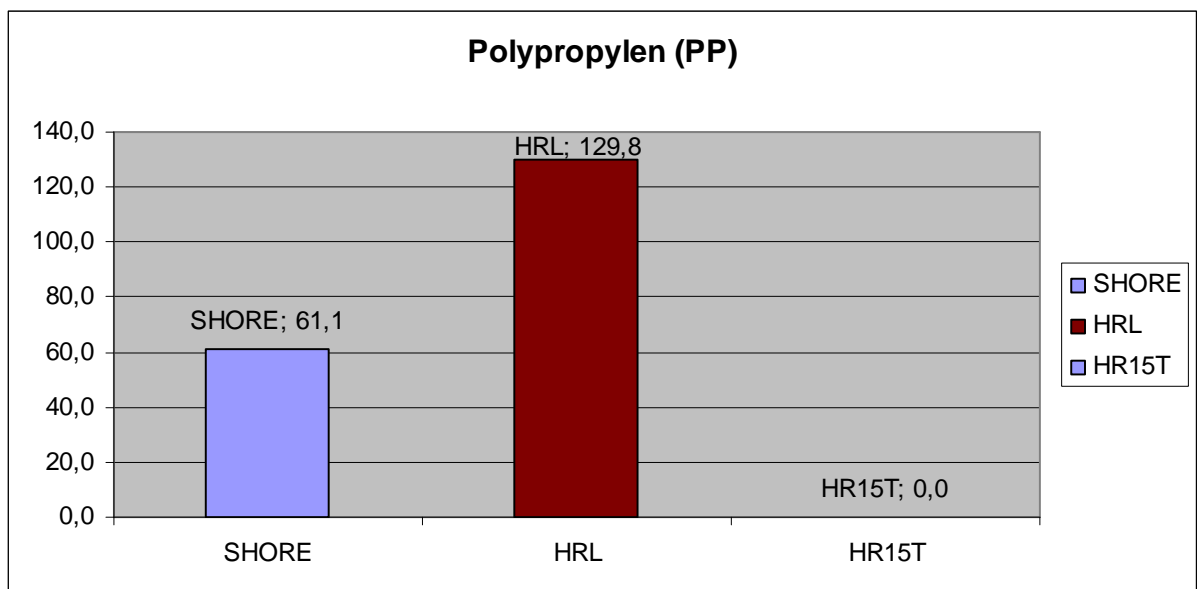
#### 4. VYTLAČOVÁNÍ: PP trubky - domovní sanitární rozvody studené a teplé vody. desky- vany pro chemické lázně.

#### POUŽITÍ:

- Medicína - Průhledné sterilizovatelné lékařské potřeby - např. stříkačky; PP-B - vstřikování rozměrnějších výrobků - tělesa autobaterií, přepravky, vědra, cestovní kufry, kufříky na nářadí nebo také zahradní nábytek, (mastek). AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL: PP + plnivo (např. mastek či piliny) - zadní kryty světlometů, nádržky, rozvody chladicí kapaliny, výplně dveří a díly topení. Nízkoteplotní houževnatost - PP-B nebo směsi PP/EP(D)M - nárazníky a spoilery

#### OBCHODNÍ NÁZVY:

- ESCORENE PP - Exxon Chemical,
- MOSTEN – Chemopetrol,
- NOVOLEN – BASF ,
- TATREN - Slovnaft ,
- TIPPLEN - TVK



Obrázek 15. Tvrdost polymeru Polypropylen (PP)

U tohoto vzorku polymeru Polypropylen, jsou nepoužitelné metody HR15T, HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF. Pro PP se jeví jako nejvhodnější typ zkoušky zkouška SHORE D, kterou byla u tohoto materiálu naměřena tvrdost 61,1 Shore (obr. 15). Metoda HRL není

pro tento typ materiálu vhodná, protože se hodnota tvrdosti pohybuje na samé hranici rozsahu tvrdosti této metody a to 130 HRL. Je to důsledek velké zatěžující síly aplikovaný u tohoto typu zkoušky tvrdosti.



### 2.1.8 Vysokohustotní Polyethylén (HDPE)

Mléčně-zakalená (bílá) látka bez chuti a zápachu.

#### **VLASTNOSTI:**

- 700-1400 MPa, pevnost 20-33 MPa

#### **ZPRACOVÁNÍ:**

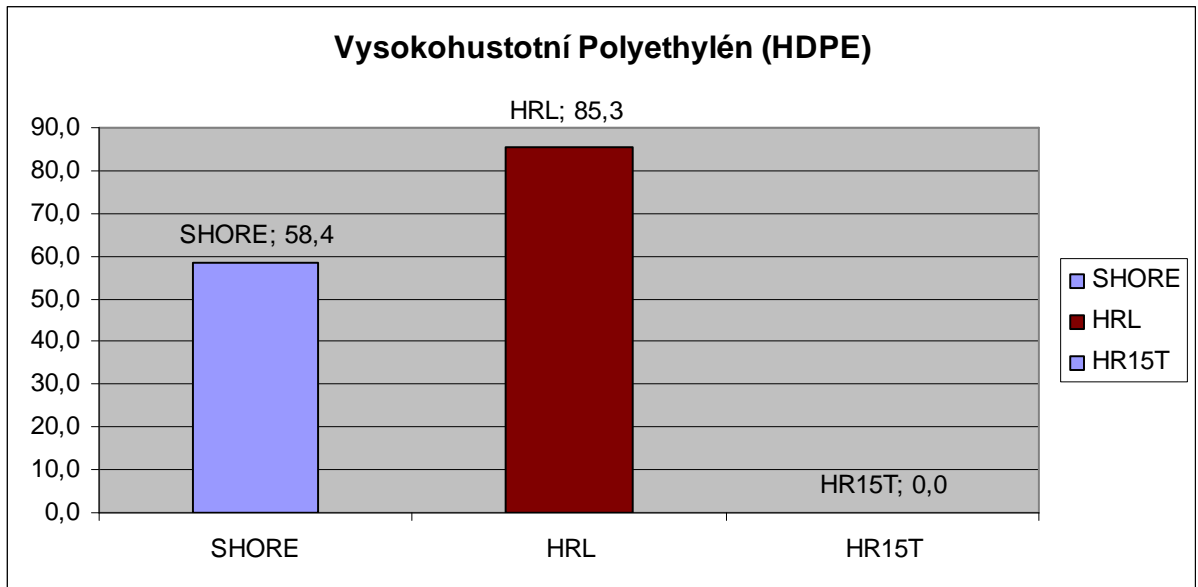
- Vstřikování, vytlačování, vyfukování

#### **POUŽITÍ:**

- benzinové kanystry, automobilové nádrže, sudy (až 200 litrů), velkorozměrné hračky a sportovní náčiní, lahve na mléko, kosmetické a farmaceutické preparáty nebo domácí chemii. Velkoobjemové tanky až 10 000 litrů. Folie, trubky, desky, orientované pásy, pytle, vstříkované výrobky.

#### **OBCHODNÍ NÁZVY:**

- Chemopetrol Litvínov – LITEN,
- PCD – DAPLEN,
- Exxon Chemical - ESCORENE HD,
- BASF - Lupolen



**Obrázek 16. Tvrdost polymeru Vysokohustotní Polyethylén (HDPE)**

U Vysokohustotního Polyethylénu (HDPE) bylo prokázáno, že k měření tvrdosti je možné použít metodu SHORE D i HRL. U metody SHORE D byla naměřena tvrdost 58,4 Shore a u metody HRL byla naměřena tvrdost 85,3°HRL (obr. 16). Ostatní typy zkoušek tvrdosti HR15T, HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF nejsou pro daný typ materiálu použitelné z důvodu rozsahu stupnice tvrdosti a velikosti zatěžující síly.

### 2.1.9 PolyethylénTereftalát (PET)

Nejvýznamnější, lineární, krystalický až ze 40%.

#### VÝROBA:

- dvoustupňová polykondenzace

#### VLASTNOSTI:

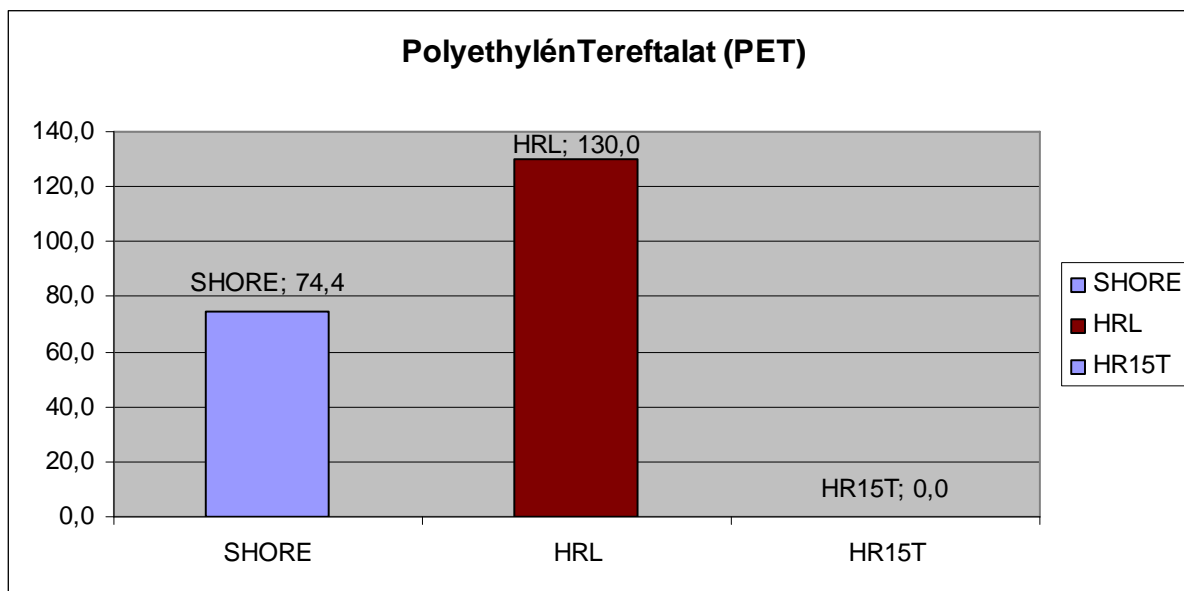
- $E = 2800$  MPa, pevnost 60 MPa,
- Špatné tokové vlastnosti taveniny – obtížná zpracovatelnost
- PET s 30-40 % - výborné mech. vlastnosti,
- tvrdost,
- odolnost proti oděru,
- dobrá rozměrová stálost;
- krystalizace při 140 °C a s NČ
- hydrolytická degradace
- dobře izoluje O a CO<sub>2</sub>

#### ZPRACOVÁNÍ:

- Zvlákňování, vstřikování a vytlačování, obrábění

#### POUŽITÍ:

- Folie–vytlačování, pak dloužení, velká mechanická pevnost, nejpevnější folie z termoplastů, užívají se čiré, potiskovatelné, metalizované (90% výroby MG pásků)
- Láhve–vstřikovacím vyfuk., plynotěsné pro nápoje obsahující CO<sub>2</sub>, houževnaté, pevné
- Konstrukční prvky–vysoká pevnost, tvrdost a tvarová stálost za tepla, zvláště vyztužené skelným vláknem



**Obrázek 17. Tvrdost polymeru Polyethylén Tereftalat (PET)**

U tohoto polymeru můžeme pozorovat čtvrtou nejvyšší hodnotu podle metody SHORE D (obr. 17). Porovnání všech aplikovaných 8 metod měření tvrdosti plastu, bylo prokázáno, že metoda SHORE D je u tohoto plastu použitelná jako jediná. Pro svou tvrdost je proto také z výhodou používán jako konstrukční plast.

### 2.1.10 Polycarbonát (PC)

#### VÝROBA:

- polykondenzací

#### VLASTNOSTI:

- $E = 2200-2450$  MPa, pevnost 65-70 MPa,
- vynikající vrubová rázová houževnatost (vyšší než Zn či Al),
- transparentní (propustnost světla 85 %),
- dobrá rozměrová stabilita až do 140°C (od -150 °C),
- dobré elektroizolační vlastnosti,
- odolnost vůči UV,
- zhášivost.

#### ZPRACOVÁNÍ:

- vstřikování, vytlačování (nutnost sušení!), lití folií z roztoku metylenchloridu (MAKROFOL), třískové opracování, svařování horkým vzduchem, Tepelné tvarování, výroba slitin (blends) s termoplasty, zvláště s ABS

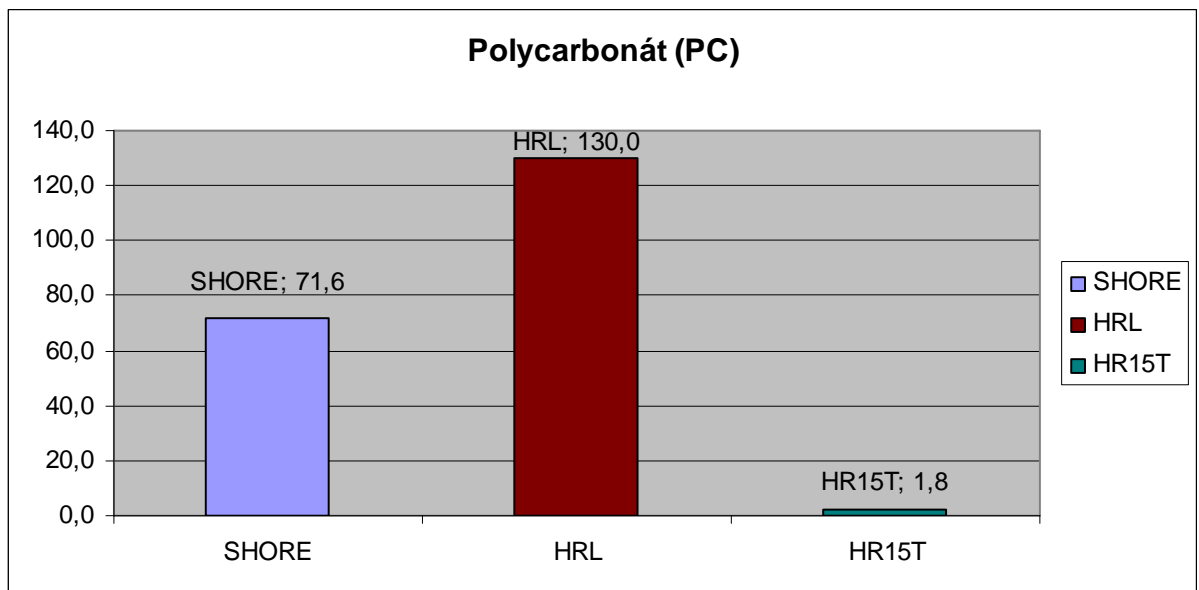
#### POUŽITÍ:

- konstrukční díly, směsi s ABS – součásti automobilů, elektrotechnika, OPTIKA - CD nosiče, konstrukční díly fotoaparátů, kamer, blesků, promítacích přístrojů, dalekohledů, brýle, AUTOMOBILY - kryty svítilen, automobilové světla, ukazatele směru, signálních světla, STAVEBNICTVÍ - fólie a desky, STROJNÍ SOUČÁSTI - části čerpadel, ventilů, pneumatických rozvodů, na průhledítka, ovládací tlačítka, rukojeti ručních obráběcích strojů, vrtačky, brusky

#### OBCHODNÍ NÁZVY:

- Lexan–GE, USA,

- MAKROLON–Bayer,
- SRN



**Obrázek 18. Tvrdost polymeru Polycarbonát (PC)**

U polymerního materiálu Polycarbonát pozorujeme použitelné dvě metody měření a to: SHORE D (obr. 18) a HR15T (obr. 18). U ostatních typů zkoušek tvrdosti nebyla naměřená hodnota tvrdosti z důvodu nevhodnosti použití pro daný typ materiál.

## 2.2 Zhodnocení tvrdosti různých druhů plastů dle určité metody

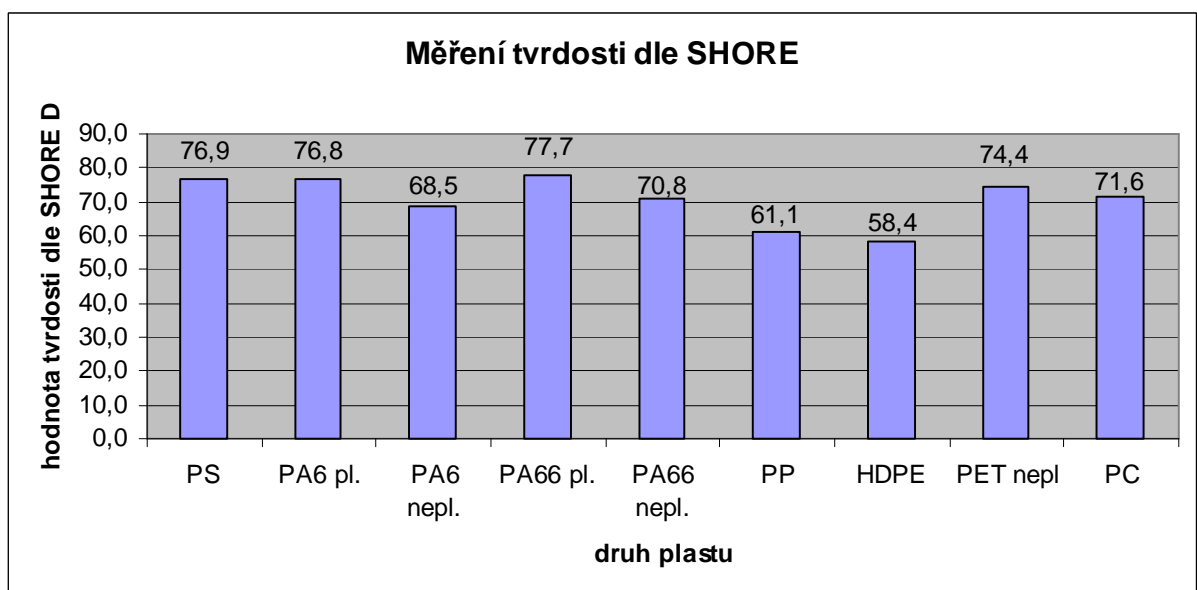
### 2.2.1 Měření tvrdosti dle metody SHORE

Tabulka 4. Podmínky měření metody SHORE

metoda	F1[N]	F2[N]	vlačované tělísko typ	Ød v [mm]	doba vtlačení[s]
SHORE		50	hrot	1,4	15

Tabulka 5. Naměřené hodnoty metodou SHORE D

SHORE D											$\bar{x}$	$\bar{\sigma}$
PS	77,6	78,2	77,4	76,8	76,2	76,6	76,0	77,2	78,3	74,8	76,9	0,3
PA6 pl.	77,3	78,0	77,6	77,1	77,1	77,2	77,0	70,3	78,6	77,7	76,8	0,7
PA6 nepl.	75,6	75,3	7,4	75,7	75,5	75,3	75,2	75,6	74,8	74,5	68,5	6,4
PA66 pl.	77,2	77,9	78,7	77,6	77,9	77,8	77,4	76,9	77,3	77,8	77,7	0,1
PA66 nepl.	70,4	70,7	70,5	70,0	70,1	70,0	70,0	69,8	69,8	76,4	70,8	0,6
PP	60,0	61,4	61,8	60,6	60,8	62,1	61,2	61,0	61,2	61,0	61,1	0,2
HDPE	58,7	58,7	58,7	58,8	59,6	58,3	58,5	57,4	57,5	57,8	58,4	0,2
PET nepl	72,4	75,0	74,5	75,0	74,3	75,0	74,8	75,0	74,8	73,0	74,4	0,3
PC	78,0	78,9	78,4	78,0	79,4	7,5	78,4	78,0	79,4	79,9	71,6	6,8

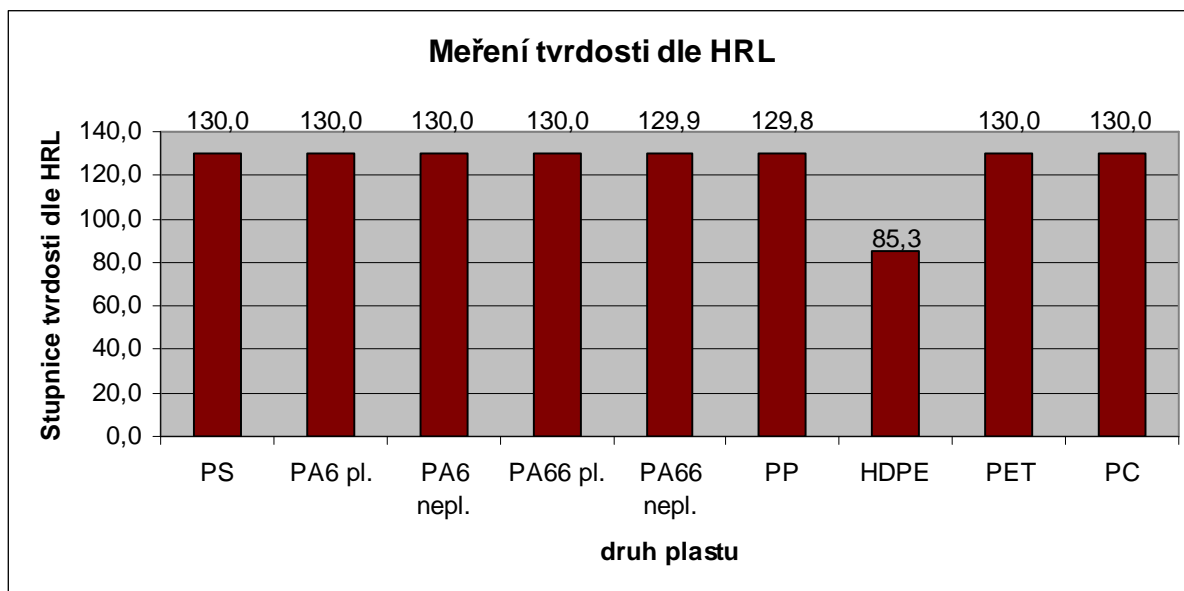


Obrázek 19. Tvrdost polymerů dle SHORE

Při měření tvrdosti zkušebních těles byla metodou SHORE D naměřena u PA66 plněného nejvyšší tvrdost (obr. 19). Naopak podle této metody byla nejmenší tvrdost naměřena u polymeru HDPE ( Vysokohustotní Polyethylén). Jak je patrné z (obr. 19), metodou SHORE D byla naměřena tvrdost u všech vybraných typů materiálu. Použitou metodou lze měřit všechny typy vybraných termoplastů







**Obrázek 20. Tvrdost polymerů dle HRL**

Při měření tvrdosti zkušebních těles metodou HRL byla naměřena pouze tvrdost Vysokohustotního Polyethylénu (HDPE), která je 85,3 ( obr. 20) jednotek ve stupnici HRL. Pro ostatní námi vybrané polymery je tato metoda nepoužitelná. Použitou metodou lze měřit jeden typ z vybraných termoplastů.

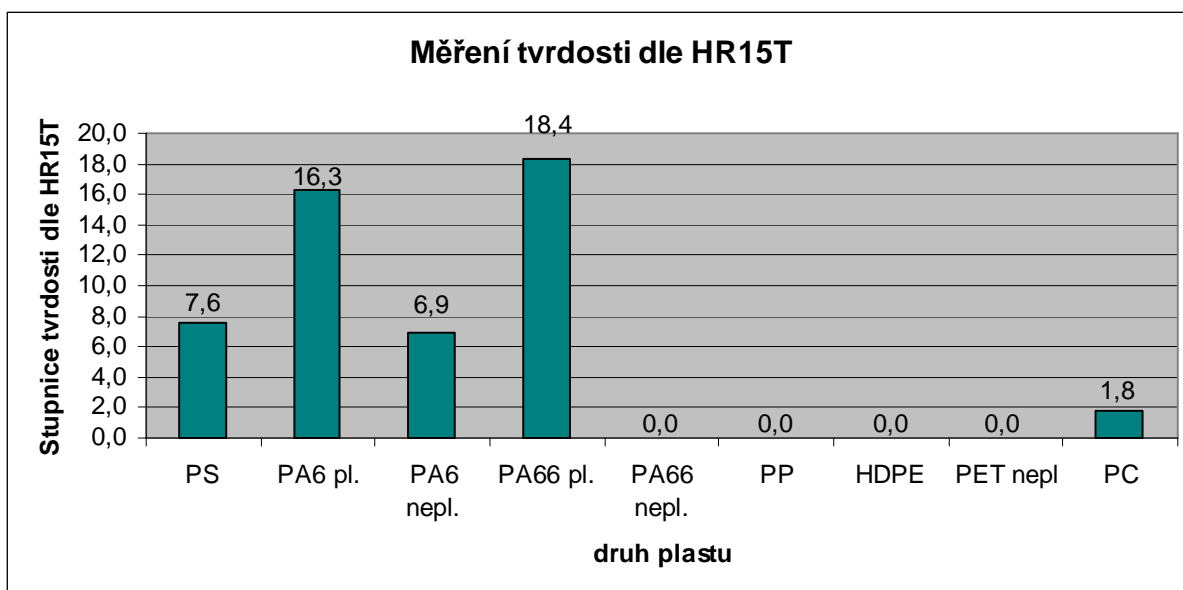
### 2.2.3 Měření tvrdosti dle metody HR15T

Tabulka 8. Podmínky měření metody HR15T

metoda	F1[N]	F2[N]	vtlačované tělísko		doba vtlačení[s]
			typ	Ød v [mm]	
HR15T	29,42	147,1	kulička	1,5875	4

Tabulka 9. Naměřené hodnoty metodou HR15T

	HR15T										$\bar{x}$	$\bar{\sigma}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
PS	9,45	5,18	10,24	4,52	5,13	4,75	8,4	10,2	11,1	6,79	7,6	0,8
PA6 pl.	19,16	15,32	16,08	15,03	15,75	16,21	16,28	15,99	16,37	16,31	16,3	0,3
PA6 nepl.	8,83	6,26	6,93	7,21	6,5	6,13	6,94	6,41	5,89	7,78	6,9	0,3
PA66 pl.	15,27	19,2	18,7	17,55	18,34	18,22	18,59	19,01	17,59	21,43	18,4	0,5
PA66 nepl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0
PP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0
HDPE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0
PET nepl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0	0
PC	4,65	0,96	0,72	0,29	0,84	5,03	1,91	1,32	0,94	1,12	1,8	0,5



Obrázek 21. Tvrdost polymerů dle HR15T

Při měření tvrdosti zkušebních těles metodou HR15T byla naměřena hodnota tvrdosti u 5 vybraných termoplastů. Nejvyšší tvrdost byla naměřena u PA66 plněného.

Naopak nejmenší tvrdost byla naměřena u materiálu Polycarbonát (PC) s hodnotou 1,8 ve stupnici HR15T (obr. 21). Použitou metodou lze měřit pět typů z vybraných termoplastů.

### **2.3 Diskuse výsledků**

Experimentální část zahrnuje soubor měření tvrdosti k nimž bylo použito celkem 9 druhů termoplastů (PS, PA6 plněný, PA6 neplněný, PA66 plněný, PA66 neplněný, HDPE, PP, PET neplněný, PC) používaných v průmyslové praxi.

Bylo provedeno 8 standartních zkoušek tvrdosti (SHORE D, HRL, HR15T, HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF). Testována byla zkušební tělesa připravena z 9 druhů typu termoplastů. Vždy šlo o reálné materiály používané při výrobě výrobků pro automobilový průmysl.

Soubor naměřených hodnot byl graficky zpracován a vyhodnocen. Byla hledána vhodná metoda pro měření uvedených typů termoplastů.

Byla provedena zkouška tvrdosti podle SHORE D. Z naměřených výsledků vyplývá, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo u materiálu PA66 plněného, jež dosáhlo hodnoty tvrdosti 77,7 Shore. Nejmenší hodnota byla naměřena u materiálu HDPE jež dosáhlo hodnoty 58,4 Shore. Naměřené hodnoty u tohoto typu zkoušky korespondují s vlastnostmi uvedených typů materiálu.

Při měření tvrdosti metodou HR15T byla naměřena nejvyšší hodnota u materiálu PA66 plněný, jež dosáhlo hodnoty 18,4 stupňů HR15T. Nejmenší hodnoty bylo u tohoto typu zkoušky dosaženo u materiálu PC, jež dosáhlo hodnoty 1,8 stupňů HR15T. Při měření tvrdosti metodou HRL byla tvrdost měřena pouze u jednoho materiálu a to u HDPE, jež dosáhl hodnoty 85,3 stupňů HRL.

Při porovnávání tvrdostí měřených různými typy zkoušek tvrdosti, bylo prokázáno, že pro daný typ materiálu jsou nejvhodnější metody SHORE D, HR15T a HRL. U ostatních typů zkoušek tvrdosti uvedených v tab. 2 nebyla změřena tvrdost u žádného z použitých typů termoplastů. To je způsobeno rozsahem stupnice tvrdosti a velikostí zatěžující síly u těchto typů zkoušek tvrdosti. Metodou SHORE D bylo provedeno měření u všech typů pužitých materiálů. U metody měření tvrdosti HR15T byla změřena tvrdost u následujících materiálů: PS, PA6 plněný, PA6 neplněný, PA66 plněný, PC. U ostatních

typů použitých materiálů se metoda měření tvrdosti HR15T neosvědčila. Měření metodou HRL bylo úspěšné pouze u jednoho typu použitého materiálu a to u HDPE.

U ostatních typů zkoušek tvrdosti uvedených v tab.2 se nepodařilo změřit u použitých typů materiálů hodnotu tvrdosti. To je způsobeno vlastnostmi daných typů použitých materiálů, velikosti zatěžující síly u jednotlivých typů zkoušek tvrdosti a rozsahem stupnice tvrdosti. To způsobilo neúměrné pronikání vnikacího tělesa do zkušebního vzorku a tím překročení rozsahu stupnice tvrdosti u použitých metod.

## 2.4 Závěr

Bakalářská práce řeší problém měření tvrdosti různých typů termoplastů při použití různých metod měření tvrdosti. Byl proveden soubor měření zahrnující měření zkoušek tvrdosti standardním způsobem pro plasty (SHORE D) a zkoušky pomocí Rockwell(HRL, HR15T, HRM, HRB, HRG, HR15N, HRF)

Výsledky všech typů zkoušek tvrdosti byly graficky zpracovány a porovnány. Při analýze výsledků bylo prokázáno, že jako nejvhodnější typ zkoušky pro měření termoplastů se jeví metoda SHORE D. Touto metodou byly změřeny všechny typy měřených materiálů. Druhým typem zkoušky tvrdosti pro měření použitých materiálů je metoda HR15T, kterou se podařilo změřit (PS, PA6 plněný, PA6 neplněný, PA66 plněný,PC). Důsledkem vlastností a chování našich typů použitých materiálů a velikosti zatěžující síly tohoto typu zkoušky, nebylo možné změřit tvrdost u dalších typů použitých materiálů. Metoda HRL byla vhodná pouze pro jeden typ materiálu HDPE a pro další typy použitých materiálů se jeví zcela nevhodná. Další typy zkoušek tvrdosti uvedené v tab.2 označené bílým pozadím, jsou použitím zatěžující síly a svým rozsahem stupnic tvrdosti pro námi vybrané termoplasty zcela nevhodné.

## 2.5 Seznam obrázků

Obrázek 1. Vtisk při zkoušce kuličkou dle Brinella.....	13
Obrázek 2. Přístroj pro měření tvrdosti dle Brinella .....	15
Obrázek 3. Zkouška tvrdosti podle Vickerse .....	17
Obrázek 4. Zkouška tvrdosti podle Rockwella (HRB, HRC) .....	18
Obrázek 5. Hrot pro zkoušku tvrdosti kuželem.....	21
Obrázek 6. Přístroj k měření mikrotvrdosti.....	22
Obrázek 7. Schéma měřícího přístroje Shore .....	25
Obrázek 8. Ruční tvrdoměr Shore (A, D).....	27
Obrázek 9. Vstřikovací stroj.....	33
Obrázek 10. Tvrdost polymeru Polystyren (PS).....	39
Obrázek 11. Tvrdost polymeru Polyamid 6 (PA6) plněný.....	41
Obrázek 12. Tvrdost polymeru Polyamid 6 (PA6) neplněný .....	42
Obrázek 13. Tvrdost polymeru Polyamid (PA66) plněný.....	44
Obrázek 14. Tvrdost polymeru Polyamid 66 (PA66) neplněný .....	45
Obrázek 15. Tvrdost polymeru Polypropylen (PP) .....	47
Obrázek 16. Tvrdost polymeru Vysokohustotní Polyethylén (HDPE) .....	50
Obrázek 17. Tvrdost polymeru Polyethylén Tereftalat (PET) .....	52
Obrázek 18. Tvrdost polymeru Polycarbonát (PC) .....	54
Obrázek 19. Tvrdost polymerů dle SHORE.....	55
Obrázek 20. Tvrdost polymerů dle HRL.....	58
Obrázek 21. Tvrdost polymerů dle HR15T.....	59



## 2.6 Seznam tabulek

Tabulka 1. Tvrdost plastů dle Brinella .....	14
Tabulka 2. Tabulka měřených materiálů .....	36
Tabulka 3. Podmínky pro měření určitými metodami.....	37
Tabulka 4. Podmínky měření metody SHORE .....	55
Tabulka 5. Naměřené hodnoty metodou SHORE D .....	55
Tabulka 6. Podmínky měření metody HRL .....	57
Tabulka 7. Naměřené hodnoty metodou HRL .....	57
Tabulka 8. Podmínky měření metody HR15T .....	59
Tabulka 9. Naměřené hodnoty metodou HR15T .....	59

## 2.7 Seznam literatury

- [1] SCHATZ, Miroslav; VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie 1978, s 134-143
- [2] JAROUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. VŠCHT Pardubice 1984, s 125-140
- [3] MLEZIVA, Josef. *Polymery - struktura, vlastnosti a použití*. Brno: SOBOTÁLES 1993. 525 s.
- [4] RYBNÍKÁŘ, František; DITRYCH, Zdeněk; Klácel, Zdeněk et al.. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha : SNTL 1965, 418 s
- [5] TICHAVA, Miroslav. *Měření tvrdosti pryže a plastů v současném zkušebnictví: Technická zpráva VUGPTZlín*. Zlín 1985, s 31-34
- [6] ČSN ISO 7619 – *Pryž – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu kapesních tvrdoměrů*. 1993
- [7] <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-brinell.htm>
- [8] <http://www.jirkaspol.cz/durometr-th201-136.html>

## 2.8 Seznam použitých symbolů a zkratek

D	průměr ocelové kuličky	[mm]
h	hloubka vtisku	[mm]
d	kulová výseč zkušební kuličky	[mm]
F	zatěžující síla	[N]
F1	síla předzatížení	[N]
F2	síla zatížení	[N]
S	plocha důlku	[mm <sup>2</sup> ]
h	hloubka důlku v	[mm]
d <sub>1</sub> , d <sub>2</sub>	úhlopňky	[mm]
a	konstanta ( Vickers )	
HRA	Tvrdost určená diamantovým kuželem	[HRA]
HRB	Tvrdost určená ocelovou kuličkou	[HRB]
HRC	Tvrdost určená diamantovým kuželem	[HRC]
HK	Tvrdost určená kuželem	[HK]
HV	Tvrdost určená Vickersem	[HV]
HB	Tvrdost určená Brinellem	[HB]
u	délka úhlopříčky	[Nmm]
$x_i$	i-tá hodnota měřené veličiny	[1]
$\bar{x}$	Aritmetický průměr hodnot měřené veličiny	[1]
n	počet měření	[1]
$\sigma$	Směrodatná odchylka	
$\bar{\sigma}$	Střední kvadratická chyba aritmetického průměru	
$\pi$	Ludolfovo číslo	
ABS	Terpolymer na bázi akrylonitrilu, butadienu a styrenu	
ASA	Terpolymer na bázi akrylonitrilu, styrenu a akrylátu	
HB	Tvrdost podle Brinella	
HDPE	Polyethylen o vysoké hustotě	

HK	Tvrlost při zkoušce tvrdosti kuželem
HRC	Tvrlost podle Rockwella
HV	Tvrlost podle Vickerse
LDPE	Polyethylen o nízké hustotě
MDPE	Polyethylen o střední hustotě
MFR	Hmotnostní index toku taveniny
PB	Polybuten
PC	Polykarbonát
PF	Fenolformaldehydová pryskyřice
PMMA	Polymethylmetakrylát)
POM	Polyoxymethylen, polyformaldehyd
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
ShA	Tvrlost naměřená tvrdoměrem Shore A
ShD	Tvrlost naměřená tvrdoměrem Shore D
SAN	Kopolymer styren-akrylonitril