

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VLIV PODMÍNEK PŘÍPRAVY VZORKŮ Z POLYMERNÍCH
PRÁŠKŮ

THE EFFECT OF POLYMER POWDER SAMPLES PREPARATION

AUTOR: Jakub Jindra

STUDIJNÍ PROGRAM: Teoretický základ strojního inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

PRAHA 2017

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Jindra** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **437081**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Vliv podmínek přípravy vzorků z polymerních prášků

Název bakalářské práce anglicky:

The effect of polymer powder samples preparation

Pokyny pro vypracování:

Cíl:

Proměřit teplotní pole v teplovzdušné peci. Připravit vzorky a porovnat jejich vlastnosti v závislosti na umístění v peci.

Postup:

1. Literární rešerše
2. Návrh měření teplotního pole v teplovzdušné peci
3. Návrh přípravy a vzorků z PE prášku
4. Výroba a zkoušení vzorků
5. Vyhodnocení experimentů
6. Závěr

Seznam doporučené literatury:

- [1] MEISNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: SNTL, 1988.
- [2] GUNTER, E. Design with Plastics. Munich: Carl Hansen Verlag, 2006
- [3] OSSWALD, Tim A. International Plastics Handbook: The resource for Plastics Engineers. Munich: Hanser Publishers, 2006. ISBN 9783446229051.
- [4] Firemní literatura

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


Ing. Zdeňka Jeníková Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS


Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **24.04.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce


Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

28. 4. 2017
Datum převzetí zadání

Jku
Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotační list

Jméno autora: Jakub JINDRA

Název BP: Vliv podmínek přípravy vzorků z polymerních prášků

Anglický název: The effect of polymer powder samples preparation

Rok: 2017

Obor studia: Teoretický základ strojního inženýrství

Ústav/odbor: Ústav materiálového inženýrství

Vedoucí: Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

Konzultant:

Bibliografické údaje:

počet stran	42
Počet obrázků	26
Počet tabulek	2
Počet příloh	3

Klíčová slova: polymery, krystalizace, morfologie, teplota, mechanické vlastnosti
Keywords: polymers, crystallization, morphology, temperature, mechanical properties

Anotace:

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem teploty přípravy vzorků z polymerních prášků na jejich výsledné mechanické vlastnosti. Teoretická část popisuje základní charakteristiky polymerních materiálů – krystalizaci, morfologii a následně vliv teploty přípravy na výše zmíněné charakteristiky a výsledné mechanické vlastnosti. Praktická část pak popisuje experiment provedený ve snaze zaznamenat korelaci mezi teplotou přípravy vzorku a jeho mechanickými vlastnostmi a morfologií.

Abstract:

Following bachelor theses deals with the influence of temperature of polymer sample preparation on its final mechanical properties. Theoretical part describes basic characteristics of polymer materials – crystallization, morphology and subsequently the influence of temperature of sample preparation on previously mentioned characteristics and its final mechanical properties. Practical part of this thesis then describes experiment conducted in effort to find/determine correlation between temperature of polymer sample preparation and its final mechanical properties and morphology.

Bibliografická citace:

JINDRA, Jakub. *Vliv podmínek přípravy vzorků z polymerních prášků*. Praha, 2017. Bakalářská práce. ČVUT v Praze ústav materiálového inženýrství. Vedoucí práce Ing. Zdeňka Jeníková Ph. D.

Poděkování:

Děkuji své vedoucí Ing. Zdeňce Jeníkové, Ph.D., za mnohé rady, odborné vedení, ochotu a trpělivost při vypracování této práce. Také bych rád poděkoval Ing. Daně Bauerové, doc. a Ing. Martinu Novákovi, Ph.D. za konzultace a pomoc při provádění experimentu. Dále také děkuji Bc. Zdeňku Koudelovi, za možnost použití výsledků jeho diplomové práce při experimentu.

Seznam použitých zkratek

TUS	temperature uniformity survey	[/]
IR	infra red	[/]
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
PP	polypropylen	[/]
PE	polyetylen	[/]
PS	polystyren	[/]
PC	polykarbonát	[/]
PET	polyetylen tetraftalát	[/]
ČSN	česká státní norma	[/]
E	modul pružnosti v tahu	[N mm ⁻²]
G	modul pružnosti ve smyku	[N mm ⁻²]
ΔH	entalpie tání	[J g ⁻¹]
T _m	teplota tání	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
α	objemový podíl krystalické fáze	[%]
n	avranniho exponent	[/]
ε	emisivita	[/]
M	molekulární hmotnost	[g mol ⁻¹]
M ₀	molekulární hmotnost monomeru	[g mol ⁻¹]
X _v	objemový podíl krystalické fáze	[%]
X _m	hmotnostní podíl krystalické fáze	[%]
ρ	hustota	[kg m ⁻³]
ρ_a	hustota amorfní fáze	[kg m ⁻³]
ρ_c	hustota krystalické fáze	[kg m ⁻³]

Seznam obrázků

OBR. 1 SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ ZÁVISLOSTI RYCHLOSTI KRYSTALIZACE NA TEPLOTĚ ...	5
OBR. 2 SCHÉMA RŮSTU RADIÁLNÍHO (NALEVO) A DENDRITICKÉHO SFÉROLITU	6
OBR. 3 HOMOGENNÍ (NALEVO) A HETEROGENNÍ (NAPRAVO) KRYSTALIZACE POLYPROPYLEN	7
OBR. 4 LAMELY POLYETYLENU VZNIKLÉ KRYSTALIZACÍ Z ROZTOKU	9
OBR. 5 SFÉROLITICKÁ STRUKTURA POLYMERU VE SVĚTELNÉM.....	10
OBR. 6 MODEL KRYSTALICKÝCH STRUKTUR	10
OBR. 7 DVOUFÁZOVÝ (MICELÁRNÍ) MODEL.....	11
OBR. 8 VLIV STUPNĚ KRYSTALINITY NA MODUL PRUŽNOSTI VE SMYKU	12
OBR. 9 SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ MODULU PRUŽNOSTI VE SMYKU V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ PRO RŮZNÉ STUPNĚ SÍŤOVÁNÍ	13
OBR. 10 SCHEMATICKÁ ZÁVISLOST ZÁKLADNÍCH MECHANICKÝCH CHARAKTERISTIK NA PODÍLU KRYSTALICKÉ FÁZE.....	15
OBR. 11 PLECH POUŽITÝ K MĚŘENÍ TEPLOTNÍHO POLE	22
OBR. 13 SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ PRŮBĚHU TEPLoty PŘI VÝROBĚ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	24
OBR. 12 ROZLOŽENÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ V PECI	24
OBR. 14 PRŮBĚH TEPLoty V ČASE PŘI MĚŘENÍ METODOU DSC.....	27
OBR. 15 TEPLOTNÍ POLE V PECI, PATRO I.....	29
OBR. 16 TEPLOTNÍ POLE V PECI, PATRO II	30
OBR. 17 TEPLOTNÍ POLE V PECI, PATRO III	30
OBR. 18 TEPLOTNÍ POLE V PECI, PATRO I, MĚŘENO PŘESNOU METODOU.....	31
OBR. 19 ZÁVISLOST TEPLoty NA ČASE V PECI NA POZICI I E 1	31
OBR. 20 ZÁVISLOST HUSTOTY ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ NA POZICI PECI, PRVNÍ SÉRIE	32
OBR. 21 ZÁVISLOST HUSTOTY ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ NA POZICI PECI, DRUHÁ SÉRIE.....	32
OBR. 22 MAXIMÁLNÍ NAPĚTÍ V ZÁVISLOSTI NA POZICI V PECI, PRVNÍ SÉRIE. VZOREK I D 6 VYKLOUZL Z ČELISTÍ A NEBYL ZAHRNUT.....	33
OBR. 23 MAXIMÁLNÍ NAĚTÍ V ZÁVISLOSTI NA POZICI V PECI, DRUHÁ SÉRIE	33
OBR. 24 ZÁZNAM MĚŘENÍ METODOU DSC. ČERNÁ – I A 1/1. MODRÁ – I A 1/2. ČERVENÁ – II A 7/1. ZELENÁ – II A 7/2	35
OBR. 25 SNÍMEK STRUKTURY VZORKŮ PRVNÍ SÉRIE POD POLARIZAČNÍM MIKROSKOPEM, ZVĚTŠENO 50×	36
OBR. 26 SNÍMEK STRUKTURY VZORKŮ DRUHÉ SÉRIE POD POLARIZAČNÍM MIKROSKOPEM, ZVĚTŠENO 50×	37

Obsah

1	ÚVOD	3
1.1	Cíle práce	3
2	Popis a charakteristika polymerů	4
2.1	Polymery	4
2.2	Krystalizace a struktura polymerů	4
2.2.1	Krystalizace	4
2.2.2	Morfologie	9
2.3	Tepelné vlastnosti polymerů	11
2.4	Utváření mechanických vlastností polymerů.....	13
2.5	Vliv teploty krystalizace na morfologii a mechanické vlastnosti polymerů	15
3	Možnosti měření teploty v peci	17
3.1	Teplotní čidla.....	17
3.1.1	Dotykové teploměry	17
3.1.2	Bezdotykové teploměry.....	18
3.2	Standardizovaná metoda měření teplotní uniformity v laboratorních pecích	20
4	Praktická část	21
4.1	Měření teplotního pole v peci	21
4.1.1	Předpokládané výsledky	22
4.2	Měření mechanických vlastností a morfologie.....	23
4.2.1	Příprava a značení zkušebních vzorků	24
4.2.2	Předpokládané výsledky	25
4.2.3	Měření hustoty	25
4.2.4	Tahová zkouška.....	26
4.2.5	Měření metodou DSC	27
4.2.6	Optická mikroskopie	28
5	Výsledky	29
5.1	Měření teplotního pole.....	29

5.2	Měření hustoty	31
5.3	Tahová zkouška	33
5.4	Měření metodou DSC	34
5.5	Optická mikroskopie	36
6	Závěr	38
7	Bibliografie	39
8	Přílohy	40

1 ÚVOD

V dnešní době jsou polymerní materiály používány tak běžně, že se s nimi setkáváme téměř doslova na každém kroku. Díky snadné dostupnosti a výhodným mechanickým a chemickým vlastnostem se rozšířily téměř do všech odvětví průmyslu. Stavební, strojní, elektrotechnický a hlavně obalový průmysl se dnes již bez plastů neobejde.

Za své výhodné mechanické vlastnosti vděčí polymery do jisté míry své morfologii. Proces krystalizace u semikrystalických polymerů je však náchylný na teplotu, při které probíhá, výsledná struktura a mechanické vlastnosti polymeru se tak můžou výrazně lišit v závislosti na teplotě krystalizace. Touto problematikou se zabývá předkládaná práce.

Na Ústavu materiálového inženýrství ČVUT se k výrobě zkušebních vzorků k některým experimentům používá laboratorní pec Labio VD 33 (původně sušárna). Tato pec ovšem není vybavena ventilátorem a je vertikálně rozdělena na tři patra vyrobená z plných plechů. Z těchto důvodů je cirkulace vzduchu v peci silně omezena, a vznikají tak rozdílné teploty v jednotlivých částech pece. Takto rozdílné podmínky přípravy zkušebních vzorků, mohou znehodnotit prováděné měření.

1.1 Cíle práce

Cílem této práce je zjistit, do jaké míry jsou zkušební vzorky připravené z práškového polymeru ovlivněny rozdílnou teplotou v závislosti na poloze ve výše specifikované peci.

V první řadě je nutné provést literární rešerši odborné literatury na danou problematiku.

Dále je potřeba navrhnout vhodnou metodu na proměření teplotního pole v peci a následně měření provést.

Navrhnout vhodné zkušební vzorky a jejich výrobu z polymerního prášku a provést měření jejich mechanických vlastností.

Konečným cílem této práce je zaznamenat možnou korelaci mezi teplotou v peci a výslednými mechanickými vlastnostmi polymerního materiálu a zjistit, jestli a do jaké míry jsou experimenty využívající tuto pec ovlivněny. Případně vymezit část pece, kde zkušební vzorky nejsou ovlivněny a kterou je možné dále využívat.

2 Popis a charakteristika polymerů

Tato kapitola se zabývá úvodem do problematiky polymerních materiálů, jejich složením, strukturou a dalšími charakteristikami.

2.1 Polymery

Polymer je makromolekula tvořená řetězcem identických molekul (monomerů) pospojovaných ve velkém množství, které jsou tvořené jedním či více druhy atomů nebo jejich skupinami. Monomerů je takové množství, že přidání nebo odebrání několika monomerů nemá výrazný vliv na fyzikální a chemické vlastnosti celého polymeru. Polymerní materiály se od ostatních liší hlavně svou řetězcovou strukturou, která jim dává výrazně odlišné vlastnosti. Jednotlivé řetězce mohou a nemusí být přerušeny, rozvětveny nebo navzájem propojeny. To v kombinaci se svobodou v chemickém složení polymerům dává vysoký rozptyl výsledné struktury, a tedy i mechanických vlastností. Některé polymery umožňují vzájemné natáčení a pohyb jednotlivých řetězců a tvoří tak velmi měkké a elastické materiály, zatímco jiné polymery mají řetězce pravidelně uspořádané a tvoří krystalické struktury s vysokými mezimolekulárními silami, a tedy tvrdé a křehké materiály. Výsledné a zpracovatelské vlastnosti je také možné výrazně ovlivnit přidáním různých aditivních složek, vznikají tak plasty či kompozity. [1]

Snadná zpracovatelnost, chemická stabilita a vysoká rozmanitost mechanických vlastností zajistily plastům téměř exponenciální nárůst v produkci od první poloviny minulého století. Dnes jsou plasty používány téměř ve všech odvětvích průmyslu. Roste také výzkum v oblasti polymerů ve snaze nahradit tradiční materiály.

2.2 Krystalizace a struktura polymerů

Krystalizace polymeru je děj, při kterém dochází k vzájemnému uspořádání makromolekul (řetězců), tedy utváření nadmolekulární struktury – morfologie polymeru. Morfologie utváří základní materiálové charakteristiky jako stupeň krystalinity, tvar, velikost a orientace krystalitů apod., které následně definují mechanické vlastnosti polymeru.

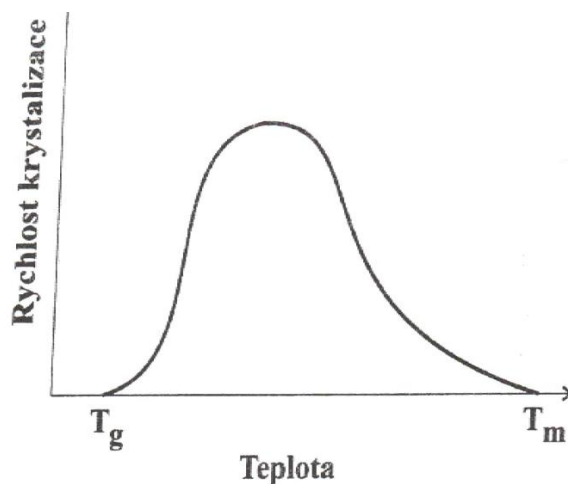
Následující kapitola se zabývá procesem krystalizace a jejím vlivem na morfologii polymeru, tedy na jeho mechanické vlastnosti.

2.2.1 Krystalizace

Proces skládání makromolekul do uspořádaných útvarů (krystalů) je podmíněn řadou termodynamických a strukturních předpokladů. Základní termodynamický předpoklad pro krystalizaci je nižší volná entalpie tuhé (krystalické) fáze než tekuté (amorfní) fáze. Aby byl systém stabilní, bude se vždy snažit dosáhnout stavu s co nejnižší volnou entalpií. Aby bylo možné vytvořit pravidelnou krystalickou strukturu, je potřeba pravidelná nadmolekulární struktura. Tedy primárním požadavkem pro pravidelné uspořádání polymerních řetězců je jejich chemická i sterická pravidelnost (stereoregularita – takticitá). Izotaktické a syndiotaktické

polymery tedy snadno krystalizují, naproti tomu ataktické polymery jsou amorfní – podobně jako polymery síťované nebo s rozvětvenými řetězci. Krystalizují pouze lineární nebo hůře rozvětvené řetězce. Dále je potřeba, aby byl polymerní řetězec schopen těsného paralelního uspořádání a byl dostatečně ohebný. Například polymery, jejichž řetězce obsahují benzenová jádra (PS, PET, PC), která jsou oproti základnímu řetězci velmi rozměrná, nekrystalizují. [1; 2]

Ke krystalizaci dochází pod teplotou tání krystalitů T_m a končí v blízkosti teploty skelného přechodu T_g . Průběh rychlosti krystalizace (Obr. 1) je pro všechny polymery podobný. Jako teplota krystalizace se pak označuje teplota, kdy krystalizace probíhá s největší rychlostí. Pokud je teplota krystalizace blízká teplotě tání, rychlost krystalizace je pak velmi nízká. Snižováním krystalizační teploty se rychlost zvyšuje, také roste viskozita a klesá kinetická energie makromolekul, což zpomaluje proces krystalizace. Je tedy možné, že při vysoké rychlosti chlazení krystalizace neproběhne a vznikne tak metastabilní stav (entropie systému je větší, než by měla být). [3; 4]



Obr. 1 Schematické znázornění závislosti rychlosti krystalizace na teplotě

Pokud jsou pro daný polymer výše zmíněné požadavky splněny, bude se utvářet krystalická struktura. Řetězce se skládají do útvarů zvaných krystality, které mají pravidelnou vnitřní strukturu. Typ vzniklé struktury pak záleží nejen na polymeru, ale také na podmínkách krystalizace (např. teplota, tlak, napětí). Mohou vznikat lamely, sférolity, dendrity, protažené řetězce apod. V některých případech může vzniknout i více typů struktur. Krystalizaci brání různé defekty jako zaklesnutí či zauzlení řetězců, polarita a nečistoty. Krystalizace tedy nikdy nedosáhne sta procent a jednotlivé krystality oddělují amorfní oblasti. Jedná se pak o semikrystalickou strukturu. Některé řetězce jsou tak dlouhé, že procházejí několika krystalickými a amorfními oblastmi. Stupeň krystality je kvantitativním popisem krystalizace, který určuje podíl krystalické fáze a přibližně určuje vlastnosti polymeru. Určuje se hmotnostní podíl krystalické fáze:

$$X_m = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \cdot 100(\%) \quad (1)$$

a dále objemový podíl krystalické fáze:

$$X_v = \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \cdot 100(\%) \quad (2)$$

kde ρ_c = hustota krystalické fáze, ρ_a = hustota amorfnní fáze, ρ = hustota vzorku. [5]

Typ a velikost krystalické struktury je v první řadě ovlivněna chemickým složením a strukturou řetězce, které určují jeho rozměry, pohyblivost (konformace), případně polaritu a další mezimolekulární síly (disperzní, indukované, vodíkové můstky). Dalším důležitým faktorem je kinetika procesu, tedy vliv teploty a času. Tyto tři základní předpoklady dále určují podmínky a proces krystalizace.

Studium průběhu krystalizace v čase se nazývá kinetika krystalizace; skládá ze tří fází: [3]

tvorba zárodků (nukleace)

další růst zárodků – tvorba krystalů

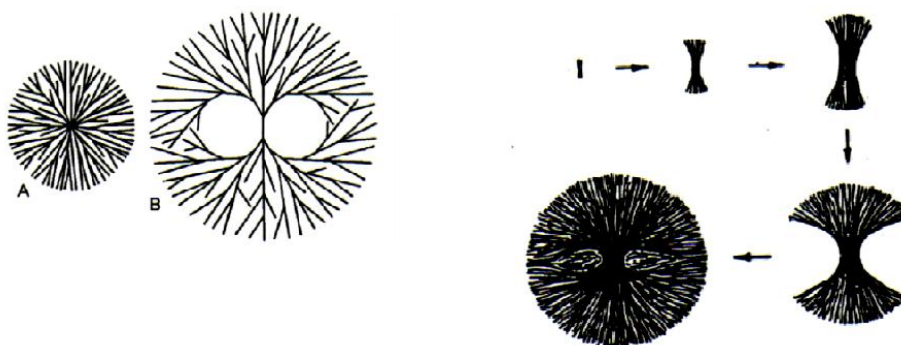
spojování malých krystalů a vytváření agregátů

Růst krystalitů je zpočátku závislý hlavně na procesu vzniku zárodků. Množství a rychlost růstu zárodků určuje morfologii polymeru a tím i jeho mechanické vlastnosti. Největší vliv na tvorbu zárodků má teplota krystalizace a rychlost chlazení (velikost podchlazení).

Rozlišujeme: [6] zrušit odsazení

Krystalizace izotermní, tedy za konstantní teploty. Zárodek vzniklý za konstantní teploty má rozměry a rychlost růstu srovnatelné ve všech směrech. Vzniká tak radiální kulový sférolit. Velikost výsledného sférolitu je tím menší, čím větší je koncentrace zárodků. Nízký počet velkých, dokonalých sférolitů je dosažen vysokou krystalizační teplotou a pomalým chlazením (nízkým podchlazením).

Krystalizace neizotermní, tedy při ochlazování. Zárodek vzniklý při ochlazování roste v jednom směru výrazně rychleji než v ostatních. Na koncích se rozvětjuje a vytváří snopec. Konce dále rostou až do uzavření a následně roste do všech stran stejnou rychlostí. Vznikne sférolit s chomáčkovitou strukturou, který se nazývá dendrit (Obr. 2).

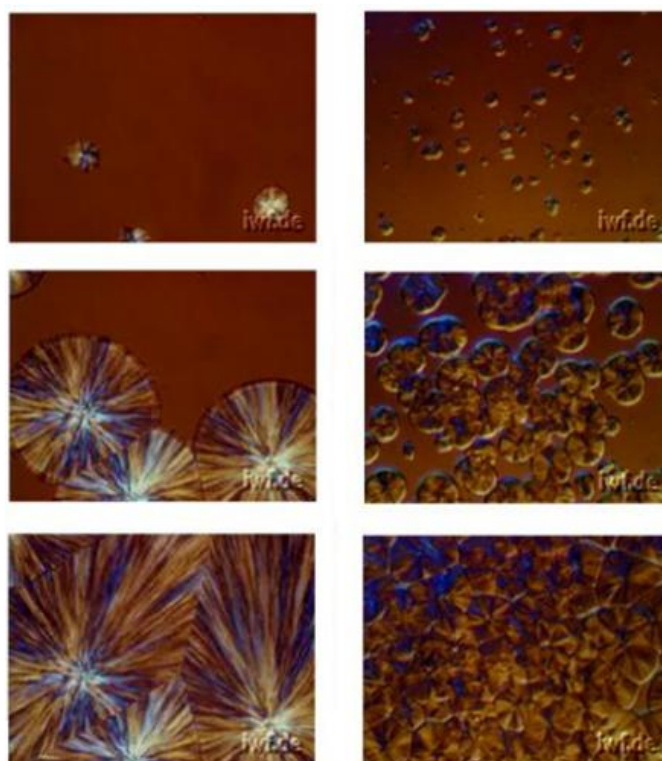


Obr. 2 Schéma růstu radiálního (nalevo) a dendritického sférolitu

Při krystalizaci dále rozlišujeme dva mechanismy vzniku zárodků (nukleace): [6; 7]

Homogenní (termální) nukleace – zárodky se v tomto případě vyskytují v čase a prostoru zcela náhodně a nejsou početně omezeny. Vznikají ze samotného polymeru především lokálním poklesem teploty, snáze na delších řetězcích. Aby mohl zárodek dále růst, je nutné, aby volná Gibsova energie klesala, tedy aby zárodek dosáhl určitého minimálního rozměru. Tento mechanismus nukleace je v běžných podmínkách málo častý.

Heterogenní (atermální) nukleace – v tomto případě zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách, např. katalyzátorech, barvivech a plnivech. Počet takto vzniklých zárodků je omezen počtem nehomogenit, který se s časem nemění. Při velkém množství cizích látek vznikají zárodky opět prakticky náhodně, pak se nukleace nazývá *pseudohomogenní* (Obr. 3).



Obr. 3 Homogenní (nalevo) a heterogenní (napravo) krystalizace polypropylen

V reálných případech dochází ke kombinaci obou mechanismů nukleace.

Dílní děje doprovázející růst krystalitů jsou např. difuze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difuze segmentů odmítnutých krystalem na jeho povrchu, skládání řetězce na povrchu krystalu a adsorpce segmentů na povrchu krystalu. Postupný nárůst krystalické fáze při izotermické krystalizaci charakterizuje růstový zákon popsáný Avranniho rovnicí, který udává podíl krystalické fáze v průběhu času až do vzájemného dotyku krystalů, tedy vymizení amorfní fáze:

$$1 - \alpha(t) = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

kde t = čas od počátku krystalizace, $\alpha(t)$ = objemový podíl krystalické fáze v čase t , k = konstanta pro danou teplotu krystalizace a n = Avranniho exponent závislý na typu krystalizace, zda mechanismus určující rychlost krystalizace je difuze, nebo

adheze. Hlavní nepřesnost této rovnice plyne z předpokladu ukončení krystalizace na 100 %, k čemuž reálně nedochází. Přesnost je možné zlepšit zavedením korekčních činitelů, např. indukční čas krystalizace = čas vytvoření zárodku. [7]

Výsledná velikost krystalitů je dána poměrem koncentrací zárodků a rychlostí nukleace a růstu. Je-li větší rychlost růstu než rychlost nukleace, vznikne malé množství rozměrných krystalitů. Naopak rychlá nukleace vytváří velké množství malých krystalitů. Rychlost nukleace může být podpořena přidáním heterogenních nukleačních činidel, což určí mechanické vlastnosti polymeru, nebo také stanovením rychlosti nukleace, která stejně jako rychlost růstu výrazně stoupá s nižší teplotou krystalizace.

Podle intenzity můžeme krystalizaci dělit na dvě fáze:

Primární krystalizace zahrnuje největší podíl krystalizačních změn. Probíhá při výrobě součásti a krátce po ní.

Sekundární krystalizace probíhá výrazně pomaleji, dny až měsíce. Polymer zvětšuje svou stabilitu přemístěním poruch v mřížce – zmenšuje poměr povrchu krystalu k jeho objemu. Výsledkem jsou změny mechanických vlastností i rozměrů výrobku. Rozsah sekundární krystalizace záleží na tepelné historii výrobku. [3]

Podle schopnosti krystalizace polymerního řetězce lze polymery dělit: [2]

Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci jsou obvykle termoplastické, vláknitvorné a filmotvorné, s vysokou houževnatostí a pevností. Také elastické a často špatně rozpustné nebo nerozpustné v organických rozpouštědlech. Obvykle přecházejí rychle z tuhé fáze do taveniny – malá oblast kaučukovitosti, tedy nejsou vhodné pro zpracování válcováním, vytlačováním apod. Naopak se hodí pro postupy vyžadující rychlou změnu skupenství jako vstřikování, zvlákňování apod. (např. polyamidy, polyetylen, polypropylen).

Polymery, které nekrystalizují samovolně, ale krystalizují pouze změnou teploty nebo pod napětím (působením deformační síly). Za běžných podmínek mají obvykle kaučukovitý charakter. Jsou termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Typicky bývají zpracovány válcováním, vytlačováním a lisováním (např. přírodní kaučuk, izoprenový kaučuk, polyizobutylen a butylkaučuk).

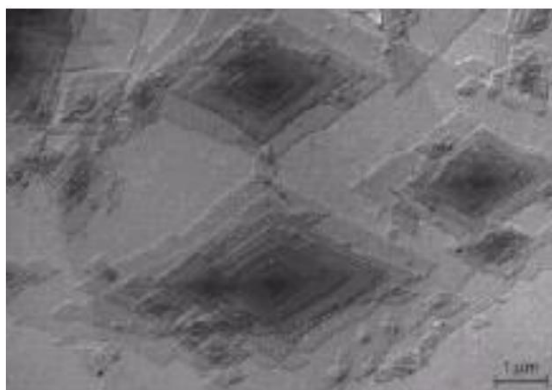
Polymery nekrystalizující za žádných okolností jsou většinou křehké, transparentní a velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Jsou to jak termoplasty, tak reaktoplasty. Mohou být zpracované téměř všemi známými technologiemi kromě zvlákňování, protože pro praktické využití nejsou vlákna kvůli amorfnímu charakteru dostatečně pevná (např. polystyren, polyvinylchlorid, nevytvrzené rezolové pryskyřice).

2.2.2 Morfologie

Základní morfologické útvary [4]

U amorfních polymerů jsou základním morfologickým útvarem globuly (klubíčka). Jsou tvořeny chaoticky stočenými makromolekulami (řetězci) o velikosti 10–30 nm. Je možné uspořádání globul vzájemně do pravidelnějšího útvaru, každá globula si ale zachovává svůj individuální charakter. Za vzniku vnější deformace dochází k orientaci řetězců a vytvoření vyšší formy uspořádanosti – vznikají rozvinuté, paralelně sdružené svazky, které jeví náznaky krystalizace a připomínají nepravé krystality.

Pro krystalické polymery jsou základními morfologickými útvary tzv. lamely (Obr. 4). Ty mají ovšem vysoké nároky na krystalizační podmínky a běžně vznikají při krystalizaci ze zředěných roztoků. Jedná se o destičkovité útvary o tloušťce cca 10 nm, které mohou být pyramidálně prohnuté. Pro vznik lamel je zapotřebí výrazně větší rychlost růstu než vzniku poruch v tvořeném krystalu. Elektronovou difrakcí bylo zjištěno, že řetězce v monokrystalu jsou uloženy téměř kolmo na rovinu lamel. Řetězec tedy na povrchu lamely tvoří ohyb o 180° a následně se antiparalelně vrací do lamely. Pokud je roztok při krystalizaci vystaven smykovému napětí, vznikají vláknité útvary, tzv. fibrily. V krajním řetězci netvoří ohyby a jsou napřimené. Fibrily jsou válce s konstantním průměrem a rostou jednorozměrně oproti lamelám, které mají dvojrozměrný růst.

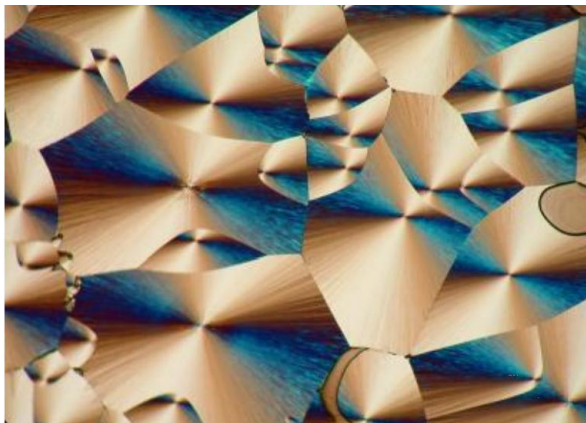


Obr. 4 Lamely polyethylenu vzniklé krystalizací z roztoku

Při působení smykového pole na roztok mohou vykristalizovat kombinované útvary nazývané šiš-kebab. Jádru struktury (šiš) je vláknité – obsahuje značný podíl napřimených řetězců. Na jádru jsou epitaxiálně narostlé lamely (kebab) tvořené skládanými řetězci.

Při krystalizaci z taveniny nejsou vhodné podmínky pro vznik lamel. Je příliš velká rychlost vzniku poruch nebo rozvětvování krystalu, a dochází k prostorovému růstu za vzniku dendritů, až zcela zaniká původní krystalografický směr jádra a vznikají různě vyvinuté kulové útvary. Lamely vzniklé ze společného počátku se rozrůstají v polykrystalickém útvaru – sférolitu. Pokud sférolity vznikají za konstantní teploty, jsou to rovnoměrné kulovité útvary. Pokud se ale teplota mění (rychlá krystalizace), sférolit roste v jednom směru výrazně rychleji, na koncích se rozvětjuje a vytváří snopec. Konce dále rostou až do uzavření a následně roste do všech stran stejnou rychlostí. Vznikne sférolit s chomáčkovitou strukturou, který se

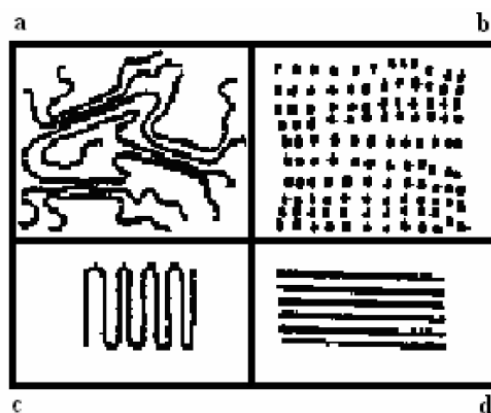
nazývá dendrit. Polarizované ve světle mikroskopu se sférolity zobrazují jako charakteristické obrazce tzv. maltézské kříže (Obr. 5).



Obr. 5 Sfěrolitická struktura polymeru ve světelném mikroskopu s polarizovaným světlem

Modely krystalické struktury [6]

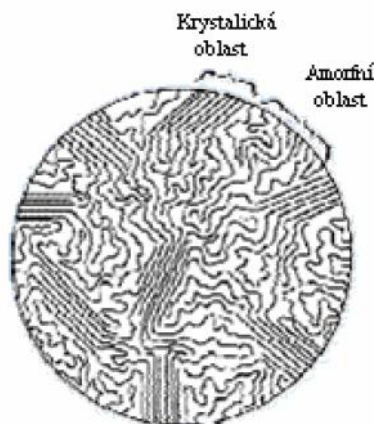
Na následujícím obrázku (Obr. 6) jsou znázorněny některé modely krystalické struktury. Model úsekové krystalizace (a), neboli roztřepených micel, znázorňuje prvotní vysvětlení semikrystalické struktury polymerů. Byl považován za jediné možné vysvětlení až do padesátých let, kdy byly prozkoumány monokrystaly. V tomto modelu se řetězce polymerů chaoticky vinou prostorem s výjimkou krystalických oblastí, kde se dočasně srovnají a následně pokračují. Jeden řetězec takto projde několik krystalických a amorfních oblastí.



Obr. 6 Modely krystalických struktur

Model parakrystalické struktury (b) vykazuje uspořádanost jen na malé vzdálenosti, na malých oblastech. Při prodlužování vzdálenosti uspořádanost klesá. Tento model se opírá o předpoklad, že pozorovaný difuzní rozptyl rentgenového záření může být způsoben nejen přítomností amorfní fáze, ale také poruchami krystalické fáze. Polymer dnes označovaný semikrystalický by se podle této metody z extrémního hlediska dal považovat za parakrystal, který pouze obsahuje poruchy uvnitř krystalické fáze a na povrchu. Tomuto modelu by mohly odpovídat některé vysoce krystalické polymery jako polyformaldehyd a polyetylen, zkrystalizované z roztoku za vysokých tlaků.

Většina semikrystalických polymerních materiálů má v izotropním stavu strukturu, kterou nejlépe vystihuje dvoufázový model (Obr. 7). V tomto modelu mají krystalické oblasti konečné, poměrně malé rozměry. Mezery jsou vyplněny amorfními oblastmi o podobné velikosti a mohou mít i jistou míru uspořádanosti.



Obr. 7 Dvoufázový (micelární) model

Model zcela napřimených řetězců (obr. 6c), kde se tloušťka krystalu rovná délce řetězce, je považován za stabilní konformaci pro polyetylen (frakce polyetylenů) i jiné homopolymery. Podle tohoto modelu tedy skládané konformace tvoří jen metastabilní krystaly.

Podle některých studií užívajících elektronové mikroskopy byly nalezeny uspořádané oblasti na malém rozsahu i u polymerů dosud považovaných za zcela amorfní (polystyren, polymethylmetakrylát). Tyto oblasti jsou nazývané noduly (balíčky), mají délku ve směru řetězce asi dvacet uhlíkových atomů a v kolmém směru asi pět uhlíkových atomů.

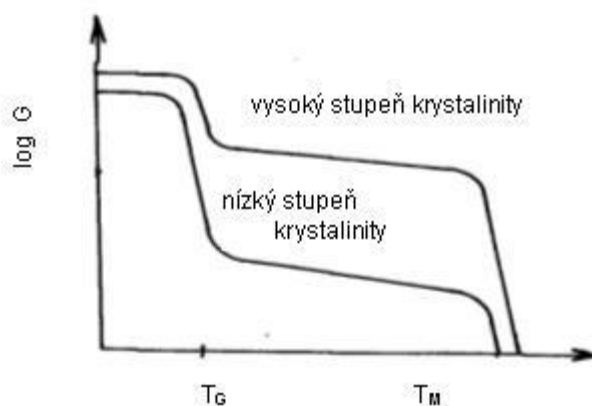
2.3 Tepelné vlastnosti polymerů

Téměř všechny vlastnosti polymerů jsou závislé na teplotě, jedná se tedy o velmi rozsáhlé téma. Je možné do něj zahrnout vše od tepelné vodivosti a roztažnosti přes tepelnou kapacitu až po degradaci a hořlavost. Tato kapitola je však věnována především rozsahu použitelnosti polymerů, tedy oblasti teploty skelného přechodu a teploty tání.

Teplotní rozsah použitelnosti je oblast, kde si polymery zachovávají své původní vlastnosti, tedy své materiálové charakteristiky, např. moduly E a G jsou konstantní. V reálném prostředí má na polymer vliv celá řada faktorů, např. chemicky aktivní prostředí, druh a intenzita namáhání. Pokud připouštíme pouze tepelné namáhání, můžeme jeho změnou ovlivnit frekvenci a amplitudu kmitů jednotlivých částí řetězců, tím porušit vazby mezi jednotlivými řetězci a ve výsledku tak výrazně ovlivnit jeho mechanické vlastnosti. K těmto změnám dochází skokově při přechodu charakteristických teplot, které jsou dané chemickým složením a strukturou daného polymeru. [8]

Při dosažení teploty skelného přechodu T_g dochází ke změně z křehkého (sklovitého) stavu do kaučkovitého stavu doprovázeného výrazným skokovým

poklesem pevnosti a tvrdosti materiálu (Obr. 8). To je způsobeno snížením velikosti mezimolekulárních sil, které umožní řetězcovým segmentům rotační a kývavý pohyb. Při dalším zvyšování teploty dochází ke vzájemnému pohybu řetězců a polymer přechází ve vysoce viskózní, méně tekutou kapalinu. Tento přechod je charakterizován teplotou viskózního toku T_f . Výše popsané chování ale platí pouze pro amorfnní termoplasty. [9]



Obr. 8 Vliv stupně krystalinity na modul pružnosti ve smyku

U semikrystalických polymerů působí výrazně větší mezimolekulární síly zamezující vzájemnému natáčení řetězců. U skelného přechodu pak dochází ke skokovému snížení pevnosti pouze u amorfnní fáze. Výrazná změna vlastností probíhá až při dosažení teploty tání krystalitů T_m . Po jejím překročení dochází k rozpadu krystalové struktury a polymer přechází do kapalného stavu. Skelný přechod a jeho doprovodné změny vlastností jsou charakteristické pouze pro amorfnní fázi polymeru, vliv přechodu lze tedy minimalizovat zvýšením stupně krystalinity. Semikrystalické polymery jsou tedy vhodné pro použití při větších teplotách než polymery amorfnní. [6]

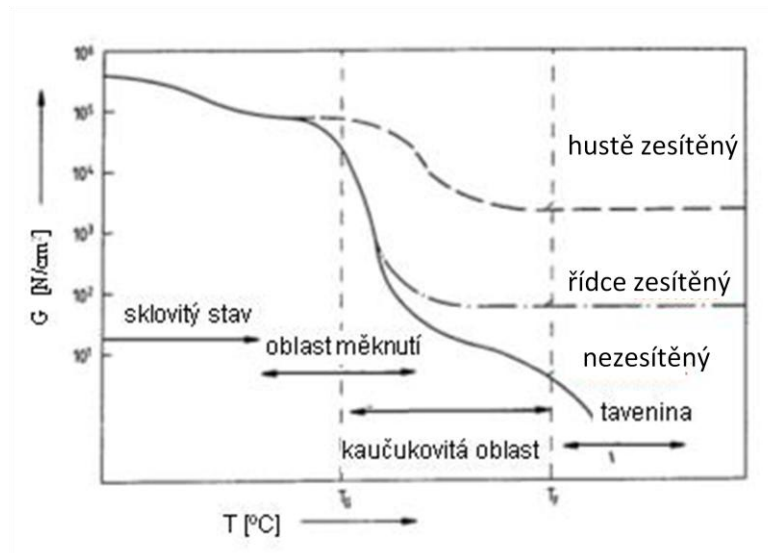
Dalším zvyšováním teploty dochází k rozkladu polymerů – degradaci. Jedná se o nevratný destrukční proces, který lze rozdělit na tři procesy. [1]

depolymerace – řetězce se dělí na kratší etapy až monomery za stálého složení;

destrukce – rozštěpení libovolné vazby v řetězci, odštěpování nízkomolekulárních látek, dochází ke změně chemického složení;

degradační síťování – převládá nad štěpnými reakcemi – stárnutí pryže.

K výrazně odlišnému chování pak dochází u síťovaných amorfnních polymerů (Obr. 9). Jednotlivé řetězce jsou zde provázány chemickými vazbami, které vylučují vzájemný pohyb řetězců. Sekundární síly působící mezi řetězci se tedy blíží silám primárním. Prerušeni vazeb mezi řetězci tedy pobíhá zároveň s dělením samotných řetězců, materiály proto nelze tavit. Teplota tání převyšuje teplotu degradace. Pokles pevnosti nad teplotou skelného přechodu je tedy závislý na hustotě síťení polymeru (elastomery jsou řídko síťené a tedy náchylnější na teplotu než reaktoplasty).



Obr. 9 Schematické znázornění modulu pružnosti ve smyku v závislosti na teplotě pro různé stupně síťování

2.4 Utváření mechanických vlastností polymerů

Vlastnosti neplněných polymerů jsou v první řadě odrazem jejich chemické struktury, která dále určuje molekulární strukturu (tvar a délka makromolekul, působící síly) a nadmolekulární strukturu (morfologie), které zase určují další vlastnosti polymerů: mechanické, tepelné, chemické, elektrické, dále hořlavost, navlhavost apod.

První faktor určující vlastnosti polymeru je jeho molární hmotnost (relativní molekulární hmotnost). Podle ní jsou chemické látky rozděleny na nízkomolekulární a makromolekulární. Ostrá hranice změny vlastností neexistuje, proto byla stanovena dohoda, že mezi makromolekulární látky se počítají ty, jež mají molární hmotnost nejméně 10 000 g/mol. [9]

Molární hmotnost polymeru lze určit podle jednoduchého vztahu:

$$M = M_0 \cdot n \quad (4)$$

kde M_0 je molární hmotnost monomeru a n je polymerační stupeň.

Molární hmotnost má na vlastnosti polymerů velmi silný dopad. Například teplota tání ethenu, ze kterého vzniká polyetylen, je v podobě monomeru $-196,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro řetězec obsahující 18 atomů uhlíku je to již $28 \text{ }^\circ\text{C}$, pro 70 atomů uhlíku $105 \text{ }^\circ\text{C}$ a pro 5 000 atomů $135 \text{ }^\circ\text{C}$. Běžný řetězec polyethylenu se pohybuje kolem 10 000 atomů uhlíku. Dále již větší množství atomů teplotu tání výrazně neovlivňuje. Molární hmotnost polymerních řetězců ovlivňuje celou řadu vlastností výsledného polymeru. Spolu s molekulární hmotností stoupá nejen teplota tání, ale také pevnost, modul pružnosti a tvrdost. Naopak klesá tekutost a tažnost. Současné technologie však nedokážou zajistit konstantní molární hmotnost všech řetězců v polymeru; její nestejnorodost je nazývána polydisperzita. Vzhledem k polydisperzitě nejsou vlastnosti polymerů absolutní, ale pohybují se v určitém rozsahu. [9]

Další důležitý faktor určující vlastnosti polymerů je typ řetězců. Lineární makromolekuly mají vhodné podmínky pro krystalizaci, která u polymerů zvedá jejich hustotu, pevnost a modul pružnosti, a naopak snižuje tažnost a tekutost. Rozvětvené makromolekuly mají podobný vliv na vlastnosti polymeru jako lineární, ale jejich krátké boční substituenty snižují jejich pohyblivost. Tím ve výsledku zvětšují vzdálenost mezi jednotlivými makromolekulami a snižují vzájemně působící síly, a tak tedy snižují i mechanické vlastnosti. Síťované makromolekuly vznikají propojením lineárních řetězců náhodně po celé délce příčnými chemickými vazbami. Tím se silně omezí pohyblivost a schopnost krystalizovat. Naopak se výrazně zvyšuje chemická odolnost a mechanické vlastnosti. Síťované polymery jsou velmi pevné až křehké. Snižuje se tekutost a tažnost, naopak roste pevnost, modul pružnosti a teplotní odolnost.[4]

Silové působení mezi jednotlivými makromolekulami je definováno jejich chemickým složením. Lze ho dělit na primární – síly působící uvnitř makromolekuly, které jsou velmi silné, a sekundární, tedy síly působící mezi jednotlivými makromolekulami, které jsou výrazně slabší. Jedná se o přitažlivé síly mezi dipóly vytvořenými nerovnoměrným rozložením náboje, např. substituentem s vysokou elektronegativitou (Cl, F). Sekundární síly můžeme dále dělit na:

dipólové – silné, vznikají u polárních polymerů mezi trvalými dipóly;

indukované – vznikají mezi makromolekulami s a bez trvalého dipólu. Vznikají na tzv. polarizovatelných polymerech. Mají zpravidla menší pevnost;

disperzní – vznikají mezi polymery s rovnoměrným rozložením náboje, tedy nepolárních. Vznikají také polarizací molekul, ale příčinou je pohyb elektronů kolem jader a neustálá změna vzájemné polohy jader a elektronů v atomech molekuly;

vodíkové můstky – nejsilnější ze zmíněných sil. Vznikají mezi atomy vodíku H^+ a okolními atomy s volným elektronovým párem O^- , N^- . Jsou typické pro silně polární polymery.

Všechny výše zmíněné faktory se projeví na schopnosti polymeru krystalizovat, a daly by se tedy shrnout do jednoho ukazatele – krystalinity, tedy podílu krystalické fáze. Obecně lze říci, že s růstem krystalinity roste také hustota, pevnost, tvrdost a modul pružnosti díky těsnějšímu uspořádání makromolekul. Naopak se snižuje tekutost, tažnost a rázová houževnatost. Dále také dochází ke ztrátě transparentnosti.

Také je nutno říci, že vliv chemické, molekulární a nadmolekulární struktury je vzájemně provázán. Vysoký stupeň krystalinity tedy nutně neznamená vysokou pevnost. Ta je také silně závislá na složení polymeru, tedy na molekulárních silách.

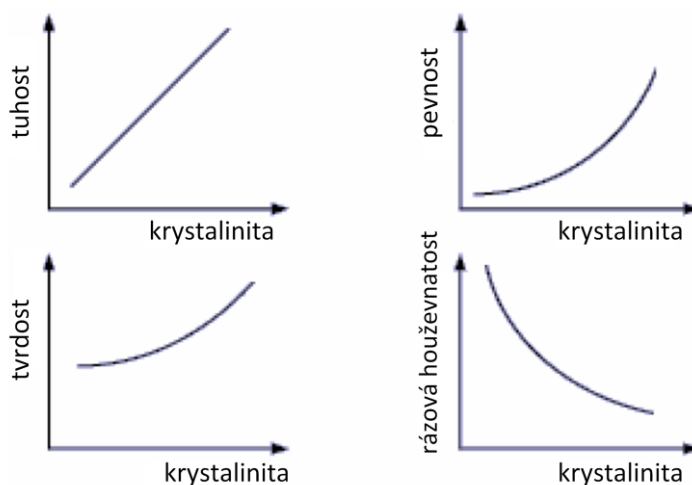
2.5 Vliv teploty krystalizace na morfologii a mechanické vlastnosti polymerů

Mechanické vlastnosti polymerních materiálů jsou utvářeny řadou vzájemně propojených faktorů. Jak bylo řečeno v minulé podkapitole, mechanické vlastnosti jsou v první řadě definovány chemickým složením polymerů. Podle chemického složení ale není možné určit přesné hodnoty. Mechanické vlastnosti jsou dále utvářeny přidanými aditivami a technologií výroby, které ovlivňují morfologii. Tvar, velikost a množství krystalických oblastí (krystalitů) silně ovlivňují výsledné vlastnosti polymerů, např. teplotní stabilitu, pevnost nebo rázové a deformační chování. Tato podkapitola popisuje dopad teploty krystalizace na mechanické vlastnosti polymerů.

Krystalizace polymerů probíhá mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu. Jako teplota krystalizace se pak označuje teplota, kdy krystalizace probíhá s největší rychlostí. Pokud je tavenina udržována na teplotě blízké teplotě tání, rychlost krystalizace je pak velmi nízká a probíhá při nižší viskozitě. Vzniká tak malé množství velkých krystalů s větší délkou skladů a vyšší kvalitou. [1]

Naopak snižováním krystalizační teploty chlazením taveniny se rychlost krystalizace zvyšuje, také roste viskozita a klesá kinetická energie makromolekul, což zpomaluje proces krystalizace. Vzniká tak velké množství malých krystalů. Při vysoké rychlosti chlazení může dojít k předčasnému ukončení krystalizace, což zanechává více volného objemu (amorfní fáze). Také se zvyšuje pravděpodobnost nedokonalosti krystalitů. [3]

Polymery s větším množstvím menších krystalitů většinou dosahují nižšího podílu krystalické fáze a často nižší kvality sférolitické struktury oproti polymerům s rozměrnými sférolity. Velké množství malých sférolitů klade větší omezení a zábrany na amorfní fázi, než by svedlo méně velkých krystalů. Tyto materiály se tedy často vyznačují vyšším modulem pružnosti a mezí kluzu, ale také vyžadují více času na relaxaci napětí. Mají vysokou tuhost, pevnost a tvrdost, naopak dosahují nižší tažnosti a rázové houževnatosti (Obr. 10). Vysoký teplotní gradient zanechává větší vnitřní pnutí. S klesajícím podílem krystalické fáze roste creep. [1]



Obr. 10 Schematická závislost základních mechanických charakteristik na podílu krystalické fáze

Podchlazované materiály mají nižší hustotu, nižší vnitřní tření a tedy nižší teplotu skelného přechodu. Výhodou je snížení časové náročnosti na relaxaci napětí, ale také dochází ke zvětšení creepu. Youngův modul a mez kluzu rostou lineárně s hustotou a tedy u rychle chlazených polymerů klesají. Stejně tak s hustotou klesá prodloužení před porušením.

Pomalým chlazením lze dosáhnout vysokého podílu krystalické fáze a menšího počtu velkých krystalitů. To obecně doprovází materiály křehké, s vysokým Youngovým modulem a mezí kluzu. Tyto materiály mají nízkou rázovou houževnatost a také nízké prodloužení před porušením – houževnatost klesá s rostoucí krystalinitou. Méně často mají tyto materiály výraznou mez kluzu. Velké množství polymerů potřebuje pro výrazný rozdíl krystalinity extrémní podmínky. Například krystalinita PE se za běžných podmínek výrazně nemění, pohybuje se okolo 60 %. [2]

Tepelné zpracování polymerů je možné využít pro řízení morfologie – krystaly fungují jako koncentrátoři napětí, ale zároveň propojují jednotlivé řetězce a nad teplotou skelného přechodu tak udržují Youngův modul. Jejich množství a velikost mají vliv na mechanické vlastnosti, je tedy potřeba tyto vlastnosti řídit. Tepelné zpracování ovlivňuje stupeň krystalinity, rozměry krystalů a jejich čistotu. Také ovlivňuje změnu hustoty. Výrazně menší vliv má na amorfní polymery oproti semikrystalickým. Youngův modul a modul kluzného napětí jsou také silně ovlivněny orientací krystalů, zvláště křehkých materiálů. Materiál snese větší zatížení ve směru paralelním s orientací, a naopak menší v kolmém směru. Orientace také v kladném směru snižuje creep a čas relaxace napětí. [1]

3 Možnosti měření teploty v peci

Tato kapitola je věnována měření teploty v peci. V dané peci dochází k vytváření rozdílů teplot, které mohou mít vliv na výsledné mechanické vlastnosti polymerů vyrobených v této peci. Pro zaznamenání možné korelace mezi mechanickými vlastnostmi polymerů a teplotou taveniny bylo potřeba teplotu změřit. Následuje shrnutí možností měření teploty – teplotní čidla a metody – a následně výběr vhodné metody pro danou problematiku.

3.1 Teplotní čidla

Teplotní senzor nebo také teplotní snímač je funkční celek tvořící vstup měřicí sestavy, jež dále zpracuje jeho signál. Jeho nejdůležitější částí je teplotní čidlo, které převádí teplotu na jinou fyzikální veličinu. Jedná se o samostatnou konstrukční součást teploměrného zařízení. Typy senzorů se řídí normou ČSN 25 8005 „Názvosloví z oboru měření teploty“.

Teplotní senzory je možné rozdělit podle několika základních aspektů: [10]

fyzikální princip – na jeho základě senzor převádí teplotu na jinou fyzikální veličinu. Jsou to například senzory odporové a polovodičové, jejichž výstupem je elektrický odpor. Dále termoelektrické články, které teplotu převádějí na elektrické napětí. Dilatační senzory, kde měřicí složka mění svůj rozměr s teplotou. Dále jsou to například optické, chemické, magnetické, kapacitní a aerodynamické články;

styk s měřeným médiem – toto kritérium dělí senzory pouze na dvě skupiny: dotykové, kdy je teplotní čidlo v přímém kontaktu s měřeným médiem, a bezdotykové;

transformace signálu – z tohoto hlediska dělíme senzory na aktivní, tedy senzory, které pod vlivem změny teploty samy vytváří výstup senzoru (elektrický proud a napětí, změna rozměru ap.), a pasivní, které vyžadují jiný zdroj energie pro transformaci teploty na jinou fyzikální veličinu.

Dále následuje výčet základních – běžných senzorů používaných po měření teploty.

3.1.1 Dotykové teploměry

Dilatační teploměry využívají pro měření teploty teplotní roztažnost pevných látek, kapalin a plynů. Podle konstrukce se dělí do několika podskupin: bimetalické, tyčové, kapalinové, plynové a parní.

Bimetalický teploměr. Teplotní čidlo v bimetalickém teploměru je tvořeno dvěma spojenými pásky z kovů s rozdílnými teplotními součiniteli délkové roztažnosti. Při změně teploty se každý pásek prodlouží o jinou délku. Avšak protože jsou pásky na koncích spojeny, rozdíl v délkách se projeví vychýlením do strany. Tento pohyb se přenesení na pohyb ukazatele. Využívají se pro levné, ne velmi přesné analogové teploměry.

Teploměr tyčový. Tyčový teploměr funguje stejně jako bimetalický, jen s tím rozdílem, že oba kovy (tyč a pouzdro) nejsou pevně spojené. Teplotní

deformace se tedy projeví rozdílem délek oproti ohybu. Využívá se pro měření vnitřních teplot v kapalinách a pevných sypkých materiálech.

Kapalinový a plynový teploměr. Na rozdíl od bimetalického teploměru využívá tento typ teploměru objemové teplotní roztažnosti jednoho média. Zásobník kapaliny (rtuť, líh) je umístěn v měřeném prostoru, je z něj vyvedena kapilára – změna hladiny kapaliny je tedy snadno viditelná a lze ji odečíst ze stupnice. Plynový teploměr je založen na závislosti tlaku plynu o stálém objemu nebo objemu plynu na teplotě při stálém tlaku. Měřicí médium je umístěno ve skleněné baňce, která je připojena kapilárou ke rtuťovému manometru. Tyto teploměry jsou velmi přesné, s dlouhodobou stabilitou, mají nízkou cenu a není potřeba napájení.

Odporové senzory

Tyto teploměry využívají závislost rezistivity vodiče, která se mění s teplotou, a její vliv na celkový odpor vodiče, který určuje výstupní signál – elektrický proud. Jako vodič se používá buďto kov, nebo polovodič.

Kovové odporové teploměry jsou tvořeny drátkem o dané délce, který tvoří snímač. Drátek je podle potřeby teplotního rozsahu svinut v keramické či skleněné jímce, případně je zataven do skla. Takovéto čidlo má již stanovený odpor při dané teplotě. Vinutí je bifilární, tedy brání vlivu elektromagnetické indukce. Materiál čidla je vybrán podle potřeb měření. Nejběžnějším kovem je platina s vysokou stabilitou, citlivostí a přesností, ale pro vysokou cenu jsou používány i další kovy.

Polovodičové teploměry pracují stejně jako kovové, jen namísto kovu využívají polovodiče. Ty mají vysokou citlivost, ale nižší rozsah a přesnost a jejich teplotní charakteristika je velmi nelineární – zpracování výstupního signálu je tedy složitější. Dělí se na termistory s teplotní charakteristikou pozitivní a negativní, u kterých odpor s vzrůstající teplotou klesá.

Termoelektrické články

Termočlánky jsou založeny na termoelektrickém jevu. Skládají se ze dvou drátů z různých kovů, které jsou spojeny na obou koncích. Mezi těmito konci je pak generováno elektrické napětí přímo úměrné rozdílu teplot obou konců. Výstupní signál termočlánekového snímače teploty je napětí, řádově v milivoltech. V porovnání s kovovými odporovými vodiči mají termočlánky větší rozsah a zachovávají si vysokou přesnost. [10; 11]

3.1.2 Bezdotykové teploměry

Pro bezkontaktní měření teploty je možné použít buďto infračervený teploměr, nebo termokameru. Oba přístroje fungují na podobném principu – měří intenzitu infračerveného záření, od které je dále odvozena teplota zdroje záření podle Planckova zákona. Pyrometry používají filtry k vyseparování infračerveného (IR) záření, které následně optikou nasměrují na detektor záření. Pro subjektivní pyrometr je detektor záření lidské oko, pro objektivní pyrometr většinou termočlánek nebo termistor, který záření převede na výstupní signál. Termokamery využívají jako teplotní snímač mikrobolometr. Díky malým rozměrům je možné najednou použít více mikrobolometrů a získat tak obraz rozložení teploty. [12]

Využití této metody je v první řadě omezeno platností Planckova zákona. Bezkontaktní teploměry je tedy možné použít pouze pro velká tělesa v porovnání s měřenou vlnovou délkou, a pouze na absolutně černá tělesa. Dále je nutno počítat s atmosférickou absorpcí a případně okolním odraženým zářením. Hlavním problémem z výše zmíněných je neexistence černého tělesa. Z tohoto důvodu byla zavedena emisivita jako poměr intenzity vyzařování daného tělesa proti intenzitě vyzařování černého tělesa o stejné teplotě – tedy schopnost tělesa vyzařovat teplo. Určení teploty měřeného tělesa je možné pouze u tělesa se známou emisivitou. [11; 13]

Pyrometry umožňují oproti kontaktním teplotním sensorům měřit najednou více bodů daného objektu – tedy teplotní rozložení a pohyblivé součásti – a měřený objekt přitom nijak neovlivní. Díky nevyžadovanému kontaktu s měřeným tělesem mají téměř neomezený rozsah měřených teplot. Mezi nedostatky patří vysoká cena, zejména u termokamer, vysoké požadavky na podmínky měření pro eliminaci chyb vzniklých nejistotou emisivity, odrazem a prostupností tělesa. Tato metoda také neumožňuje přímo měřit průteplivé materiály. [14]

3.2 Standardizovaná metoda měření teplotní uniformity v laboratorních pecích

Metody měření teplotní uniformity v laboratorních pecích zatím nejsou ošetřeny normou. Výrobci si tedy mohou zvolit či navrhnout své vlastní metody po ověření kvality a kalibraci svých pecí. Dnes nejpoužívanější metoda je TUS (temperature uniformity survey). Teplotní uniformita pecí odpovídá kvalitě jejich konstrukce z hlediska izolace, umístění průchodů vzduchu a cirkulace vzduchu. Určuje tedy vhodnost pece pro danou funkci. Jako teplotní čidla tato metoda využívá termočlánky vyrobené z ohybného drátu pro snazší umístění v dostatečné délce podle potřeby a velikosti pece. Využívají se termočlánky typu T, N a K. Počet a umístění termočlánků se odlišuje na základě několika charakteristik. V první řadě záleží na velikosti pece – objemu pracovního prostoru. Dále také na požadované přesnosti měření a třídě přesnosti měřené pece. Nejběžněji se dnes používá devítibodové měření teploty, ale za vyšších požadavků také dvanáctibodové. Pro běžné devítibodové rozložení termočlánků se umístí po jednom do každého rohu pracovního prostoru a jeden referenční do jeho geometrického středu. Následně je snímán průběh teploty alespoň 1 hodinu po zapnutí pro nejméně tři různé nastavené teploty (5 %, 50 %, 95 % z teplotního rozsahu pece).

Ze zaznamenaného průběhu teplot jsou následně určeny tyto parametry:

teplotní gradient – rozdíl maximální a minimální teploty při dosažení stability;

teplotní fluktuace – změna teploty v závislosti na čase po dosažení stability;

teplotní drift – rozdíl maximální a minimální teploty měřené minimálně 48 hodin;

opakovatelnost teplot pece – původní teploty (s rozdílem 1 °C) musí být dosaženo po vypnutí pece alespoň na 6 hodin a opětovném zapnutí na 2 hodiny.

Na základě tohoto měření lze tedy určit, zda pec vyhovuje požadavkům pro danou funkci, případně stanovit velikost pracovního prostoru, kde je možné teplotu zaručit. [15; 16]

4 Praktická část

Cílem experimentální části této práce je zaznamenat možnou závislost mezi teplotou taveniny (pozicí v peci) polymerního vzorku při jeho výrobě a jeho výslednou strukturou a mechanickými vlastnostmi. A ve výsledku tak určit tu část pece, kde umístění vzorků nemá vliv na jejich vlastnosti a neovlivňuje tak výsledky výzkumů. Experiment byl tedy rozdělen do dvou částí. První část se zabývala měřením teplotního pole v peci a druhá výrobou vzorků a jejich následným měřením.

Aby bylo možné spojit teplotu v peci s konkrétním vzorkem, byla pec rozdělena na menší oblasti se systémem značení. Jednotlivá patra pece jsou značena římskými číslicemi od I do III, kde I je nejvyšší patro a III nejnižší. Každé patro je pak dále rozděleno do řad a sloupců. Sloupců je 5, jsou značeny zleva doprava písmeny A až E. Řady jsou značeny arabskými číslicemi od 1 do 7 od zadní stěny pece ke dvířkům pece.

4.1 Měření teplotního pole v peci

Aby bylo možné zaznamenat korelaci mezi teplotou v peci a mechanickými vlastnostmi polymerních vzorků vyrobených v této peci, bylo nutné zaznamenat rozložení teploty v závislosti na pozici v peci. Tato kapitola popisuje použitou metodu pro zaznamenání teplotního pole.

Ideální metodou pro určení rozložení teplot v peci je standardizovaná metoda TUS. Tato metoda ovšem vyžaduje teploměr vybavený řadu termočlánků a elektrotechnikou schopnou řídit a zpracovat měření. Takové vybavení nebylo na ústavu k dispozici. Jeho výroba je technicky i logisticky náročná a byla zahrnuta v diplomové práci zpracované Bc. Zdeňkem Koudelou. Výroba teploměru probíhala paralelně s touto prací, a tak je bylo možné využít až po ukončení experimentální fáze této práce. Teplotní pole ale bylo potřeba znát pro návrh druhé části experimentu – výrobu vzorků pro měření mechanických vlastností polymeru. Bylo tedy potřeba proměřit teplotní pole jinou metodou.

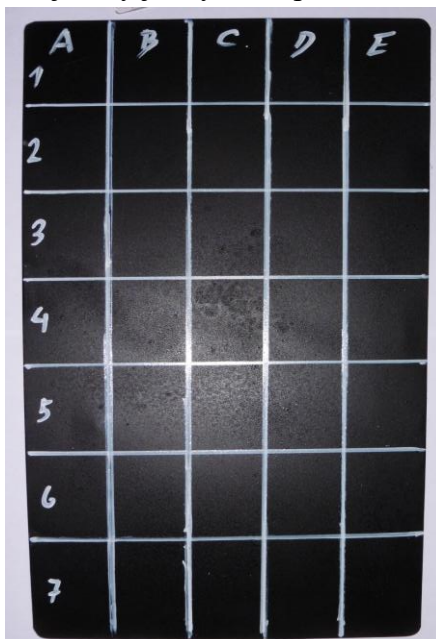
Přední, kritériem výběru metody měření teploty v peci je požadavek na přesnost a rozsah teploty. Z předběžného měření vyplývá, že očekávaná teplota se pohybuje mezi 140 °C a 210 °C. Jedná se o poměrně nízké teploty, žádné z výše zmíněných teplotních čidel tedy není vyloučeno na základě svého teplotního rozsahu. Požadovaná přesnost měření na desetiny stupně Celsia také nevyklučuje žádnou metodu. Rozhodujícím kritériem je tak možnost praktického využití v konkrétním případě, tedy rozměry a způsob odečtu hodnot teploty a dále také dostupnost potřebné techniky. Na ústavu jsou pro měření k dispozici rtuťový teploměr a víceúčelový IR teploměr. Měření rtuťovým teploměrem by bylo velmi časově náročné, byl tedy zvolen bezkontaktní IR teploměr:

IR teploměr GIM 530 MS:

rozsah	(−32 ÷ 530) °C
rozlišení	0,1 °C
čas odečtu	0,3 s
emisivita	0,1 ÷ 1

Teplota byla odečítána z plechu vloženého do pece pro přesné určení pozice i v jinak obtížně dostupné zadní části pece (Obr. 11). Pro přesný odečet teploty byl plech natřen barvou se známou emisivitou $\varepsilon = 0,95$. Aby bylo možné naměřit teplotu, bylo nutno otevřít pec, což způsobilo pokles teploty. Měření tedy probíhalo velmi krátce a pokračovalo až po opětovném dosažení předem stanovené referenční teploty.

Takto provedené měření je poměrně nepřesné, a proto bylo použito jen jako orientační pro přípravu druhé části experimentu. Přesné hodnoty teplot v peci byly naměřeny později, kdy již byl k dispozici vhodný teploměr.



Obr. 11 Plech použitý k měření teplotního pole

4.1.1 Předpokládané výsledky

Měřená pec je vertikálně rozdělena na tři části plnými plechovými deskami, které brání proudění vzduchu. Navíc není vybavena ventilátorem pro rozvíření vzduchu. Topná tělesa pece jsou umístěna v bočních stěnách v horním zadním rohu. Distribuce tepla uvnitř pece tedy probíhá pouze přirozenou konvencí, která je omezována jednotlivými patry. Lze tedy očekávat, že teplota bude v peci stoupat od spodního patra ke stropu a v jednotlivých patrech poroste směrem k zadní stěně. Protože topná tělesa jsou umístěna na obou stranách pece, není předpokládán výrazný rozdíl teplot v horizontálním směru.

4.2 Měření mechanických vlastností a morfologie

Druhá část experimentu provedeného v rámci této práce pojímá výrobu vzorků polymeru a následné měření jejich fyzikálních hodnot.

Po předběžném měření teplotního pole v peci bylo zjištěno, že teplota v nejnižším patře klesá až pod teplotu tání polyetylenu, bylo tedy rozhodnuto, že do experimentu bude zahrnuto jen nejvyšší a střední patro. Dále měření teploty nezjistilo výrazné rozdíly teploty v horizontálním směru, vzorky tedy byly umístěovány hlavně s ohledem na sloupce. Jeden vzorek zasahoval do více sloupců.

Aby výroba zkušebních vzorků odpovídala možnostem běžného užívání pece, byly vyrobeny dvě várky zkušebních vzorků. První várka byla ponechána v peci po jejím vypnutí, druhá várka byla vyjmuta z pece a chladla na vzduchu pokojové teploty.

Na těchto vzorcích byla v rámci experimentu provedena měření následujících fyzikálních hodnot polymerních vzorků:

měření hustoty

metoda DSC – měření krystalického podílu

tahová zkouška – rozdíl pevnosti

optická mikroskopie – rozdílná morfologie

4.2.1 Příprava a značení zkušebních vzorků

Vzorky byly vyráběny z polyethylenu v práškové formě. Formičky kvádřového tvaru o rozměrech 150×10×5 mm byly vyloženy hliníkovou fólií a následně vyplněny polymerním práškem. Formičky byly poté rozmístěny do pece. Rozmístění a značení vzorků je znázorněno na Obr. 12.

Použitý materiál:

DOWLEX 2629.10UE Polyethylen resin

hustota	0,935 g cm ⁻³
mez kluzu	17,5 MPa
tvrdost Shore d	57
teplota tání	129 °C
teplota krystalizace	110 °C

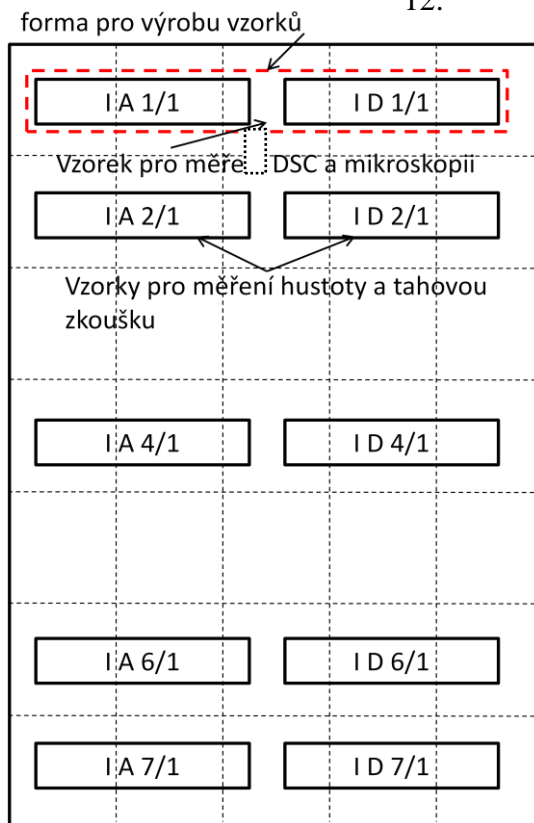
Program ohřevu:

ohřev na 150 °C – 2 hodiny

výdrž na 150 °C – 2 hodiny

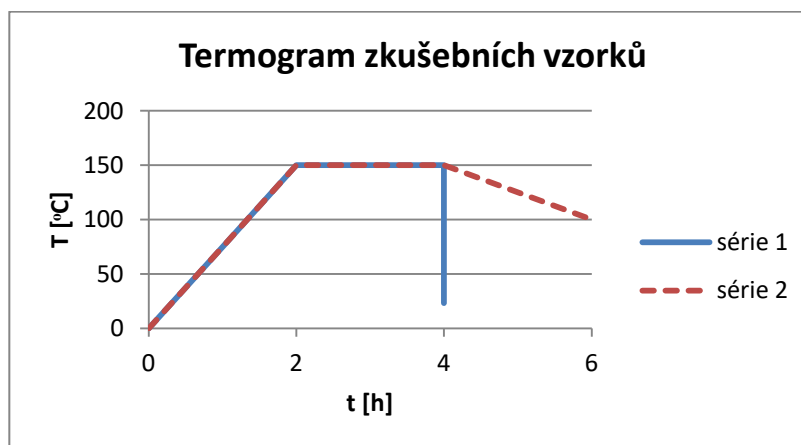
první várka – vypnutí pece

druhá várka – vypnutí pece a vyjmutí vzorků do pokojové teploty



Teplota pece byla nastavena na 150 °C, ale zamezením proudění vzduchu se skutečná teplota pohybovala v rozmezí (120–200) °C. Průběh teploty je schematicky znázorněn na (Obr. 13).

Obr. 12 Rozložení zkušebních vzorků v peci (1. patro, 1. série)



Obr. 13 Schematické znázornění průběhu teploty při výrobě zkušebních vzorků

Každá várka se skládala z dvaceti vzorků, po deseti na každém patře. Vzorky byly umístěny po dvou do jedné řady, a to 1, 2, 4, 6 a 7.

Vychladlé vzorky byly vyjmuty z forem, zbaveny tenké fólie vytvořené ulpíváním taveniny na hliníkové fólii a následně nařezány. Z jednoho kusu byly odříznuty dva kusy po 70 mm použité na měření hustoty a na tahovou zkoušku, střední část byla využita pro měření metodou DSC a pod mikroskopem.

Vzorky byly značeny podle jejich umístění v peci. Římskou číslicí pro patro, písmenem pro sloupec (jeden vzorek zasahoval do více sloupců, a tak jsou značeny jen A pro levou a D pro pravou polovinu, střední část vzorku je značena vždy A) a arabskou číslicí pro řadu; další arabská číslice za lomítkem rozlišuje jednotlivé várky. Například II D 4/2 je vzorek vyrobený v druhé várce umístěný do druhého patra do čtvrté řady napravo (sloupce D, E; **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**).

4.2.2 Předpokládané výsledky

U polyetylenu je možné řízenou rychlostí chladnutí taveniny ovlivnit výsledný stupeň krystalinity, ale výrazných rozdílů je možné dosáhnout jen v extrémních případech. [1] Tato práce se zabývá pouze běžným provozem dané pece, tedy chladnutí na vzduchu uvnitř či vně pece. Nejsou proto předpokládány výrazné rozdíly ve stupni krystalinity mezi jednotlivými vzorky v závislosti na pozici v peci.

Rychlost chladnutí taveniny také ovlivňuje hustotu výsledného vzorku, od níž se odvíjí stupeň krystalinity. U vzorků se tedy předpokládán znatelný pokles hustoty s klesající teplotou v peci, tedy od zadní stěny ke dveřím a mezi jednotlivými patry.

První várka vzorků chladne uvnitř vypnuté pece. Pec i po vypnutí zajišťuje izolaci od okolí a zbytkové teplo materiálu okolo topných těles dále ohřívá vzduch. Tyto podmínky udržují rozdílné teploty v peci i v průběhu chladnutí. Z toho důvodu jsou v první várce předpokládány výraznější rozdíly mezi vzorky v závislosti na pozici v peci. Druhá várka vzorků chladne mimo pec, kde mají všechny vzorky stejné podmínky chladnutí, kromě počáteční teploty. Proto se očekávají menší rozdíly mezi jednotlivými vzorky a vyšší rychlost chladnutí, a tedy vyšší hustota.

S klesající teplotou a tedy rostoucí rychlostí chladnutí se kromě poklesu hustoty dále očekává nárůst pevnosti a tuhosti a pokles rázové houževnatosti vzorků.

Z hlediska morfologie se předpokládá snižování velikosti sférolitů s klesající teplotou, tedy rostoucí rychlostí chladnutí. Rozdíl mezi várkami je očekáván výrazně větší než mezi vzorky jednotlivých várek.

4.2.3 Měření hustoty

Měření bylo provedeno na přístroji pracujícím na principu hydrostatické metody, vhodné pro měření hustoty pevných těles. Těleso neznámé hustoty je zváženo na suchu (m_s), následně ponořeno do kapaliny známé hustoty (ρ_k) a opět zváženo (m_m). Jestliže rozdíl hmotností $m_r = m_s - m_m$ je hmotnost kapaliny vytlačené ponořeným tělesem, můžeme hustotu tělesa (ρ_t) vyjádřit jako:

$$\rho_t = \frac{m_s}{(m_s - m_m) \cdot \rho_k} \quad (5)$$

Pro měření byl použit přístroj Electronic Densimeter 5D-200L.

Náhodně vybraný zkušební vzorek I A 1/2 byl změřen 5krát pro určení chyby měření.

Tab. č. 1 Chyba měření hustoty.

Měření	m_s [g]	m_m [g]	h [g/m ³]	Průměr	Směrodatná odchylka	Koeficient k_A	Chyba
1	1,9726	-0,9108	0,9108	0,91088	0,000172	1,7	0,00292
2	1,9728	-0,1935	0,9107				
3	1,9724	-0,1931	0,9108				
4	1,9756	-0,1925	0,9112				
5	1,9733	-0,193	0,9109				

4.2.4 Tahová zkouška

Zkouška tahem (upravena normou ČSN EN ISO 527 – Plasty – Stanovení tahových vlastností) slouží k určení základních materiálových charakteristik. Využitím naměřené závislosti napětí na poměrném prodloužení lze určit modul pružnosti při tahovém namáhání, meze kluzu a pevnosti a další napěťové a deformační charakteristiky. Zkouška je díky své jednoduchosti a účelovosti snad nejrozšířenější zkušební metodou.

Průběh zkoušky: Zkušební těleso je umístěno do zkušebního stroje, kde je protahováno ve směru své hlavní osy do dosažení předem stanoveného maximálního napětí, nebo do doby porušení zkušebního tělesa. Průběžně se zaznamenává síla a vzdálenost čelistí. Upínací čelisti nesmí nijak poškodit či uvolnit těleso ani jinak ovlivnit průběh zkoušky. Přednostně se doporučují samosvorné čelisti.

Zkušební stroje jsou buďto speciální, nebo univerzální, které dovolují provádět i jiné zkoušky (tlakové, stříhové...) nebo upravit zkušební podmínky, např. teplotu. Na stroje jsou normou kladeny vysoké nároky, např. jejich přesnost musí být větší než 1 % měřené hodnoty, nesmí být náchylné na rušení okolím. Norma také předepisuje nezbytné součásti jako je siloměr a průtahoměr.

Zkušební tělesa také musí odpovídat kvalitativním požadavkům. Pokud těleso neodpovídá předepsanému tvaru a rozměrům, nelze pak kompletně vyhodnotit zkoušku a zjistit materiální charakteristiky. Tělesa musí být přímá a mít vzájemně kolmé, resp. rovnoběžné dvojice povrchů. Dále nesmí obsahovat praskliny, vrypy, úlomky a podobně. Tělesa, u kterých dojde k předčasnému lomu, porušení v rozšířené části nebo která vyklouznou z čelistí, nelze zahrnout do vyhodnocení.

Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Walter+bai ag Z5 15/56.

Tělesa byla upnuta mezi čelisti v počáteční délce 50 mm, zkušební těleso tak bylo v jedné čelisti upnuto v délce 1 cm. Zkušební tělesa byla navrhována za účelem funkčnosti experimentu, nebylo tedy možné použít normalizovaný tvar a rozměry. V důsledku toho nebylo možné určit přesné materiálové charakteristiky vzorků, ale jen maximální sílu před porušením.

4.2.5 Měření metodou DSC

Pro měření podílu krystalické fáze byla využita metoda diferenční snímání kalorimetrie (DSC). Jedná se o nepřímou metodu studia morfologie polymerních materiálů, založenou na rozdílných termických vlastnostech krystalické a amorfni fáze polymeru. Metoda zaznamenává rozdíl příkonu potřebného k ohřátí vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě nebo čase. Zaznamená tak entalpické změny, buďto exotermní, nebo endotermní, doprovázející fyzikální nebo chemické změny materiálu (např. změna skupenství). Měření je prováděno pod inertní atmosférou při konstantní rychlosti ohřevu nebo chlazení.

Používají se dva základní typy kalorimetrů:

Kalorimetr s kompenzací výkonu – měří přímo tepelný tok. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny zvlášť a tvoří tak dva oddělené obvody (řídící a referenční). Rozdíl teplot vzorku a referenčního materiálu je vyrovnáván změnou příkonu.

Kalorimetr s tepelným tokem – vzorek i referenční materiál jsou umístěny dohromady. Tepelný tok je určen z rozdílu jejich teplot.

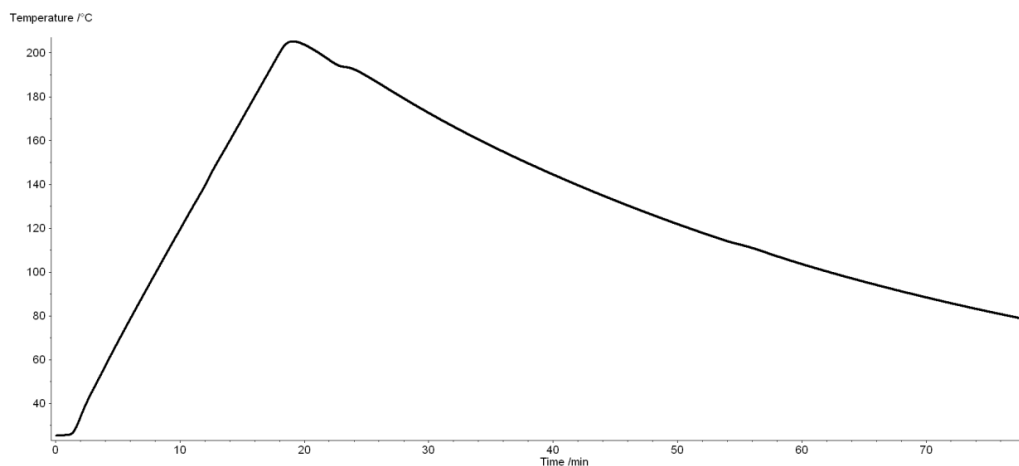
Využitím metody DSC je možné stanovit teplotu tání, krystalizace a skelného přechodu, dále tepelnou historii vzorku a měrnou tepelnou kapacitu. Podíl krystalické fáze lze určit jako podíl entalpie tání vzorku vůči entalpii tání 100% krystalického polymeru. Při známé teplotě tání je možné určit krystalografickou modifikaci a míru chemické degradace polymeru. Teplota krystalizace zase odráží nukleační aktivitu plniva.

Měření metodou DSC bylo provedeno na stroji Netszch STA 409 PG.

Pro měření byly připraveny vzorky o 20 mg odebrané ze střední odříznuté části původního vzorku. Rozdíly podílu krystalické fáze byly očekávány malé, z každé série tedy byly připraveny jen dva vzorky s největším rozdílem teplot taveniny:

I A 1/1; II A 7/1; I A 1/2; II A 7/2.

Průběh teploty vzorků v čase je znázorněn na následujícím obrázku Obr. 14. Z technických důvodů byla teplotní výdrž nahrazena pomalým chlazením o 1 °C za minutu a chlazení proběhlo jen do 80 °C.



Obr. 14 Průběh teploty v čase při měření metodou DSC

4.2.6 Optická mikroskopie

Jedná se o nejstarší metodu přímého pozorování mikrosvěta umožňující běžně až tisícínásobné zvětšení. K pozorování používá viditelné světlo a soustavu čoček pro manipulaci s ním. Jednoduchá technologie nechává prostor pro manipulaci s pozorovaným vzorkem (suchý nebo v oleji) a také lze snadno řídit teplotu vzorku. Mikroskopy jsou často dovybavené elektronikou pro digitální zpracování obrazu. Běžně jsou mikroskopy v přímém uspořádání s osvětlením pozorovaného objektu zdola. To vyžaduje dostatečně tenké objekty propustné pro světlo.

Polarizační optické mikroskopy jsou navíc vybaveny dvěma optickými hranoly: polarizátorem a analyzátozem (tzv. nikoly). Pokud jsou nastaveny navzájem kolmo, pak jimi neprochází světelný paprsek. Mezi nikoly se umístí vzorek, je-li amorfní (a tedy opticky izotropní), zobrazí se oblast černě. Pokud je ale vzorek semikrystalický (opticky anizotropní), vzniká dvojlom umožňující pozorování. Kromě krystalických oblastí je také možné pozorovat rozhraní rozdílných indexů lomu nebo jiné orientované struktury.

Pozorování zkušebních vzorků bylo provedeno na mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

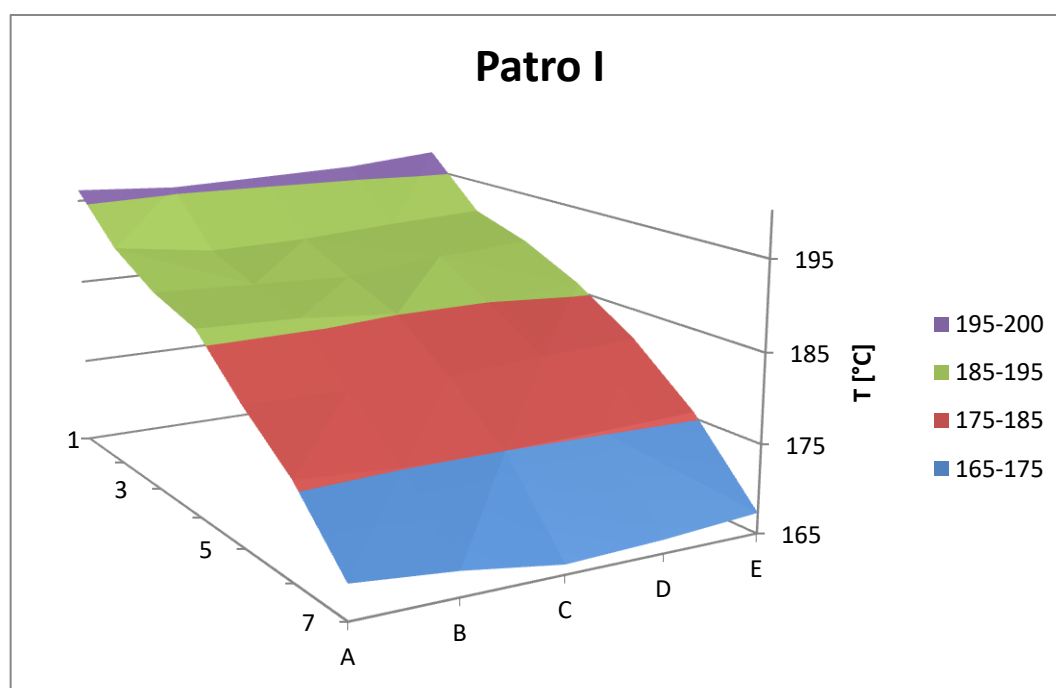
Vzorky pro pozorování byly odebrány ze střední odříznuté části původního vzorku, a to pouze z řad 1, 4 a 7 pro každé patro. Celkem tedy dvanáct vzorků. Odříznuté fólie tenké přibližně 10 μm byly umístěny po třech (z jednoho patra) na jedno podkladové sklíčko, zakapány olejem a zakryty krycím sklíčkem.

5 Výsledky

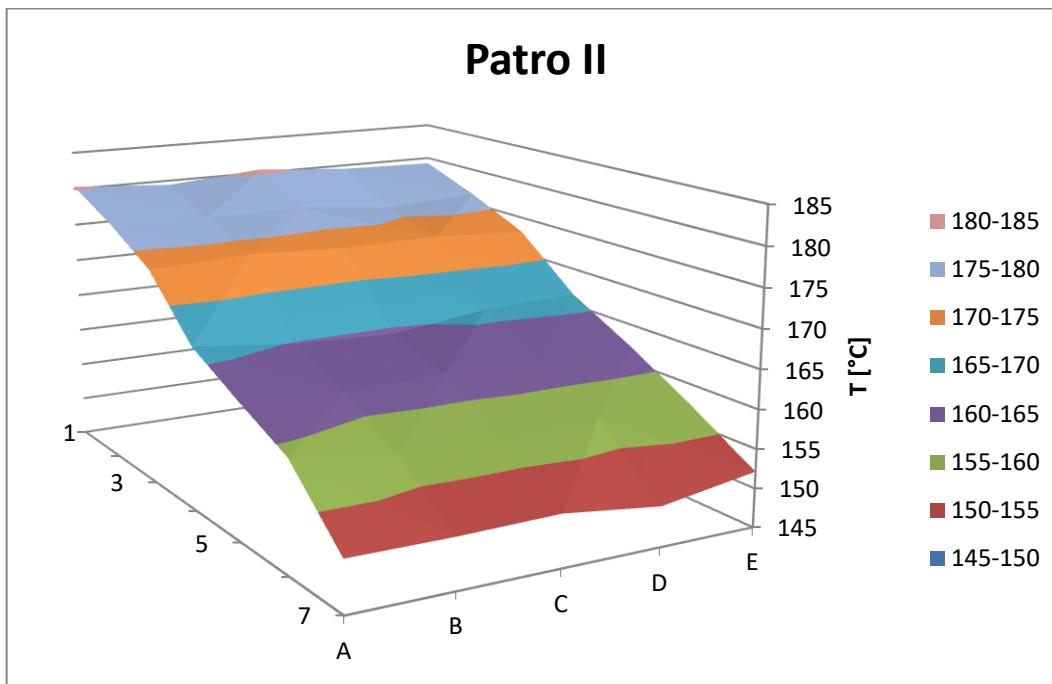
V této kapitole jsou uvedeny výsledky provedených měření.

5.1 Měření teplotního pole

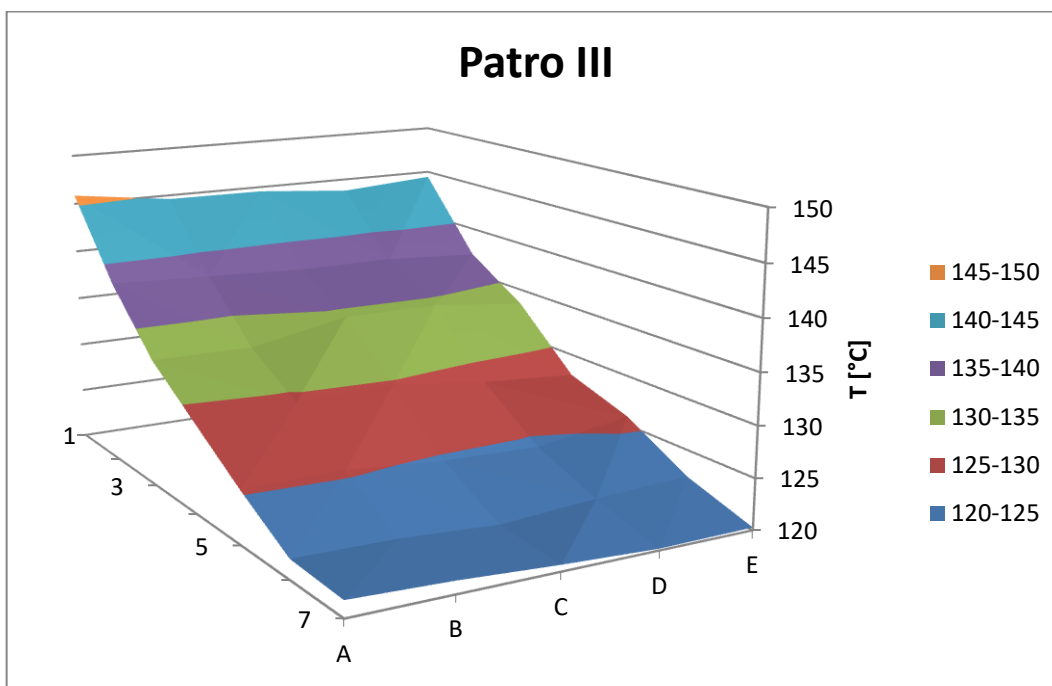
Provedením předběžného měření teploty pomocí bezdotykového IR teploměru byl získán profil teplotního pole na jednotlivých patrech pece. Teplota v peci byla nastavena na 150 °C. Maximální naměřená teplota byla 198,3 °C (pozice I E 1), nejnižší 120,3 °C (pozice I E 7). Podle očekávání teplota rostla vertikálně – nejvyšší byla v patře I a nejnižší v patře III. Dále bylo ověřeno, že v jednotlivých patrech teplota roste směrem od dveří k zadní stěně. Rozsah teplot v patře I je (165,4 ÷ 198,3) °C, v patře II (149,0 ÷ 181,1) °C, v patře III (120,3 ÷ 145,27) °C (Obr. 15-17). Rozdíl maximálních teplot v patře III je menší než u zbývajících dvou pravděpodobně proto, že do něj nezasahovala topná tělesa. Předpoklad nízkého rozdílu teplot v jednotlivých řadách jednotlivých pater byl také potvrzen, průměrný rozdíl extrémních hodnot v jedné řadě je 1,59 °C a maximální rozdíl teplot v jedné řadě je 2,73 °C (III i 7). Teplotní pole jednotlivých pater jsou graficky znázorněna na následujících grafech. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny tabulkově v přílohách 1 a 2.



Obr. 15 Teplotní pole v peci, patro I

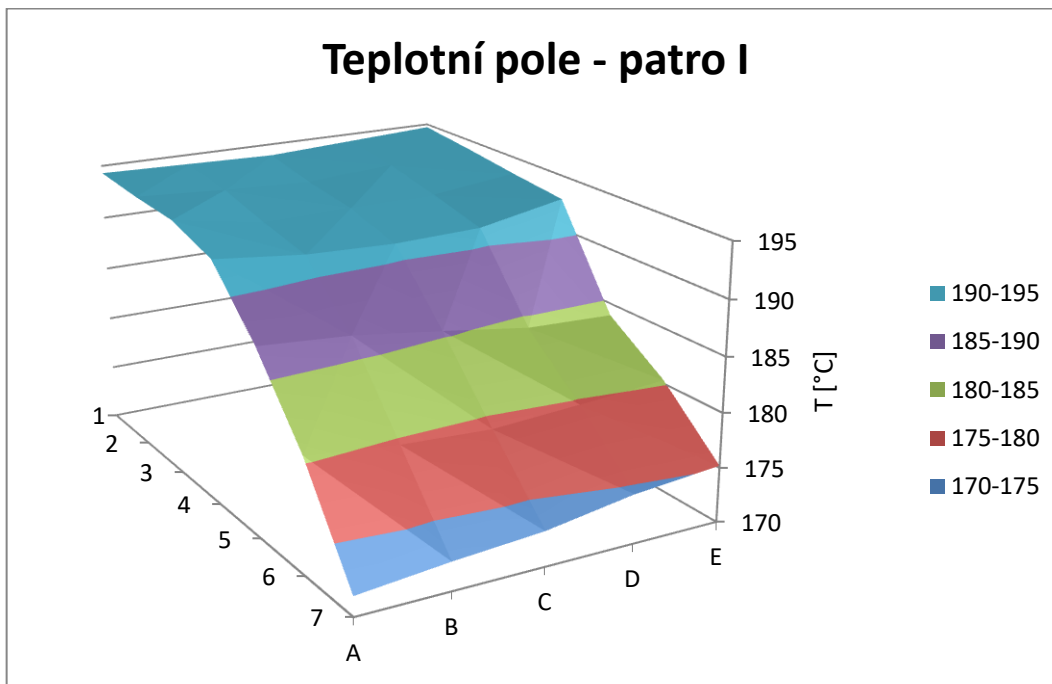


Obr. 16 Teplotní pole v peci, patro II

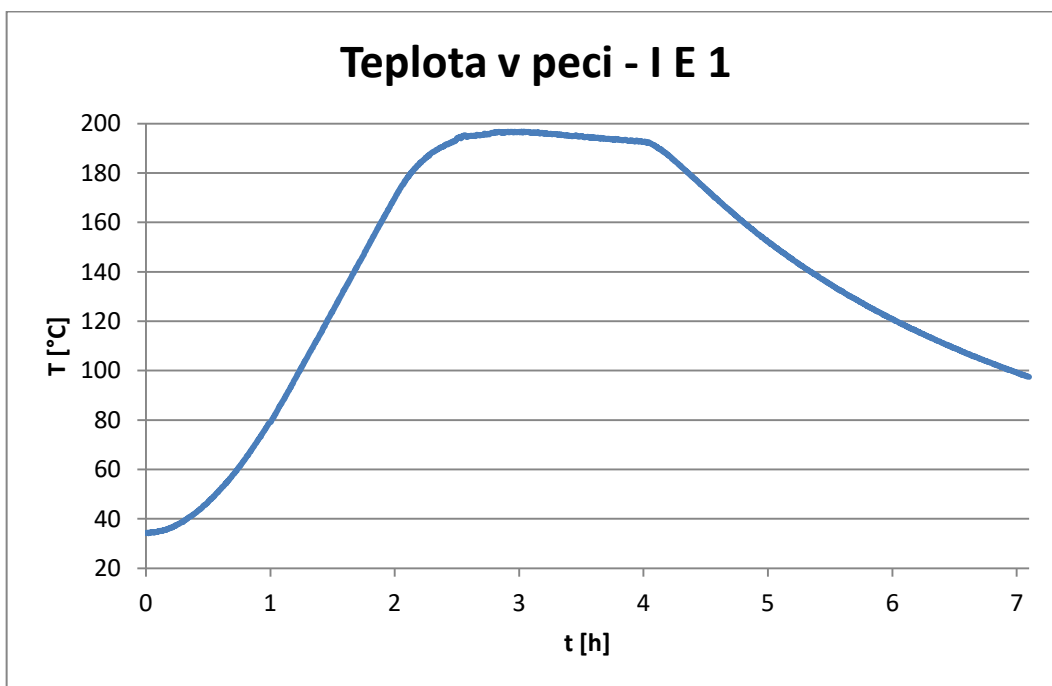


Obr. 17 Teplotní pole v peci, patro III

Přesné měření teploty termočlánky potvrdilo poznatky získané z předběžného měření s větší přesností. Teploměr byl ovšem vybaven příliš krátkými dráty termočlánků, a tak bylo možné plně proměřit jen patro I (Obr. 18). Rozsah teplot je $(171,8 \div 194,7) \text{ } ^\circ\text{C}$. Z měření dále vyplývá, že mezi řadami 1 a 4 teplota klesá jen pomalu, výrazně klesá až od řady 4. To je způsobeno umístěním topných těles pece, které zasahují právě jen do čtvrté řady. Toto měření také umožnilo zaznamenat časovou závislost teploty (Obr. 19).



Obr. 18 Teplotní pole v peci, patro I, měřeno přesnou metodou



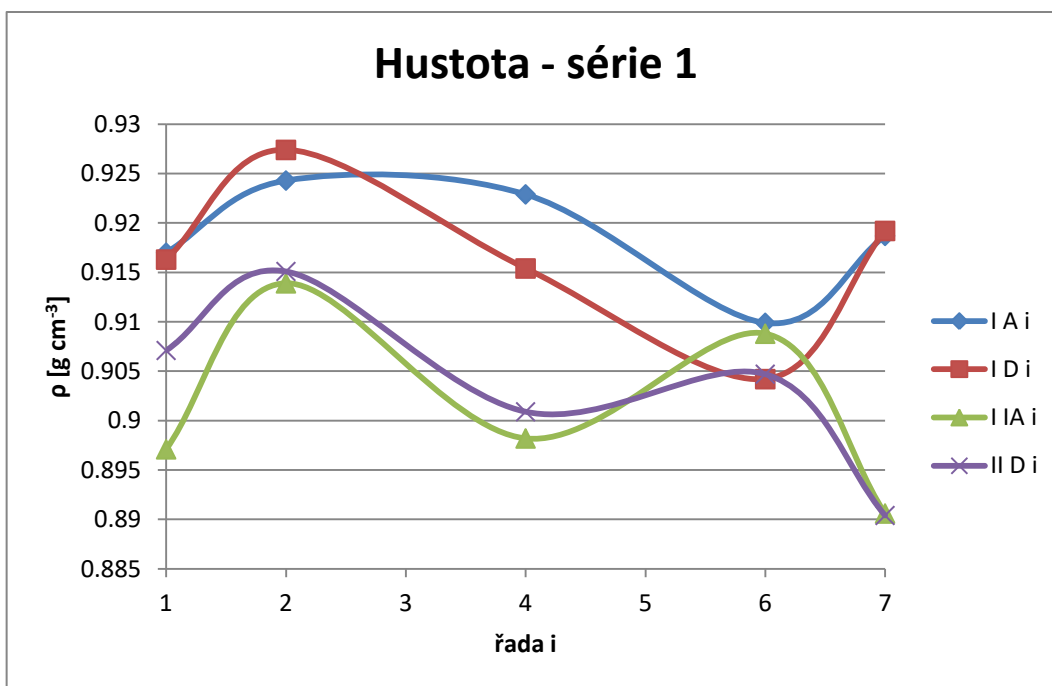
Obr. 19 Závislost teploty na čase v peci na pozici I E 1

Graf č. 1.

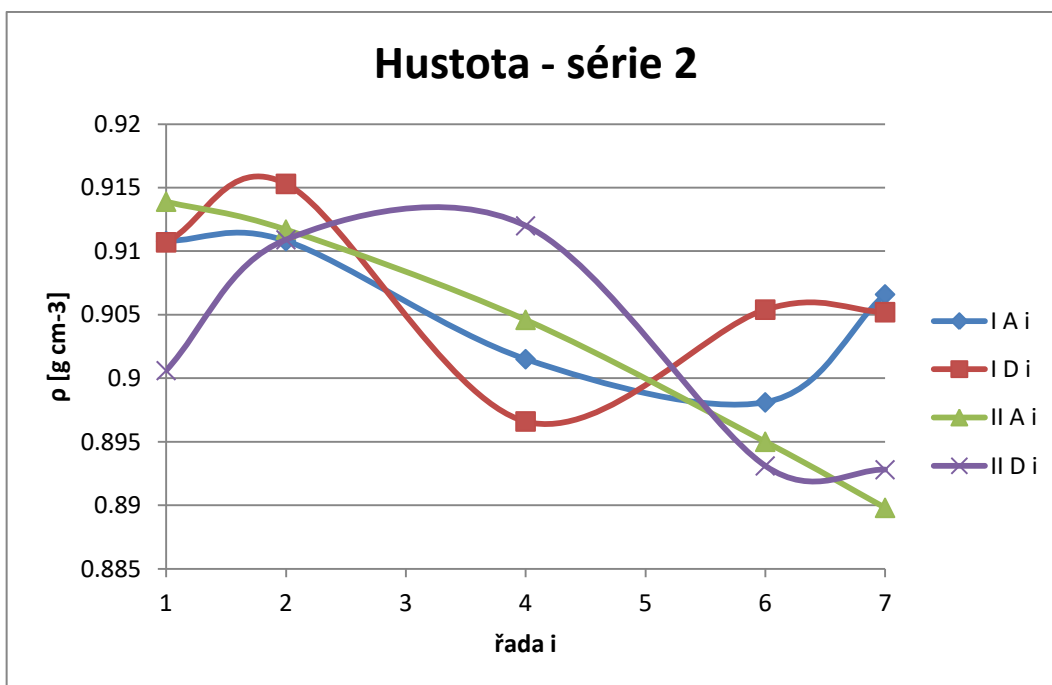
5.2 Měření hustoty

Data získaná z měření hustoty jsou vypsána v tabulkách v příloze č. 1 a 2. Grafické znázornění naměřených hodnot je na Obr. 20 pro první sérii chladnoucí pomalu v peci a na Obr. 21 pro druhou sérii chladnoucí rychleji mimo pec. Měření potvrzuje předpoklad poklesu hustoty s klesající teplotou, tedy klesající hustotu od řady 1 k řadě 7, a také celkový pokles hustoty mezi jednotlivými patry. U druhé série

jsou oba tyto efekty potlačené (i když stále patrné) díky stejným podmínkám chladnutí zkušebních vzorků kromě počáteční teploty taveniny, a tedy mají menší rozdíly naměřených hustot. Vzorky II D 2 a II D 4 neodpovídají a jejich hustota navzdory předpokladům roste. Předpoklad celkového poklesu hustoty mezi první a druhou sérií byl naplněn pouze částečně. Efekt je sice patrný, ale v menší míře, než bylo očekáváno.



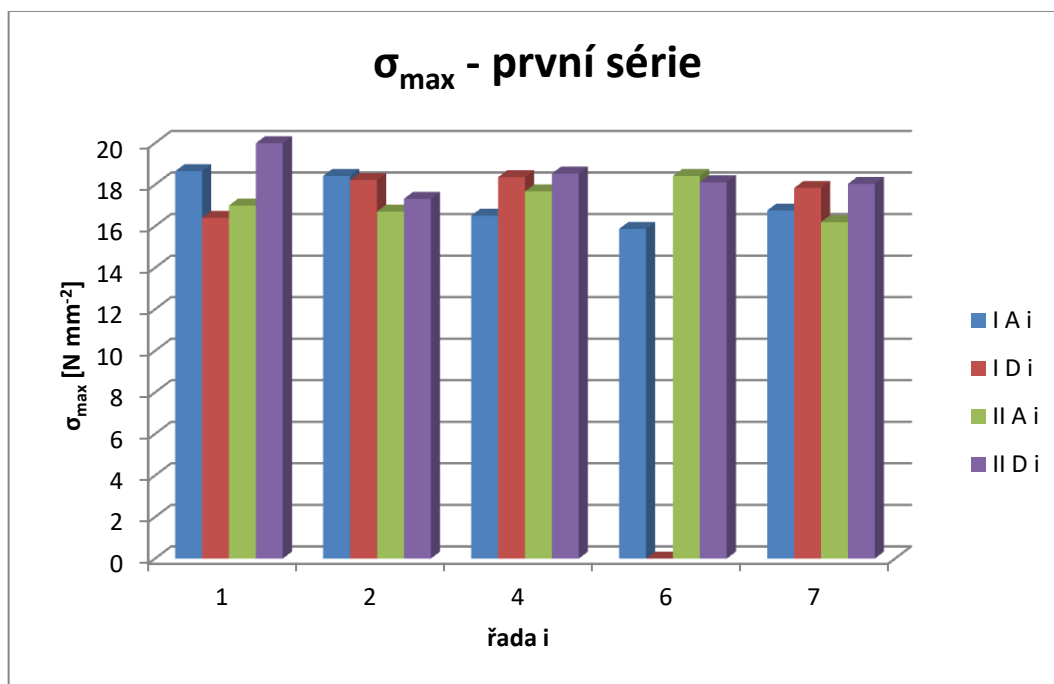
Obr. 20 Závislost hustoty zkušebních vzorků na pozici peci, první série



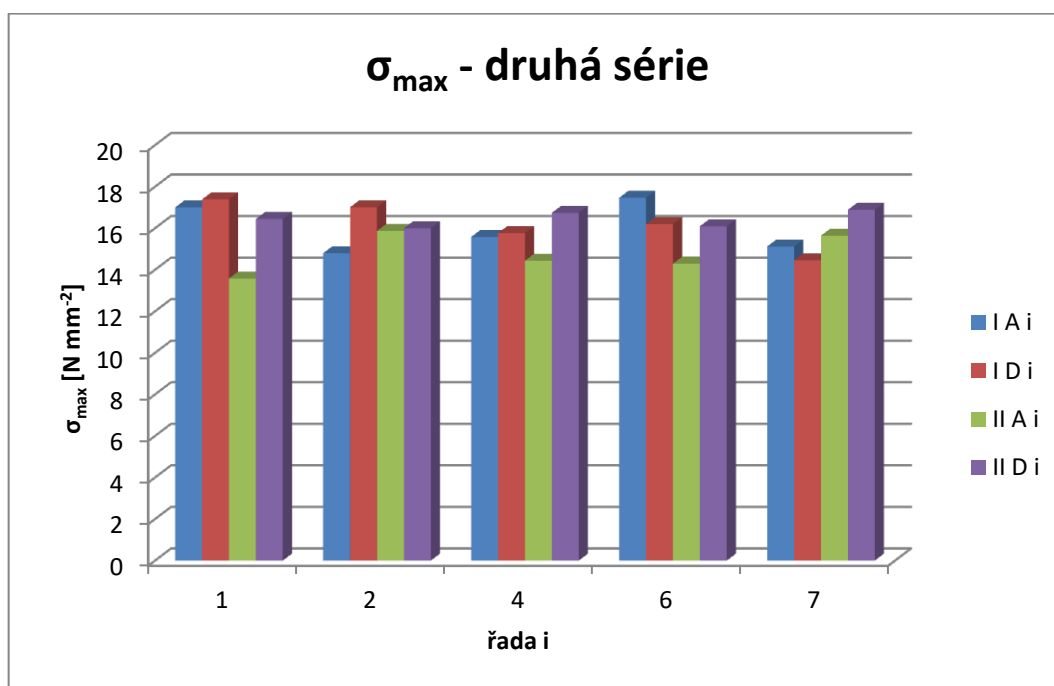
Obr. 21 Závislost hustoty zkušebních vzorků na pozici peci, druhá série

5.3 Tahová zkouška

Provedenou tahovou zkouškou byly u zkušebních vzorků naměřeny síly při porušení a následně určeno napětí. Hodnoty naměřené v první sérii přibližně odpovídají očekávání – mírně klesají s teplotou při výrobě vzorku. Hodnoty naměřené ve druhé sérii však již předpokládanému chování neodpovídají. I přesto je možné říci, že naměřené hodnoty sil korespondují s hustotami vzorků u obou sérií, jak bylo uvedeno v předcházející podkapitole. Výsledky jsou znázorněny na Obr. 22 a 23.



Obr. 22 Maximální napětí v závislosti na pozici v peci, první série. Vzorek I D 6 vyklouzl z čelistí a nebyl zahrnut



Obr. 23 Maximální napětí v závislosti na pozici v peci, druhá série

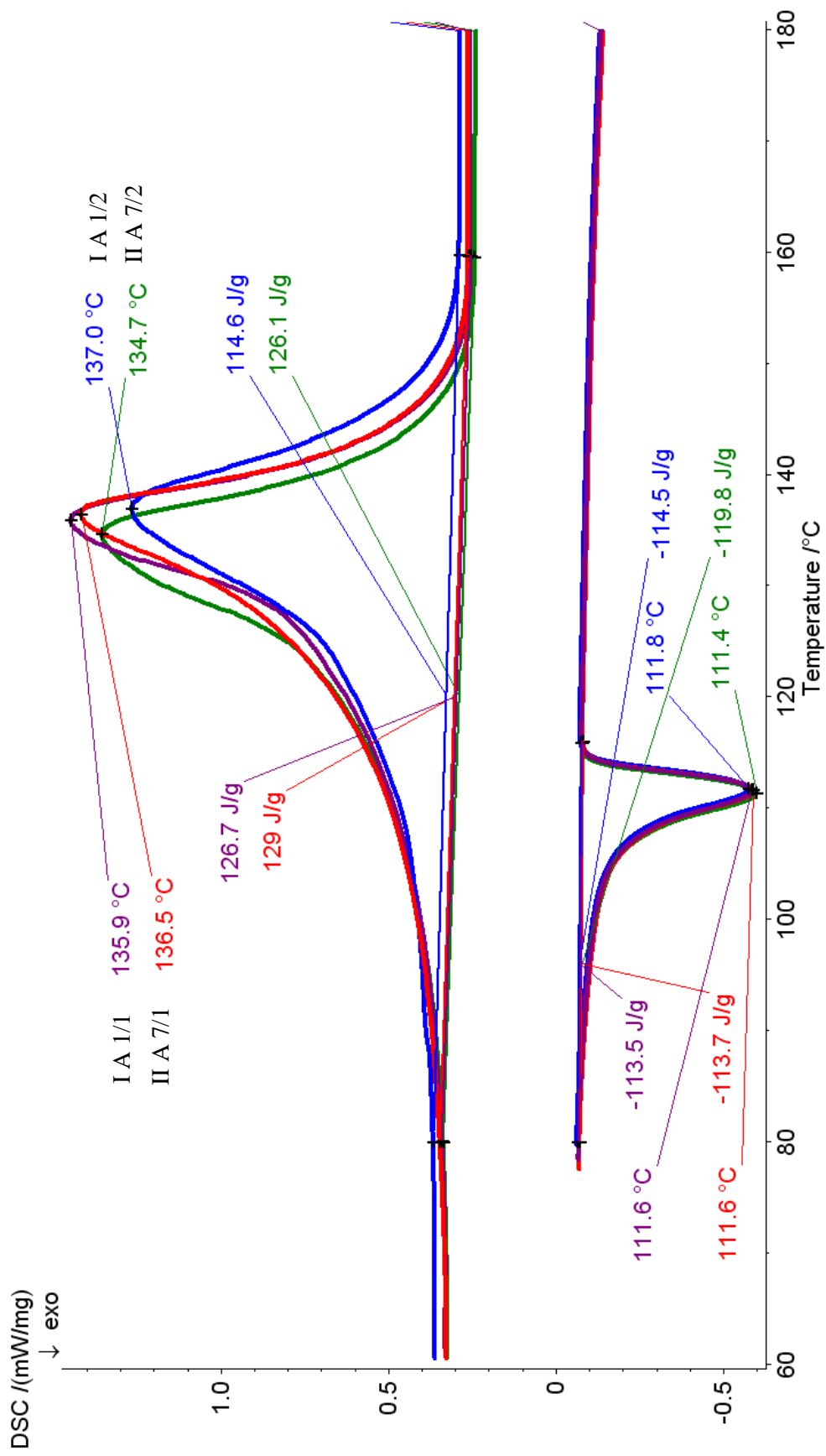
5.4 Měření metodou DSC

Měření metodou DSC byly zjištěny teploty tání (T_m) a entalpie tání zkušebních vzorků, která odpovídá podílu krystalické fáze polymeru. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 2, záznam měření je na Obr. 24. U všech zkušebních vzorků byl předpokládán podobný podíl krystalické fáze, pouze s malými rozdíly. Tomuto předpokladu odporuje zkušební vzorek I A 1/2 s výrazně nižší entalpií tání oproti ostatním vzorkům. Výrazný rozdíl mohl být způsoben teplotním šokem, který byl u tohoto zkušebního vzorku výrazně větší než u vzorku II A 7/2, ten ovšem dosáhl tavné entalpie srovnatelné se vzorky z druhé série, které nebyly vystaveny skokové změně teploty tání.

Teplota tání byla zjištěna podobná u všech zkušebních vzorků.

Tab. č. 2 Entalpie a teplota tání zkušebních vzorků.

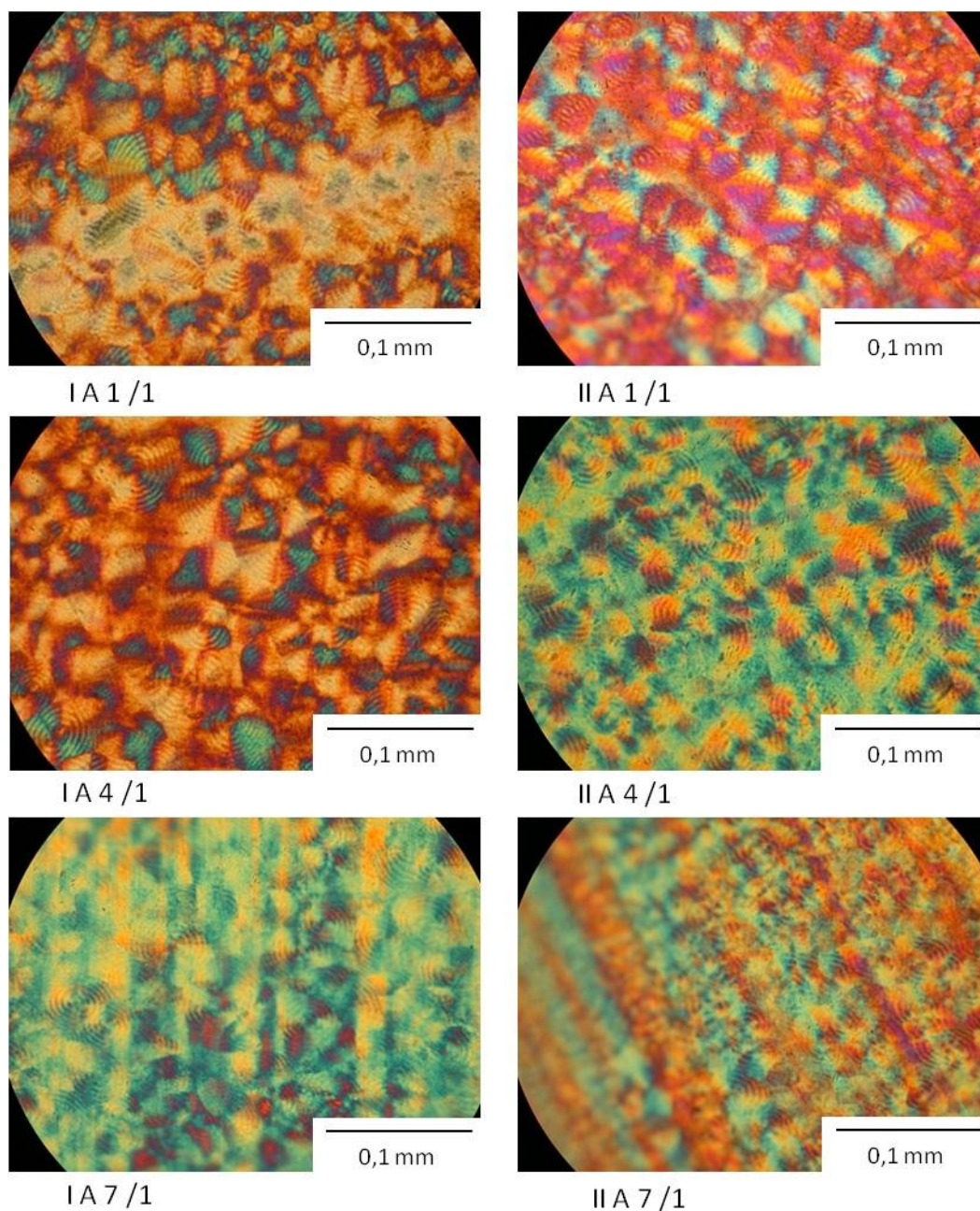
Vzorek	T_m [°C]	ΔH [J g ⁻¹]	T_{pec} [°C]
I A 1/1	135,9	126,7	194,3
II A 7/1	136,6	129	154,1
I A 1/2	137,0	114,6	194,3
II A 7/2	134,4	126,1	154,1



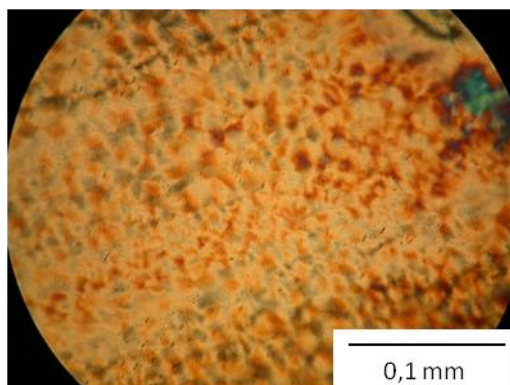
Obr. 24 Záznam měření metodou DSC. Černá – I A 1/1. Modrá – I A 1/2. Červená – II A 7/1. Zelená – II A 7/2

5.5 Optická mikroskopie

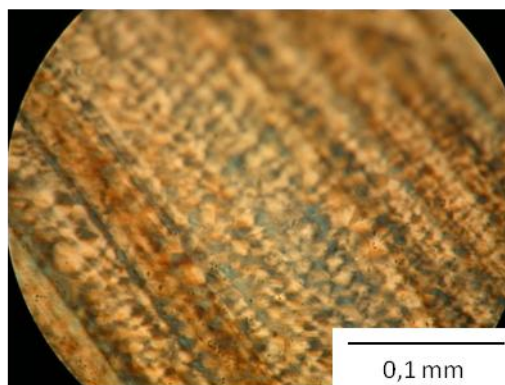
Pomocí polarizačního mikroskopu byly pořízeny snímky sférolitické struktury jednotlivých vzorků pro řady 1, 4 a 7 pro obě patra a série (Obr. 25a 26). Rozdíly ve velikosti a počtu sférolitů u vzorků ve stejné sérii jsou malé. Velikost sférolitů méně klesá s teplotou přípravy vzorků. Výrazné rozdíly jsou pak patrné při porovnání vzorků z obou sérií. Přestože vzorky vyráběné na stejné pozici v peci měly stejnou počáteční teplotu, ze které byly vzorky chlazeny, výsledná velikost a množství sférolitů se velmi liší. Druhá (rychleji chlazená) série má výrazně vyšší počet malých sférolitů.



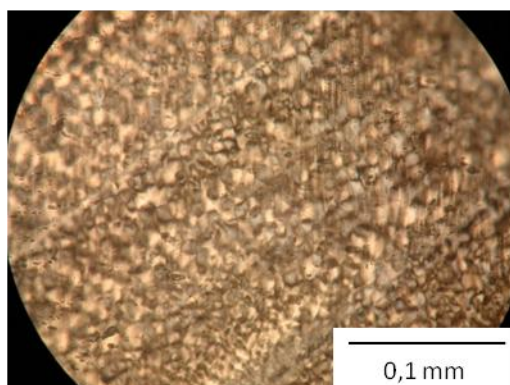
Obr. 25 Snímek struktury vzorků první série pod polarizačním mikroskopem, zvětšeno 50×



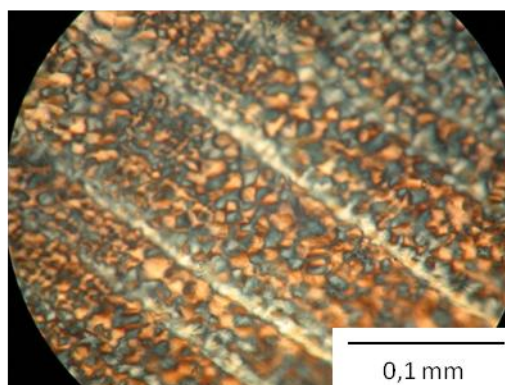
IA 1 /2



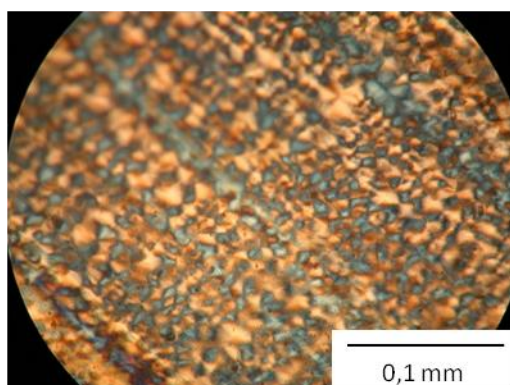
II A 1 /2



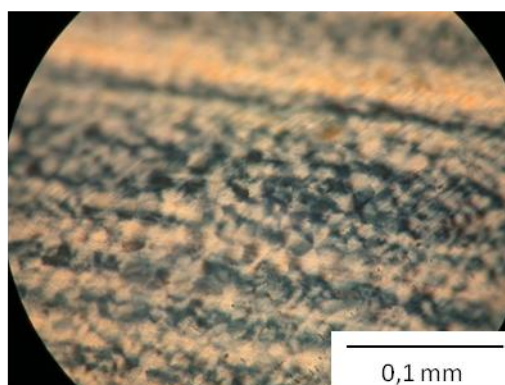
IA 4 /2



II A 4 /2



IA 7 /2



II A 7 /2

Obr. 26 Snímek struktury vzorků druhé série pod polarizačním mikroskopem, zvětšeno 50×

6 Závěr

Cíl práce byl splněn.

Bylo provedeno měření teplotního pole v peci Labio VD 33, které jasně stanovilo závislost teploty na pozici v peci. Měření bylo provedeno při nastavené požadované teplotě 150 °C. Nárůst teploty byl zaznamenán vertikálně s rostoucí výškou a horizontálně směrem k zadní stěně. Ve směru mezi bočními stěnami nebyl zaznamenán výrazný rozdíl teploty. Teplota se pohybuje v rozmezí přibližně (120 ÷ 200) °C v celé peci. Maximální rozdíl teploty na patrech I a II, kam zasahují topná tělesa, je 32 °C, zatímco na patře III jen 25 °C.

Dále byly v rámci této práce vyrobeny zkušební vzorky z polyetylenového prášku a následně byly změřeny jejich mechanické a strukturní vlastnosti. Z naměřených dat plyne závislost nadmolekulární struktury polymerů a jejich mechanických vlastností na teplotě přípravy zkušebních vzorků.

Teplota při přípravě zkušebních vzorků ovlivňuje teplotu a rychlost krystalizace a utváří tak výslednou strukturu polymeru, a tím i jeho mechanické vlastnosti. Vyšší teplota v peci umožňuje pomalejší krystalizaci za vyšší teploty. Takto utvářené polymery mají malý počet krystalitů dosahujících velkých rozměrů. Naopak polymery krystalizující za vysokých rychlostí mají velký počet malých krystalů.

Měření hustoty bylo prokázáno, že polymery krystalizující rychle za nízkých teplot dosahují menší hustoty než vzorky krystalizující za vyšších teplot.

Měření metodou DSC vykazovalo nekonzistentní výsledky. U většiny vzorků měření potvrzuje předpoklad nízké změny podílu krystalické fáze při krystalizaci v naměřeném rozsahu teplot. Jeden vzorek se však od ostatních výrazně liší.

Pevnost materiálu, počítaná z naměřené maximální síly před porušením vzorku při tahové zkoušce, také klesá s hustotou.

Rozdíly zaznamenané mezi sériemi vzorků, tedy mezi vzorky chladnoucími pomalu v peci a vzorky chladnoucími rychleji na vzduchu, byly výraznější než mezi vzorky jednotlivých sérií.

Výsledky experimentu provedeného v rámci této práce prokázaly závislost strukturních a mechanických vlastností zkušebních vzorků na pozici v peci Labio VD 33. Nicméně nebylo možné určit mechanismus závislosti, zda dané materiálové charakteristiky s teplotou stoupají, či klesají. Pro vyvození těchto závěrů by bylo nutné zvýšit počet vzorků a také prostudovat vliv samotného materiálu, jeho náchylnost na teplotu při přípravě vzorků – vliv přehřátí či degradace.

Při použití pece Labio VD 33 pro výrobu zkušebních vzorků je tedy nutno uvažovat umístění jednotlivých zkušebních vzorků v peci při vyhodnocení experimentu.

7 Bibliografie

- [1] NIELSEN, Lawrence. *Mechanical properties of polymers*. New York: Reinhold, 1962.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav, *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT v Praze, 2006.
- [3] Studium kinetiky krystalizace polymerů. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, b.r. [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf
- [4] EISELE, Ulrich. *Introduction to polymer physics*. Berlin, New York: Springer, 1990.
- [5] SOBOTOVÁ, Jana. *Nauka o materiálu I a II. Cvičení*. Praha: České vysoké učení technické, 2014.
- [6] Morfologická struktura a její vliv na vlastnosti plastů. *Katedra strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci* [online]. b.r. [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c2/morfologie3.pdf
- [7] KRAJČÍK, Ladislav. *Vliv molekulové hmotnosti polypropylenu na izotermickou krystalizaci nanokompozitů*. Brno, 2013. Disertační práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Radka Bálková.
- [8] Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. *Technická univerzita v Liberci* [online]. b.r. [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [9] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery. In: *Publi* [online]. Střední odborné učiliště Svitavy, 2015 [cit. 2016-11-27].
- [10] BRZOBOHATÝ, Lukáš. *Měření teploty*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vedoucí práce Ing. Kamil Podaný, Ph.D.
- [11] JAROSLAV, Čech, Jiří PERNIKÁŘ a Kamil PODANÝ. *Strojírenská metrologie*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005, 175 s. Skriptum.
- [12] PEŠEK, Martin, *Vývoj metody vizualizace a měření teplotních polí ve vzduchu pomocí termovize*. Brno, 2013. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce prof. Ing. Milan Pavelek, CSc.
- [13] SEGEŤA, Petr. *Bezdotykové měření teploty*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Kamil Podaný, Ph.D.
- [14] *Principles of Non-contact Temperature Measurements* [online]. 2015 [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: http://support.fluke.com/raytek-sales/Download/Asset/IR_THEORY_55514_ENG_REVB_LR.PDF
- [15] ABDELAZIZ, Yasser. Guidelines for assessment of temperature uniformity and investigation of the measurements uncertainty within laboratory oven. In: *XVII IMEKO World Congress Metrology in the third Millennium*. b.r., s. 1675-1677.
- [16] *Furnace calibration* [online]. 2015 [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: <http://www.tempsens.com/furnace-calibration.html>

8 Přílohy

Seznam příloh:

Příloha č. 1 – Záznam naměřených a vypočítaných hodnot pro měření hustoty a tahovou zkoušku – první série

Příloha č. 2 – Záznam naměřených a vypočítaných hodnot pro měření hustoty a tahovou zkoušku – první série

Příloha č. 3 – Vzor záznamu tahové zkoušky použitý pro odečet maximální síly před porušením

Příloha č. 1 – Záznam naměřených a vypočítaných hodnot pro měření hustoty a tahovou zkoušku – první série

vzorek	m_s [g]	m_v [g]	ρ [gmm ⁻³]	a [mm]	b [mm]	F_{max} [kN]	σ [Nmm ⁻²]	místo porušení
I A 1 /1	2,1376	0,1936	0,917	3,21	10,19	0,61	18,6487883	vnější okraj
I D 1 /1	2,0177	0,1844	0,9163	3,4	10,4	0,58	16,4027149	vnější okraj
I A 2 /1	2,1038	0,1742	0,9243	3,28	10,06	0,608	18,4260292	vnější okraj
I D 2 /1	2,1791	0,1708	0,9274	3,36	10,09	0,618	18,228798	vnější okraj
I A 4 /1	2,0101	0,1681	0,9229	3,34	10,12	0,558	16,508485	vnější okraj
I D 4 /1	1,9898	0,184	0,9154	2,99	10,2	0,56	18,3618598	střed
I A 6 /1	2,1815	0,2162	0,9099	3,42	10,5	0,57	15,8730159	vnější okraj
I D 6 /1	1,8473	0,1959	0,9042	3,06	9,5	0,348	11,9711042	vyklouzl z čelistí
I A 7 /1	2,0147	0,1785	0,9187	3,15	10,04	0,53	16,7583634	vnitřní okraj
I D 7 /1	1,9916	0,1751	0,9192	3,21	9,92	0,568	17,8374033	vnější okraj
II A 1 /1	1,9135	0,2197	0,8971	3,05	10,3	0,534	16,9982492	vnitřní okraj
II D 1 /1	2,0957	0,2126	0,9071	2,92	10,25	0,605	20,2138323	střed
II A 2 /1	1,8933	0,1785	0,9139	2,9	10,69	0,518	16,7091384	vnější okraj
II D 2 /1	2,1065	0,1955	0,9151	3,19	10,95	0,605	17,3201071	střed
II A 4 /1	1,9762	0,225	0,8982	2,92	9,92	0,512	17,6756518	vnější okraj
II D 4 /1	2,1426	0,2359	0,9009	3,15	10,14	0,592	18,5341724	střed
II A 6 /1	2,0209	0,2029	0,9088	3,01	10,46	0,58	18,4217046	střed
II D 6 /1	2,0678	0,2183	0,9047	3,09	10,18	0,57	18,1204341	vnější okraj
II A 7 /1	1,898	0,2333	0,8906	3,09	9,97	0,499	16,1974597	vnější okraj
II D 7 /1	2,0244	0,2494	0,8904	3,12	9,95	0,56	18,0389125	střed

Příloha č. 2 – Záznam naměřených a vypočítaných hodnot pro měření hustoty a tahovou zkoušku – první série

vzorek	m_s [g]	m_v [g]	ρ [gmm⁻³]	a [mm]	b [mm]	F_{max} [kN]	σ [Nmm⁻²]	místo porušení
I A 1 /2	1,9726	-0,1936	0,9108	3,12	9,99	0,53	17,0041837	vnější okraj
I D 1 /2	1,9723	-0,1936	0,9107	3,06	9,96	0,53	17,3898207	vnější okraj
I A 2 /2	1,8308	-0,1794	0,9108	3,25	9,98	0,48	14,7988284	vnější okraj
I D 2 /2	1,9791	-0,1834	0,9153	3,1	10,24	0,54	17,0110887	vnější okraj
I A 4 /2	2,1837	-0,2388	0,9015	3,52	10,21	0,56	15,5818716	vnitřní okraj
I D 4 /2	2,1516	-0,2485	0,8966	3,38	10,32	0,55	15,7676253	vnější okraj
I A 6 /2	1,9838	-0,2251	0,8981	2,89	10,5	0,53	17,4658099	vnitřní okraj
I D 6 /2	1,9233	-0,2011	0,9054	2,97	10,6	0,51	16,1997332	vnější okraj
I A 7 /2	2,0372	-0,2099	0,9066	3,38	10,37	0,53	15,1209965	vnitřní okraj
I D 7 /2	2,0096	-0,2107	0,9052	3,33	10,8	0,52	14,4589033	vnitřní okraj
II A 1 /2	1,9043	-0,1797	0,9139	3,8	10,27	0,53	13,5806898	vnější okraj
II D 1 /2	1,8818	-0,2077	0,9006	2,94	10,34	0,5	16,4475848	vnější okraj
II A 2 /2	1,8361	-0,178	0,9117	2,89	10,25	0,47	15,8663178	střed
II D 2 /2	1,8006	-0,1764	0,9109	2,91	10,31	0,48	15,9988801	vnitřní okraj
II A 4 /2	1,8749	-0,1974	0,9046	3,35	10,13	0,49	14,4391566	vnější okraj
II D 4 /2	1,9421	-0,1875	0,912	3,14	10,08	0,53	16,7450207	vnitřní okraj
II A 6 /2	2,0315	-0,2384	0,895	3,38	10,35	0,5	14,2926564	vnější okraj
II D 6 /2	2,1395	-0,2562	0,8931	3,36	10,17	0,55	16,0954254	vnitřní okraj
II A 7 /2	1,9523	-0,202	0,8898	3,19	10,02	0,5	15,6426958	střed
II D 7 /2	2,0893	-0,2509	0,8928	3,07	10,03	0,52	16,8874484	střed

Příloha č. 3 – Vzor záznamu tahové zkoušky použitý pro odečet maximální síly před porušením.

