

# Měření mechanických vlastností povrchové vrstvy modifikovaného PLA nanoindentací

Bc. Marián Bičian

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marián Bičian**  
Osobní číslo: **T12428**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Řízení jakosti**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Měření mechanických vlastností povrchové vrstvy  
modifikovaného PLA nanoindentací**

Zásady pro vypracování:

**Vypracování literární studie na dané téma**  
**Příprava zkušebních těles pro experiment**  
**Provedení experimentu**  
**Vyhodnocení naměřených výsledku**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího diplomové práce.**

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. David Maňas, Ph.D.**

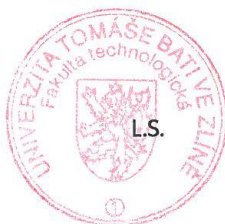
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: BÍČIAN ITRIAN

Obor: ŘÍZENÍ JAKOSTI

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 12.5.2014

Bičian

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Cieľom diplomovej práce je zistenie mechanických vlastností povrchovej vrstvy modifikovaného PLA nanoindentáciou. PLA je laktid kyseliny mliečnej, jedná sa o biopolymer. Polylaktid je z chemického hľadiska polyester. Je to termoplastický polymér, ktorý možno pripraviť ako čisto amorfný, tak aj čiastočne kryštalický. Meranie mechanických vlastností je prevádzané inštrumentovanou skúškou nanotvrdoti. Princípom metódy je súčasná detekcia okamžitej zmeny hĺbky prieniku indentoru do skúmaného materiálu a nárast/pokles zaťaženia v priebehu celého zaťažovacieho a odľahčovacieho procesu.

**Kľúčové slová:** Skúšky tvrdosti, nanotvrdosť, polylaktid acid

## **ABSTRACT**

The aim of this dissertation is to determine the mechanical behaviour of modified PLA's coating by nanoindentation. PLA is a lactide of lactic acid, a biopolymer. From a chemical point of view, polyactide is a kind of polyester. It is a thermoplastic polymer which can be prepared both as in pure amorphous and semicrystalline state. Measurement of mechanical behaviour is linked with Depth Sensing Indentation. A principle is a current detection an instantaneous change in the depth of penetration of the indenter into the scrutiny of the material and growth/decline of retraction throughout the whole weighting and relief process.

**Keywords:** Hardness tests, nanohardness, polyactide acid

Na tomto mieste by som sa rád poďakoval vedúcemu svojej diplomovej práce, doc. Ing. David Mañas, Ph.D., za odborné vedenie, poskytnuté rady a čas, ktorý mi venoval pri vypracovaní diplomovej práce.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI</b> .....	<b>12</b>
1.1 TVRDOSŤ.....	12
1.2 SKÚŠKY TVRDOSTI .....	13
1.3 STATICKÉ SKÚŠKY.....	14
1.3.1 Vnikajúce skúšky .....	14
1.3.1.1 Skúška tvrdosti podľa Brinella .....	16
1.3.1.2 Skúška tvrdosti podľa Rockwella .....	21
1.3.1.3 Skúška tvrdosti podľa Vickersa .....	24
<b>2 POLYLAKTID ACID</b> .....	<b>27</b>
2.1 HISTÓRIA .....	29
2.2 SPRACOVANIE .....	29
2.2.1 Aditíva.....	29
2.3 VÝROBA.....	31
2.3.1 Priama polykondenzácia .....	32
2.3.2 Ring- Opening Polymerization (ROP).....	33
2.4 VLASTNOSTI.....	35
<b>3 INŠTRUMENTOVANÁ SKÚŠKA TVRDOSTI</b> .....	<b>39</b>
3.1 INDENTAČNÉ KRIVKY .....	40
3.2 STANOVENIE PARAMETROV.....	43
3.2.1 Tvrdosť.....	45
3.2.2 Modul pružnosti .....	46
3.2.3 Vtlačové tečenie .....	47
3.2.4 Vtlačová relaxácia .....	48
3.2.5 Deformačná práca .....	48
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>50</b>
<b>4 CIEĽ PRÁCE</b> .....	<b>51</b>
<b>5 METÓDY SPRACOVANIA</b> .....	<b>52</b>
5.1 ZVOLENÝ MATERIÁL .....	52
5.2 PROCESNÉ PARAMETRE .....	52
5.3 PRÍPRAVA SKÚŠOBNÝCH TELIES .....	52
5.4 MERACÍ PRÍSTROJ A PRINCÍP MERANIA .....	54
<b>6 MERANIE NANO- MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ METÓDOU DSI</b> .....	<b>55</b>
6.1.1 Pre zaťaženie 10mN.....	55
6.1.2 Pre zaťaženie 50mN.....	56
6.1.3 Pre zaťaženie 250mN .....	57
6.2 VICKERSOVÁ TVRDOSŤ, VTlačOVÁ TVRDOSŤ $H_{IT}$ .....	58
6.2.1 Pre zaťažujúcu silu 10mN .....	59
6.2.2 Pre zaťažujúcu silu 50mN .....	60
6.2.3 Pre zaťažujúcu silu 250mN .....	61
6.2.4 Hodnotenie vtlačová tvrdosťi $H_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách .....	62



6.3	VTLAČOVÝ MODUL $E_{IT}$ .....	62
6.3.1	Pre zaťažujúcu silu 10mN .....	63
6.3.2	Pre zaťažujúcu silu 50mN .....	63
6.3.3	Pre zaťažujúcu silu 250mN .....	64
6.3.4	Hodnotenie tlačového modul $E_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách .....	65
6.4	DEFORMAČNÁ PRÁCA .....	65
6.4.1	Pre zaťažujúcu silu 10mN .....	66
6.4.2	Pre zaťažujúcu silu 50mN .....	67
6.4.3	Pre zaťažujúcu silu 250mN .....	68
6.4.4	Hodnotenie deformačnej práce pri rôznych zaťažujúcich silách .....	69
6.5	VTLAČOVÉ TEČENIE $C_{IT}$ .....	70
6.5.1	Pre zaťažujúcu silu 10mN .....	70
6.5.2	Pre zaťažujúcu silu 50mN .....	71
6.5.3	Pre zaťažujúcu silu 250mN .....	71
6.5.4	Vtlačové tečenie $C_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách.....	72
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>82</b>

## ÚVOD

V teoretickej časti som sa z úvodu venoval mechanickým vlastnostiam, tvrdosti a skúškam tvrdosti. Mechanické vlastnosti určujú obecné požiadavky na kvalitu materiálu, ukazujú schopnosť materiálu odolávať mechanickému namáhaniu. Pôsobením vonkajšieho zaťaženia sa pevné látky deformujú. Ak namáhanie vyrastie nad určitú medzu, dochádza k ich porušeniu.

Tvrdosť ako jedna z mechanických vlastností má u materiálov mimoriadnu dôležitosť, pretože zo všetkých vlastností materiálov ju môžeme zistiť najrýchlejšie, najlacnejšie a i na predmetoch najmenších rozmerov. Z tvrdosti často posudzujeme aj niektoré ďalšie vlastnosti (obrobiteľnosť, pevnosť v ťahu apod.). Skúša sa buď na skúšobných vzorkách, alebo priamo na výrobkoch.

Skúšky tvrdosti patria medzi najstaršie skúšky kovov a iných technických parametrov. V porovnaní s ostatnými mechanickými skúškami sú rýchle a jednoduché. V podstate sa jedná o skúšky nedeštruktívne, pretože funkčné a vzhľadové porušenie skúšaných dielov je väčšinou bezvýznamné a z toho plyne výhoda skúšať hotové výrobky bez ich deštrukcie alebo znehodnotenia. Preto patria skúšky tvrdosti medzi prevádzkové a laboratórne najviac používané mechanické skúšky.

Pozornosť som ďalej venoval polylaktidu. Polylaktid je z chemického hľadiska polyester. Je to termoplastický polymér, ktorý možno pripraviť ako čisto amorfný, tak aj čiastočne kryštalický. Obidva druhy majú odlišné vlastnosti, použitie a podmienky prípravy sa tiež líšia. Pretože predvolenou látkou je kyselina mliečna resp. jej laktid a pretože obidve tieto látky vykazujú optickú aktivitu, tak aj ich polymer sa môže nachádzať v troch stavoch.

Polylaktid má radu zaujímavých vlastností, ale tou najdôležitejšou a najsledovanejšou je jeho biodegradabilita, čiže biologická rozložiteľnosť. To je schopnosť rozkladať sa v prostredí bohatom na vlhkosť a mikroorganizmy na tzv. biomasu.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Mechanické vlastnosti určujú obecné požiadavky na kvalitu materiálu, ukazujú schopnosť materiálu odolávať mechanickému namáhaniu. Pôsobením vonkajšieho zaťaženia sa pevné látky deformujú. Ak namáhanie vyrastie nad určitú medzu, dochádza k ich porušeniu.

Pevnosť je definovaná ako odolnosť voči vonkajším silám. Podľa spôsobu namáhania môžeme mať pevnosť v ťahu, tlaku, ohybe, krute, či strihu.

Pružnosť, alebo tiež elasticitu, vykazuje hmota, ktorá sa napätím deformuje a po odstránení napätia sa vracia do pôvodného stavu.

Tvárnosť je miera schopnosti meniť tvar pôsobením vonkajších síl bez porušenia súdržnosti. Je to typická vlastnosť väčšiny kovov.

Húževnatosť je opakom krehkosti. Vyjadrujeme ju ako veľkosť práce potrebnej k rozdeľeniu hmoty. [1]

## 1.1 Tvrdosť

Tvrdosť ako jedna z mechanických vlastností má hlavne u kovových materiálov mimoriadnu dôležitosť, pretože zo všetkých vlastností materiálov ju môžeme zistiť najrýchlejšie, najlacnejšie a i na predmetoch najmenších rozmerov. Z tvrdosti často posudzujeme aj niektoré ďalšie vlastnosti (obrobiteľnosť, pevnosť v ťahu apod.). Skúša sa buď na skúšobných vzorkách, alebo priamo na výrobkoch. [2]

Tvrdosť môžeme definovať ako odolnosť povrchu proti miestnej deformácii, ktorú spôsobuje záťažové teleso presných geometrických tvarov (indentor). Tvrdosť materiálu v technickej praxi nie je možno stanoviť ako fyzikálnu veličinu, pretože závisí na celej rade vplyvov. U najčastejšie používaných skúšok vnikajúcich budú nameranú tvrdosť ovplyvňovať:

- Pružné vlastnosti skúšaného materiálu, hlavne moduly pružnosti v ťahu a šmyku.
- Plastické vlastnosti skúšaného materiálu, hlavne medza klzu a schopnosť, rýchlosť deformačného spevňovania (rozhodujú o trvalej deformácii, čo je výsledok skúšky)
- Veľkosť sily pôsobiacej na vnikajúce teleso
- Tvar, rozmery, tvrdosť a modul pružnosti materiálu vnikajúceho telesa.
- Trenie medzi vnikajúcim telesom a skúšaným materiálom
- Skúšobná teplota

- Hrúbka skúšaného telesa alebo výrobku (jeho deformácia pri skúške)
- Vzďialenosť medzi stredom vtlačku a okrajom skúšobného telesa alebo výrobku. Vzďialenosť medzi stredmi dvoch susediacich stiskov.
- Doba pôsobenia zaťaženia a rýchlosť zaťažovania[4]

## 1.2 Skúšky tvrdosti

Skúšky tvrdosti patria medzi najstaršie skúšky kovov a iných technických parametrov. V porovnaní s ostatnými mechanickými skúškami sú rýchle a jednoduché. V podstate sa jedná o skúšky nedeštruktívne, pretože funkčné a vzhľadové porušenie skúšaných dielov je väčšinou bezvýznamné a z toho plyne výhoda skúšať hotové výrobky bez ich deštrukcie alebo znehodnotenia. Preto patria skúšky tvrdosti medzi prevádzkové a laboratórne najviac používané mechanické skúšky. [3]

Tvrdosť je obecné definovaná ako vlastnosť, ktorá sa prejavuje ako odpor proti pružnej, alebo plastickej deformácii telesa, alebo oddeľovania časti povrchu, alebo ich kombináciou [5]

Posudzujeme ju podľa veľkosti stopy, ktorá vzniká vtlačovaním telesa vhodného tvaru a z dostatočne tvrdého materiálu do skúšaného vzorku určitou silou za definovaných podmienok.[6]

Podľa charakteru zaťažujúcej sily členíme skúšky na:

- Statické- indentor sa vtlačá klidnou silou v smere kolmom k skúšanému povrchu. Tieto skúšky sú označované ako skúšky vnikajúce. Sú najčastejšie pre svoju presnosť, dobrú reprodukovateľnosť, jednoduchosť.
- Dynamické- indentor preniká do skúšaného povrchu rázom, ktorý je vedený kolmo tzv. rázovou skúškou. Dynamické skúšky ďalej delíme na plastické a elastické.

Podľa princípu:

- Vnikajúce (vtlačajúce)
- Vrypové
- Odrazové
- Kyvadlové [4]

Tabuľka 1 Rozdelenie skúšok tvrdosti [4]

<b>Zkoušky makrotvrlosti</b>	<b>Statické</b>	<b>Vrypové</b>	Metoda Martense
		<b>Vnikací</b>	Metoda Brinell
			Metoda Vickers
			Metoda Rockwell
	<b>Dynamické</b>	<b>Plastické nárazové</b>	Metoda volným pádem
			Metoda stlačenou pružinou
			Porovnávací metoda
		<b>Elastické odrazové</b>	Metoda volným pádem (Shore)
			Metoda kyvadlová (Durosokop)
<b>Zkoušky mikrotvrlosti</b>	<b>Statické</b>	<b>Vnikací</b>	Metoda Vickers při zatižení do 4,9N

### 1.3 Statické skúšky

Pre statické skúšky tvrdosti je charakteristické, že vnikajúce teleso je vtlačované do skúšobného telesa, alebo sa posúva po jeho povrchu kludnou silou, ktorá sa plynule zväčšuje. Pri skúške dôjde k porušeniu povrchu skúšaného materiálu, vznikne vtlačok, alebo vryp, ktorý sa zmeria mikroskopom a sú tak mierou odolnosti materiálu proti vniknutiu cudzieho telesa. Vnikajúce teleso nesmie podliehať plastickým deformáciám, musí preto mať čo najväčšiu tvrdosť a medzu pružnosti. K potlačeniu jeho elastických deformácií pri vnikaníu do povrchu materiálu má mať vysoký modul pružnosti. [4]

#### 1.3.1 Vnikajúce skúšky

Tieto skúšky sú najrozšírenejšie skúšky tvrdosti. U týchto skúšok môže byť meradlom tvrdosti veľkosť plastickej deformácie (Brinell, Knoop, Vickers), alebo veľkosť elasticko-plastickej deformácie (Rockwell) [5]

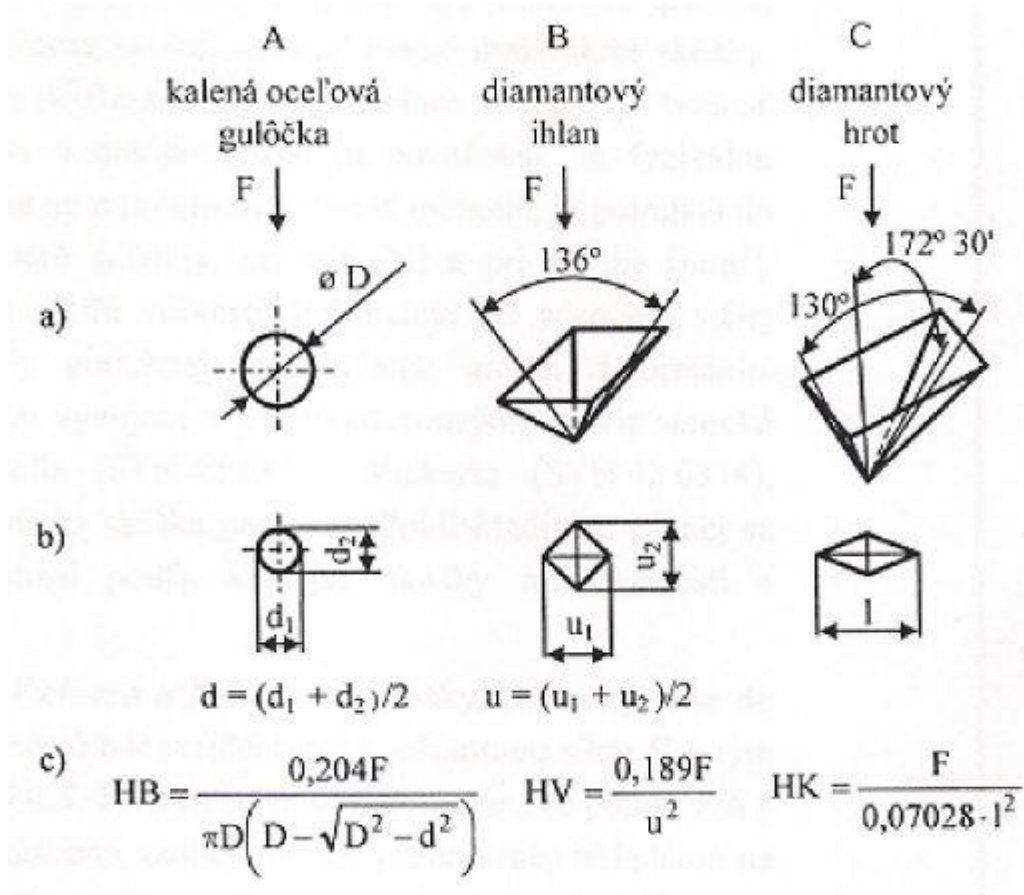
Odolnosť proti vnikaniu cudzieho telesa je daná veľkosťou síl, ktorou sú atómy navzájom viazané. Pri väzbe kovovej, umožňujúcej plastickú deformáciu, vzniká deformácia tým ľahšie, čím sú si sily vyrovnannejšie.[7]

Rozhodujúcimi činiteľmi hlavne sú:

- Tvar kryštálových elementov
- Jemnosť kryštalizácie- jemnozrnná štruktúra má v objemu viac kryštalografických rozhraní, ktoré viac odolávajú vnikaniu cudzích telies a z toho dôvodu vykazuje jemnozrnná štruktúra väčšiu tvrdosť.
- Teplota- čím väčšia teplota, tým sa vplyvom rozťahovania stávajú väzby menej pevné a materiál je mäkkší. Teplotu je nutné uvažovať relatívne s ohľadom na bod tania.
- Cudzie prímеси- všetky prímеси znižujú plasticitu a tým zväčšujú jeho tvrdosť.
- Vnútorne pnutie- tvrdosť zväčšujú rôzne pnutia spôsobené napríklad tvárnením za studena, tepelné pnutie od nerovnakého ochladzovania, atd. [7]

Vnikajúce telesa sú obvykle jednoduchého tvaru (gulôčka, kužeľ, ihlan), alebo tvaru, ktorý sa týmto tvarom približuje- napríklad kužeľ s malým zaobleným vrcholu pri niektorých metódach Rockwell. Zvolením týchto tvarov sa sledovala jednoduchosť a reprodukovateľnosť ich výroby, optimálne využitie vlastností materiálu vnikajúceho telesa. Tvar vnikajúceho telesa Vickers rešpektuje tvar kryštálu diamantu a tiež jeho maximálnu tvrdosť. Voľbou tvaru kužeľa a ihlanu sa sledovala možnosť stanovenia tvrdosti nezávislé na veľkosti použitej skúšobnej sily. Tvrdosť u vnikajúcich metód je definovaná ako pomer medzi použitým zaťažením a plochou vtlačku (metódy Brinell, Vickers), alebo pomer medzi použitím zaťažením a priemerom vtlačku (Knoop). U metód Rockwell je tvrdosť určovaná priamo z trvalej hĺbky vtlačku.[5]

Vnikajúce skúšky sa môžu robiť na špeciálnych strojoch (tvrdomeroch) a to buď so stabilnou alebo prenosnou konštrukciou. Ku kontrole tvrdomerov slúžia tvrdomerné doštičky, ktoré sú cejchované na určitú tvrdosť. Výhoda kontroly tvrdomerov pomocou doštičiek spočíva v tom, že sa kontrola prevádza za rovnakých podmienok ako samotné meranie, takže zahrnie rovnaké zdroje chýb ako meranie. [4]



Obrázok 1 Skúšky tvrdosti

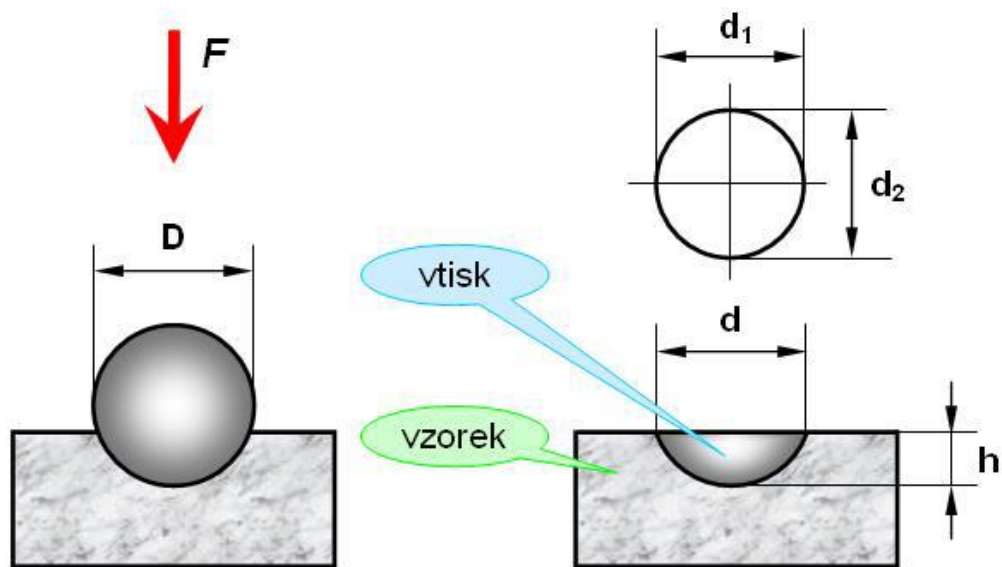
### 1.3.1.1 Skúška tvrdosti podľa Brinella

Na druhom medzinárodnom kongrese pre skúšanie materiálov v Paríži v roku 1900 predložil švédsky inžinier Brinell svoju metódu určovania tvrdosti, ktorá sa veľmi rýchle rozšírila a dnes je vo všetkých priemyslových štátoch normovaná ( ČSN 42 0317) [7]

#### Podstata skúšky

Skúška spočíva v zatlačovaní vnikajúceho telieska určitou silou do povrchu vzorku. Vnikajúce teliesko býva ocelová gulôčka alebo gulôčka s tvrdokovu. Tvrdosť sa vyjadruje pomerom zaťaženia k ploche guľovitého vtláčku. Ocelová gulôčka sa používa pre materiály s tvrdosťou podľa Brinella menšou než 450 HB. Gulôčka s tvrdokovu sa používa pre materiály s tvrdosťou podľa Brinella nie vyššie ako 650 HB. Hodnoty tvrdosti získané z ocelevej gulôčky a gulôčky z tvrdokovu sa podstatne líšia pri tvrdostiach nad 350 HB. [5]





Obrázok 2 Princíp Brinellovej skúšky [8]

Tvrdosť podľa Brinella je daná vzťahom:

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

F- sila, ktorou je guľôčka vtlačovaná do skúšobného telesa v [N]

S- plocha jamky, ktorú vytvorila guľôčka po určitej dobe pôsobenia sily v [mm<sup>2</sup>]

h- hĺbka jamky v [mm]

Ak sa meria priemer okrajov jamky d, potom platí:

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

Z toho platí:

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

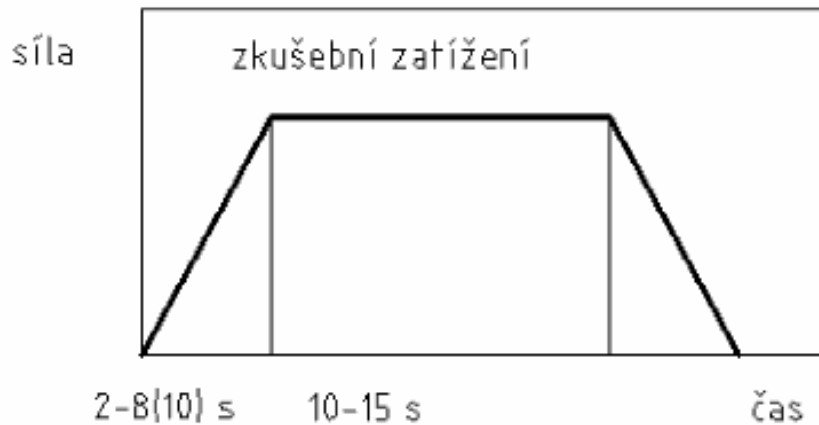
d- guľová výseč skúšobnej guľôčky, ktorá prenikla do skúšobného telesa [mm]

h- hĺbka vtlačku v [mm]

D- priemer oceľovej guľôčky v [mm]

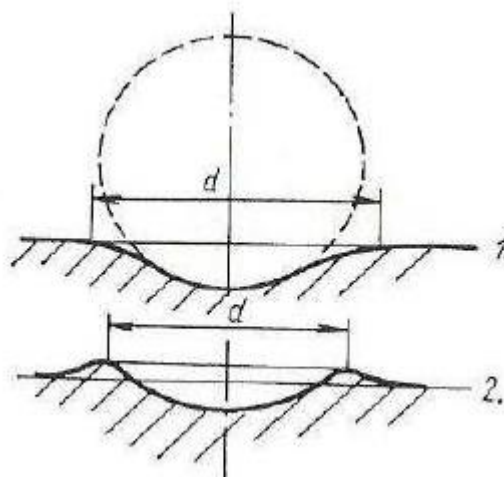
### ***Prevedenie skúšky***

- Obvykle sa skúška prevádza pri teplote 10-35°C
- Pri skúške musí byť použité skúšobné zaťaženie odpovedajúce veľkosti guľôčky a materiálu
- Skúšobné zaťaženie musí byť vybrané tak, aby priemer vtlačku bol v rozmedzí od 0,24 D do 0,6 D
- Vzorka musí byť pri skúške umiestnená na tuhej podložke. Styčné plochy musia byť čisté a bez cudzích telies. Je dôležité aby vzorka ležala na podložke a aby sa pri skúške nepohla
- Vnikajúce teliesko sa zatláča do povrchu zaťažením smerujúcim kolmo k jeho povrchu, musí byť bez rázov a chvenia. Doba od začiatku zaťaženia po dosiahnutie skúšobnej sily nesmie byť menšia ako 2 s a dlhšia ako 8 s
- Doba pôsobenia skúšobnej sily je v rozmedzí 10 až 15 s. pre niektoré materiály môžu byť použité dlhšie časy, tie však musia byť dodržiavané s toleranciou  $\pm 2$  s
- Vzdialenosť stredu vtlačku od okraja vzorku musí byť minimálne 2,5 násobok vtlačku
- Vzdialenosť stredov dvoch susediacich vtlačkov musí byť najmenej 4 násobok priemeru vtlačku
- Po skúške sa zmeria priemer každého vtlačku v dvoch na seba kolmých smeroch. Pre stanovenie tvrdosti sa použije priemerná hodnota veľkosti vtlačku [5]



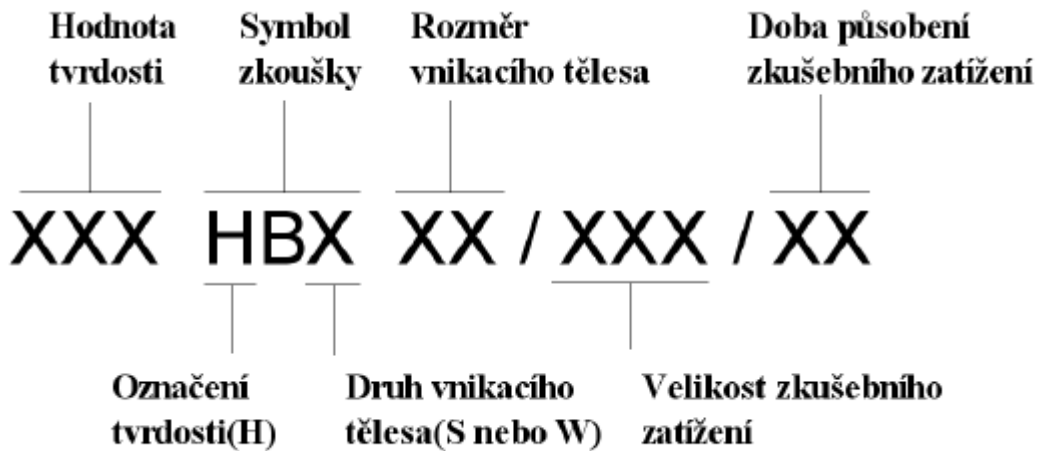
Obrázok 3 Priebek skúšobného zaťaženia [4]

Meranie priemeru je pomocou meracieho mikroskopu, Brinellovej lupy, možné až na desiatiny mm. Meranie hĺbky vtlačku je ale o mnoho zložitejšie. Pri sériových skúškach je meranie mikroskopom zdĺhavé, preto sú tvrdomery konštruované tak, že možno túto hĺbku odčítať priamo s prístroja. S ohľadom na možnosť vytvorenia valu v okolí vtlačku je tento postup možný iba pri pomernom stanovení tvrdosti. Vtlačok býva niekedy nezreteľný a nesúmerný. Na priemer vtlačku má veľký vplyv i vŕaženie materiálu po okraji vtlačku (u nespveného materiálu) alebo naopak vytlačenie obvodového valu (u spevneného materiálu) [7,2]



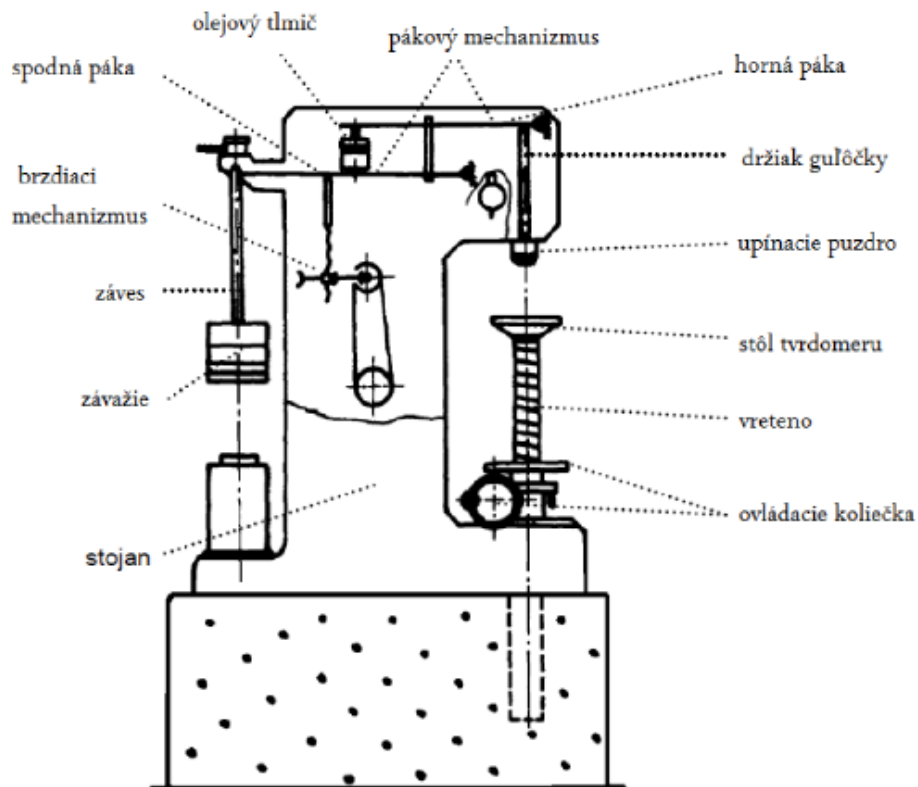
Obrázok 4 Deformácia okrajov vtisku.

1. nespvený materiál, 2. Spevnený materiál [4]

*Označení skúšky*

Príklad 1.: 160 HBS 5/750- tvrdosť podľa Brinella 160 stanovená oceľovou guľôčkou o priemere 5mm pri skúšobnom zaťažení 7,355 kN pôsobiacom po dobu 10s až 15s

Príklad 2.: 500 HBW 1/30/20- tvrdosť podľa Brinella 500 stanovená guľôčkou s tvrdokovu o priemere 1mm pri skúšobnom zaťažení 294,2 N pôsobiacom po dobu 20s



Obrázok 5 Schéma Brinellovho tvrdomeru

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		

Obrázok 6 Tvrdosť plastov podľa Brinella [9]

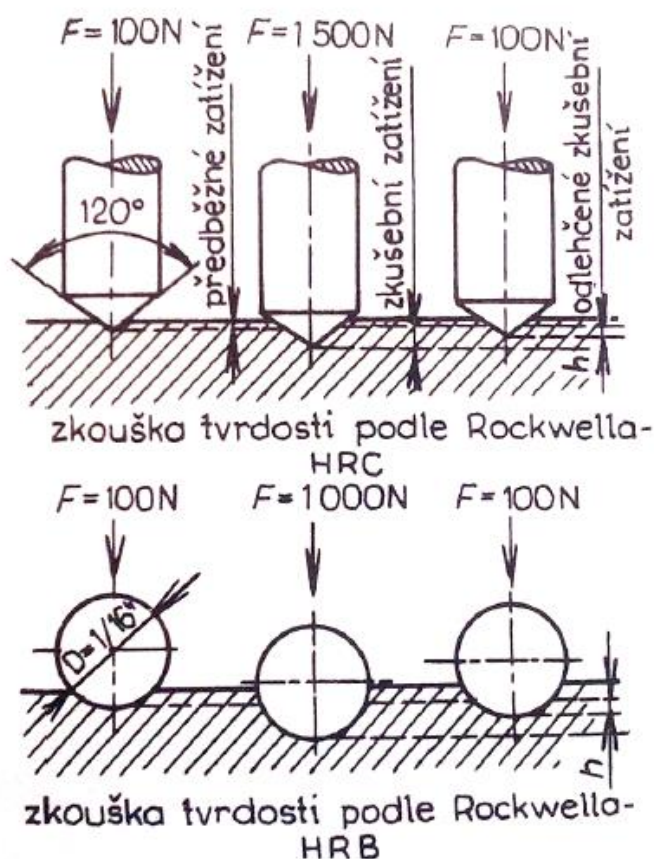
### 1.3.1.2 Skúška tvrdosti podľa Rockwella

Pri Rockwellovej metóde sa do skúšobného predmetu vtláča skúšobné teliesko, ktorým je buď diamantový kužeľ o vrcholovom uhle  $120^\circ$  alebo ocelová kalená guľôčka o priemere  $1/16'' = 1,58 \text{ mm}$ . Rockwellova skúška je založená na princípe Ludwikovej skúšky. Rockwell však použil indentor z diamantu a zaťaženie podstatne menšie. Pretože trenie pri vnikaní indikátoru je tým menšie, čím väčší je jeho vrcholový uhol. [7]

HRA je tvrdosť určená diamantovým kužeľom pri celkovom zaťažení  $F = 600 \text{ N}$ . Používa sa k určovaniu tvrdosti pre krehké materiály a tenké povrchové vrstvy.

HRB je tvrdosť určená ocelovou kalenou guľôčkou pri celkovom zaťažení  $F = 1000 \text{ N}$ . Používa sa k určovaniu tvrdosti mäkkých zliatin.

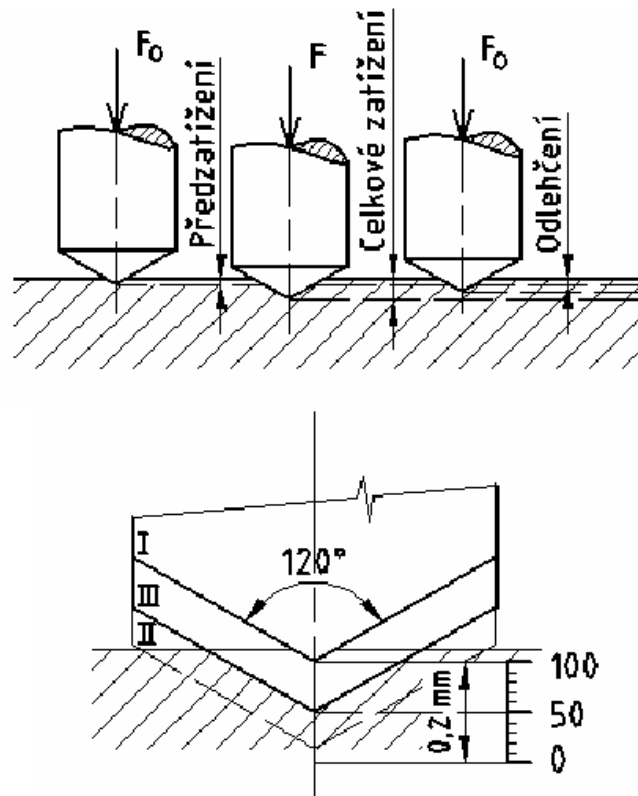
HRC je tvrdosť určená diamantovým kužeľom pri celkovom zaťažení  $F = 1500 \text{ N}$ . Odporúča sa tvrdosť HRC v rozsahu 20 až 67, pri väčšej nameranej tvrdosti HRC môže byť poškodený diamantový kužeľ. [12]



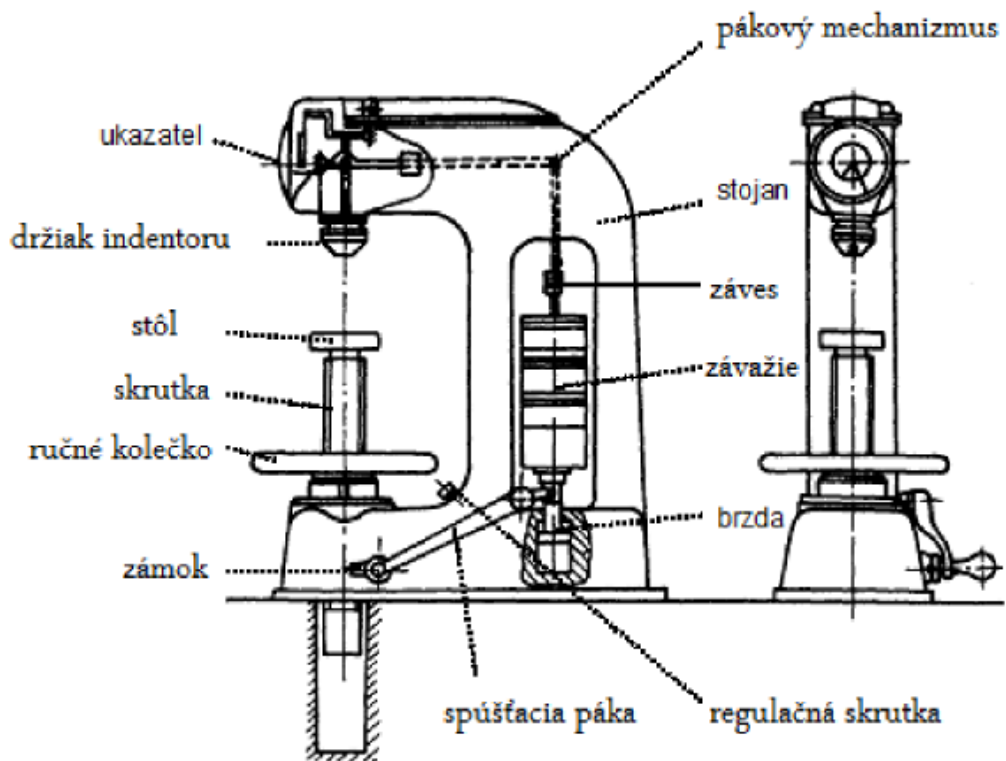
Obrázok 7 Schéma skúšky podľa Rockwella [12]

**Prevedenie skúšky**

Skúšobné teliesko sa umiestni na pevnú podperu, aby sa skúšobná plocha nachádzala v kolmej rovine k ose vnikajúceho telesa. Vnikajúce teleso sa privedie k skúšanému povrchu a to bez rázov, chvenia na predbežné skúšobné zaťaženie  $F_0$ . Doba výdrže na skúšobnom zaťažení nesmie preskočiť 3s. Toto zaťaženie zvyšujeme na zaťaženie  $F$  a to v čase 1 do 8s.  $F$  je celkové skúšobné zaťaženie a doba jeho výdrže musí byť  $4s + 2s$ . Vznikne vtláčok. Prídavné zaťaženie sa odľahčí na  $F_0$  a konečný údaj odpočítame.



Obrázok 8 Prevedenia skúšky podľa Rockwella [11]



Obrázok 9 Schéma tvrdomeru Rockwell

### 1.3.1.3 Skúška tvrdosti podľa Vickersa

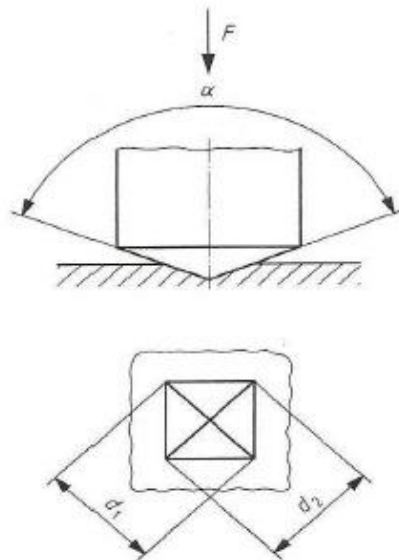
V rovnakej dobe ako v Amerike vznikla Rockwellova metóda vznikla v Anglicku iná vní-kajúca skúška, ktorú popísali Smith a Sandland. V Európe je táto skúška známa podľa tvrdomeru Vickers. V USA je obvykle označovaná diamond pyramid hardness test. Indentor je štvorboký diamantový ihlan s vrcholovým uhlom stien  $136^\circ$ . Takže vznikajú pravidelné štvorhranné vtlačky. Tento uhol je zvolený tak, aby trenie čo najmenej ovplyvňovalo vý-sledok a ďalej preto, aby sa hodnoty veľmi neodlišovali od tvrdosti stanovenej metódou podľa Brinella. Po prevedení vtlačku sa meria jeho uhlopriečka. Jej hodnota je potom do-sadená do vzťahu [7]

$$HV = \frac{F}{A} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (\text{bez rozměru})$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \cdot 10^3 \quad [\mu\text{m}]$$

F- zaťažujúca sila

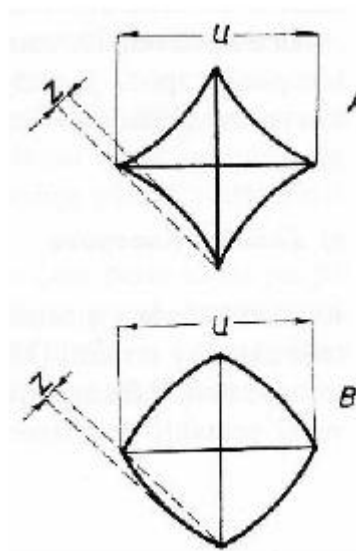
$d_1, d_2$ - priemer vtlačku v uhlopriečkach



Obrázok 10 Skúška podľa Vickersa



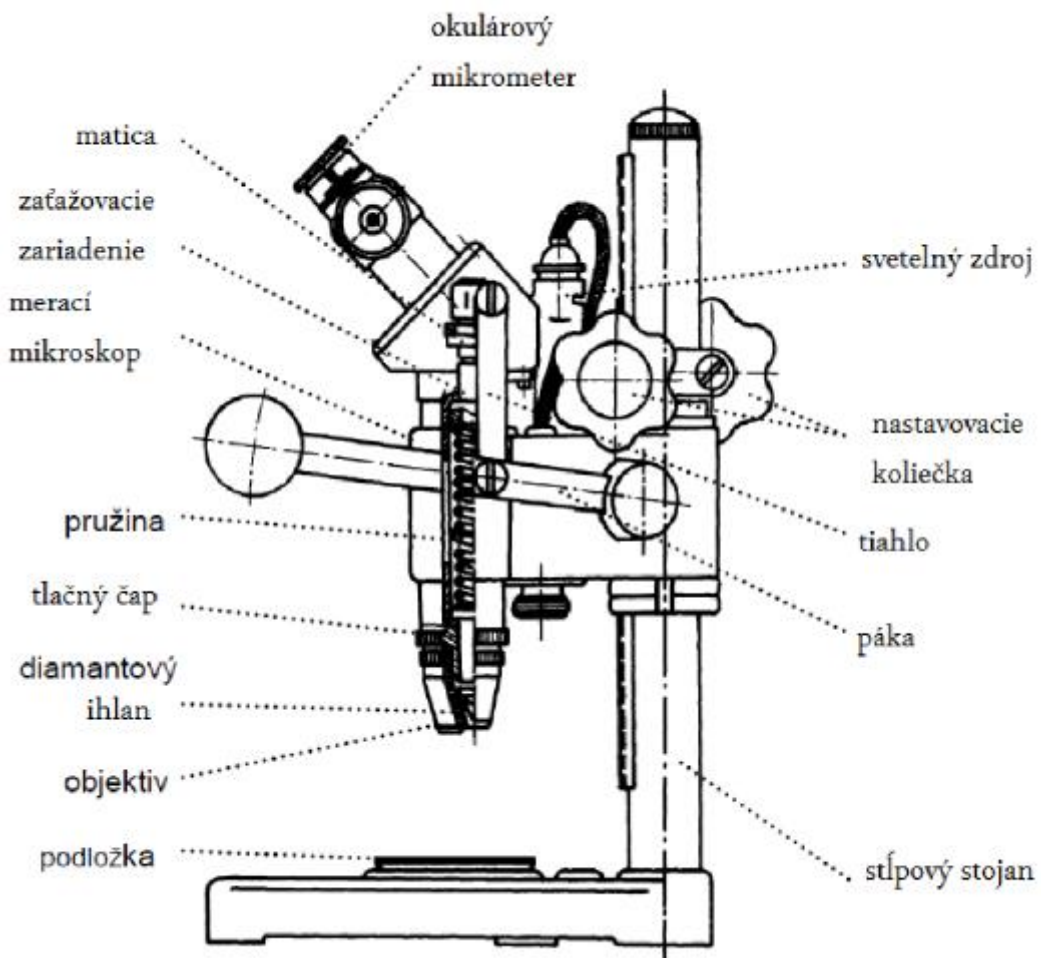
Obvyklé zaťaženia podľa normy ČSN 42 0374 sú 9,8; 29,4; 49; 98; 294 a 490 N. Vickersova skúška je zo všetkých doterajších metód jediná, ktorá splňuje všetky teoretické požiadavky. Dáva jednotnú stupnicu tvrdosti. Hodnoty sú na veľkosti zaťaženia prakticky nezávislé. Napriek tomu, ak je zaťaženie iné ako skôr používaných 30 Kp (29,4 N) je treba toto zaťaženie uviesť spolu s nameranou hodnotou. Následkom rozdielneho spevnenia pri hranách ihlanu a v strede plôch, nemusí byť priemet vtlačku presne štvorcový, pretože strany môžu byť buď vyduté u mäkkých materiálov A, alebo naopak vypuklé u spevnených materiáloch B.[7]



Obrázok 11 Deformácia vtisku [7]

### **Princíp skúšky**

Skúška sa musí prevádzať na hladkom, rovnom povrchu, bez nečistôt, cudzích látok a mazadiel. Skúšobné teleso sa musí umiestniť pevne na tuhú podperu. Vnikajúce teleso sa priviedie k skúšanému povrchu silou. Doba od začiatku do konca zaťažovania je 2-8 s. U skúšok mikrotvrdosti potom max. 10 s. Výdrž na skúšobnom telese je 10-15 s. Výsledok rovnako ako u Brinella sa tvrdosť meria pomerom zaťažujúcej sily  $F$  (N) k povrchu vtlačku  $A$  ( $\text{mm}^2$ ). Povrchom vtlačku opäť rozumieme zmeranie dvoch rozmerov- uhlopriečok na seba kolmých. Zhruba do 400 HB je možnosť prevodu tvrdosti HB na HV. Vyššie výsledky sa rozchádzajú.



Obrázok 12 Schéma tvrdomeru Vickers

## 2 POLYLAKTID ACID

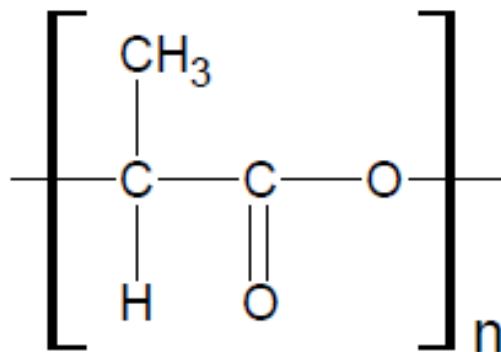
Polylaktid je z chemického hľadiska polyester. Je to termoplastický polymér, ktorý možno pripraviť ako čisto amorfný, tak aj čiastočne kryštalický. Obidva druhy majú odlišné vlastnosti, použitie a podmienky prípravy sa tiež líšia. Pretože predvolenou látkou je kyselina mliečna resp. jej laktid a pretože obidve tieto látky vykazujú optickú aktivitu, tak aj ich polymer sa môže nachádzať v troch stavoch. [13]

**Najčastejšie sú označované:**

- L-PLA- syntetizovaný z L- kyseliny mliečnej alebo z L- Laktidu
- D-PLA- syntetizovaný z D- kyseliny mliečnej alebo z D- Laktidu
- DL-PLA- syntetizovaný z DL- kyseliny mliečnej alebo z meso- Laktidu

Polylaktid má radu zaujímavých vlastností, ale tou najdôležitejšou a najsledovanejšou je jeho biodegradabilita, čiže biologická rozložiteľnosť. [13]

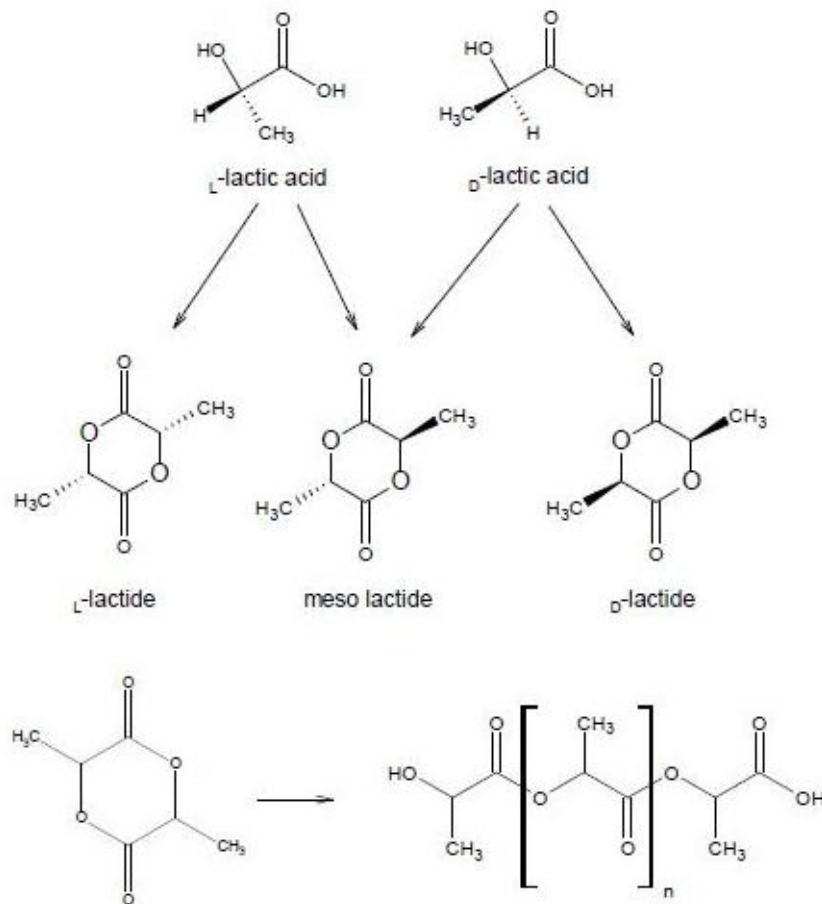
To je schopnosť rozkladať sa v prostredí bohatom na vlhkosť a mikroorganizmy na tzv. biomasu.



Obrázok 13 Štruktúra PLA [14]

PLA patrí do skupiny biodegradabilných polyesterov, čo znamená, že má schopnosť byť v životnom prostredí postupne štepený účinkami poveternostných a mikrobiálnych procesov na oligomery až samotný monomer. PLA možno ako jeden z mála polymerov riadne odbúravať aj chemicky späť na monomer, ktorý môže byť znovu použitý na výrobu plnohodnotného polyméru PLA. Pre aplikačné využitie je možné použiť PLA rovnako vo forme polymerných zmesí s inými polymérmi ako sú napríklad veľkoobjemovo vyrábané polyolefíny. [16]

PLA má štruktúru lineárneho polyestru, ktorý vzniká tzv. „ring opening polymerization,, laktidu kyseliny mliečnej, tj. polymeráciou za otvorenia kruhu. Predvolenou kyselinou mliečnou pre prípravu laktidu je možné získať fermentačným kvasením glukózy. Surovina je získavaná štepením škrobu extrahovaného z bežných poľnohospodárskych plodín, najčastejšie kukurice, cukrovej trstiny a cukrovej repy.[16]



Obrázok 14 Schéma vzniku PLA polymeráciou za otvorenia kruhu

PLA a jeho kopolymery sú v posledných desaťročiach sledované a to ihneď z niekoľkých dôvodov:

- Sú vyrobené z obnoviteľných zdrojov
- Mechanické vlastnosti blízke polyolefinom
- Toxicita po rozložení žiadna, alebo len nepatrná
- Rozložiteľné jak v ľudskom tele, tak aj v prírode
- Pre spracovanie nie je treba konštruovať nové zariadenia je možno použiť tie súčasné [13]

## 2.1 História

1780- C. W. Scheel- ako prvý izoloval kyselinu mliečnu

1845- T. J. Pelouze- Objavil lineárny dimer kyseliny mliečnej

1914- J. U. Nef- Syntetizoval oligomery za vysokých teplôt a zníženého tlaku

1932- Wallace Carothers- objavil ROP

1954- Lowe- zdokonalil ROP a dosahuje vysokých molekulových hmotností polyméru

1960- PLA začína byť skúmaný pre použitie v medicíne

1970- Pripravené kopolymery s kyselinou glykolovou známe pod obchodnými názvami ako Vicryl, Glactin 910 a používané ako chirurgické nite. Skúmanie možnosti použitia ako nosiča liečiv.

1980- Skúmanie vlastností modernými metódami, možnosti širšieho využitia. V tejto dobe dochádza k poklesu cien PLA. [13]

## 2.2 Spracovanie

PLA sa môže spracovávať na konečný produkt štandardnými strojmi a postupmi pre termoplasty ako je lisovanie, vyfukovacie, vytlačovanie, vstrekovanie do foriem, vytlačovanie ako fólie, ktoré sa ľahko tepelne tvarujú. Taktiež výroba vlákien či už z taveniny, alebo roztoku. Pred spracovaním je potrebné odstrániť z polyméru vlhkosť dôkladným sušením. Pre vstrekovanie a vytlačovanie sa používa teplota cca 200°C. Teplota pre tvarovanie fólii je v rozmedzí 80- 110°C, čo je pomerne málo v porovnaní pre iné termoplasty. [15]

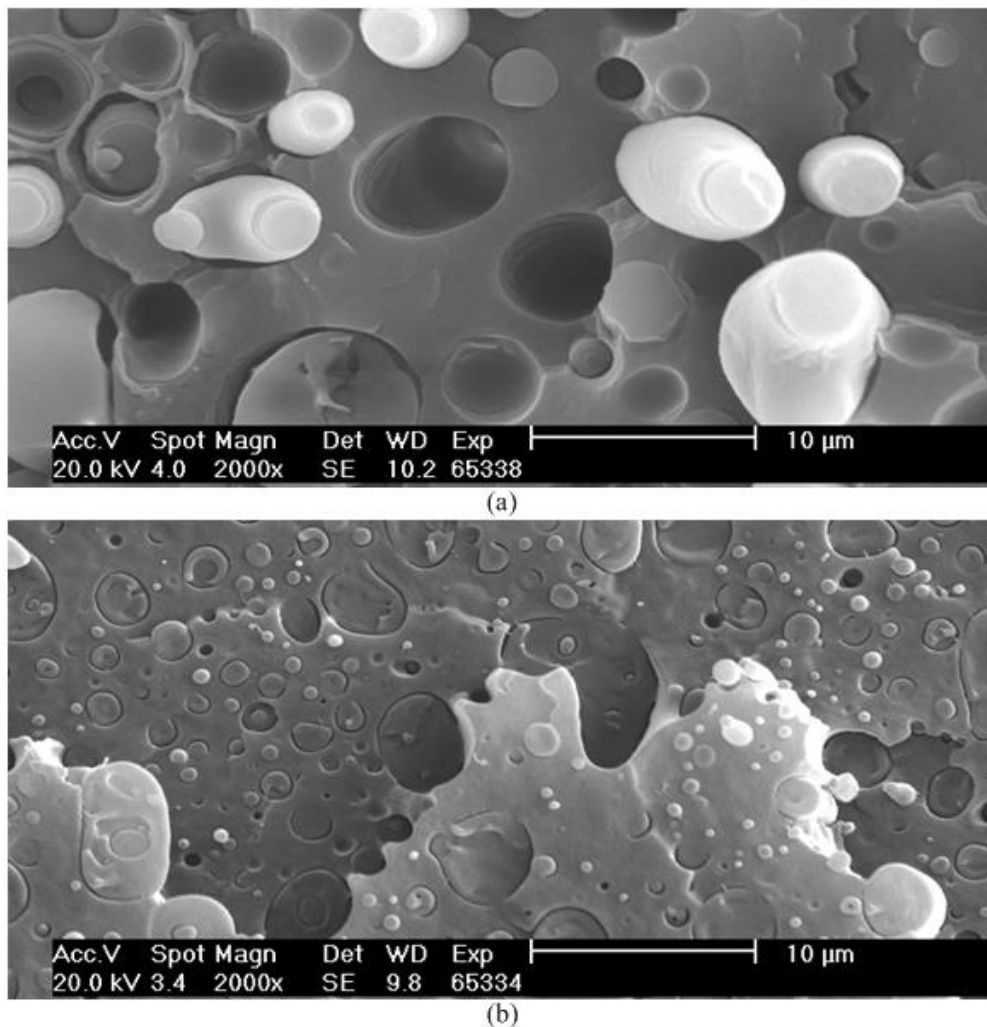
### 2.2.1 Aditíva

Aditíva sú takmer vždy nevyhnutnou súčasťou všetkých polymérov. Väčšinou ide o nízkomolekulárne látky organického či anorganického pôvodu. Ich úlohou je zlepšenie fyzikálne chemických, mechanických a spracovateľských vlastností ako: tokových, odolnosti voči horeniu, UV stability, oxidačnej degradácie, pružnosti, pevnosti, farby a iné. V prípade PLA požadované aditíva zahŕňajú hlavne antistatiká, organické pigmenty. Zmäkčovadla pre zníženie Youngova modulu, nukleačné činidlá pre urýchlenie kryštalizácie. Pre použi-

tie PLA v lekársťve sa pridávajú hydroxyketony pre zvýšenie biokompatibility a urýchlenie zrastania kostí. [15]

Veľká väčšina polymérov je však vzájomne nemiesiteľná, alebo obmedzene miesiteľná, čo platí i pre zmesi s PLA. Pre zníženie Gibbsovej energie miesenia, ktorá určuje do akej miery možno oba polyméry zmiešať sa zavádza určité hmotnostné zastúpenie kompatibilizátorov. Vplyv pridaného kompatibilizátoru na zlepšenú vzájomnú miesiteľnosť spočíva v znížení medzifázového napätia medzi obidvomi polymérmi. Pri príprave polymérnych zmesí je dôležité dbať na výber vhodného kompatibilizátoru a jeho koncentráciu, čo je vykonávané počas predtívných experimentov s nízkymi navážkami vstupných polymérov, napríklad na jednoduchých laboratórnych hnetičoch. Tým možno načerpať dôležité informácie o vplyve daného kompatibilizátoru a jeho koncentrácie na úspech celého procesu miesenia. Samotný kompatibilizátor môže byť predpripravený a následne pridaný do zmesi, alebo je pripravený priamo in situ. Metodicky je vznik zmesi a stupeň miesiteľnosti oboch zložiek posudzovaný pomocou priamych a nepriamych meraní. [16]

Pre priame pozorovanie výslednej morfológie zmesi je najčastejšie používaná metóda skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM). Príklad výstupu uvádza obr., ktorý zobrazuje morfológiu vzorku zmesi PLA a vybraného termoplastu. V prvej časti je zobrazená morfológia zmesi bez pridaného kompatibilizátoru, v druhej časti je zjavná morfológia polymernej zmesi PLA a polyolefinu s využitým kompatibilizátoru. Je možné pozorovať, že pridaný kompatibilizátor s vyššie popísaným účinkom došlo k výrazne lepšiemu zmiešaniu oboch polymérov, čo sa na snímku prejavilo znížením veľkosti častíc a menej početným vytrhávaním častíc PLA z matrice termoplastu. [16]



Obrázok 15 Polymerná zmes PLA s termoplastom a výsledná morfológia a) bez pridaného kompatibilizátoru, b) s pridaným kompatibilizátorom pozorovaná pod rastrovacím elektronovým mikroskopom. [16]

### 2.3 Výroba

Výroba PLA môže prebiehať dvomi metódami. Prvou možnosťou je priama polykondenzácia kyseliny mliečnej. Druhou možnosťou je Ring-Opening Polymerization (ROP)- to je otváranie laktitového cyklu, po ktorom následne príde polymerácia. [14]

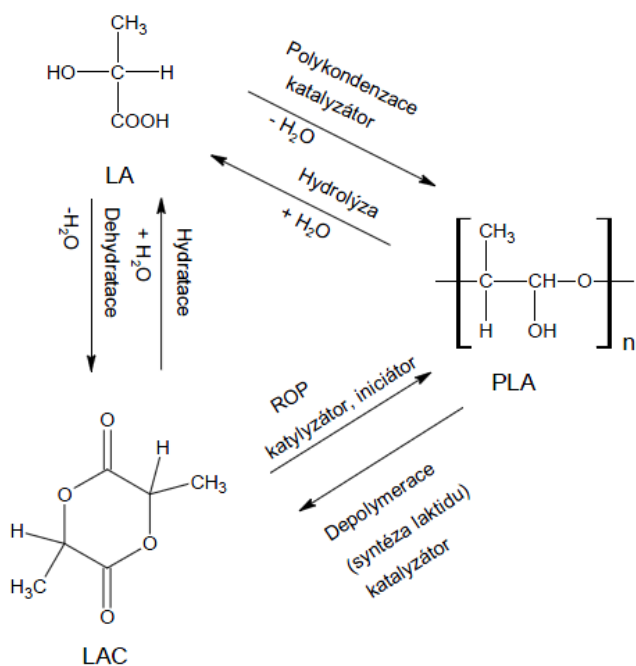
Pri prvej metóde, kedy sa jedná o polykondenzáciu kyseliny mliečnej, by malo byť správne pomenovanie výsledného polyméru kyselina poly(mliečna) a pri druhej metóde poly(laktid). Ale keďže sa jedná o rovnaké chemické látky, pre obidve sa používa skratka PLA. [15]

### 2.3.1 Priama polykondenzácia

Táto metóda je menej finančne náročná ako nasledovná, ale zato má jednu nevýhodu. Je veľmi náročné dosiahnuť dostatočne vysokej molekulovej hmotnosti. Problémom je predovšetkým oddestilovanie vody, ktorá vzniká ako vedľajší produkt polykondenzácie. Táto metóda je schopná pripraviť PLA s vysokou molekulovou hmotnosťou. To však vyžaduje niekoľko podmienok:

1. Vysoké teploty- 180- 200°C
2. Nízky tlak- < 5mm Hg stĺpca
3. Vhodný katalyzátor
4. Dlhý reakčný čas
5. Azeotropické rozpúšťadlo, ktoré uľahčuje destiláciu vzniknutej vody

Touto metódou vzniknutý polymer má molekulovú hmotnosť  $M_w < 1.6 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pri použití difenyletheru ako rozpúšťadla a katalyzátoru na báze cínu je možno dosiahnuť molekulovej hmotnosti  $M_w \sim 1 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Táto metóda má aj iné nevýhody ako, že dlhá doba polymerácie a vysoká teplota znižuje optickú čistotu polymeru a to aj keď sú použité vysoko čisté monomery. Pod pojmom optická čistota rozumieme zastúpenie L a D stereoisomerov, ktoré zásadne ovplyvňujú vlastnosti polyméru. Medzi ďalšie problémy patrí nutnosť odstrániť rozpúšťadla a jeho recyklácia.[13,14]



Obrázok 16 Schéma možností prípravy PLA [13,14]



Boli skúmané aj iné metódy ako priamou polykondenzáciou získať PLA s vysokou molekulovou hmotnosťou, okrem použitia azeotropickej destilácie. Takým spôsobom je spájanie makromolekúl vzniknutých polykondenzáciou pomocou dvoch a viac funkčných nízko molekulárnych látok pri vzniku vysokomolekulárneho PLA. Môžu to byť látky ako biseoxidy, diisokyanáty, dianhydridy a iné. Závislé na tom, cez ktorú koncovú skupinu sa molekuly spájajú. Tak isto aj tento postup má svoje chyby. Vyššie teploty môžu spôsobovať stratu pevnosti výsledného polyméru. Okrem toho aj produkty takto pripravené môžu vykazovať pri biodegradácii toxicitu.

Dosažená molekulová hmotnosť [kDa]	Monomer/monomery	Spojovací činidlo	Forma
Nízko alebo stredne molekulárni <70 kDa	L-LA	žiadne	Lineárni homopolymer
Vysoko molekulárni >70 kDa	L-LA	HMDI	Lineárni homopolymer
Vysoko molekulárni >70 kDa	L-LA	Dipentaerytritol	Hvězdicovitě rozvětvený homopolymer
Nízko molekulárni <20 kDa	L-LA s 6-hydroxykaprinovou kyselinou; L-LA s kaprolaktonem	Žiadne s 6-hydroxykaprinovou kyselinou; HMDI pro kaprolakton	Lineárni kopolymer
Vysoko molekulárni >70 kDa	L-LA s butandiolem; L-LA s kyselinou mandlovou	HMDI; IPDI	Kopolymery

Obrázok 17 Prehľad homopolymerov a kopolymerov získaných priamou polykondenzáciou a polykondenzáciou s následovným spájaním reťazcov.

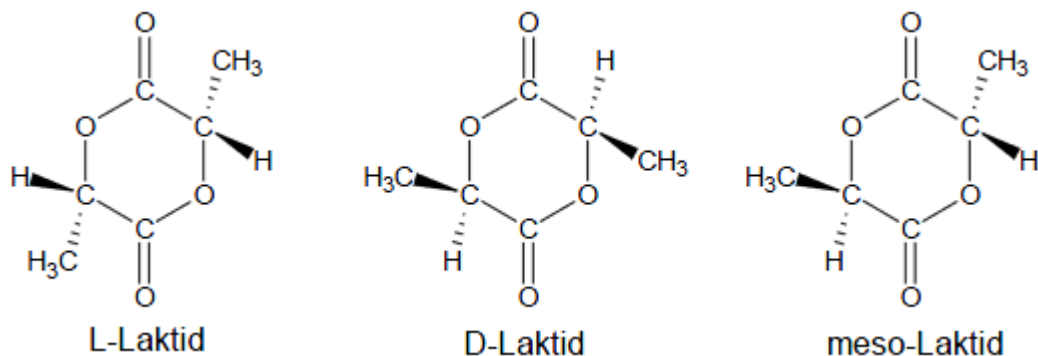
### 2.3.2 Ring- Opening Polymerization (ROP)

ROP vychádza z laktidu ako monoméru, pričom nastáva otváranie laktidového okna a potom k polymerácii. Celý dej je založený na dvoch krokoch:

#### 1. Príprava laktidu

Vodný roztok kyseliny mliečnej sa priamou polykondenzáciou prevádza na nízkomolekulárny PLA bez použitia rozpúšťadiel pri teplote  $T < 180^{\circ}\text{C}$ . Prepolymer pripravený týmto spôsobom sa termicky depolymerizuje zvýšením teploty na  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ , znížením tlaku (4–5 mm Hg stĺpca a pridaním katalyzátoru. [33]

Riadenou depolymerizáciou takto vzniká vplyvom intarmolekulárnej transesterifikácie laktid.



Obrázok 18 Stereoisomery laktidu [13]

Rovnako ako kyselina mliečna sa aj laktid vyskytuje v 3 enantiomeroch. L-laktid, D- laktid, meso- laktid. O tom aký enantiomer sa bude v vzniknutej zmesi vyskytovať najviac rozhoduje forma prepolymeru, teplota a doba polykondenzácie a hlavne použitý katalyzátor. Laktid, ktorý vznikne sa musí čistiť od zvyškov kyseliny, oligomerov a ostatných nečistôt vákuovou destiláciou a v ďalšom kroku je polymerizácia za vzniku vysokomolekulárneho PLA. [33]

## 2. Polymerácia

ROP prebieha v tavenine aj keď roztoková, emulzná a suspenzná polymerácia je tiež možná. Reakčný mechanizmus môže byť aniontový, kationtový alebo koordinačný.

Podmienky ROP:

1. Teplota <math><180^{\circ}\text{C}</math>
2. Nízka koncentrácia iniciátora
3. Katalyzátor
4. Dlhá doba polymerácie 2-5 hod [13]

Často sa pridávajú látky s hydroxy skupinou ako iniciátor pre kontrolu molekulovej hmotnosti a akceleráciu reakcie. Najčastejšie sú to alkoholy ako oktan-1-ol. Doba reakcie pre dosiahnutie konverzie 95% je 2-5 hodín a potom sa monomer, ktorý nezreagoval vracia do procesu.[34]

Podľa toho či sa polymeruje L-laktid alebo DL- laktid sa líši teplota. Pre polymeráciu L-laktidu sa bežne teploty pohybujú medzi  $105\text{-}180^{\circ}\text{C}$  a pre DL- laktid v rozmedzí  $135\text{-}155^{\circ}\text{C}$ . [34]

## 2.4 Vlastnosti

### *Mechanické vlastnosti*

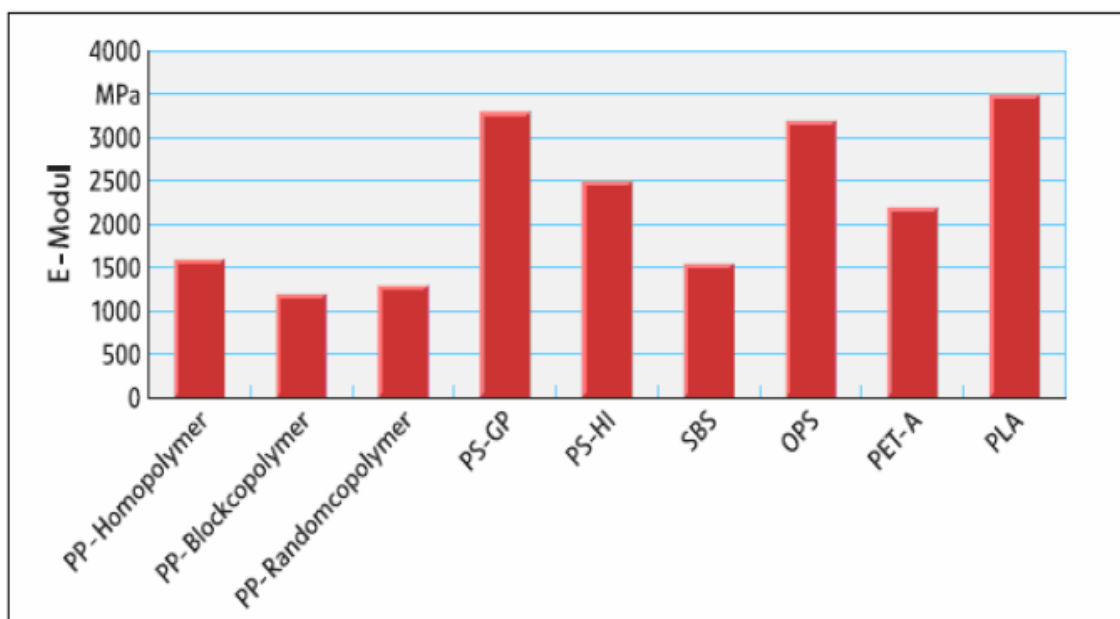
PLA má dobré mechanické vlastnosti v porovnaní so štandardnými termoplastami. Má nízku rázovú pevnosť porovnateľnú s nemäkčeným PVC. Tuhosť, tvrdosť, rázová pevnosť a pružnosť je dôležitá pre aplikácie ako nápojové fľaše a hodnoty sú podobné hodnotám pre PET. [15]

Mechanické vlastnosti PLA však tiež zásadne závisia na molekulovej váhe, nad molekulárnej štruktúre, orientácii molekúl.

	Modul pružnosti v tahu [Mpa]	Rázová pevnosť [J/m]	Modul pružnosti v ohybu [Mpa]	Prodloužení při přetržení [%]
PLA	3834	24.6	3689	4
Polystyren	3400	27.8	3303	2
iPP	1400	80.1	1503	400
HDPE	1000	128.2	800	600

Obrázok 19 Porovnanie mechanických vlastností PLA s 96% optickou čistotou (96% L isomeru) s inými termosplastami [17]

Porovnanie modulu elasticity PLA s inými polymérmi používanými predovšetkým v obalovom priemysle. PLA má z nich najväčší modul elasticity.



Obrázok 20 Porovnanie modulu elasticity polymerov používaných v obalovom priemysle [18]

***Tepeľné vlastnosti***

PLA je tuhý pri izbovej teplote.  $T_g$  je obvykle medzi 55- 65°C a  $T_m$  polylaktidu zloženého iba z L alebo D formy je medzi 160- 170°C. Vlastnosti sa dajú modifikovať pomerom L a D isomeru a týmito modifikáciami bolo dosiahnuté nízkych teplôt tavenia okolo 130°C a dokonca aj o mnoho vyšších až okolo 220°C [19]

***Fyzikálne vlastnosti***

Špecifická hustota PLA je 1,24 g.cm<sup>-3</sup> je nižšia ako hustota u PET (1,34 g.cm<sup>-3</sup>), ale zároveň je vyššia ako hustota u väčšiny bežných polymérov, ktorá sa pohybuje okolo 0,8- 1,1 g.cm<sup>-3</sup>. PLA je pomerne vysoko transparentný. Iba o niečo málo než PET-A, ale zato viac transparentný ako napríklad PP, SBS, alebo OPS. Znížený stupeň krystalinity zvyšuje optické vlastnosti, naopak vysoký stupeň krystalinity zvyšuje zákal a optické vlastnosti sú horšie. [13,17]

Prehľad základných mechanických a fyzikálnych vlastností nájdeme na nasledujúcom obrázku. Avšak je potreba pripomenúť, že vlastnosti sú silne ovplyvnené zastúpeným D- isomeru v reťazci polyméru. S jeho rastúcim množstvom sa znižuje krystalinita, čoho následkom je predovšetkým zníženie teploty tavenia a skelného prechodu a naopak veľmi nepatrný nárast hustoty. Pri obsahu D- isomeru väčšom ako cca 12,5% je polymer skoro úplne amorfný. [14]

Niektoré vlastnosti sa môžu mierne líšiť kvôli postupu výroby, nečistôt, zostatkového množstva katalyzátoru, orientácie makromolekúl a samozrejme molekulovou hmotnosťou.

<b>Veličina</b>	<b>L-PLA</b>	<b>DL-PLA</b>
Krystalinita - $X_c$ [%]	35	A
Teplota tání - $T_m$ [°C]	175	A
Skelný prechod - $T_g$ [°C]	65	57
Hustota [kg.m <sup>-3</sup> ]	1.2-1.3	1.2-1.3
Pevnosť v tahu [MPa]	~70-100	35
Modul pružnosti [GPa]	3.5	1.7
A: amorfní		

Obrázok 21 Niektoré vlastnosti L a DL- PLA [17]

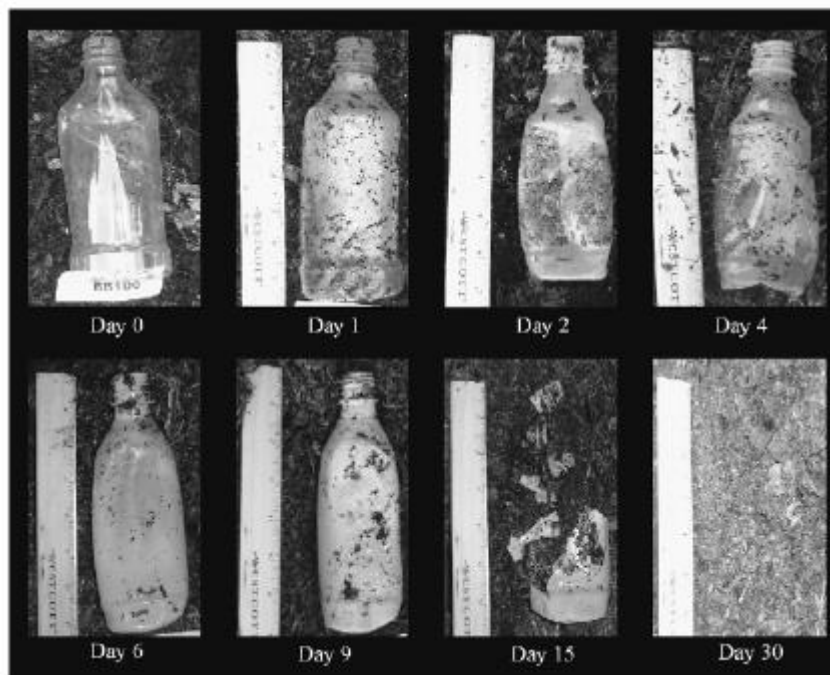
<b>% L formy v PLA</b>	<b>T<sub>g</sub>, °C</b>	<b>T<sub>m</sub>, °C</b>
100	60	184
98	61.5	176.2
92.2	60.3	158.5
87.5	58	A
80	57.5	A
45	49.2	A
<b>A: amorfní</b>		

Obrázok 22 Niektoré vlastnosti PLA v závislosti na pomere L a D isomeru v reťazci [17]

Veľkou výhodou PLA je jeho priehľadnosť. Táto vlastnosť je spotrebiteľmi predovšetkým u potravinových obalov veľmi žiadaná, pretože poskytuje pocit transparentnosti. Preto sa dnes vyrábajú PLA fľaše a je pravdepodobné, že v blízkej dobe začnú PLA fľaše nahradzovať ťažko odbúrateľné PET fľaše, ktoré tvoria veľkú časť pevného odpadu. [20]

PLA nachádza už dnes uplatnenie predovšetkým vo forme obalových materiálov pre potraviny alebo iné výrobky s krátkou dobou životnosti. Môžeme sa teda s nimi stretnúť vo forme kelímok na pitie, alebo na jogurty, ale tiež priehľadných obalových fólií, misiek na ovocie, zeleninu alebo mäso. [20]

Bežnému spotrebiteľovi sa môže zdať pri pohľade na obrázok rozklad PLA až moc rýchly. Avšak rýchlosť rozkladu PLA možno do veľkej miery regulovať a to pomocou L a D isomeru mliečnej kyseliny prítomných v polymere. Vďaka tomu je možné pomerne presne regulovať dobu rozpadu materiálu a napríklad u jogurtov sa nestane, aby sa kelímok rozpadol skôr, než sa jogurt pokazí. [20]



Obrázok 23 Vizuálny priebeh degradácie PLA v reálnom komposte

Degradácia PLA významne závisí na niekoľkých faktoroch ,ktorých zmenou sa dá výrazne ovplyvniť. Sú to predovšetkým:

- Veľkosť a tvar výrobku
- Teplota
- Vlhkosť
- Krystalinita polyméru (zastúpenie L a D isomeru)
- Dĺžka reťazcov

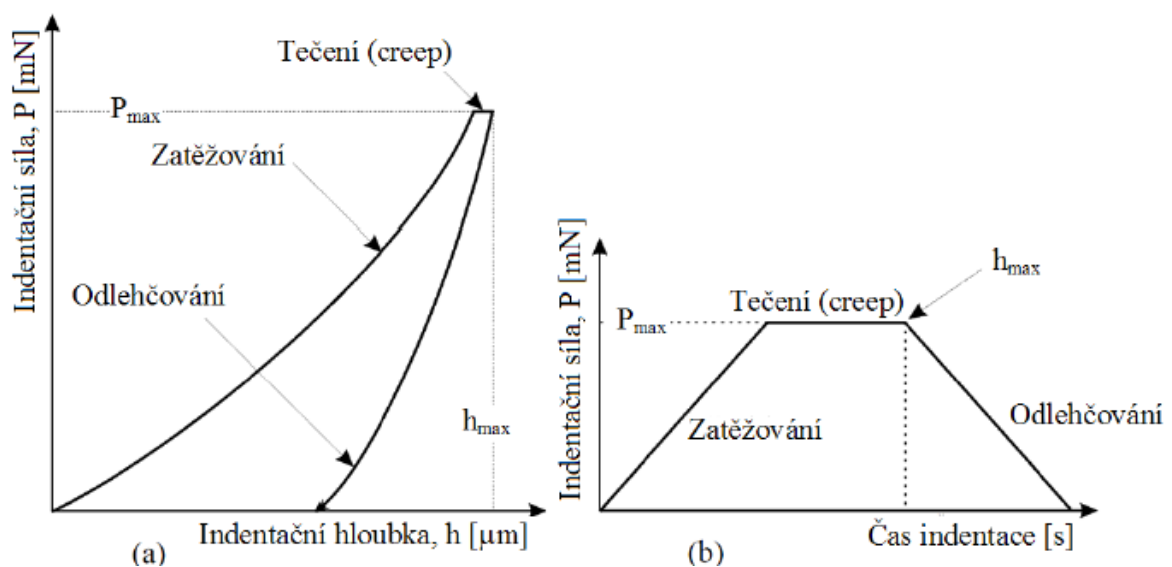
Produkty biodegradácie samotného PLA sú pre životné prostredie úplne neškodné. Ak chceme túto vlastnosť zachovať, je potrebné používať také aditíva (pigmenty, stabilizátory, katalyzátory), ktoré tak isto nevykazujú toxicitu. [21]

Veľmi dôležitou vlastnosťou PLA je jeho dobrá znášanlivosť v ľudskom tele- biokompatibilita. Ľudské telo po čase resorbuje bez toho aby tento proces pre neho predstavoval nadmerný stres. To sa využíva predovšetkým v medicíne, kedy sa práve z PLA vyrábajú samovstrebateľné stehy a implantáty. [20]

### 3 INŠTRUMENTOVANÁ SKÚŠKA TVRDOSTI

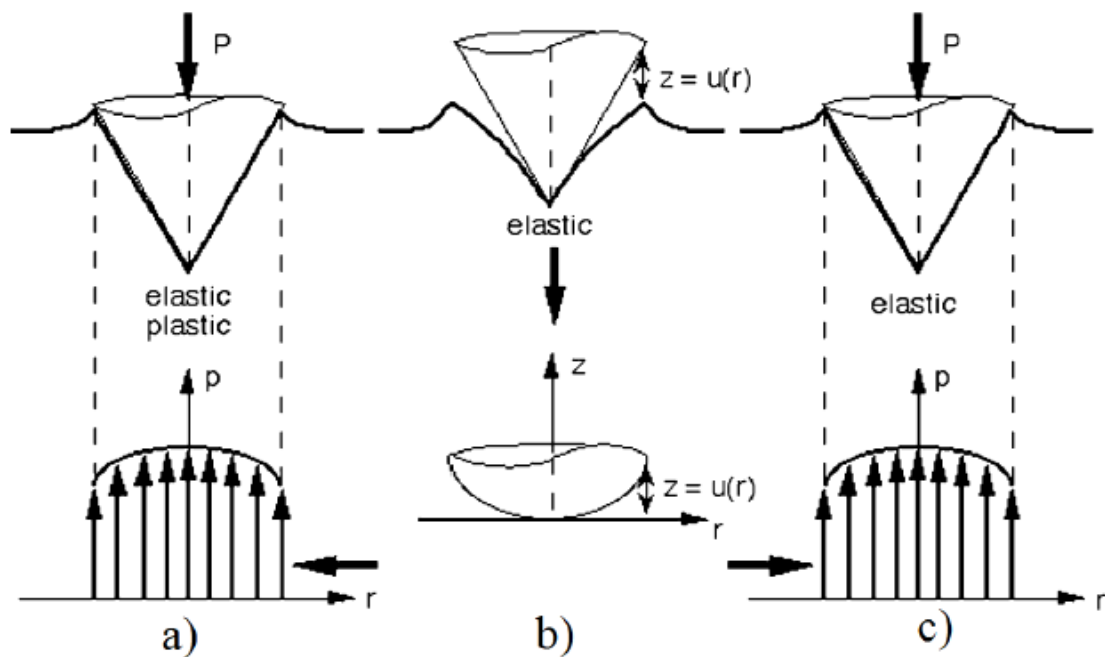
Skôr sa pre meranie tvrdosti používala klasická zobrazovacia metóda založená na zisťovaní rozmerov reziduálneho vtlačku. Tá sa postupne s rozvojom technológie tenkých vrstiev a požiadavkou na meranie miestnych mechanických vlastností stala nedostatočnou. Jej hlavné nevýhody pozostávali hlavne v nemožnosti merať mechanické vlastnosti veľmi tenkých alebo veľmi elastických vrstiev. Tieto dôvody viedli k vzniku novej indentačnej techniky nazývanej DSI- Depth Sensing Indentation. Metóda DSI datuje svoj vznik v sedemdesiatych rokoch dvadsiateho storočia, ktorej autori boli Bulichev a Alekin. Hlavné vylepšenie metodológie, analýzy a zhromažďovania dát urobili až Oliver a Pharr na začiatku osemdesiatych rokov. V porovnaní s ostatnými metódami merania tvrdosti je DSI metódou novou.[22]

Princípom metódy je súčasná detekcia okamžitej zmeny hĺbky prieniku indentoru do skúmaného materiálu a nárast/pokles zaťaženia v priebehu celého zaťažovacieho a odľahčovacieho procesu. Grafickým spracovaním dát vzniká charakteristická indentačná krivky zaťaženia- hĺbka vtlačku. Prvou fázou indentačného cyklu je riadené zaťažovanie behom ktorého je na indentor definovanou rýchlosťou aplikovaná zaťažujúca sila. Druhá fáza cyklu sa označuje ako odľahčovanie a pozostáva v postupnom znižovaní zaťažujúcej sily až na hodnotu nulovú. Často sa medzi zaťažovanie a odľahčovanie vkladá výdrž na aplikovanom zaťažení, počas ktorej je vzorka vystavená maximálnej zaťažujúcej sile, čo umožňuje skúmať tečenie. [23] [24]



Obrázok 24 a- indentačná krivky, b- časový diagram indentačnej skúšky [23]

Počas zaťažovania dochádza k elasticko- plastickej deformácii a tvar vtláčku odpovedá tvaru indentoru, viac menej počas odľahčovania dochádza k elastickému zotaveniu a nastáva zmena tvaru vtláčku, kde tvar neodpovedá tvaru indentoru. Počas opätovného zaťaženia sa kontaktná plocha postupne zväčšuje až do plného zaťaženia. Pri procese opätovného zaťaženia a odľahčenia dochádza v oboch procesoch k elastickej deformácii. [25]



Obrázok 25 Priebek odľahčovania a zaťažovania indentoru [25]

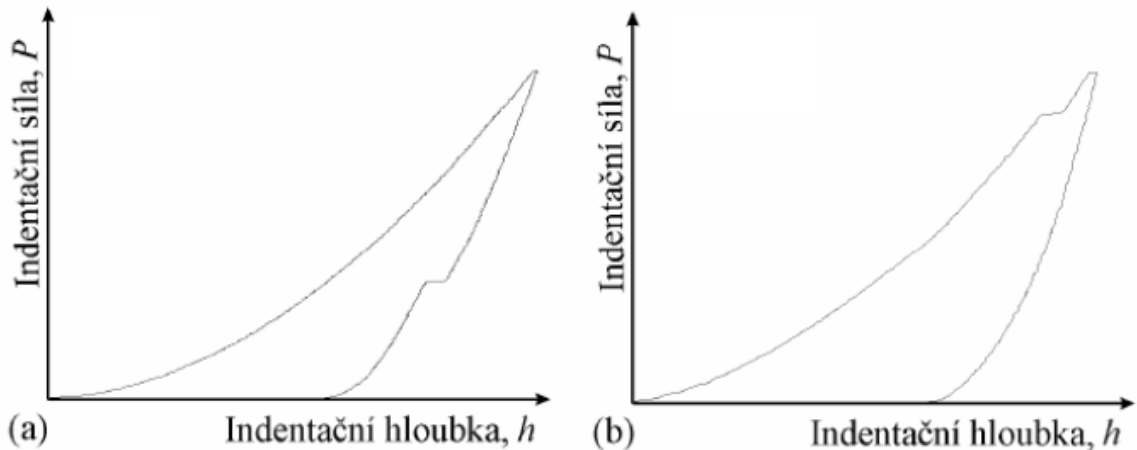
Pomocou inštrumentovanej skúšky možno vyhodnotiť elastický modul, tečenie materiálu, lomovú húževnatosť, fázové transformácie a prácu vynaloženú na vtláčok. [23]

### 3.1 Indentačné krivky

Metóda DSI sa v praxi používa na širokom množstve materiálov, od mäkkých polymérov až po tvrdé uhlíkové diamantu podobné vrstvy. Podstatou inštrumentovanej skúšky mikrotvrdosti je kontinuálny záznam zaťažujúcej sily  $P$  a okamžitej polohy indentoru  $h$ . Grafické vyjadrenie tejto závislosti sa označuje ako indentačná krivka. [23]

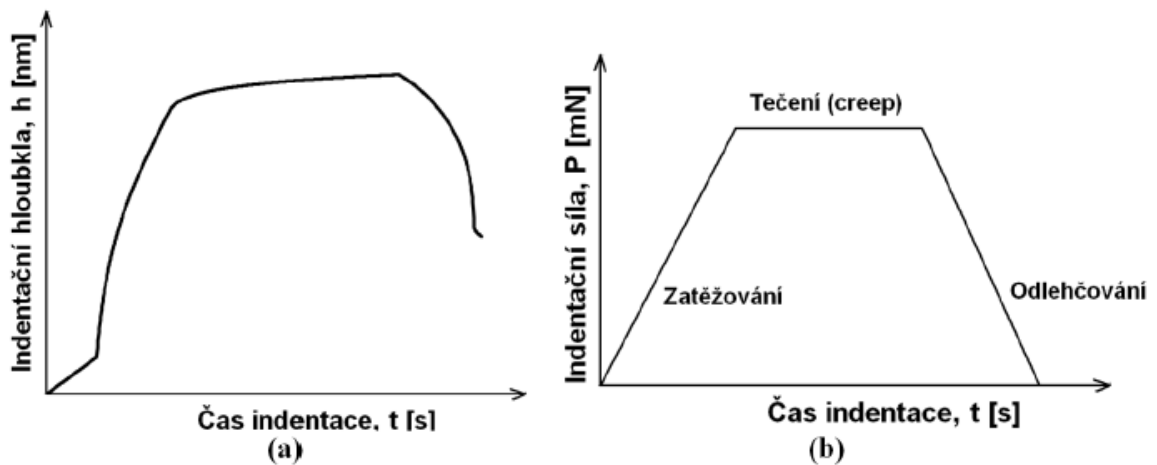
Odozva meraného materiálu na indentáciu je hlavným činiteľom, ktorý ovplyvňuje tvar indentačnej krivky. Tvar indentačnej krivky a to ako v zaťažujúcej, tak aj odľahčujúcej fáze neslúži iba v výpočtom tvrdosti a modulu pružnosti, ale je zdrojom ďalších veľmi dôležitých informácií, napr. fázovej transformácie, trhliny a delaminácie vrstvy sa na indentačnej krivke prejavujú nespojitým priebehom. [22]





Obrázok 26 Nespojité priebeh indentačných kriviek, a-fázová transformácia, b-praskanie pri transformáciách [23]

Ako doplnkovú informáciu vypovedajúcu o odozve materiál na plynulé zaťaženie/odľahčenie možno použiť grafickú závislosť zaťaženia- čas alebo závislosť hĺbka prieniku- čas.



Obrázok 27 Závislosť zataženie- čas (a), hĺbka prieniku- čas (b)

Pri zaťažovaní indentoru sú počiatočné deformácie elastické. S postupným zaťažovaním indentoru dochádza k zvyšovaniu tlaku pod indentorom. Ak prekročí takto indukované napätie medzu klzu, potom sa už výrazne prejavuje plastická deformácia. Obecné je zaťažujúca krivka pre elasticko- plastický materiál popísaná tzv. Mayerovým zákonom: [23]

$$P = \lambda \cdot h^m$$

kde koeficient  $\lambda$  je funkciou materiálových vlastností a tvaru indentoru.

Pri odľahčovaní indentoru u čistého elastického materiálu sa odľahčovacia krivka kryje s krivkou zaťažovacou, čo korešponduje s nulovou plastickou deformáciou. Štúdiu odľahčovacích kriviek bola doteraz venovaná značná pozornosť. Najčastejšie sa odľahčovacia krivky popisuje nasledujúcim predpisom: [26]

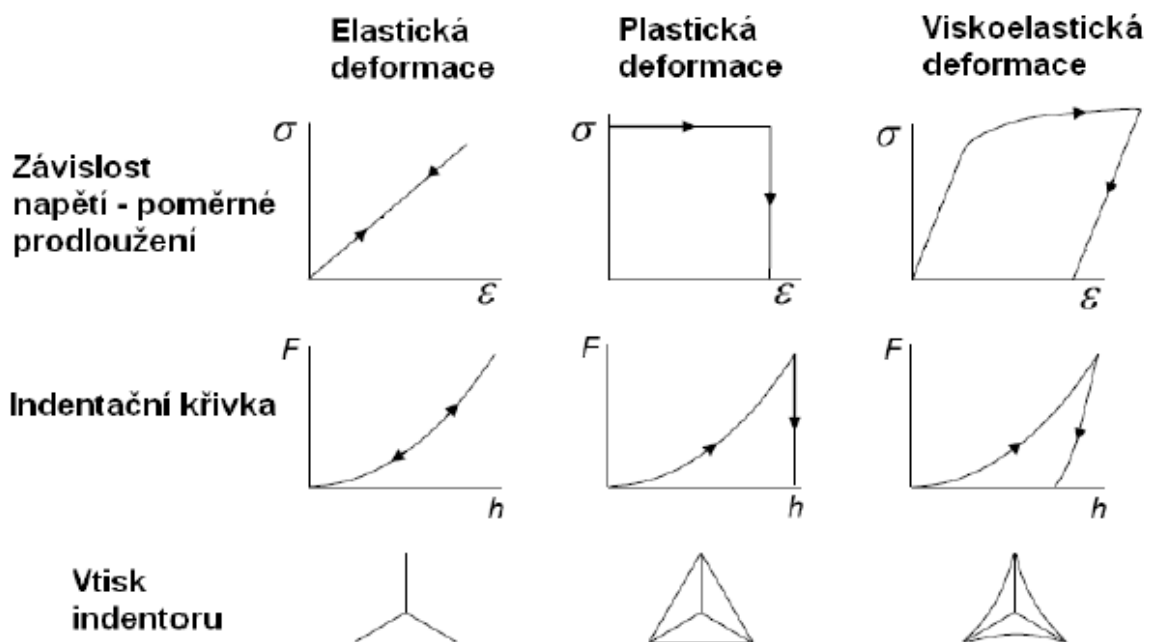
$$P = \lambda \cdot (h - h_f)^m$$

Kde parameter  $\lambda$  závisí na indentačnej hĺbke a nie je materiálovou konštantou. Pre konický indentor je hypotetická hodnota exponent  $m=2$ , reálne sa však hodnota pohybuje v rozmedzí 1,2 až 1,7.

Vzhľadom ku skutočnosti, že indentačné skúšky iniciujú v materiáli trojosí stav napätosti, môžeme tu vidieť rozdiel medzi grafickými priebehmi klasickej skúšky v ťahu tj. jednoosí stav napätosti a trojosím stavom napätosti vyvedením pomocou inštrumentálnej skúšky tvrdosti. [22]

Podľa reakcie na vonkajšie silové pôsobenie možno materiály rozdeliť do troch skupín

- Elastické
- Plastické
- Elasticko- plastické (viskoelastické)



Obrázok 28 Charakteristické tvary indentačných kriviek pre rôzne materiály

V prípade čistej elastickej odozvy na indentáciu nenastáva žiadna plastická deformácia tj. žiadny viditeľný zostatkový vtláčok. Napätie, ktoré indenter indukuje vo vzorku sa uloží ako elastická deformačná energia, ktorá sa v priebehu odľahčovanie úplne uvoľní. U materiálu čisto plastického nedochádza behom indentácie k elastickej deformácii. Pretože vnútri vzorku nedošlo k rozvoji elastickej deformácie v priebehu zaťažovania, je výsledkom celého indentačného cyklu vtláčok, ktorého hĺbka odpovedá hĺbke pri maximálnom zaťažení indenteru. [27]

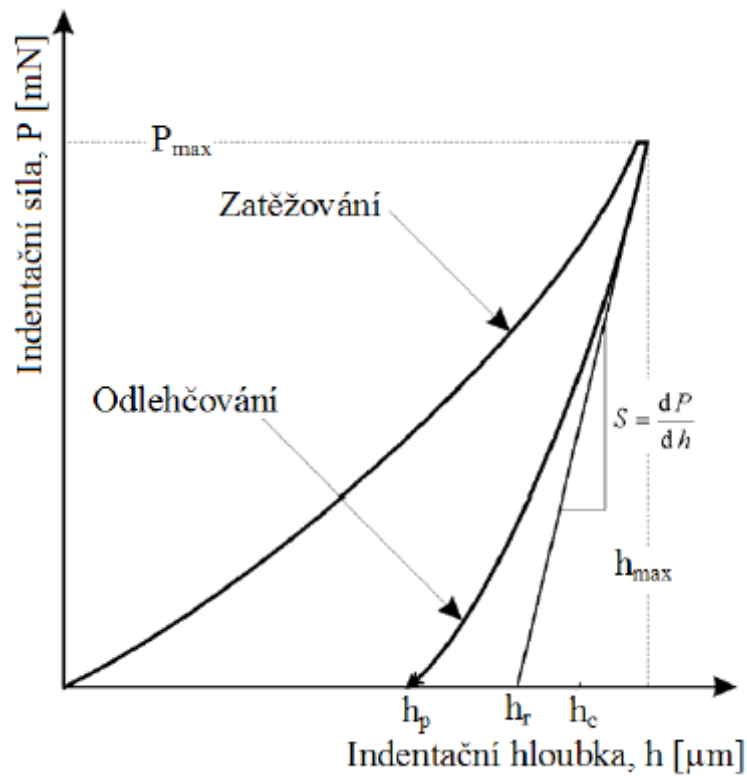
Väčšina materiálov, hlavne konštrukčných reaguje na vonkajšie zaťaženie elasto- plasticky a ich indentačné krivky tak tvoria stred medzi indentačnými krivkami, ktoré vytvárajú predchádzajúce dve skupiny materiálov. Zaťažujúca krivka elasto- plastického materiálu je určená ako elastickou, tak aj plastickou deformáciou indentovaného materiálu.

Je nutné poznamenať, že zatiaľ neexistuje teória, ktorá by presne popisovala proces indentácie do elasticko- plastického materiálu. Analytické riešenia vedú k zložitým nelineárnym rovniciam s množstvom parametrov, popisujúcich chovanie materiálu, za pomoci metódy konečných prvkov (FEM). [28] [29]

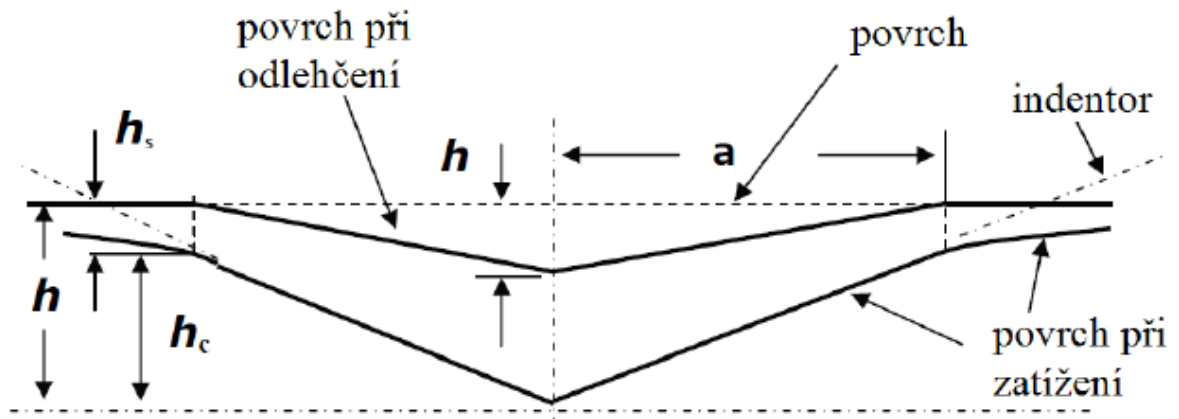
### 3.2 Stanovenie parametrov

Výsledkom inštrumentovanej skúšky mikrotvrdości sú okamžité hodnoty zaťažujúcej sily  $P$  a hĺbky  $h$ . K výpočtu tvrdości a elastického modulu z týchto dát sa v súčasnosti najčastejšie používa metóda Olivera a Pharr. [30]

Metóda je založená na predpoklade elasticko- plastického zaťažovania a elastického odľahčovania. Základnými meranými veličinami vystupujúcimi v analýze sú maximálna zaťažujúca sila  $P_{max}$ , maximálna indentačná hĺbka  $h_{max}$  a kontaktná tuhosť  $S$ , ktorá je definovaná ako smernica tečny počiatočnej časti odľahčovacej krivky. [23]



Obrázok 29 Indentačná krivka [25]



Obrázok 30 Schéma zaťažovania a odľahčovania

Kontaktná tuhosť  $S$  sa vypočíta podľa nasledujúceho vzťahu:

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_m$$

Priebeh zaťažujúcej sily potom bude, obr.28

$$P = P_{\max} \cdot \left( \frac{h - h_p}{h_{\max} - h_p} \right)^m$$

Hĺbka  $h_c$  sa vypočíta ako hĺbka kontaktu vnikajúceho telesa so skúšobným telesom pri  $P_{\max}$  a  $h_r$  je hĺbka priesečníkov tečny a osou hĺbky vtlačku: [16]

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_r)$$

$$h_r = h_{\max} - \frac{P_{\max}}{S}$$

### 3.2.1 Tvrdosť

Vtlačová tvrdosť  $H_{IT}$  je mierou rezistencie k trvalej deformácii alebo poškodeniu.

Vtlačová tvrdosť  $H_{IT}$  sa obecnne definuje ako maximálna zaťažujúca sila  $P_{\max}$  podelená priemetom kontaktnej plochy vnikajúceho telesa s telesom skúšobným  $A_p$ . [31] [32]

$$H_{IT} = \frac{P_{\max}}{A_p}$$

kde plocha povrchu  $A_p$  sa určí pre vnikajúce teleso podľa Vickersa: [32]

$$A_p = 24,50 \cdot h_c^2$$

kde plocha povrchu  $A_p$  sa určí pre vnikajúce teleso podľa Berkovicha: [32]

$$A_p = 23,96 \cdot h_c^2$$

Martenzova tvrdosť  $HM$  sa stanoví z krivky zaťaženie/ hĺbka vtlačku v oblasti rastúceho skúšobného zaťaženia. Tvrdosť podľa Martenza zahŕňa plastickú a pružnú deformáciu, teda  $HM$  môže byť spočítaná pre všetky materiály.[32]

Martenzova tvrdost' HM je definovaná ako zaťažujúca sila  $P$  podelená plochou povrchu vnikajúceho telesa  $A_s(h)$  vo vzdialenosti  $h$  od hrotu a je vyjadrená v  $N/mm^2$ , teda: [31][32]

$$HM = \frac{P}{A_s(h)}$$

kde plocha povrchu  $A_s$  sa určí pre vnikajúce teleso podľa Vickersa: [32]

$$A_s(h) = \frac{4 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot h^2$$

Tvrdosť podľa Vickersa HV sa určí ako:

$$HV = \frac{P_{\max}}{9,81 \cdot A_c(h_c)}$$

### 3.2.2 Modul pružnosti

Ďalšie materiálové veličiny, ktoré možno získať z indentačných skúšok metódou DSI, sú vtlačový alebo indentačný modul  $E_{IT}$ , redukovaný modul  $E_R$  a komplexný modul  $E^*$

V ideálnom prípade má vtlačový modul presne rovnaký význam ako elastický (Youngov) modul. Obecné sa vtlačový modul určí zo smernice tečny slúžiacej k výpočtu vtlačovej tvrdosti  $H_{IT}$ , pričom pre indentačný vtlačový modul platí: [31] [32]

$$E_{IT} = E^* \cdot (1 - \nu_s^2)$$

kde  $\nu_s$  je Poissonov pomer skúšobného telesa a volí sa pre kovové materiály 0,2 až 0,4 a pre polymerné materiály 0,3 až 0,4 a  $E^*$  je komplexný modul. Redukovaný modul  $E_r$  je definovaný z nasledujúcej rovnice: [31] [32]

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot C \sqrt{A_p}}$$

Kde  $A_p$  je priemet kontaktnej plochy a  $C$  je kontaktná poddajnosť. Komplexný modul  $E^*$  je určený ako: [31] [32]

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$$

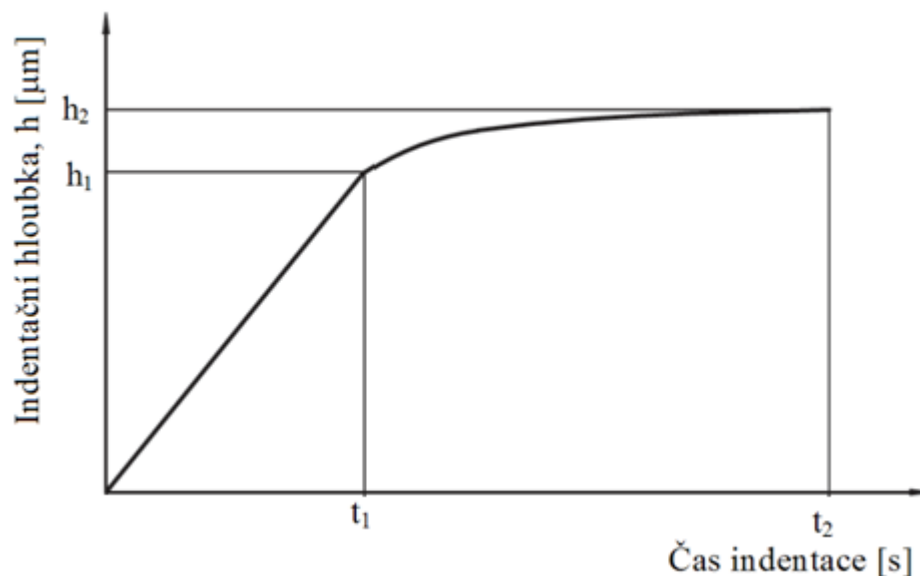
kde  $E_i$  je modul vnikajúceho telesa,  $E_r$  je redukovaný modul vtláčového kontaktu a  $\nu_i$  je Poissonov pomer vnikajúceho telesa. [31] [32]

### 3.2.3 Vtláčové tečenie

Ak sa pri konštantnom zaťažení meria zmena hĺbky vtláčku, môže sa vypočítať relatívna hĺbka vtláčku, ide o hodnotu tečenia materiálu (creep). Vtláčové tečenie  $C_{\Pi}$  je určené zo vzťahu: [31] [32]

$$C_{\Pi} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100$$

kde  $h_1$  je hĺbka vtláčku v čase  $t_1$ , kedy je dosiahnuté skúšobného zaťaženia a  $h_2$  je hĺbka vtláčku v čase  $t_2$ , pri výdrži na dosiahnutom maximálnom skúšobnom zaťažení. [31]



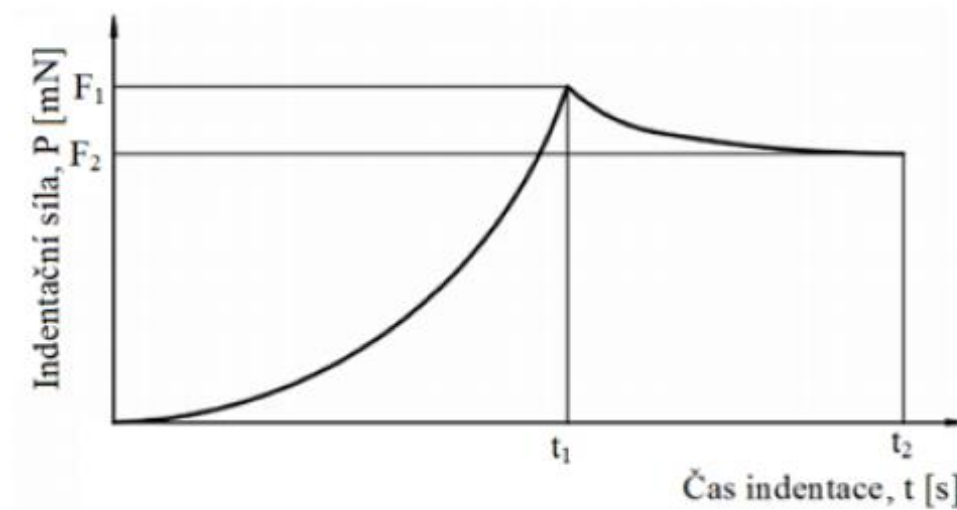
Obrázok 31 Vyjadrenie vtláčového tečenia [32]

### 3.2.4 Vtlačová relaxácia

Ak sa pri konštantnej hĺbke vtlačku meria zmena skúšobného zaťaženia, môže sa vypočítať relatívna zmena skúšobného zaťaženia, hodnota relaxácie  $R_{IT}$ : [31] [32]

$$R_{IT} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100$$

kde  $P_1$  je zaťaženie po dosiahnutí hĺbky vtlačku, ktorá je udržiavaná na konštantnej úrovni a  $P_2$  je zaťaženie po čase, kedy bola hĺbka vtlačku udržiavaná na konštantnej úrovni.



Obrázok 32 Vyjadrenie vtlačovej relaxácie [32]

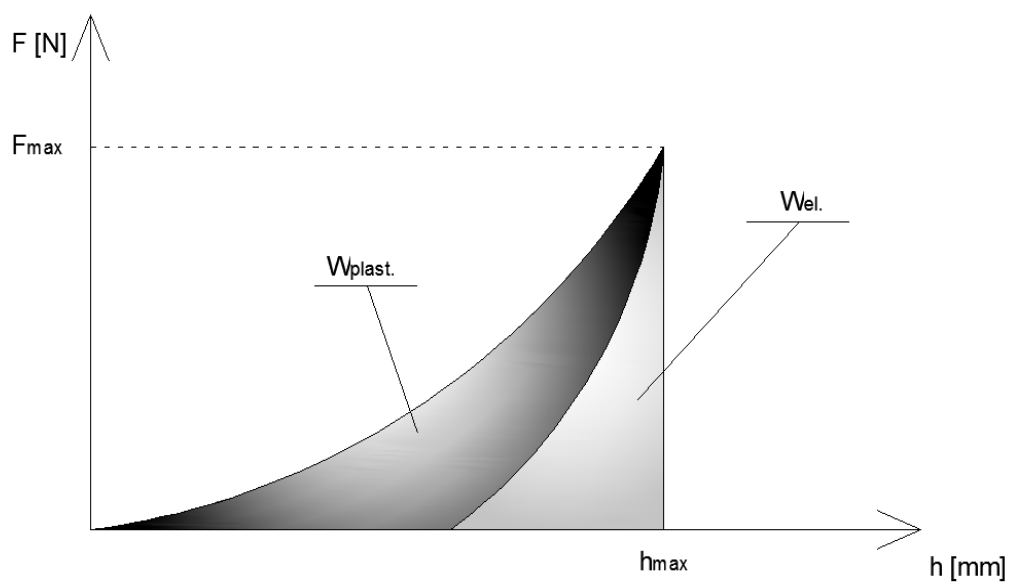
### 3.2.5 Deformačná práca

Indentačná krivka je obecnou zdrojovou veľkého množstva informácií. Celková práca  $W_{total}$  spotrebovaná v priebehu indentačného cyklu je rovná ploche pod zaťažovacou krivkou. Plocha medzi zaťažovacou a odľahčovacou krivkou udáva nevratnú plastickú prácu  $W_{plast}$  a plocha pod odľahčovacou krivkou zasa vratnú elastickejšiu prácu  $W_{elast}$ . Koeficient spätnej relaxácie  $\eta_{IT}$  je popísaný ako podiel elastickej práce  $W_{elast}$  a celkovej práce  $W_{total}$ . [31] [32]

$$W_{total} = W_{plast} + W_{elast}$$

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \cdot 100$$





Obrázok 33 Indentačná krivka- deformačnej práce

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CIEĽ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce bolo meranie vlastností povrchovej vrstvy PLA inštrumentovanou skúškou nanotvrdosti temperovaného pri rôznych teplotách

Testované skúšobné telesá boli vyrobené technológiou vstrekovania na vstrekovacom stroji ARABURG ALLROUNDER 470 C. skúšobné telesá boli následne temperované v peci pri teplotách 90, 100, 110, 120, 130, 140°C. Meranie inštrumentovanej skúšky nanotvrdosti prebehlo na nanotvrdometri (NHT2)- Opx/Cpx od firmy CSM Instruments pri zaťažení 10mN, 50 mN a 250 mN. Namerané hodnoty boli graficky znázornené a vyhodnotené.

Cieľom diplomovej práce bolo:

1. Vypracovanie literárnej štúdie na dané téma
2. Príprava skúšobných telies pre experiment
3. Prevedenie experimentu
4. Vyhodnotenie nameraných výsledkov

Postup riešenia diplomovej práce:

- Príprava skúšobných telies

Vyrobiť skúšobné telesá vstrekovaním za určitých podmienok predpísaných výrobcom.

- Temperovanie skúšobných telies.

Skúšobné telesá temperovať pri teplote 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C a výdrži 1 hodinu na každej teplote.

- Prevedenie skúšky nanotvrdosti

Na skúšobných telesách vykonať Inštrumentovanú skúšku nanotvrdosti.

- Vyhodnotenie výsledkov experimentu

Vyhodnotenie experimentu a nameraných dat.

## 5 METÓDY SPRACOVANIA

### 5.1 Zvolený materiál

Pre experimentálu časť bol zvolený biopolymer kyseliny mliečnej s označením 4043D.

Polymer je dostupný v pilulkách. Aby bolo možné s ním pracovať, je ho treba dostatočne vysušiť, pri teplote 80°C po dobu 4 hodín. Polymer je stabilný v roztavenom stave, s tým, že sa následne musí vstreknúť do formy a nechať vychladnúť.

### 5.2 Procesné parametre

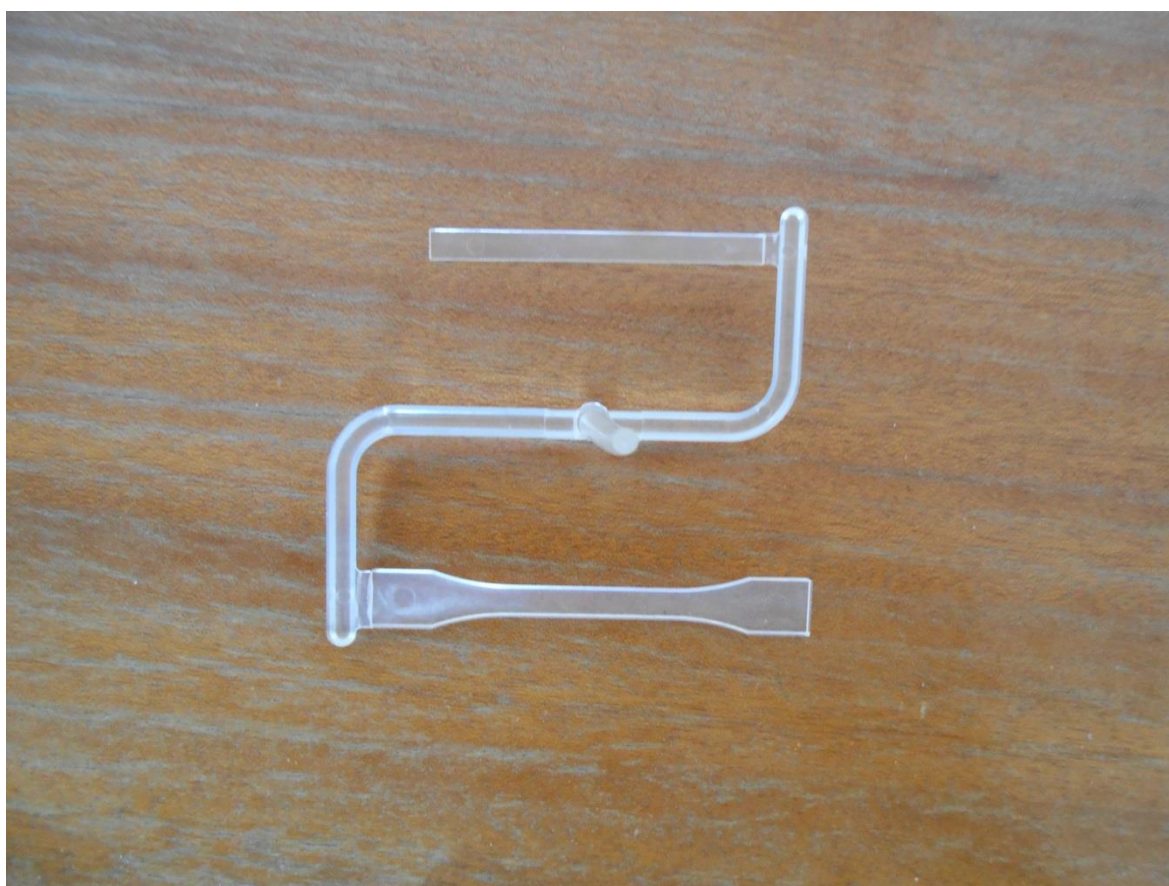
Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	410±15°F	210±8 °C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
MD Draw Temp.	140-160°F	60-70°C
TD Draw Temp.	160-175°F	70-80°C
Heat Set Oven	205-285°F	120-140°C

### 5.3 Príprava skúšobných telies

Skúšobné telesá z biopolyméru pre skúšku nanotvrlosti boli vyrobené technológiou vstrekovania. Vzorky boli vyrobené na vstrekovacom stroji ARBURG ALLROUNDER 470 C. Vstrekovacie podmienky a parametre boli nastavené podľa odporúčania výrobcu materiálu. Tvar skúšobných telies bol vyrobený podľa normy ČSN EN ISO 527-1.



Obrázok 34 Vstrekovací stroj ARBURG ALLROUNDER



Obrázok 35 Skušobné telesá s vtokom

#### 5.4 Merací prístroj a princíp merania

Meranie sa uskutočnilo na prístroji MicroCombi Tester od firmy CSM Instruments. Je to kompaktný stolný prístroj, ktorý môže byť použitý na akomkoľvek stabilnom stole. Jeho kombinované ovládanie z počítača a softwarom predstavuje ľahko použiteľný prístroj. Ako indentor bol použitý štvorboký diamantový ihlan s uhlom vrchola  $136^\circ$ . Meranie bolo prevedené metódou Depth Sensing Indentation a vyhodnotenie nano mechanických vlastností bolo prevedené metódou Oliver & Pharr.

Prístroj je používaný pre malé zaťaženia s hĺbkou merania v nanometroch. Prístroj môže prevádzať skúšky mikrotvrdoosti v rozsahu 0 až 30 N a skúšky nanotvrdoosti v rozsahu 0 až 500 mN.

U každého vzorku bolo vykonaných desať meraní metódou DSI. Namerané hodnoty boli statisticky spracované a vyhodnotené.

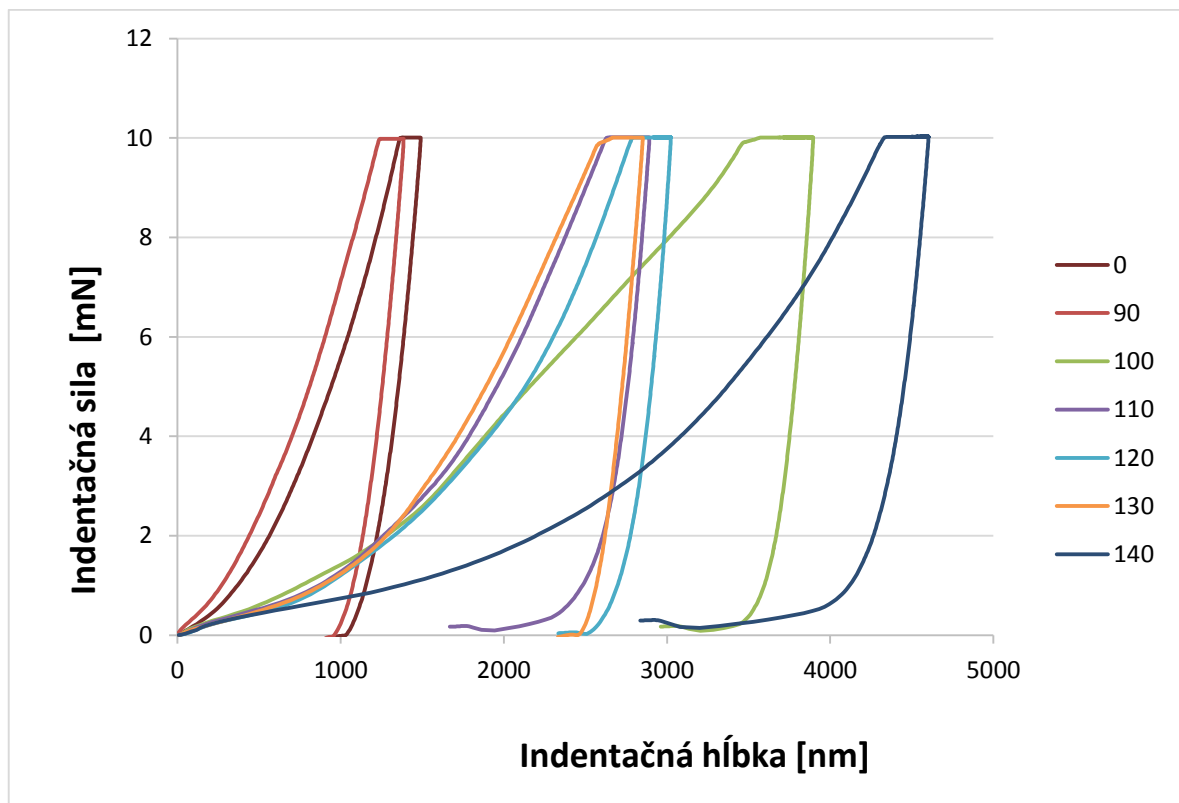


Obrázok 36 Tvrdomer

## 6 MERANIE NANO- MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ METÓDOU DSI

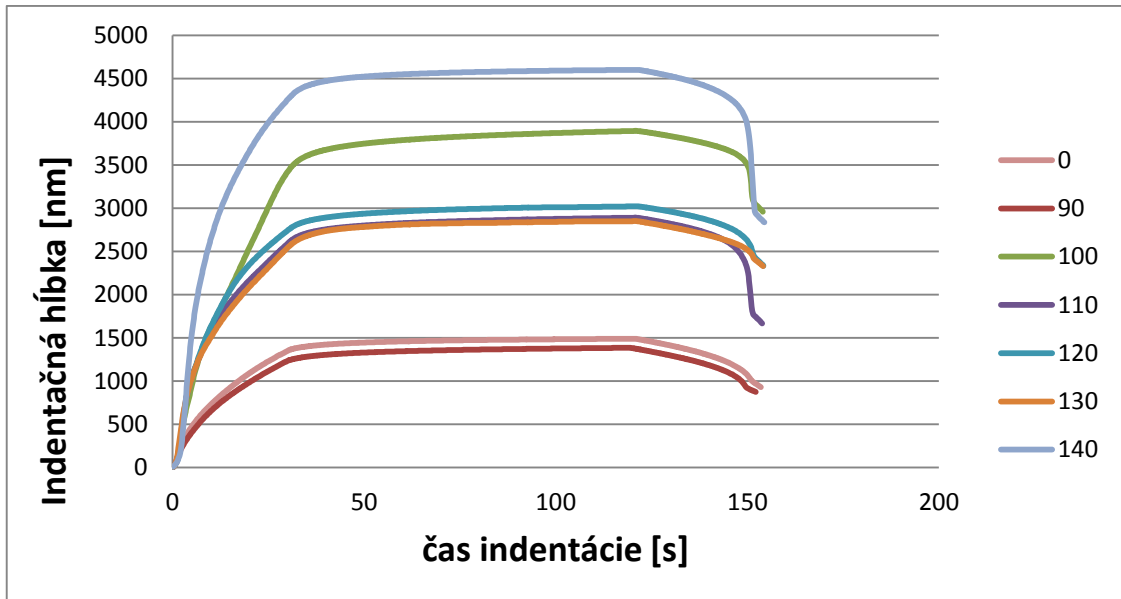
Metóda DSI sa používa nie len na meranie tvrdosti, nanotvrdosti. Z výsledkov nameraných hodnôt je možno získať veľa údajov, ktoré slúžia s posúdeniu mechanického chovania materiálu. Informácie sú získané z priebehu merania. Meranie zaznamenáva priebeh zaťažujúcej sily v závislosti na hĺbke preniknutia indentoru.

### 6.1.1 Pre zaťaženie 10 mN



Obrázok 37 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke

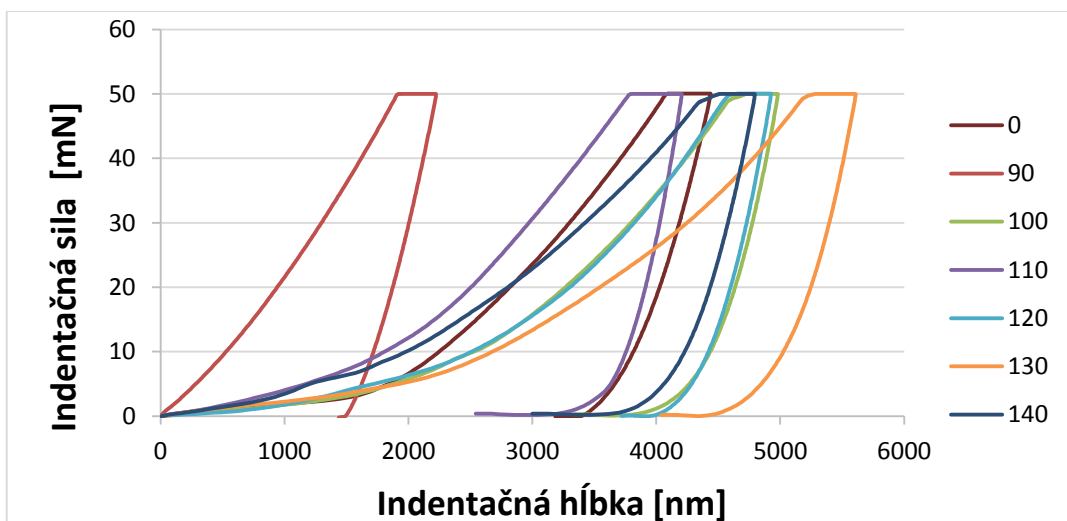
Na obrázku 38 je závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke. Z obrázku vidieť zmenu vlastností materiálu pri rôznych teplotách teplotácie. Najväčšie zmeny vlastností sa prejavili pri teplotách vzorkov pri teplote 140°C a 100°C.



Obrázok 38 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie

Na obrázku 39 je závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie pri konštantnej zaťažujúcej sile 10 mN. Najväčšie zmeny vlastností sa opäť prejavili pri vzorkách temperovaných teplotami 140°C a 100°C. Z indentačných kriviek je možnosť získať hodnoty vlačovej tvrdosti, veľkosti deformačnej práce, vlačového modulu. Časový priebeh indentačnej hĺbky je dôležitý pre určenie vlačového tečenia (creep).

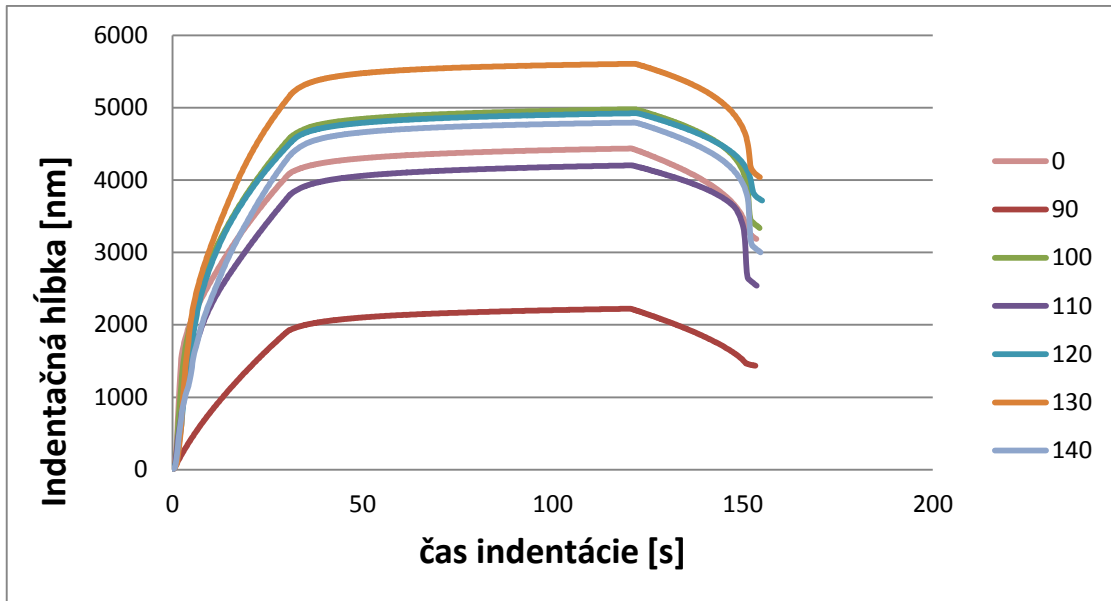
### 6.1.2 Pre zaťaženie 50 mN



Obrázok 39 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke

Na obrázku 40 je závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke pri maximálnej zaťažujúcej sile 50 mN. Z vyhodnotených nameraných hodnôt je zjavné, že najväčšie zmeny vlastností sa prejavili v teplote vzorkou pri teplote 90 a 130°C.

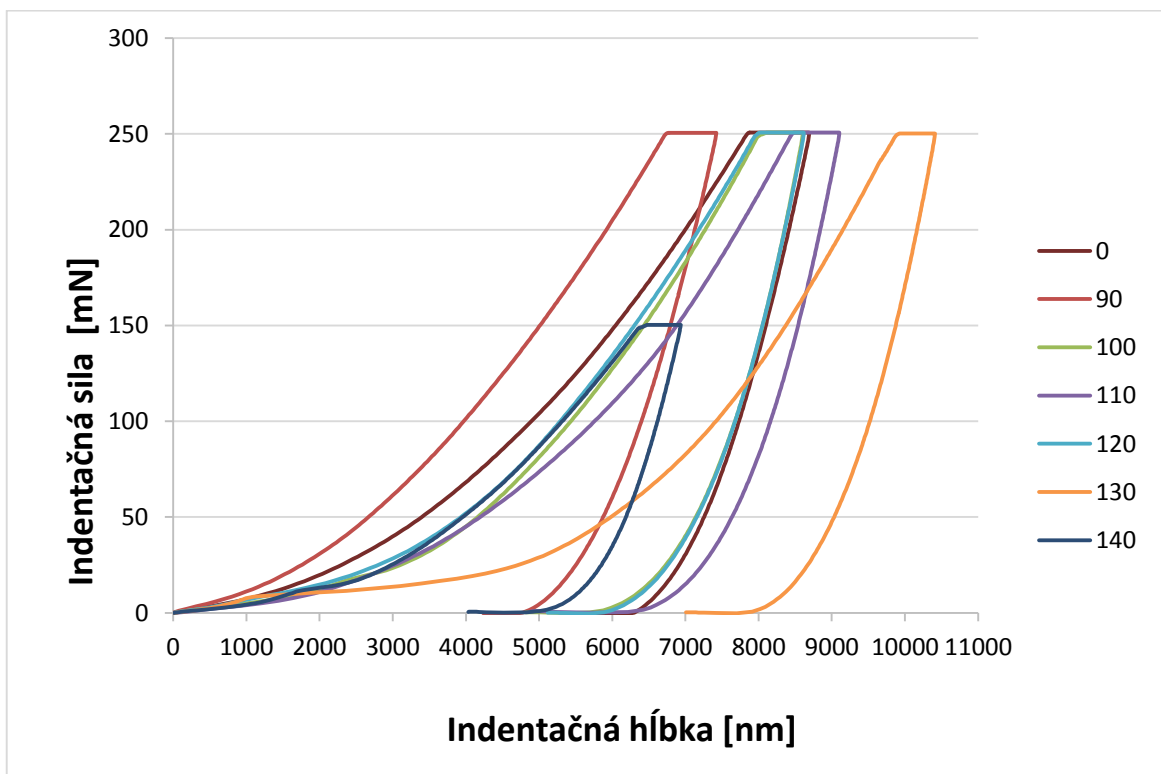




Obrázok 40 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie

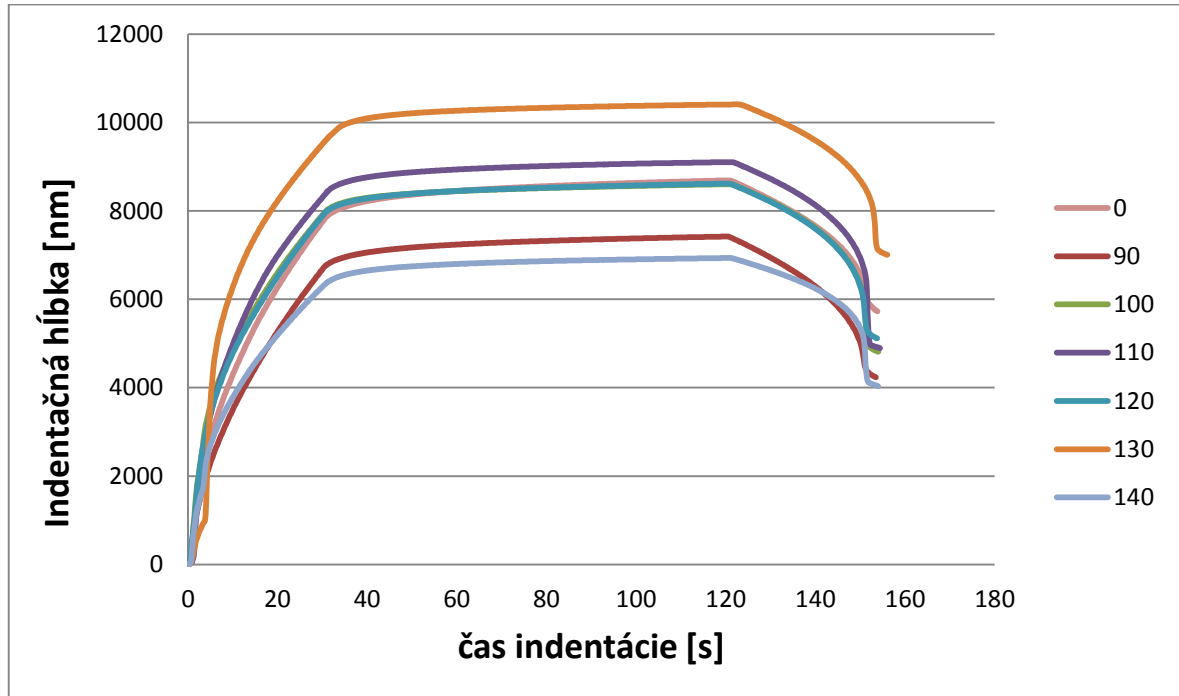
Na obrázku 41 je závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie pri konštantnej zaťažujúcej sile 50 mN. Najväčšie zmeny vlastností sa opäť prejavili pri vzorkách temperovaných teplotami 90°C a 130°C.

### 6.1.3 Pre zaťaženie 250 mN



Obrázok 41 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke

Na obrázku 42 je závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke pri maximálnej zaťažujúcej sile 250 mN. Z vyhodnotených nameraných hodnôt je zjavné, že najväčšie zmeny vlastností sa prejavili v teplote vzorkou pri teplote 90 a 130°C.



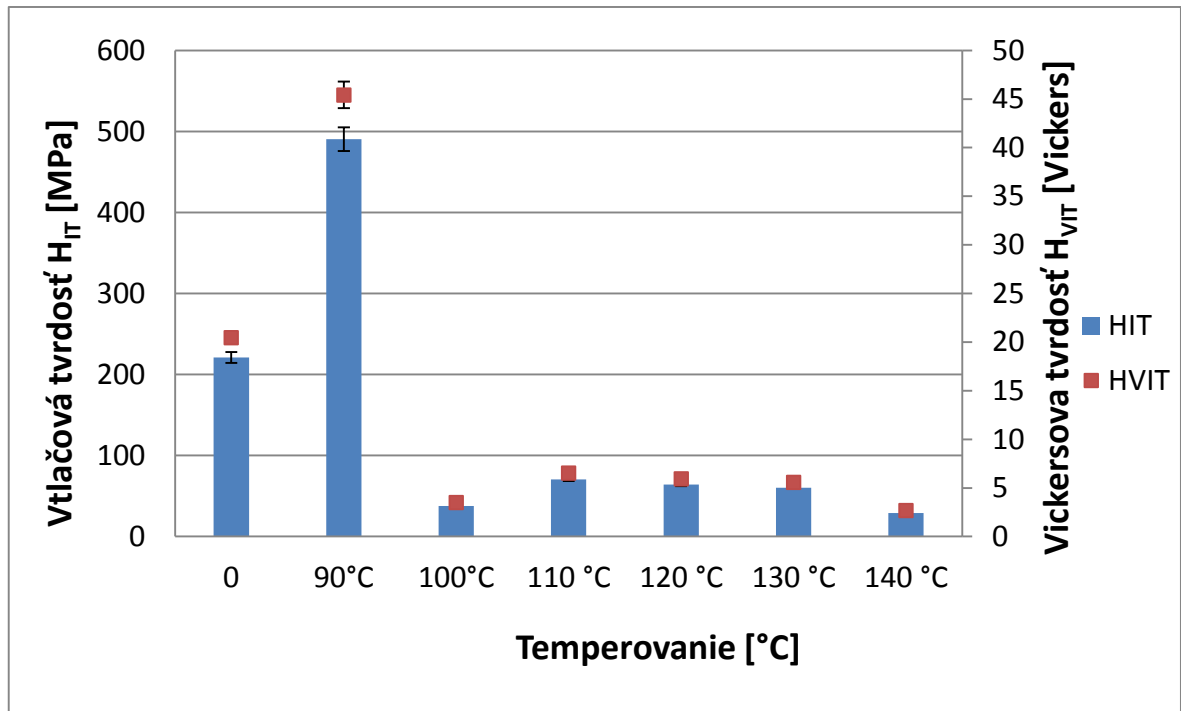
Obrázok 42 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie

Na obrázku 43 je závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie pri konštantnej zaťažujúcej sile 250 mN. Najväčšie zmeny vlastností sa opäť prejavili pri vzorkách temperovaných teplotami 90°C a 130°C.

## 6.2 Vickersová tvrdosť, vlačová tvrdosť $H_{IT}$

Vickersová a vlačová tvrdosť sú základné veličiny, ktoré sú získané pri Inštrumentovanej skúške tvrdosti. Vlačová tvrdosť je mierou rezistencie k trvalej deformácii, alebo poškodenia. Môžeme ju definovať ako maximálnu zaťažujúcu silu podelenú priemetom kontaktnej plochy.

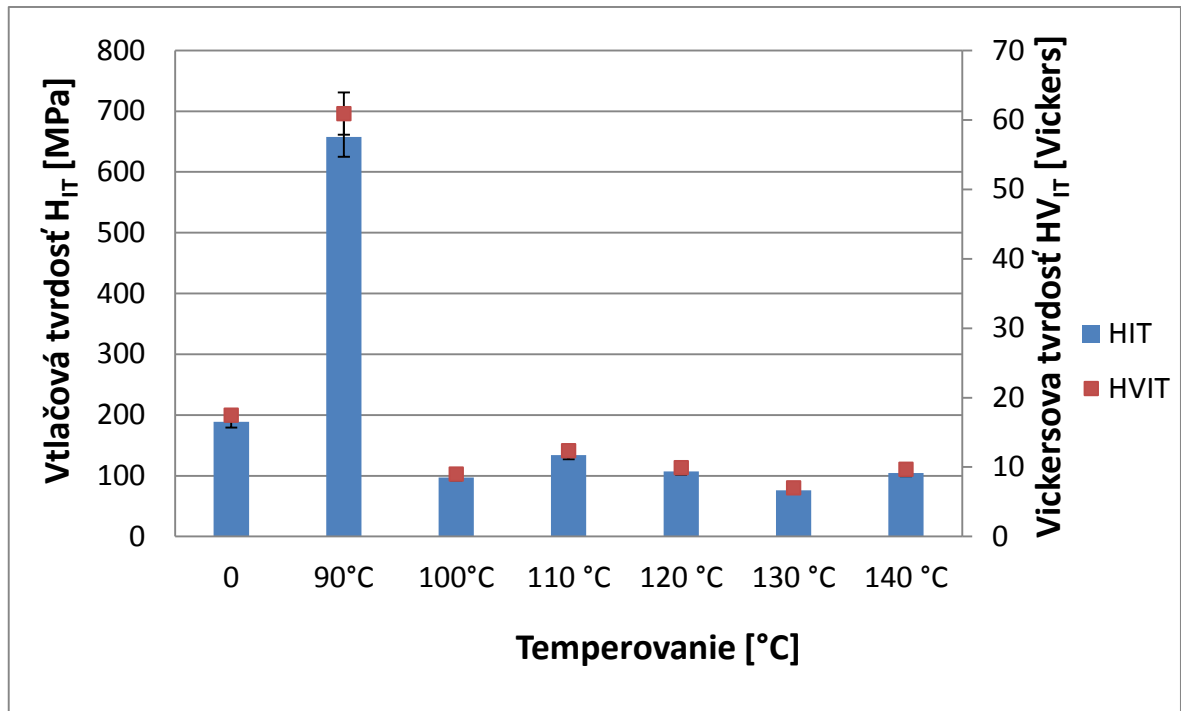
## 6.2.1 Pre zaťažujúcu silu 10 mN



Obrázok 43 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť

Namerané hodnoty dokazujú, že temperovanie sa prejaví u materiálu zmenou tvrdosti. Najväčšia nameraná hodnota vtlačovej aj Vickersovej tvrdosti bola pri vzorku temperovaným teplotou 90°C. Pri tejto teplote nastalo zvýšenie tvrdosti o 122% oproti netemperovanému vzorku. Naopak najmenšie namerané hodnoty sa nachádzajú pri vzorku temperovanom teplotou 140°C. pri tejto teplote došlo k zníženiu tvrdosti až o 87% oproti neožiarenému vzorku. Po temperácii nad teplotu 100°C zjavne dochádza k degradácii materiálu. Z obrázku 44 vyplýva, že Vickersová aj vtlačová tvrdosť sú temperáciou výrazne ovplyvnené.

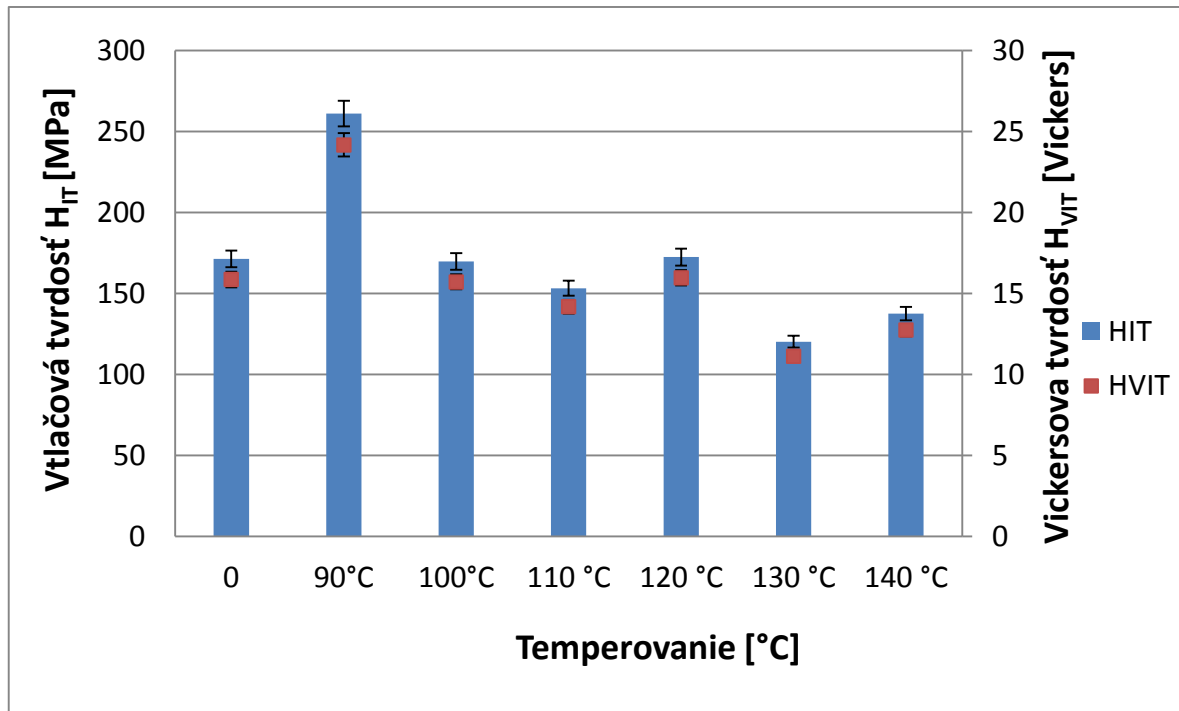
## 6.2.2 Pre zaťažujúcu silu 50 mN



Obrázok 44 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť

Namerané hodnoty dokazujú, že temperovanie sa prejaví u materiálu zmenou tvrdosti. Najväčšia nameraná hodnota vtlačovej aj Vickersovej tvrdosti bola pri vzorku temperovaným teplotou 90°C. Pri tejto teplote nastalo zvýšenie tvrdosti o 248% oproti netemperovanému vzorku. Naopak najmenšie namerané hodnoty sa nachádzajú pri vzorku temperovanom teplotou 130°C. pri tejto teplote došlo k zníženiu tvrdosti o 60% oproti neožiarenému vzorku. Po temperácii nad teplotu 100°C zjavne dochádza k degradácii materiálu. Z obrázku 45 vyplýva, že Vickersová aj vtlačová tvrdosť sú temperáciou výrazne ovplyvnené.

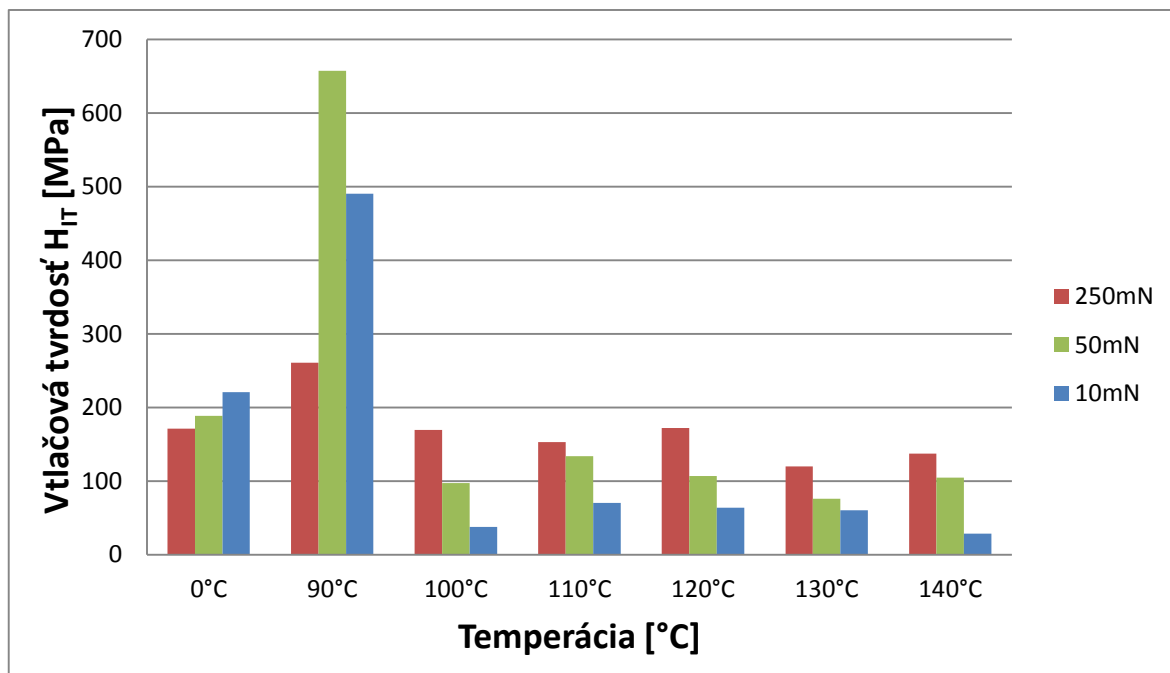
## 6.2.3 Pre zaťažujúcu silu 250 mN



Obrázok 45 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť

Namerané hodnoty v tlačovej a Vickersovej tvrdosti pri zaťažení 250 mN vykazujú najmenšie rozdiely medzi jednotlivými temperovanými vzorkami oproti predošlým zaťaženiám. Najväčšia nameraná hodnota v tlačovej aj Vickersovej tvrdosti bola pri vzorku temperovaným teplotou 90°C. Pri tejto teplote nastalo zvýšenie tvrdosti o 52% oproti netemperovanému vzorku. Naopak najmenšie namerané hodnoty sa nachádzajú pri vzorku temperovanom teplotou 130°C. pri tejto teplote došlo k zníženiu tvrdosti o 30% oproti neožiarenému vzorku. Z obrázku 46 vyplýva, že Vickersová aj v tlačová tvrdosť sú temperáciou výrazne ovplyvnené.

#### 6.2.4 Hodnotenie vlačovej tvrdosti $H_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách



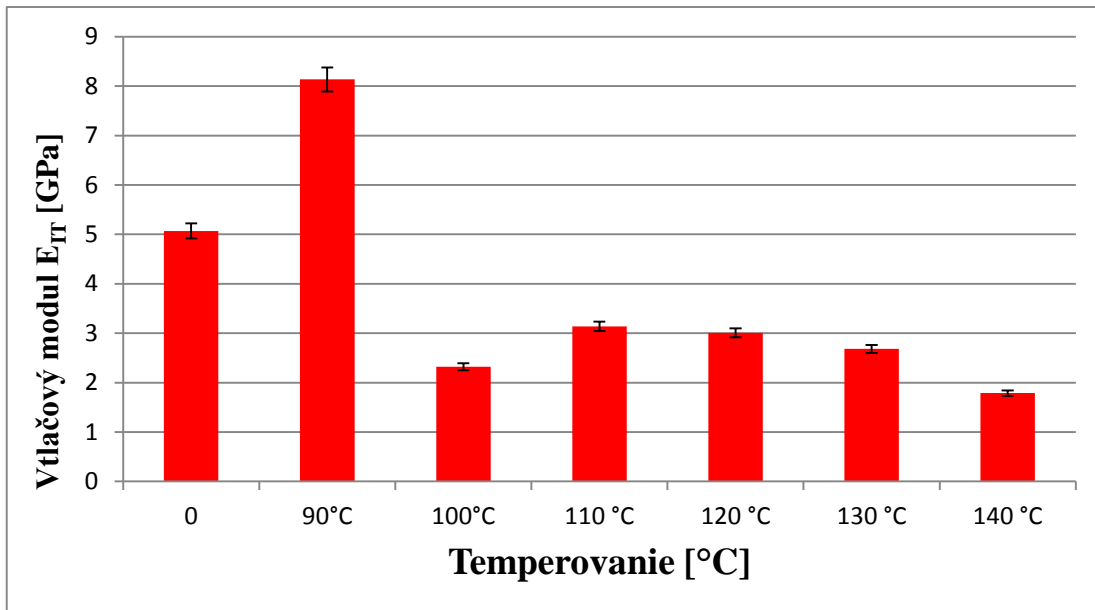
Obrázok 46 Vlačová tvrdosť pri rôznych zaťaženiach

Namerané hodnoty vlačovej tvrdosti pri rôznych zaťaženiach ukázali, že najväčšie hodnoty boli namerané pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C. U všetkých ostatných temperovaných vzorkách nastal pokles oproti netemperovanému materiálu. Najväčšie zmeny v nameraných hodnotách nastali pri zaťažení 10 mN. Naopak pri zaťažení 250 mN boli v nameraných hodnotách vlačovej tvrdosti oproti netemperovanému materiálu najmenšie rozdiely. Pri teplote vzorkov nad 100°C zrejme vedie k degradácii materiálu čo sa prejavilo znížením vlačovej tvrdosti.

### 6.3 Vlačový modul $E_{IT}$

Medzi ďalšie dôležité veličiny, ktoré možno získať Inštrumentovanou skúškou tvrdosti je vlačový modul. Tento modul je určený zo smernice tečny odťazujúcej krivky a odpovedá elastickému (Youngovému) modulu

### 6.3.1 Pre zaťažujúcu silu 10 mN

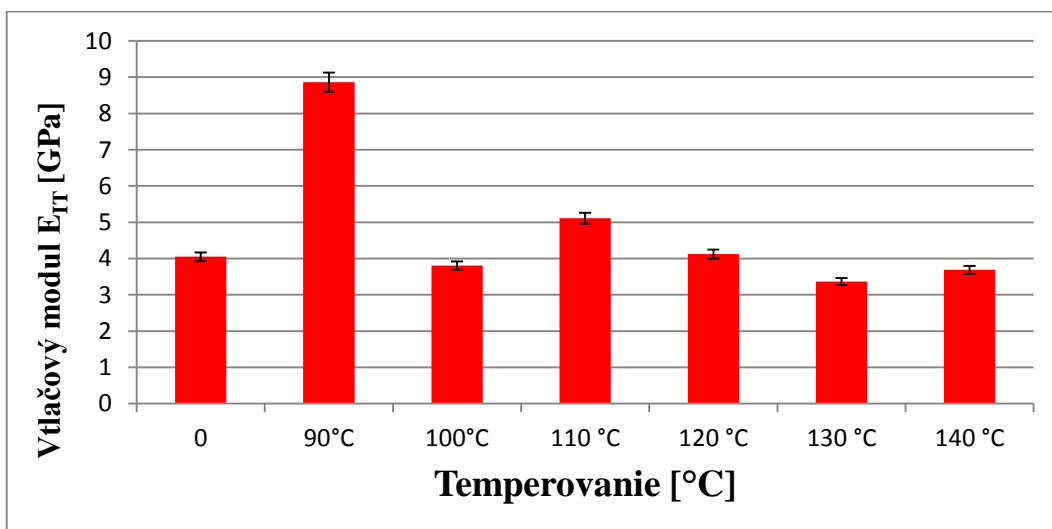


Obrázok 47 Vtlačový modul

Podobne ako u vtlačovej tvrdosti tak aj u vtlačového modulu boli namerané podobné hodnoty, ktoré sa do istej miery zhodujú s vtlačovou tvrdosťou.

Najväčšia nameraná hodnota vtlačového modulu je pri vzorku temperovanom na teplotu 90 °C. Došlo k zvýšeniu vtlačového modulu o 60% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia nameraná hodnota je pri temperácii na teplotu 140 °C. Pri tejto hodnote došlo k poklesu vtlačového modulu až o 65% oproti netemperovanému vzorku.

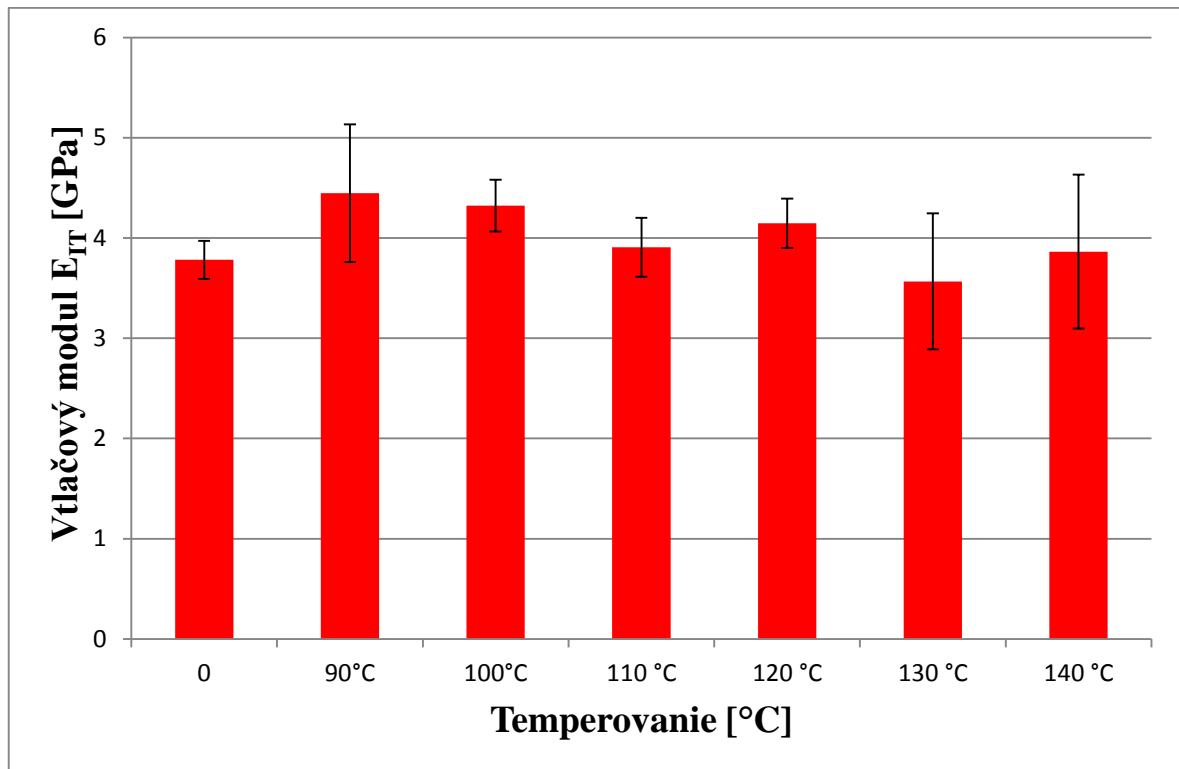
### 6.3.2 Pre zaťažujúcu silu 50 mN



Obrázok 48 Vtlačový modul

Najväčšia nameraná hodnota vŕačového modulu je pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C. Došlo k zvýšeniu vŕačového modulu o 118% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia nameraná hodnota je pri temperácii na teplotu 140°C. Pri tejto hodnote došlo k poklesu vŕačového modulu o 17% oproti netemperovanému vzorku.

### 6.3.3 Pre zaťažujúcu silu 250 mN

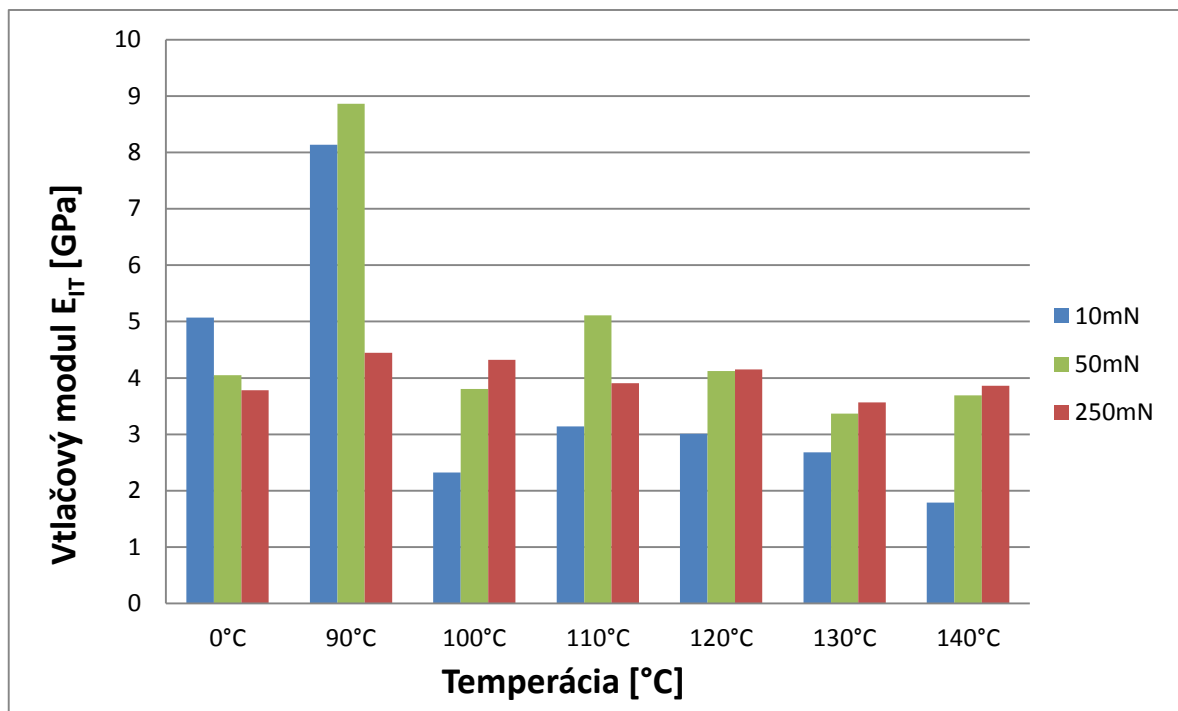


Obrázok 49 Vŕačový modul

Namerané hodnoty vŕačového modulu pri zaťažujúcej sile 250 mN, ukazujú pomerne malé rozdiely oproti hodnotám pri zaťažení 10 a 50 mN. Najväčšia nameraná hodnota vŕačového modulu je pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C. Došlo k zvýšeniu vŕačového modulu o 18% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia nameraná hodnota je pri temperácii na teplotu 130°C. Pri tejto hodnote došlo k poklesu vŕačového modulu o 5% oproti netemperovanému vzorku.



### 6.3.4 Hodnotenie tlačového modul $E_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách



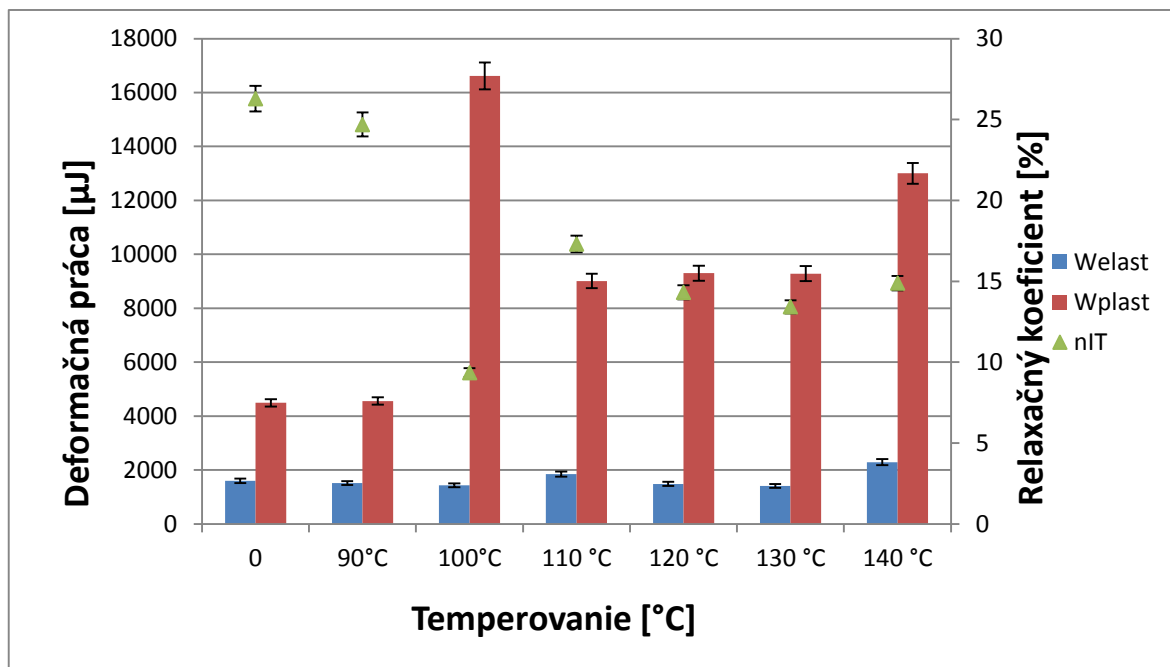
Obrázok 50 Vtlačový modul pri rôznych zaťaženiach

Namerané hodnoty vtlačového modulu pri rôznych zaťaženiach ukázali, že najvyššie hodnoty boli namerané pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C. U ostatných temperovaných vzorkách pri zaťažení 10 mN nastal razantný pokles vtlačového tečenia. Pri tomto zaťažení boli namerané najvyššie rozdiely voči pôvodnému vzorku. Naopak pri zaťažení 250 mN boli v nameraných hodnotách vtlačového modulu oproti netemperovanému materiálu najmenšie rozdiely.

## 6.4 Deformačná práca

Medzi ďalšie materiálové parametre, ktoré získame pri Inštrumentálnej skúške tvrdosti je elastická (pružná) a plastická (trvalá) časť deformačnej práce a koeficient spätnej deformácie  $\eta_{IT}$ . Tieto veličiny sú určené zo závislosti indentačnej sily na hĺbke indentácie. Elastická časť deformačnej práce vyjadruje zaťaženie skúšobného vzorku a následnú spätnú deformáciu. Plastická časť deformačnej práce vyjadruje tuhosť skúšobného vzorku a jeho odpor voči trvalej deformácii.

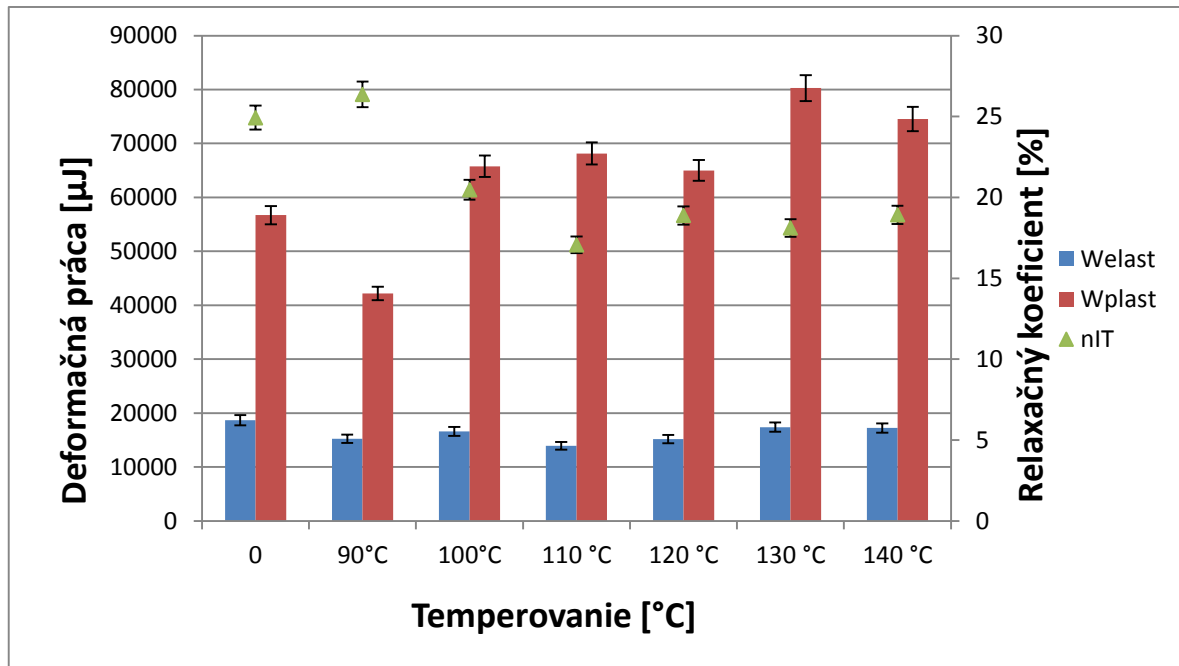
## 6.4.1 Pre zaťažujúcu silu 10 mN



Obrázok 51 Deformačná práca

Z nameraných hodnôt nanotvrdosti vyplýva, že najväčšia nameraná hodnota elastickej deformačnej práce je pri vzorku temperovanom na teplotu 140°C, prišlo k zvýšeniu o 43% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplotu 130°C a prišlo k poklesu elastickej deformačnej práce o 12%. Najväčšia nameraná hodnota plastickej deformačnej práce je pri vzorku temperovanom na teplotu 100°C, prišlo k nárastu o 170%. Naopak najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku netemperovanom. Najväčšia hodnota koeficientu spätnej deformácie bola zistená u netemperovaného materiálu. Najmenšia hodnota bola zistená pri vzorku temperovanom na teplotu 100°C, došlo k poklesu až o 65% oproti netemperovanému materiálu.

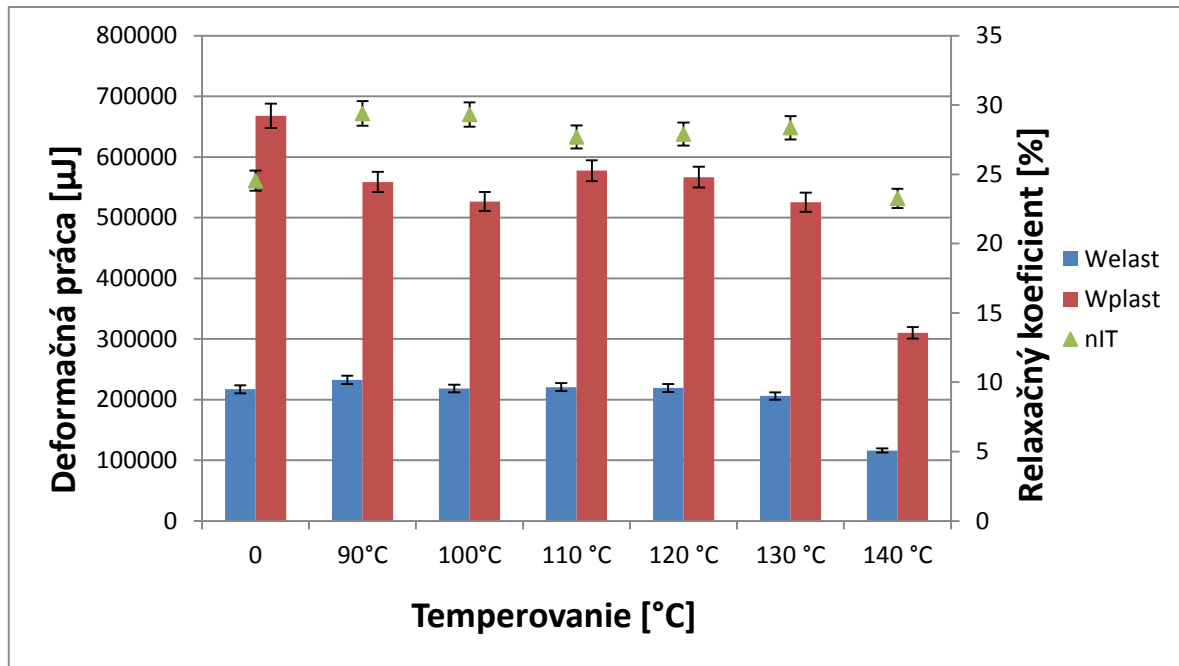
## 6.4.2 Pre zaťažujúcu silu 50 mN



Obrázok 52 Deformačná práca

Najväčšia nameraná hodnota elastickej deformačnej práce je pri netemperovanom vzorku. Najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplotu 110°C a prišlo k poklesu elastickej deformačnej práce o 25%. Najväčšia nameraná hodnota plastickej deformačnej práce je pri vzorku temperovanom na teplotu 130°C, prišlo k nárastu o 42% oproti netemperovanému vzorku. Naopak najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C, nastal pokles plastickej deformačnej práce o 25% oproti netemperovanému vzorku. Najväčšia hodnota koeficientu spätnej deformácie bola zistená u vzorku temperovaného na teplotu 90°C, hodnota vzrástla o 5%. Najmenšia hodnota bola zistená pri vzorku temperovanom na teplotu 110°C, došlo k poklesu o 32% oproti netemperovanému materiálu.

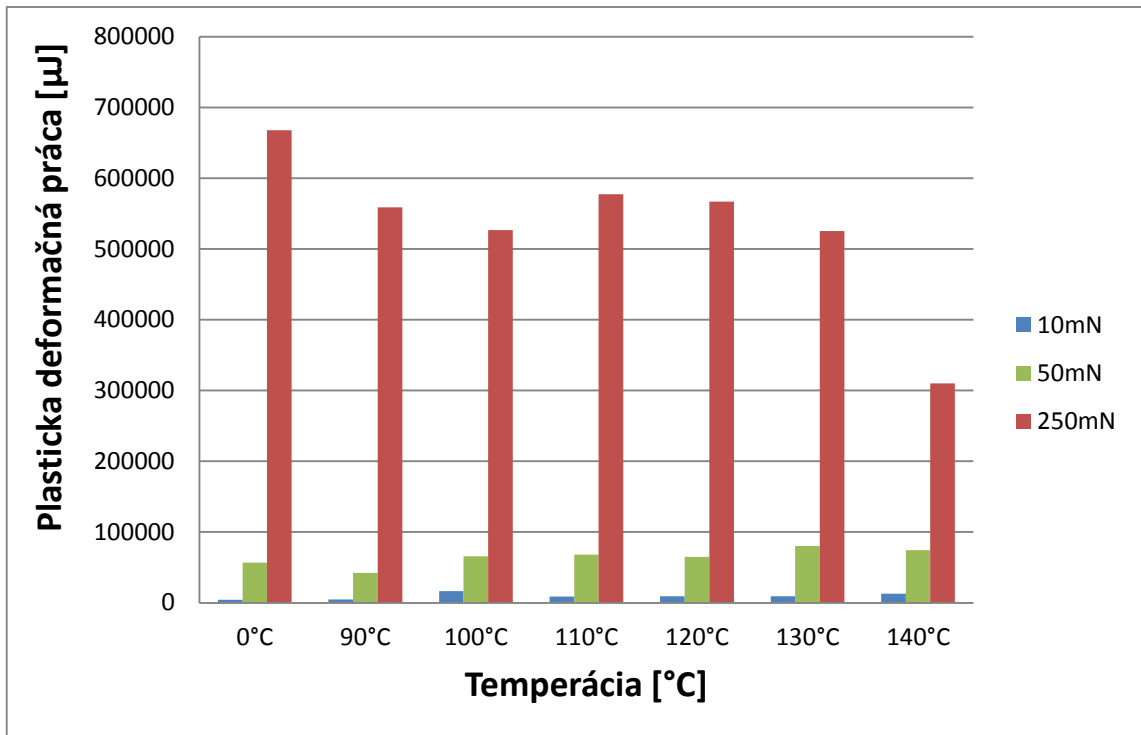
## 6.4.3 Pre zaťažujúcu silu 250 mN



Obrázok 53 Deformačná práca

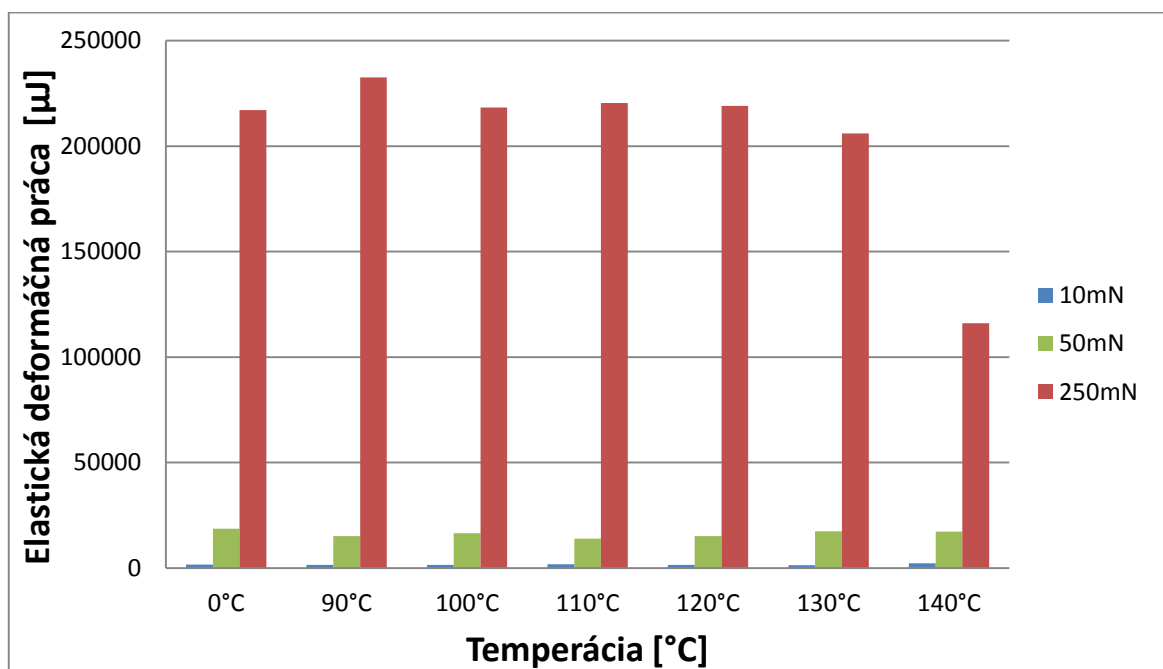
Z výsledkov testov nanotvrdoosti pri zaťažení silou 250 mN, došlo k najmenším zmenám oproti hodnotám pri zaťažujúcich silách 10 a 50 mN. Použitá metóda je schopná registrovať i veľmi malé zmeny pozorovaných vlastností. Najväčšia nameraná hodnota elastickej deformačnej práce je pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C, s nárastom oproti netemperovanému vzorku o 7%. Najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplotu 140°C a prišlo k poklesu elastickej deformačnej práce o 46%. Najväčšia nameraná hodnota plastickej deformačnej práce je pri vzorku netemperovanom. Naopak najmenšia nameraná hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplotu 140°C, nastal pokles plastickej deformačnej práce až o 54% oproti netemperovanému vzorku. Najväčšia hodnota koeficientu spätnej deformácie bola zistená u vzorku temperovaného na teplotu 90°C, hodnota vzrástla o 20%. Najmenšia hodnota bola zistená pri vzorku temperovanom na teplotu 140°C, došlo k poklesu o 6% oproti netemperovanému materiálu.

#### 6.4.4 Hodnotenie deformačnej práce pri rôznych zaťažujúcich silách



Obrázok 54 Plastická deformačná práca pri rôznych zaťaženiach

Namerané hodnoty plastickej deformačnej práce ukázali, že najväčšie namerané hodnoty boli pri zaťažení 250 mN. Najväčšia nameraná hodnota bola pri netemperovanom vzorku. Pri všetkých ostatných vzorkách veľkosť plastickej deformačnej práce klesá.



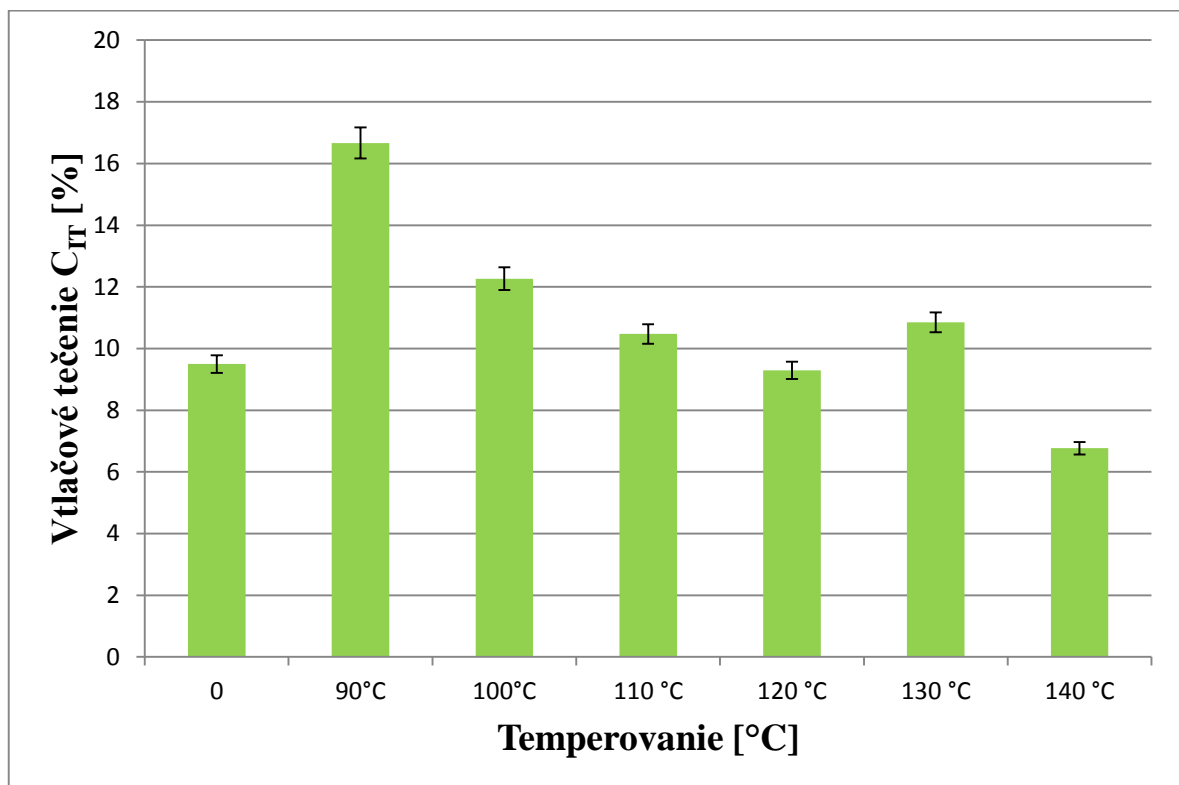
Obrázok 55 Elastická deformačná práca pri rôznych zaťaženiach

Z nameraných hodnôt je jasné, že najväčšie namerané hodnoty elastickej deformačnej práce boli pri zaťažení 250 mN. Najväčšia hodnota bola nameraná pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C oproti pôvodnému vzorku.

## 6.5 Vtlačové tečenie $C_{IT}$

Vtlačové tečenie je určené zo závislosti indentačnej hĺbky na indentačnom čase. Po dosiahnutí maximálnej zaťažujúcej sile nasleduje výdrž na tejto maximálnej sile.

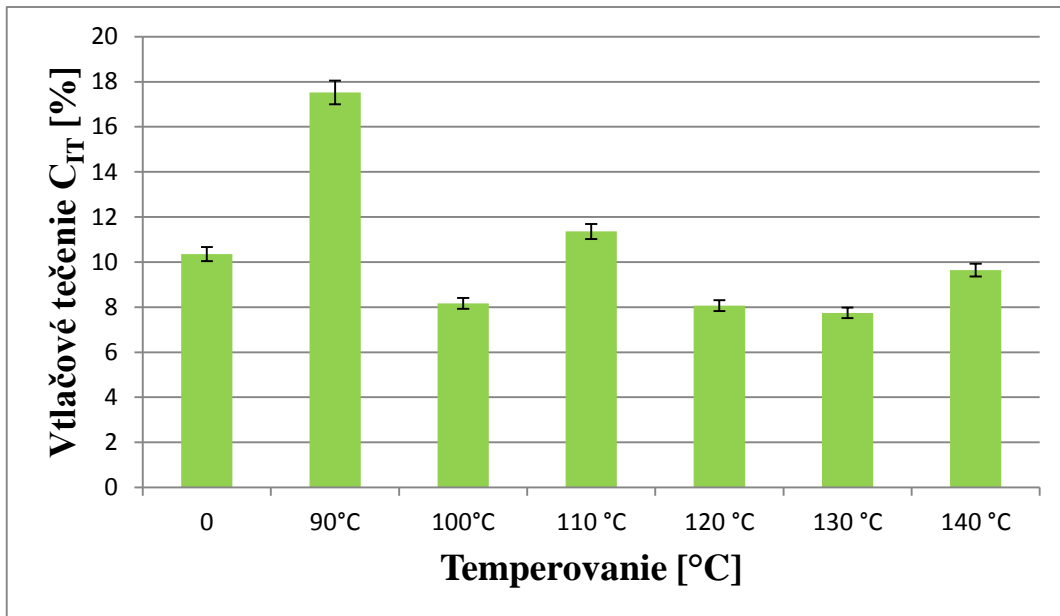
### 6.5.1 Pre zaťažujúcu silu 10mN



Obrázok 56 Vtlačové tečenie

Z výsledkov získaných z Inštrumentovanej skúšky nanotvrlosti bolo zistené, že najväčšia hodnota vtlačového tečenia bola dosiahnutá pri vzorku temperovanom na teplote 90°C, prišlo k zvýšeniu hodnoty o 75% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplote 140°C, nastal pokles o 29% oproti pôvodnému vzorku.

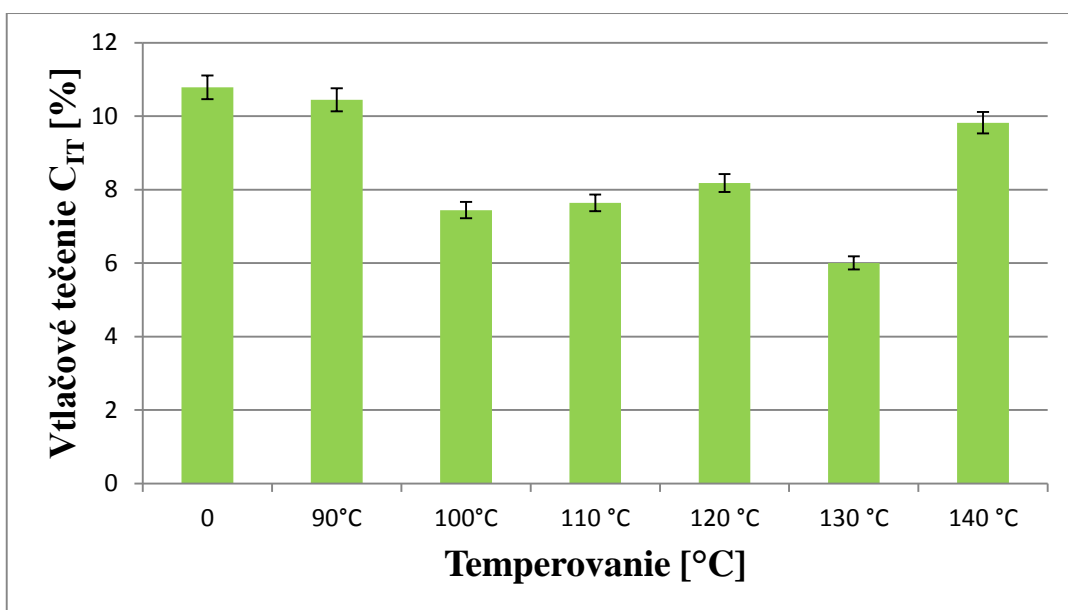
### 6.5.2 Pre zaťažujúcu silu 50mN



Obrázok 57 Vtlačové tečenie

Z výsledkov získaných z Inštrumentovanej skúšky nanotvrdoosti bolo zistené, že najväčšia hodnota vtlačového tečenia bola dosiahnutá pri vzorku temperovanom na teplote 90°C, prišlo k zvýšeniu hodnoty o 69% oproti netemperovanému vzorku. Najmenšia hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplote 130°C, nastal pokles o 25% oproti pôvodnému vzorku.

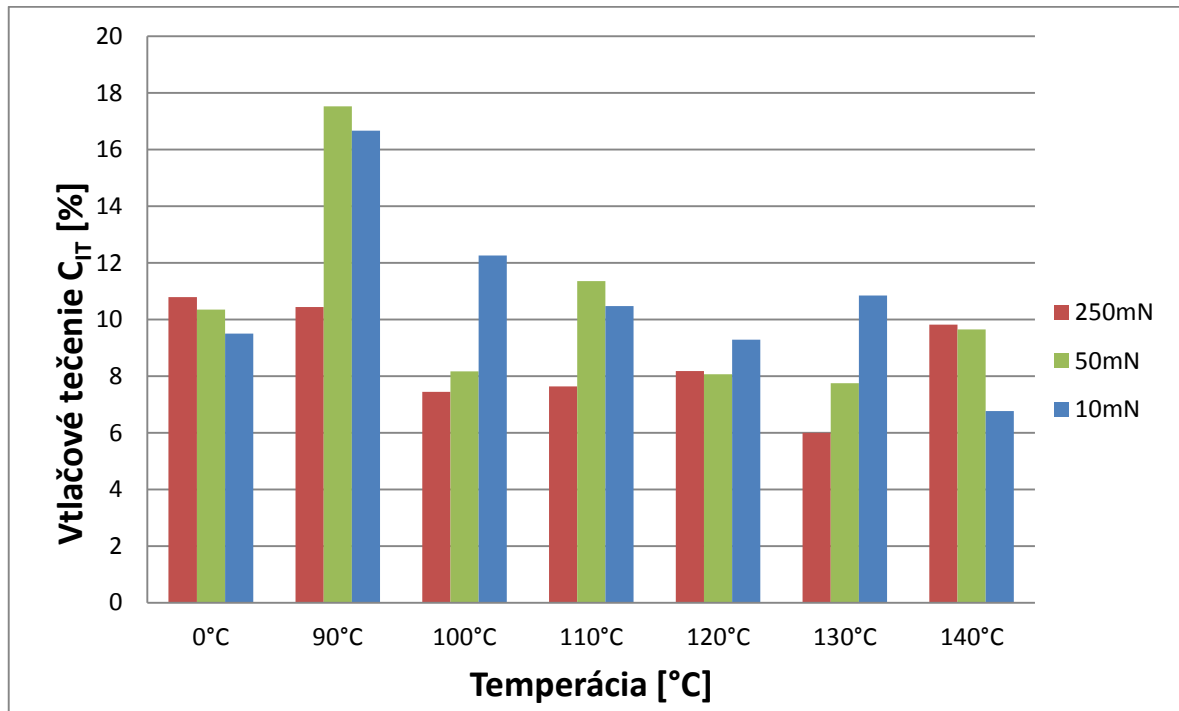
### 6.5.3 Pre zaťažujúcu silu 250mN



Obrázok 58 Vtlačové tečenie

Najväčšia hodnota vtláčového tečenia bola dosiahnutá pri pôvodnom. Najmenšia hodnota bola pri vzorku temperovanom na teplote 130°C, nastal pokles o 44% oproti pôvodnému vzorku.

#### 6.5.4 Vtláčové tečenie $C_{IT}$ pri rôznych zaťažujúcich silách



Obrázok 59 Vtláčové tečenie pri rôznych zaťaženiach

Grafické vyhodnotenie vtláčového tečenia v závislosti na teplotnej teplote a rôznych zaťažujúcich silách. Najväčšie namerané hodnoty vtláčového tečenia boli namerané pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C. Najväčšie v nameraných hodnotách sú pri zaťažení 10 mN. Naopak najmenšie rozdiely sú pri vzorkách meraných pri zaťažení 250 mN.



## ZÁVĚR

Diplomová práce sa zaoberá meraním mechanických vlastností povrchovej vrstvy modifikovaného PLA nanoindentáciou. Testované skúšobné telesa boli vyrobené technológiou vstrekovania na vstrekovacom stroji ARABURG ALLROUNDER 470 C. Ako testovaný materiál bol použitý biopolymer kyseliny mliečnej. Skúšobné telesá boli následne temperované v peci pri teplotách 90, 100, 110, 120, 130, 140°C s výdržou 1 hodinu na tejto teplote. Vlastnosti povrchovej vrstvy PLA boli merané Inštrumentovanou skúškou nanotvrdosti. Meranie inštrumentovanej skúšky nanotvrdosti prebehlo na nanotvrdometri (NHT2)-Opx/Cpx od firmy CSM Instruments pri zaťažení 10mN, 50 mN a 250 mN. Každý testovací súbor merania obsahoval 10 kusov skúšobných telies. Namerané hodnoty boli graficky znázornené a vyhodnotené. Metóda DSI je veľmi presná, rýchla a jednoduchá metóda pre zaznamenanie menších alebo väčších rozdielov hodnôt vlačovej tvrdosti, Vickersovej tvrdosti, vlačového modulu a vlačového tečenia.

Z nameraných a vyhodnotených dát vyplýva, že najväčšej vlačovej a Vickersovej tvrdosti bolo dosiahnuté pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C a to pri všetkých troch zaťaženiach. Došlo k nárastu tvrdosti až o 248% oproti pôvodnému netemperovanému vzorku. Najnižšie namerané hodnoty boli pri vzorkách s vyššími temperovanými teplotami 130 a 140°C. Z nameraných hodnôt vlačového modulu je zjavné, že najväčšie namerané hodnoty boli dosiahnuté pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C. pri zaťažení 10 mN boli namerané najväčšie rozdiely v jednotlivých temperovaných vzorkách. Naopak najmenší rozptyl nameraných hodnôt bol zistený pri zaťažení 250 mN. Pri zaťažení 10 mN dosiahla zložka plastickej deformačnej práce najvyššiu hodnotu pri vzorku temperovanom na teplote 100°C, pri náraste o 170%. Najmenšej hodnoty bolo dosiahnutej pri pôvodnom vzorku. Pri porovnaní nameraných hodnôt plastickej deformačnej práce sa ukázalo, že najväčšie namerané hodnoty boli pri zaťažení 250 mN. Najväčšia nameraná hodnota bola pri netemperovanom vzorku. Pri všetkých ostatných vzorkách veľkosť plastickej deformačnej práce klesá. Z nameraných hodnôt je jasné, že najväčšie namerané hodnoty elastickej deformačnej práce boli pri zaťažení 250 mN. Najväčšia hodnota bola nameraná pri vzorku temperovanom na teplotu 90°C oproti pôvodnému vzorku. Najväčšie namerané hodnoty vlačového tečenia boli pri vzorkách temperovaných pri teplote 90°C. Najväčšie z nameraných hodnôt sú pri zaťažení 10 mN. Naopak najmenšie rozdiely sú pri vzorkách meraných pri zaťažení 250 mN.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] SKÁLOVÁ, J., KOVAŘÍK, R., BENEDIKT, V, *Základní zkoušky kovových materiálů*, Plzeň 2005
- [2] DRIML, Bohuslav. *Chemikálie.upol*. [online]. [cit. 2013-11-02]. Dostupné z: [http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky\\_mat.pdf](http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf)
- [3] PLUHAŘ J. a kol. *Nauka o materiálech*. vyd. Praha: SNTL, 1989. 552 s. bez ISBN
- [4] SKÁLOVÁ, J., KOVAŘÍK, R., BENEDIKT, V. *Základní zkoušky kovových materiálů*. [s.l.], 2005
- [5] METROTEST, s.r.o Kladno. [online]. 1994 [cit. 2013-11-18]. Dostupné z : [www.metrotest.cz/hardness/zkousky\\_tvrlosti.pdf](http://www.metrotest.cz/hardness/zkousky_tvrlosti.pdf)
- [6] PÍŠEK F. *Nauka o materiálu II (1. svazek)*. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1959. 660 s. bez ISBN
- [7] ATEAM, [online]. 2005 [cit. 2013-11-18]. Dostupné z : [www.ateam.zcu.cz/Zkousky\\_tvrlosti.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf)
- [8] *Vlastnosti a použití oceli* [online]. 2006 [cit. 2013-11-21]. Dostupný z WWW: [www.svarbazar.cz/phprs/showpage.php?name=oceli\\_pouziti](http://www.svarbazar.cz/phprs/showpage.php?name=oceli_pouziti).
- [9] SCHATZ, Miroslav; VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie 1978.
- [10] *Vysoké učení technické v Brně* [online]. [cit. 2013-11-21]. Dostupný z WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/>.
- [11] CONVERTER, [online]. 2002 [cit. 2013.11-21]. Dostupné z : [www.converter.cz](http://www.converter.cz)
- [12] Zkoušky tvrdosti. In: *Odborné vzdělávání s moderní technikou* [online]. [cit. 2014-01-06]. Dostupné z: [http://www.sssebrno.cz/files/ovmt/zkousky\\_tvrlosti.pdf](http://www.sssebrno.cz/files/ovmt/zkousky_tvrlosti.pdf)
- [13] STEINBUHEL, Alexander, MERCHESAULT, Robert H. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. Vol. 1. [s.l.] : [s.n.], 2005. ISBN 978-3-527-311. Polylactides.
- [14] BLACKBURN, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 464 s. ISBN 1 85573 916
- [15] WOLF, Oliver et al. *Techno-economic Feasibility of Largescale Production of*

*Bio-based Polymers in Europe*. Technical Report EUR 22103 EN, 2005, ISBN 92-79-01230-4

[16] PETRUŠ, Josef. Chempoint: *Vědci pro průmysl a praxi*. [online]. [cit. 2013-11-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlečna-nejen-jako-biodegradabilní-polymer>

[17] DOMB, Abraham J., KOST, Joseph, WISEMAN, David M. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Vol. 7. Amsterdam : [s.n.], 1997. ISBN 90-5702-153-6.

[18] BOSIERS, Luc, ENGELMANN, Sven. *Thermoformed Packaging* [online]. 2003 [cit. 2013-11-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.natureworkslc.com/productand-applications/natureworks-polymer/technical-resources/natureworks-polymerfact-sheets.aspx>>.

[19] MOHANTY, Amar K., MANJURSI, Misra, DRZAL, Lawrence T. *Natural Fibers, Biopolymers and Their Composites*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 875 s. ISBN 084931741X.

[20] OBRUČA, Stanislav. Gate2Biotech. [online]. [cit. 2013-12-02]. Dostupné z: <http://www.gate2biotech.cz/bioplasty-material-budoucnosti-ii/>

[21] HARTMANN, Mark. *POLYLACTIDE, A NEW THERMOPLASTIC FOR EXTRUSION COATING* [online]. 2001 [cit. 2013-12-03]. Dostupný z www: <[http://www.knovel.com/knovel2\\_databook\\_pdf\\_295\\_7EA6A9C5E6305BC86EF\\_A38CCE58676BA.pdf#xml=http://www.knovel.com/knovel2\\_XML\\_Highlight](http://www.knovel.com/knovel2_databook_pdf_295_7EA6A9C5E6305BC86EF_A38CCE58676BA.pdf#xml=http://www.knovel.com/knovel2_XML_Highlight)>.

[22] DUŠEK, Jiří. *Tvrdość, mikrotvrdość, nanotvrdość - čisté kovy měřené metodou DSI*. Brno, 2008. 171 s. Dizertační práce. Masarykova univerzita v Brně.

[23] ČTVRTLÍK, R. *Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev*. Olomouc, 2012. 145 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.

[24] BLÁHOVÁ, O. *Nanoindentační měření povrchových vrstev*. Plzeň, 2007. 112 s. Habilitační práce na strojně fakultě Západočeské univerzity v Plzni.

[25] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004, Vol. 19, no. 1.

[26] CHENG, Y. T., CHENG, C. M. Scaling, dimensional analysis and indentation measurement. *Material Science and Engineering R: Reports*. 2004, Vol. 44.

[27] PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering*. 1998.

[28] QIAN, X., CAO, Y. Dependence of the representative strain on the hardening functions of metaloid materials in indentation. *Acta Materialia Inc*. 57 (2007) p. 57-60.

- [29] YAN, J., KARLSSON, A.M., CHEN, X. Determining plastic properties of a material with residual stress by using conical indentation. *International Journal of Solids and Structures* 44
- [30] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992, Vol. 7, no. 6, p. 1564 – 1583.
- [31] CSN EN ISO 14577-1 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*, Říjen 2002.
- [32] Indentation Software manual. CSM Instrument, <http://www.csm-instruments.com>, Peseux, Switzerland. 117s.
- [33] KRICHELDORF, Hans R. *Handbook of Polymer Synthesis*. [s.l.] : [s.n.], 1992. 2 sv. [cit. 2014-1-7] Dostupný z WWW: [http://books.google.cz/books?id=W18apJI7Yr8C&dq=low+DLactide&source=gbs\\_summary\\_s&cad=0](http://books.google.cz/books?id=W18apJI7Yr8C&dq=low+DLactide&source=gbs_summary_s&cad=0), ISBN 0824785150.
- [34] *Jurag Separation* [online]. [2004] [cit. 2014-01-7]. Dostupný z WWW: <<http://www.jurag.dk/reed.html>>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PLA	Polylaktid acid
HB	Tvrdość podľa Brinella
HRC	Tvrdość podľa Rockwella
F	Zat'azujúca sila
F <sub>0</sub>	Skúšobná zat'azujúca sila
HV	Tvrdość podľa Vickersa
d	Priemer vtlačku
mm	Milimeter
SEM	Skenovacia elektronová mikroskopia
ROP	Ring- opening polymerization
M <sub>w</sub>	Molekulová hmotnosť
T	Teplota
PET	Polyethylentereftalát
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylén
DSI	Depth sensing indentation
P	Zat'azujúca sila
P <sub>max</sub>	Maximálna zatažujúca sila
t	Čas
λ	Koeficient
h	Indentačná hĺbka
h <sub>max</sub>	Maximálna indentačná hĺbka
S	Kontaktná tuhosť
H <sub>IT</sub>	Vtlačová tvrdość

---

$A_p$	Plocha povrchu
$HM$	Martenzova tvrdost'
$E_{IT}$	Indentačný modul
$E_R$	Redukovaný modul
$E^*$	Komplexný modul
$C_{IT}$	Vtlačový tečenie
$R_{IT}$	Vtlačová relaxácia
$W_{total}$	Celková práca
$W_{plast}$	Plastická práca
$W_{elast}$	Elastická práca
$\eta_{IT}$	Koeficient spätnej relaxácie

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázok 1 Skúšky tvrdosti.....	16
Obrázok 2 Princíp Brinellovej skúšky [8] .....	17
Obrázok 3 Priebeh skúšobného zaťaženia [4] .....	19
Obrázok 4 Deformácia okrajov vtisku.....	19
Obrázok 5 Schéma Brinellovho tvrdomeru .....	20
Obrázok 7 Tvrdosť plastov podľa Brinella [9] .....	21
Obrázok 8 Schéma skúšky podľa Rockwella [12].....	22
Obrázok 9 Prevedenia skúšky podľa Rockwella [11].....	23
Obrázok 10 Schéma tvrdomeru Rockwell .....	23
Obrázok 11 Skúška podľa Vickersa .....	24
Obrázok 12 Deformácia vtisku [7] .....	25
Obrázok 13 Schéma tvrdomeru Vickers .....	26
Obrázok 14 Štruktúra PLA [14].....	27
Obrázok 15 Schéma vzniku PLA polymeráciou za otvorenia kruhu.....	28
Obrázok 16 Polymerná zmes PLA s termoplastom a výsledná morfológia a) bez pridaného kompatibilizátoru, b) s pridaným kompatibilizátorom pozorovaná pod rastrovacím elektronovým mikroskopom. [16].....	31
Obrázok 17 Schéma možnosti prípravy PLA [13,14] .....	32
Obrázok 18 Prehľad homopolymerov a kopolymerov získaných priamou polykondenzáciou a polykondenzáciou s následným spojovaným reťazcov. ....	33
Obrázok 19 Stereoisomery laktidu [13].....	34
Obrázok 20 Porovnanie mechanických vlastností PLA s 96% optickou čistotou (96% L isomeru) s inými termosplastmi [17] .....	35
Obrázok 21 Porovnanie modulu elasticity polymerov používaných v obalovom priemysle [18].....	35
Obrázok 22 Niektoré vlastnosti L a DL- PLA [17] .....	36
Obrázok 23 Niektoré vlastnosti PLA v závislosti na pomere L a D isomeru v reťazci [17] .....	37
Obrázok 24 Vizualný priebeh degradácie PLA v reálnom komposte .....	38
Obrázok 25 a- indentačná krivky, b- časový diagram indentačnej skúšky [23] .....	39
Obrázok 26 Priebeh odľahčovania a zaťažovania indentoru [25] .....	40

Obrázok 27 Nespojité priebeh indentačných kriviek, a-fázová transformácia, b-praskanie při transformácií [23] .....	41
Obrázok 28 Závislosť zataženie- čas (a), hĺbka prieniku- čas (b) .....	41
Obrázok 29 Charakteristické tvary indentačných kriviek pre rôzne materiály .....	42
Obrázok 30 Indentačná krivka [25] .....	44
Obrázok 31 Schéma zaťažovania a odľahčovania .....	44
Obrázok 32 Vyjadrenie vtlačového tečenia [32] .....	47
Obrázok 33 Vyjadrenie vtlačovej relaxácie [32] .....	48
Obrázok 34 Indentačná krivka- deformačnej práce .....	49
Obrázok 35 Vstrekovací stroj ARBURG ALLROUNDER .....	53
Obrázok 36 Skušobné telesá s vtokom .....	53
Obrázok 37 Tvrdomer .....	54
Obrázok 38 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke .....	55
Obrázok 39 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie .....	56
Obrázok 40 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke .....	56
Obrázok 41 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie .....	57
Obrázok 42 Závislosť indentačnej sily na indentačnej hĺbke .....	57
Obrázok 43 Závislosť indentačnej hĺbky na čase indentácie .....	58
Obrázok 44 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť .....	59
Obrázok 45 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť .....	60
Obrázok 46 Vtlačová tvrdosť a Vickersová tvrdosť .....	61
Obrázok 47 Vtlačová tvrdosť pri rôznych zaťaženiach .....	62
Obrázok 48 Vtlačový modul .....	63
Obrázok 49 Vtlačový modul .....	63
Obrázok 50 Vtlačový modul .....	64
Obrázok 51 Vtlačový modul pri rôznych zaťaženiach .....	65
Obrázok 52 Deformačná práca .....	66
Obrázok 53 Deformačná práca .....	67
Obrázok 54 Deformačná práca .....	68
Obrázok 55 Plastická deformačná práca pri rôznych zaťaženiach .....	69
Obrázok 56 Elastická deformačná práca pri rôznych zaťaženiach .....	69
Obrázok 57 Vtlačové tečenie .....	70
Obrázok 58 Vtlačové tečenie .....	71



---

Obrázok 59 Vtlačové tečenie .....	71
Obrázok 60 Vtlačové tečenie pri rôznych zaťaženiach .....	72

## SEZNAM TABULEK

Tabuľka 1 Rozdelenie skúšok tvrdosti [4].....	14
---	----