

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vodivé plasty pro vstřikování přímovyhřívatelných dílů
Conductive plastics for injection moulding of heatable components

AUTOR: Bc. Jakub VOŠTA

STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. RNDr. Petr ŠPATENKA, CSc.

PRAHA 2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Vošta** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **456800**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výrobní inženýrství**
Specializace: **Bez specializace**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vodivé plasty pro vstřikování přimovyhřívateľných dílů

Název diplomové práce anglicky:

Conductive plastics for injection molding of heatable components

Pokyny pro vypracování:

- 1) Proveďte rešerši problematiky vodivých plastů.
- 2) Navrhněte a sestavte experimentální zařízení pro studium závislosti teploty plastu na průchodu proudu plastovou součástí.
- 3) Proveďte experimentální studium chování vzorků z vodivého termoplastu při průchodu elektrickým proudem. Část experimentů se uskuteční ve firmě Bosch s.r.o. Č. Budějovice.

Seznam doporučené literatury:

- 1) EHRENSTEIN, Gottfried W. Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6
- 2) Nabilah Afiah Mohd Radzuan, Abu Bakar Sulong Jaafar Sahari: A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. International journal of hydrogen energy 42 (2017) 9262-9273
- 3) časopisecká literatura - její vyhledání je součástí diplomové práce

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **04.04.2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **25.07.2021**

Platnost zadání diplomové práce: _____

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

Datum převzetí zadání

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:

.....

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce panu prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za cenné rady a odborné vedení při vypracování této práce. Rád bych také poděkoval panu Ing. Jakubu Antoňovi za četné konzultace a pomoc při vypracování praktické části.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá tématem elektricky vodivých polymerů a kompozitů s polymerní maticí. Práce popisuje navrženou metodiku měření pro záznam elektrických vlastností a odečet teploty. V další části popisuje vliv zahřívání na elektrické vlastnosti kompozitu s maticí z vysokohustotního polyetylenu a plnivem ve formě elektrovodivých sazí a skelných vláken. Dále řeší vznikající deformace a podmínky nutné pro jejich vznik.

Klíčová slova

Kompozity, elektrické vlastnosti, elektricky vodivé polymery, polyetylen, vodivé saze

Annotation

This diploma thesis deals with the topic of electrically conductive polymers and polymer matrix composites. The thesis describes the proposed measurement methodology for recording electrical properties and temperature readings. The next section describes the effect of heating on the electrical properties of a composite with a high density polyethylene matrix and fillers in the form of carbon black and glass fibre. It also discusses the resulting deformations and the conditions necessary for their occurrence.

Keywords

Composites, electrical properties, electrically conductive polymers, polyethylene, carbon black

Obsah

| | |
|--|---------------|
| TEORETICKÁ ČÁST | - 1 - |
| 1. ÚVOD | - 2 - |
| 2. POLYMERY | - 3 - |
| 2.1. Elektrické vlastnosti polymerů | - 4 - |
| 3. KONJUGOVANÉ POLYMERY | - 6 - |
| 3.1. π – konjugované polymery | - 8 - |
| 3.2. σ – konjugované polymery | - 10 - |
| 4. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY | - 12 - |
| 4.1. Perkolační práh | - 13 - |
| 5. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VODIVOST KOMPOZITŮ | - 16 - |
| 5.1. Plnivo | - 16 - |
| 5.1.1. Saze | - 17 - |
| 5.1.2. Grafit | - 18 - |
| 5.1.3. Grafen | - 19 - |
| 5.1.4. Uhlíková vlákna a nanovlákna | - 20 - |
| 5.1.5. Uhlíkové nanotrubičky | - 22 - |
| 5.1.6. Fullereny..... | - 23 - |
| 5.2. Matrice | - 24 - |
| 5.3. Teplota..... | - 25 - |
| PRAKTICKÁ ČÁST | - 28 - |
| 6. CÍL PRAKTICKÉ ČÁSTI..... | - 29 - |
| 7. METODIKA MĚŘENÍ..... | - 31 - |
| 7.1. Kontaktní měření..... | - 34 - |
| 7.1.1. Přípravek 1 | - 34 - |
| 7.1.2. Přípravek 2 | - 35 - |
| 7.1.3. Přípravek 3 | - 36 - |
| 7.2. Bezkontaktní měření | - 37 - |
| 8. VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU | - 40 - |
| 8.1. Rozdíl mezi pokovenou a nepokovenou destičkou | - 40 - |
| 8.2. Elektrické vlastnosti..... | - 42 - |
| 8.3. Teplotní vlastnosti | - 44 - |
| 8.4. Deformace | - 48 - |
| 8.4.1. Snižování průřezu destičky | - 51 - |
| 8.4.2. Vliv zahřívání na vlastnosti | - 54 - |
| 9. DISKUZE | - 57 - |

| | |
|---------------------------------|--------|
| ZÁVĚR..... | - 58 - |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | - 59 - |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | - 66 - |
| SEZNAM ROVNIC | - 69 - |
| SEZNAM TABULEK | - 70 - |

Teoretická část

1. Úvod

Po celou dobu vývoje lidstva měla technologie klíčovou roli. Systém zavlažovacích kanálů pomohl vybudovat první civilizace v oblasti Mezopotámie, stavba domů a hradeb nejprve ze dřeva a kamení ochránila naše předky od vlivů počasí i nebezpečí ze strany divokých zvířat i jiných lidí. V pozdějších dobách pak vynález parního stroje zrychlil naše cestování i produktivitu práce a raketový pohon nás dovedl nejen do vesmíru, ale až na měsíc.

Celý tento pokrok byl ovlivněn znalostí materiálů a jejich následným zpracováním. Ne nadarmo jsou různé epochy vývoje lidstva pojmenované právě po materiálech, které byly ve své době převažující. Dobu kamennou následovala doba bronzová, tu nahradila doba železná.

Právě železo a železné slitiny se pak na dlouhou dobu staly dominantním materiálem. V oblasti strojírenství a strojího průmyslu převaha železa stále platí, bez ohledu na obor je pak vyšší roční produkce pouze písku a cementu. Železa a oceli bylo za rok 2019 vyprodukováno 3,2 miliardy tun. Bylo by však milné předstírat, že ve strojího průmyslu existuje pouze železo a ocel. Důležitý je například také hliník nebo měď. [1]

Zatím jsem mluvil pouze o kovových materiálech, ve výrobě se ale čím dál víc uplatňuje skupina polymerních materiálů. Prvním polymerem známým v Evropě byl kaučuk, který přivezl koncem 15. století ze své cesty do Nového světa Kryštof Kolumbus. V té době byl však jen kuriozitou bez nějakého dalšího použití, komerčního využití a úspěchu se dočkal až koncem 18. století, kdy se začal používat na gumování a později k výrobě nepromokavých pláštů. [2]
[3]

Jako zlom by se dal brát rok 1869, kdy ve snaze vyrobit levnou náhražku za slonovinu vynalezl John Wesley Hyatt se svým bratrem první polysyntetický polymer reakcí celulózy, získané z vláken bavlny a kafru. Tím polymerem byl celulooid. Tento objev znamenal revoluci, neboť se jednalo o první materiál, jehož výroba nebyla omezena limity přírody. [2]

2. Polymery

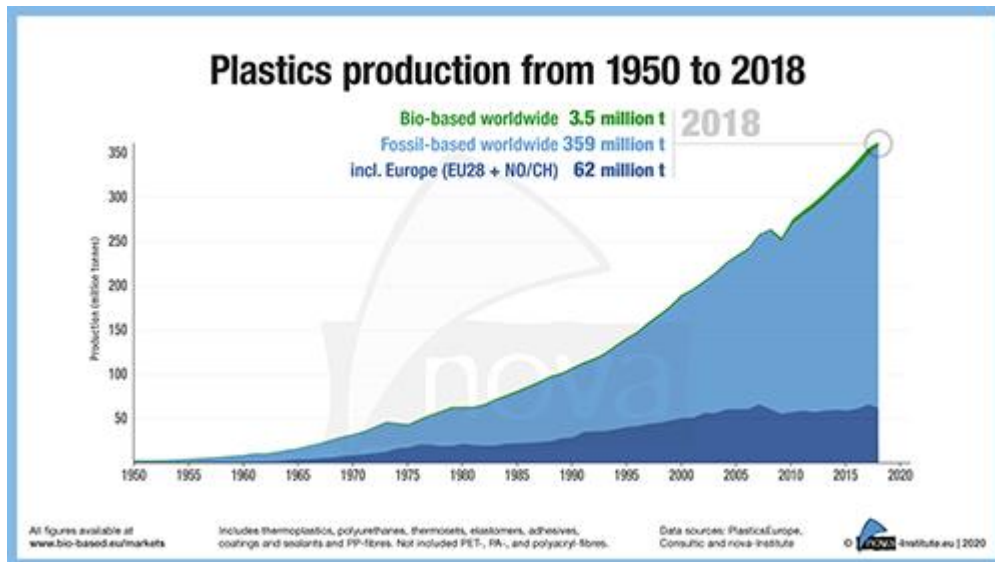
Polymery je souhrnné označení materiálů s charakteristickou strukturou tvořenou z makromolekul. Makromolekuly jsou extrémně dlouhé molekuly s molekulární hmotností od 10 000 g/mol až po více než 1 000 000 g/mol, v porovnání s „normálními“ nízkomolekulárními, látkami, které mají obecně molekulární hmotnost menší než 100 g/mol. Makromolekuly jsou tvořeny opakováním základního článku řetězce zvaného mer. [2] [4]

Obecně mají polymery nízkou hustotu a jsou výbornými tepelnými i elektrickými izolanty. Mají velice dobrou odolnost vůči korozi i chemickým vlivům. Snadno se zpracovávají, navíc v porovnání s kovy je na zpracování potřeba méně energie.

Samozřejmě, žádný materiál není dokonalý, proto i polymery mají také řadu stinných stránek. Asi nejdůležitějším nedostatkem jsou v porovnání s kovy horší mechanické vlastnosti. Polymery se zároveň dají využívat jen v úzkém teplotním intervalu, neboť mají malou odolnost vůči nízkým teplotám a při zahřívání mají poměrně nízkou teplotu tání, navíc dochází k rozměrové deformaci vinnou vysoké teplotní tažnosti. [2]

Asi největším problémem polymerních materiálů je však odpad. Většina polymerů se dá recyklovat, bohužel ne všichni vyhadzují plast do žlutých kontejnerů k tomu určených. Ještě horší však je, když vyhodí polymerní výrobky do přírody. Rozpad těchto materiálů může trvat staletí až tisíce let. Klasická PET lahev se dle některých výzkumů může rozpadat 450 let, PVC by se pak nemělo rozpadnout nikdy. Každoročně končí značné množství plastového odpadu v oceánech. Zároveň bylo zjištěno, že částice mikro a nano plastů se objevují i v balené vodě, jejich vliv na lidský organismus však ještě není znám. [5] [6]

I přes problém s odpadem a s některými nevýhodami polymerů jejich produkce každoročně stoupá, v roce 2018 dosahovala 359 milionů tun. Celkový vývoj produkce polymerních materiálů mezi roky 1950 až 2018 zobrazuje Obrázek 1. Ostatně některé nevýhody se dají eliminovat, případně alespoň zmírnit, přidáváním aditiv. Podobně se dají přidáním různých aditiv vlastnosti polymerů také zlepšovat. [7]



Obrázek 1 Produkce plastů mezi roky 1950 – 2018 [7]

2.1. Elektrické vlastnosti polymerů

V případě potřeby elektricky vodivého materiálu by asi každý z nás sáhl po materiálu z kovu. Měď, stříbro nebo třeba železo. Pravděpodobně nikdo z nás by neřekl, že si vezme polymerní materiál. A není se čemu divit, vždyť žádný z polymerních materiálů, s nimiž se pravidelně setkáváme, elektrický proud nevede. Z tohoto důvodu jsou také používány jako izolační materiály, například zesíťovaný polyethylen kolem jader kabelů. [8]

Skvělé izolační vlastnosti, naznačené v Tabulka 1, byly důležité z hlediska vývoje nejen polymerů, ale celé elektrotechniky, neboť k jejímu zdokonalování byla potřebná dostupnost syntetických polymerů kombinujících izolační vlastnosti s dobrou chemickou i fyzikální odolností. [9] [10]

Už v první polovině 19. století bylo zjištěno, že přírodní polymer gutaperča má izolační vlastnosti nejen na vzduchu, ale také ve vodě. To vedlo ke smělému plánu propojit podmořským kabelem Britské ostrovy s Evropským kontinentem. Tato myšlenka byla uskutečněna a podmořský kabel byl položen mezi Doverem a Calais. [11]

Po tomto úspěchu došlo velice brzy také k vytvoření transatlantického propojení mezi Evropou a Spojenými státy americkými. Díky svým vlastnostem pak zůstala gutaperča hlavním materiálem používaným na izolaci podmořských kabelů po více než 80 let. [11]

Tabulka 1 Konduktivita některých polymerů [9]

| Polymer | Konduktivita [S/cm] |
|-----------------------------|-----------------------|
| Polyetylen (PE) | 10^{-15} |
| Celulóza | $10^{-12} - 10^{-16}$ |
| Polytetrafluoretylen (PTFE) | 10^{-18} |
| Polystyren (PS) | $10^{-17} - 10^{-19}$ |
| Polyester | $10^{-15} - 10^{-16}$ |

Izolační schopnosti polymerů ale mohou v praktickém použití způsobovat i problémy. Na povrchu výrobků se může hromadit statická elektřina, což může způsobit přitahování prachu nebo elektrostatické výboje. Tyto problémy ale dokážeme eliminovat částečnou modifikací původního polymeru přidáním vodivého aditiva nebo vytvořením vodivé vrstvy na povrchu výrobku. [10]

Výhody polymerů jako flexibilita a snadná zpracovatelnost však dlouhodobě vedly k myšlence, že by se dala tato skupina materiálů používat jako náhrada kovových materiálů ve většině odvětví, včetně použití v elektrotechnice. Proti byla velmi nízká vodivost většiny polymerních materiálů, nicméně už jen myšlenka vodivých polymerů a kompozitů s polymerní matricí vedla k počátku výzkumu. Vše se změnilo ve druhé polovině 20. století.

V roce 1977 zkoumala trojice ve složení profesor Alan J. Heeger z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, profesor Alan G. MacDiarmid z Pensylvánské univerzity a profesor Hideki Shirakawa z univerzity v japonské Cukubě vlastnosti stříbřitého filmu vyrobeného z polyacetylenů. Během experimentu objevili, že oxidací s chlorovými, bromovými nebo jodovými parami vzroste elektrická vodivost polyacetylenového filmu oproti originálu 10^9 krát.

Tento způsob zpracování halogenovými prvky byl v analogii k polovodičům nazván dopování a vedl k dalšímu výzkumu polymerních materiálů a jejich zpracování. Zmíněná trojice obdržela za tento objev v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii. [12]

3. Konjugované polymery

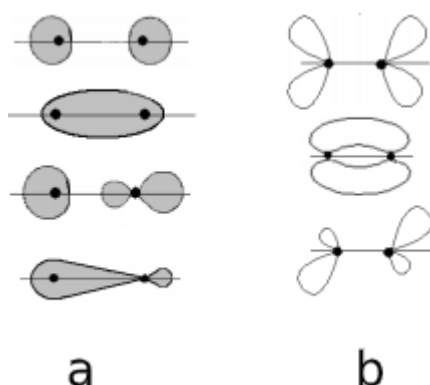
Skupinu polymerů s vlastní elektrickou vodivostí nazýváme konjugovanými polymery. Tento název je poněkud zavádějící, neboť ne všechny polymery s konjugovanými vazbami vedou elektrický proud a naopak, některé polymery elektrický proud vedou i bez přítomnosti konjugovaných vazeb. Důležitou podmínkou elektrické vodivosti je přítomnost nositele náboje. [13]

Té se dosahuje, podobně jako u anorganických polovodičů dopováním. Během dopování jsou do polymerního řetězce zabudovány opačného náboje, než je kostra konjugovaného polymeru. Oproti polovodičům je však potřeba řádově vyšších hodnot koncentrace dopující látky, dokonce až o desítky procent. [13] [14]

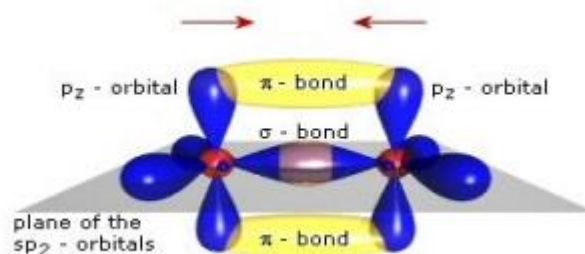
Tím však podobnost s anorganickými polovodiči nekončí. Konjugované polymery svým chováním polovodiče připomínají. Jejich výhodou oproti polovodičům je však snadné zpracování. Kromě toho vykazují některé konjugované polymery elektroluminiscenční (např. PAV) nebo fotoluminiscenční vlastnosti (např. PPP). [15]

Pro pochopení konjugovaných polymerů je vhodné ještě připomenout chemický základ vazeb v molekulách. Obal atomů je tvořen elektrony obíhajícími kolem jádra. Jejich přesnou polohu však nejsme schopni určit. Atomovými orbitaly pak značíme místa, kde se s velkou pravděpodobností (obvykle kolem 90 %) nachází elektrony netvořící vazbu. Vzájemnou interakcí a překryvem dvojice atomových orbitalů pak vzniká orbital molekulový. Zjednodušeně tedy můžeme říct, že molekulový orbital je oblast mezi atomy, ve které je velká elektronová hustota. [16]

Orbitaly následně dělíme podle rozložení maximální elektronové hustoty vůči spojnici jader atomů. Pokud má vzniklý molekulový orbital velkou elektronovou hustotu na spojnici vázaných atomů, jedná se o molekulový orbital σ . Vazba vzniklá orbitalem σ se nazývá σ -vazba. V případě, že se velká molekulová hustota nachází mimo spojnici jader atomů, jedná se o π orbital. V takovémto případě pak vzniká π -vazba. [16]

Obrázek 2 Příklad σ (a) a π (b) orbitalu [16]

Molekulové orbitály vznikají ve snaze nabýt elektronovou konfiguraci s co nejnižší energií. Z tohoto důvodu je jednoduchá kovalentní vazba takřka vždy vazbou σ . Při vzniku dvojně vazby jsou využity 2 volné elektronové páry, zpravidla je pak tvořena vazbou σ a vazbou π . Trojná vazba je pak tvořena 3 volnými elektronovými páry, s obsazením molekulárních orbitalů σ a dvojicí orbitalů π . [16]



Obrázek 3 Složení trojné vazby [17]

Mezi největší výhody konjugovaných polymerů patří schopnost reagování na okolí. Na rozdíl od organických polovodičů totiž dokážou měnit svou strukturu v závislosti nejen na okolní teplotě, ale také při případné změně dopadajícího záření. Změnou struktury dochází také ke změně vlastností, čehož se využívá hned v několika různých odvětvích. Za zmínku stojí například „inteligentní okna“ schopná přeměny na přání uživatele, čím dál větší vliv pak získávají také v leteckém a automobilovém průmyslu. [18]

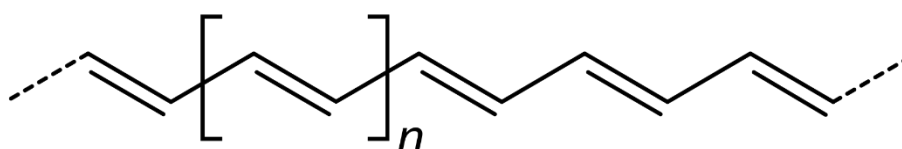
Tabulka 2 Konduktivita některých konjugovaných polymerů [9]

| Polymer | Konduktivita [S/cm] |
|----------------------|---------------------|
| Polyacetylen (PA) | 200 – 1000 |
| Poly-p-fenylen (PPP) | 500 |
| Polytiofen (PT) | 10 – 1000 |
| Polyanilin (PANI) | 5 |
| Polypyrrol (PPY) | 100 – 1000 |

Změny struktury v závislosti na okolí se ukázali jako dvousečná zbraň, protože ve velkém množství aplikací rozhodně nechceme, aby došlo ke změně vlastností. Z tohoto důvodu patří omezená teplotní stabilita a citlivost na světlo mezi nevýhody konjugovaných polymerů. Zejména z tohoto důvodu byly původní představy a nahrazení kovů opuštěny. [18]

3.1. π – konjugované polymery

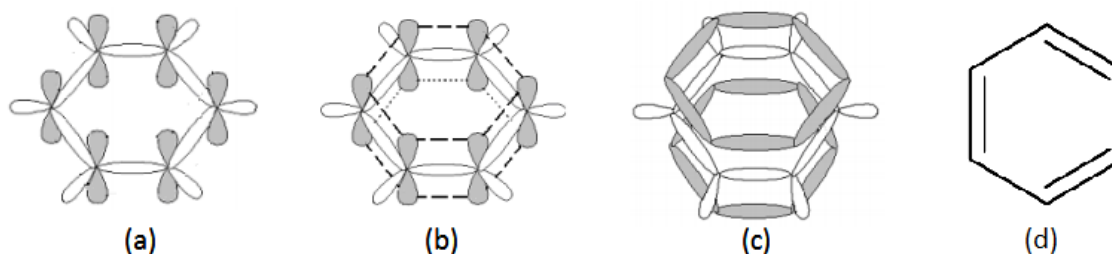
Jako π – konjugované polymery označujeme skupinu vodivých polymerů, které se vyznačují pravidelným střídáním jednoduchých a dvojných vazeb v molekulární struktuře. Tento konjugovaný systém se velice často objevuje i mezi přírodními látkami, takové látky často bývají barevné. Příkladem takovýchto přírodních látek mohou být karotenoidy, vyznačující se žlutou, oranžovou až červenou barvou. Strukturně nejjednodušším příkladem je acetylen. [14] [18]



Obrázek 4 Strukturální vzorec polyacetylenu

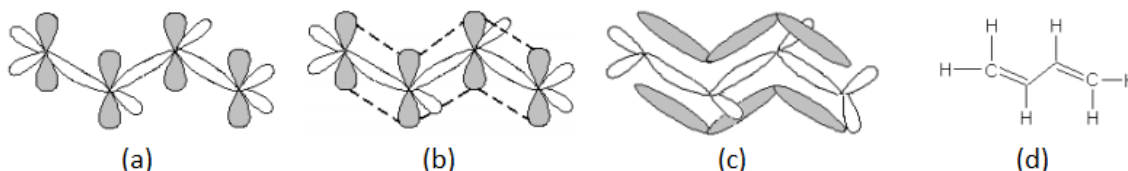
Podél polymerních řetězců dochází díky vzájemné interakci p_z orbitalů k částečné delokalizaci náboje. Jedná se o určitý boční překryv mezi orbitaly p_z , který vede k částečné změně rozložení vazebných elektronů v řetězci. [16] [19]

Teorie delokalizace se velice často ukazuje na struktuře benzenu. Jedná se o cyklickou molekulu tvořenou trojicí pravidelně se střídajících jednoduchých a dvojných vazeb. Tato skutečnost by se měla projevit na délce vazeb, neboť jednoduchá vazba (154 pm) je delší než vazba násobná (dvojná 135 pm, trojná 121 pm). Ve skutečnosti však bylo experimentálně zjištěno, že všech 6 vazeb v molekule benzenu má stejnou délku (140 pm). [16]



Obrázek 5 Naznačení delokalizace na molekule benzenu. (a) rozmístění orbitalů, (b) vyznačení bočních překryvů, (c) výsledné rozložení vazebných elektronů, (d) strukturní vzorec [16]

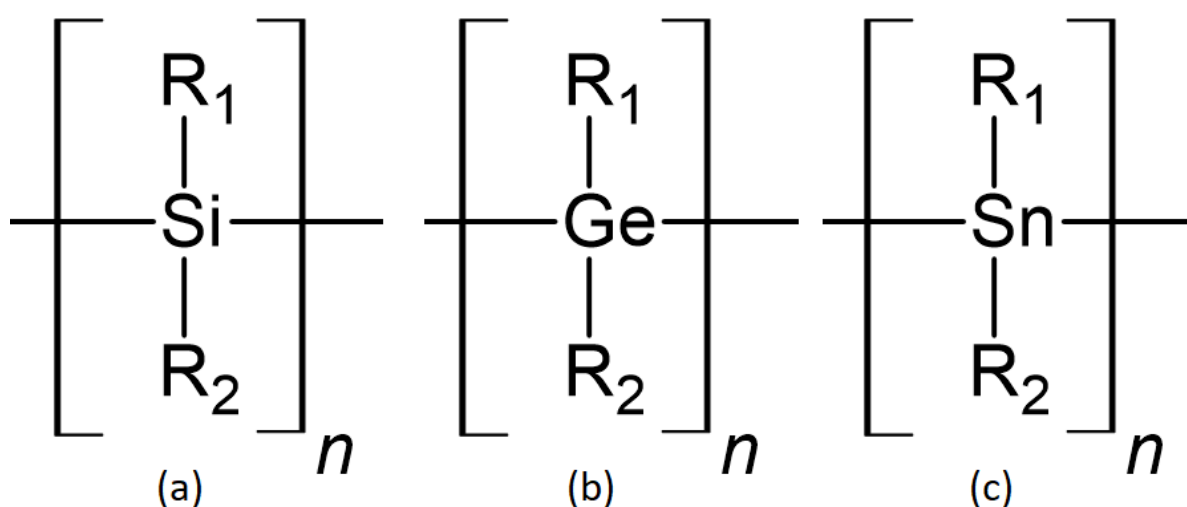
K delokalizace nedochází jen u molekul cyklických, ale také lineárních. Stále je ale podmínkou přítomnost střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Obrázek 6 zobrazuje výsledné rozložení vazebných elektronů v molekule buta-1,3-dienu. Je patrné, že π vazby jsou pak rozprostřeny po celé délce molekuly. [16]



Obrázek 6 Naznačení delokalizace molekuly buta-1,3-dienu. (a) rozmístění orbitalů, (b) vyznačení bočních překryvů, (c) výsledné rozložení vazebných elektronů, (d) strukturní vzorec [16]

3.2. σ – konjugované polymery

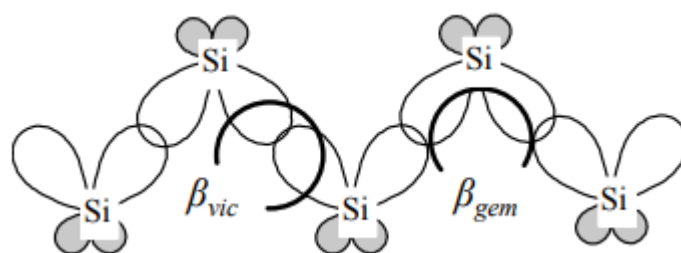
Jako σ konjugované polymery označujeme skupinu organických materiálů schopných vést elektrický proud. Tyto materiály připomínají svou strukturou a uspořádáním makromolekulární látky na bázi uhlíku, ten je však v řetězci nahrazen ostatními atomy ze skupiny tetrelů. Konkrétně tedy křemík tvořící polysilany (a), germánium tvořící polygermany (b) nebo polymerní materiály na bázi cínu (c). Příklady struktury jsou ukazuje Obrázek 7. [20] [21]



Obrázek 7 Příklad struktury σ – konjugovaných polymerů

Na rozdíl od π konjugovaných polymerů zodpovídá u σ konjugovaných polymerů za přenos náboje σ konjugace. Tato konjugace je složitější, neboť je tvořena dvojicí různých orbitalových překryvů. Na vysvětlení funkce použijí polysilany, ale princip je obdobný i u ostatních prvků. [20] [21]

Řetězec složený z atomů křemíku, který je v trans konformaci, se vyznačuje vzájemnou interakcí 3 sp^3 hybridních orbitalů. Rezonance mezi dvojicí orbitalů umístěných v sousedních atomech směřujících k sobě, β_{vic} , je zodpovědná za tvorbu σ vazby. Zároveň vzniká určitá rezonance mezi elektrony stejného atomu křemíku, β_{gem} . Celkový stupeň elektronové delokalizace je pak dán poměrem β_{vic}/β_{gem} . [22]



Obrázek 8 Rezonance orbitalů [20]

Elektronová delokalizace je ideální, pokud je poměr β_{vic}/β_{gem} vyrovnaný. V takovém případě dochází k delokalizaci podél celého řetězce, což má za následek volný průchod elektronů.

Podobně jako π – konjugované polymery jsou elektrické vlastnosti závislé na dopování. Vodivost nedopovaných filmů polysilanů se pohybuje kolem $10^{-9} S/cm$, po dopování vzroste a pohybuje se v rozmezí mezi $10^{-3} - 10^{-6} S/cm$. Hodnoty konduktivity některých dopovaných σ – konjugovaných polymerů ukazuje Tabulka 3. [23]

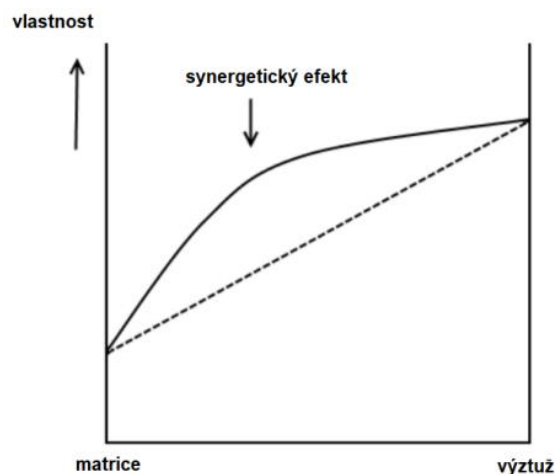
Tabulka 3 Konduktivita některých polysilanů [23]

| Polymer | Konduktivita [S/cm] |
|---|---------------------|
| Poly {[3-(N-carbazolyl)propyl]methylsilane} | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Poly {[3-(N-carbazolyl)propyl]methylsiloxane} | $3,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Poly (N-vinylcarbazole) | $2,3 \cdot 10^{-6}$ |

4. Kompozitní materiály

Kromě existence konjugovaných polymerů existuje ještě jeden způsob, jakým lze dosáhnout elektrických vlastností u polymerních materiálů. Tím je přidání vodivé složky s dostatečnou koncentrací, která elektrickou vodivost zaručí. Výhodou je, že původní polymerní materiál nemusí mít žádné vodivé vlastnosti, čímž se otevírají možnosti pro použití širší škály polymerů. Takto vzniklé materiály patří mezi kompozity.

Kompozitními materiály nazýváme takový materiál, který je složen z alespoň 2 fyzicky odlišných složek s rozdílnými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Výsledná kombinace materiálů se vyznačuje vlastnostmi, které se liší od vlastností původních materiálů. Technologický i komerční zájem o kompozity souvisí zejména s tím, že výsledné vlastnosti kompozitů nejsou oproti původním materiálům jen jiné, ale velice často jsou také výrazně kvalitnější. U kompozitních materiálů se projevuje tzv. synergetismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému sečtení vlastností použitých složek. [24] [25]



Obrázek 9 Synergetický efekt kompozitů [25]

Primární fázi kompozitu nazýváme maticí. Maticí může být takřka libovolný materiál pevného skupenství – polymer, kov nebo keramika. Důležitou podmínkou je, že matrice musí být v celém objemu spojitá. Určuje tvar a rozměry výsledného dílu, plní ochrannou funkci plnivu vůči vnějším vlivům. [24] [25]

Sekundární fázi rozumíme plnivo. Jedná se o fázi zajišťující požadované vlastnosti. Plniva mohou být stejně jako matrice kovová, polymerní nebo keramická. Kromě toho se jako plnivo může použít pouze prvek, typicky uhlík nebo bor. Plniva se do matrice vkládají v mnoha různých geometrických tvarech, z nichž nejdůležitější jsou vlákna a částice. Občas se do matrice přidává ještě terciální fáze, jejímž cílem je doplnit a vylepšit vlastnosti kompozitu, případně odstranit negativní vliv sekundární fáze. [24] [25]

I přes existenci konjugovaných polymerů zůstává většina polymerních materiálů elektricky nevodivá. Pro zajištění vodivosti v celém objemu je potřeba do matrice přidat dostatečné množství vodivého plniva. Obecně se však nedá říct, že s rostoucí koncentrací roste vodivost. Vodivost kompozitu sice je závislá na množství plniva závislá je, průběh závislosti ale nemá lineární průběh. [26] [27]

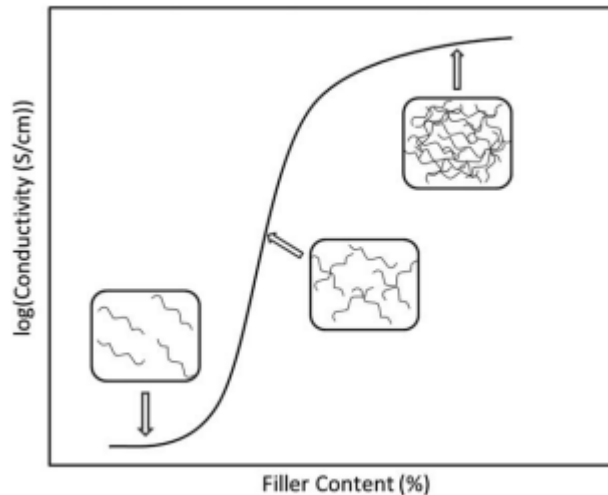
4.1. Perkolační práh

Elektrická vodivost v polymerních kompozitech je nejčastěji popisována pomocí perkolační teorie. Jedná se o statistickou metodu popisující chování neuspořádaného systému. Podle této teorie platí pro vodivost v blízkosti perkolačního prahu vztah

$$\sigma(v) = (v - v_c)^t \quad (1)$$

kde $\sigma(v)$ je vodivost kompozitu, v je objemový zlomek plniva, v_c je kritický objemový zlomek plniva a t je kritický exponent. [26]

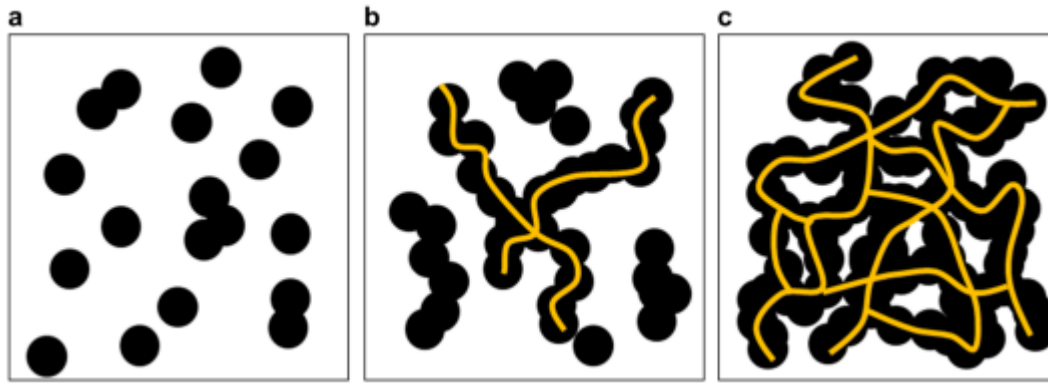
Perkolačním prahem nazýváme bod, při kterém je v objemu polymeru dostatečné množství plniva k vytvoření vodivé sítě umožňující průchod elektřiny celým kompozitem. Průběh vodivosti můžeme rozdělit do 3 oblastí, křivka popisující závislost elektrické vodivosti na podílu plniva má tvar písmene S, zobrazuje Obrázek 10. [27]



Obrázek 10 Závislost elektrické vodivosti na podílu plniva [27]

V první oblasti je konduktivita polymeru dána zejména vodivostí matrice. Nízká koncentrace plniva má za následek velké střední vzdálenosti mezi jednotlivými částicemi a nedokáže zajistit dostatečnou vodivost v celém objemu. Místo toho se v některých oblastech kompozitu objeví izolované vodivé ostrůvky. Přidáváním plniva dochází k většímu zaplnění matrice a roste šance na jejich vzájemnou interakci. [26] [27]

Tím se dostáváme do druhé oblasti. Při kritické objemové koncentraci se dostaneme k perkolačnímu prahu. Většina vodivých částic se dostane do úzkého kontaktu se sousedními částicemi a dojde k vzniku vodivých můstků. Takovýmto propojením dojde k vzniku propojené elektro vodivé sítě, což má za následek skokové zvýšení vodivosti o několik řádů jen v následku malého přídatku plniva. Elektrický náboj může volně proudit bez toho, aby narazil na vysoký odpor nevodivého polymeru. [26] [27]



Obrázek 11 Schéma perkolačního prahu v kompozitu s uhlíkovým plnivem. Částice uhlíku jsou (a) nepropojeny – oblast jedna; (b) částečně propojeny – oblast dva; (c) plně propojeny - oblast tři [28]

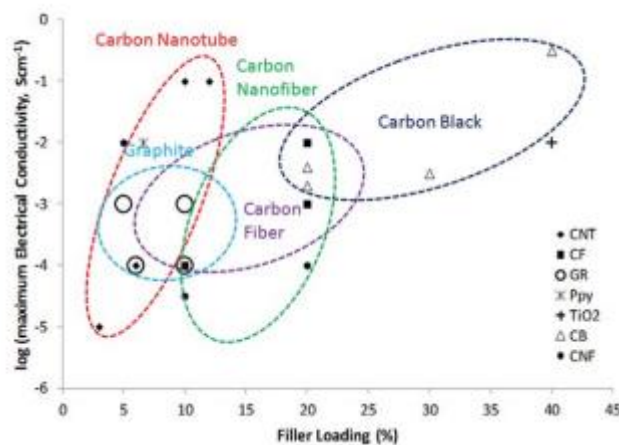
Ve třetí oblasti, po překonání perkolačního prahu, už dojde k ustálení vodivosti, případně dochází jen k mírnému nárůstu, bez ohledu na zvyšující se podíl plniva. V některých případech však bylo zaznamenáno, že přidáváním plniva došlo k pozoruhodnému nárůstu vodivosti. To bylo dáno tím, že trojrozměrná vodivá síť ještě nebyla na prahu perkolace plně vytvořena. Kromě přímého kontaktu se pak uplatňuje vodivost ještě tunelováním. Hodnoty dosahované vodivosti v závislosti na plnivu kompozitu ukazuje Obrázek 12. [26] [27]

5. Faktory ovlivňující vodivost kompozitů

Z hlediska produkce vodivých kompozitů s polymerní matricí má klíčovou roli obsah plniva. Je potřebné dodat dostatečné množství pro zaručení tvorby vodivé sítě v celém objemu kompozitu, ale jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, přílišné překonání perkolačního prahu nevylepšuje vodivé vlastnosti. Se zvyšujícím se podílem plniva v polymeru navíc roste obtížnost zpracování a klesají mechanické vlastnosti. Proto je pro nás nejen z ekonomického hlediska důležité snížit hodnotu potřebné koncentrace pro překonání perkolačního prahu. Faktory ovlivňující hodnotu perkolačního prahu a vodivosti souvisí také se strukturou polymerní matrice nebo na okolních podmínkách. [27] [29]

5.1. Plnivo

Pro zvýšení vodivosti polymerních kompozitů se používají zejména plniva v podobě různých forem uhlíku. Kromě toho se používají také kovová plniva, zejména měděné vločky a vlákna, nebo konjugované polymery. Jednotlivá plniva se od sebe liší strukturou, tvarem nebo velikostí částic. V následujících odstavcích se zaměřím na uhlíková plniva. [27] [30]

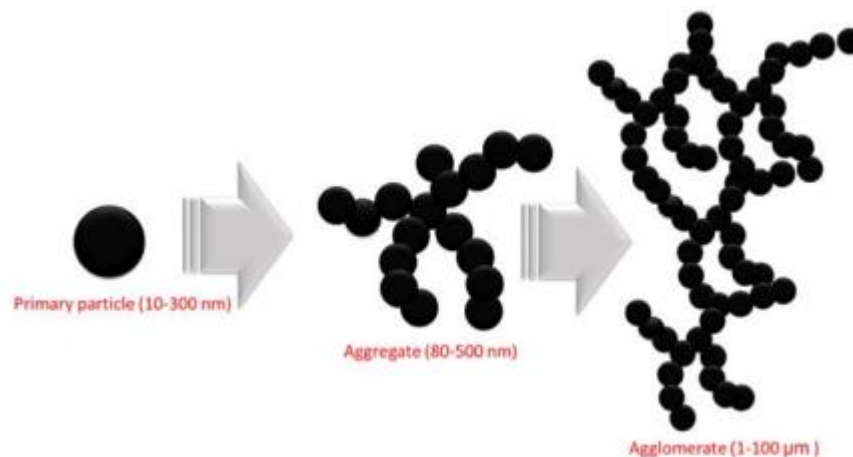


Obrázek 12 Rozsah použití uhlíkových materiálů pro zajištění vodivosti v PP matrici [27]

5.1.1. Saze

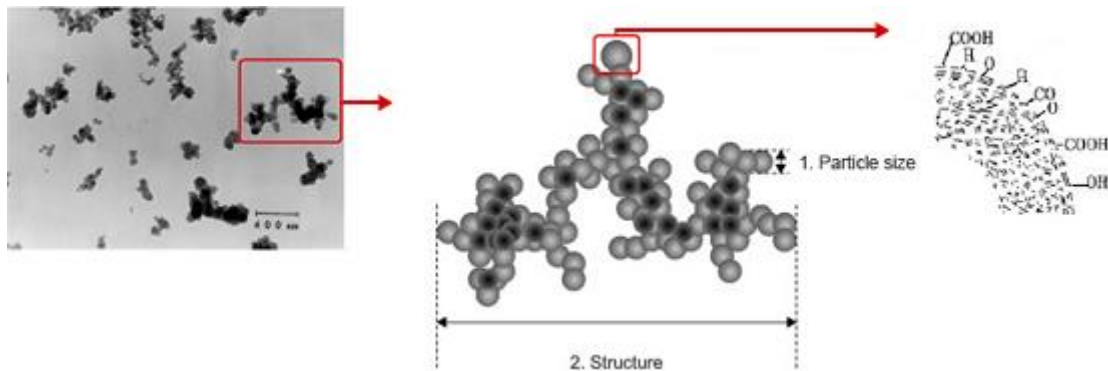
Uhlík ve formě sazí byl používán po tisíce let jako barvivo. I v dnešní době se jedná o velice často užívaný materiál s širokou škálou použití, naprosto dominantním zpracovatelem je však gumárenský průmysl využívající jejich ztužujících vlastností při tvorbě pneumatik. Takto se spotřebuje asi 90% veškeré roční produkce sazí. Dále se díky svým vlastnostem používají při výrobě inkoustů nebo v plastikářském průmyslu. [31] [32]

Saze jsou materiál složený z takřka čistého elementárního uhlíku, udává se až z 97%. Obecně se jedná o malé částice uhlíku, nepřesahující velikost 100 nm. Tyto malé částice se mohou seskupovat a vytvářet řetězce nebo síťovou strukturu. Tyto struktury se mohou dále spojovat za vzniku hroznovitých shluků, agregátů, které u sebe drží van der Waalsovy síly. Ukázka spojování a vznik agregátů zobrazuje Obrázek 13. [32] [33]



Obrázek 13 Shlukování částic sazí [33]

Hlavními faktory ovlivňujícími vodivost jsou velikost jednotlivých částic, tendence k vytváření agregátů a stupeň grafitizace. Rostoucí velikost jednotlivých částic má za následek klesající elektrickou vodivost. Vysoké množství vytvořených agregátů a vysoký stupeň grafitizace mají pozitivní vliv na elektrickou vodivost, zatímco skupiny prvků, obsahující hlavně kyslík a vodík, na povrchu jednotlivých částic působí na elektrickou vodivost nepříznivě. Přítomnost těchto prvků na povrchu jednotlivých částic však zlepšuje fyzikální vlastnosti kompozitů. [32] [34] [35]



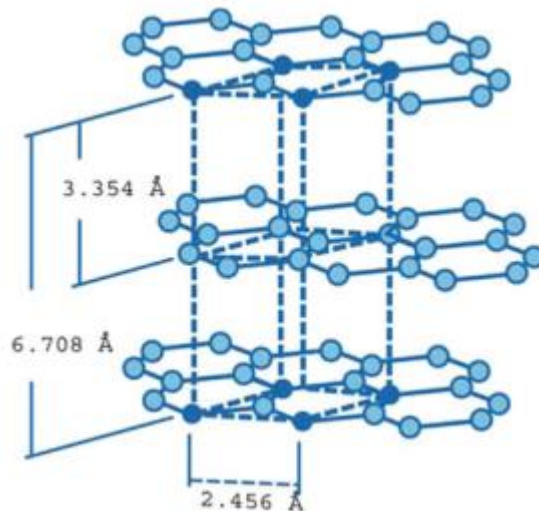
Obrázek 14 Skupiny prvků na částicích sazí [36]

Saze patří mezi nejhojněji využívaná plniva. Dají se velice jednoduše zpracovávat a mají značný vliv na výsledné vlastnosti kompozitu. Oproti ostatním uhlíkovým plnivům se vyznačují pozdějším perkolačním prahem, samotná vodivost kompozitů je však nejvyšší z uhlíkových plniv (viz. Obrázek 12). Vlastní vodivost izolovaných jednotlivých částic sazí je $10^6 S/cm$. [34]

5.1.2. Grafit

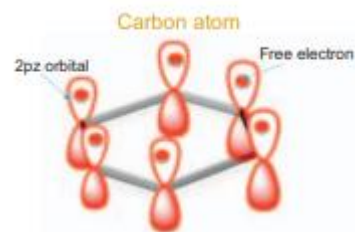
Každý z nás se s grafitem setkal v podobě tuhy v tužkách, ostatně i název pochází z řeckého slovesa *graphein* (= psát). Použití je však daleko širší, s řadou aplikací například v oblastech vrtání, slévárenství nebo při výrobě baterií. [31]

Grafit je jednou z alotropických modifikací uhlíku. Atomy uhlíku jsou uspořádány kovalentními vazbami s délkou 0,142 nm hexagonálně ve vrstvách. Jednotlivé vrstvy jsou uspořádány v rovnoběžných rovinách vzdálených od sebe 0,335 nm. Sousední vrstvy u sebe drží slabé van der Waalsovy síly, které mají za následek měkkost a mazavost. [34]



Obrázek 15 Struktura grafitu [34]

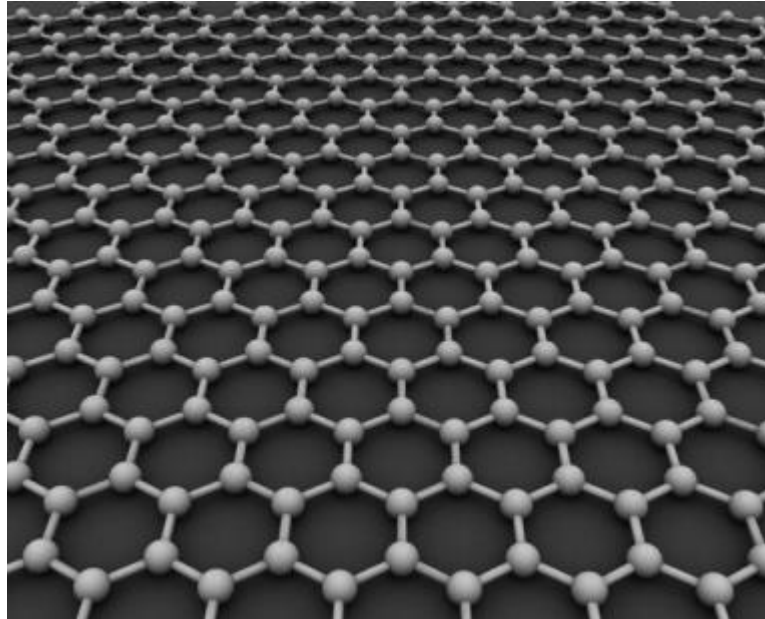
Mechanismus elektrické vodivosti vychází z delokalizace elektronů, neboť každý z atomů uhlíku má volný π orbital. Elektrická vodivost grafitu se pohybuje kolem $10^4 S/cm$, v případě modifikace pak může vzrůst na $10^5 S/cm$. [34]



Obrázek 16 Volné orbitaly v grafitu [33]

5.1.3. Grafen

Velice zajímavou formou uhlíku je grafen. Každý atom uhlíku tvoří kovalentní vazbu se třemi vedlejšími atomy, což má za následek podobně jako u grafitu hexagonální strukturu. Oproti grafitu se však jedná pouze o jednu vrstvu materiálu, jinými slovy můžeme říct, že grafit je tvořen vrstvami grafenu. [33]



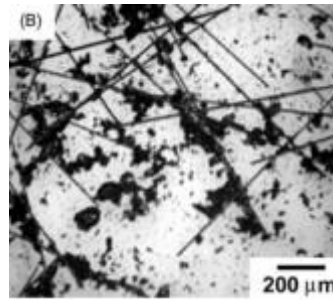
Obrázek 17 Struktura grafenu [31]

Vzhledem k tomu, že grafen je tvořen pouze jednou vrstvou atomů uhlíku, jsou jeho vlastnosti velice odlišné od grafitu. Je skoro úplně transparentní a přesto tak hustý, že ani atomy helia, nejmenšího plynu, nedokážou projít vzniklou vrstvou. Při použití jako tepelný vodič je pak schopen překonat všechny dosud známé materiály. Velkou nevýhodou je však produkce vysoko kvalitního grafenu, neboť defekty ve vytvořené vrstvě mají negativní vliv na vlastnosti. [33] [37] [38]

Podobně jako u grafitu přítomnost volných π orbitalů vyvolává delokalizaci elektronů způsobujících elektrickou vodivost. Velkou roli však hraje orientace. Pokud je grafenová vrstva orientována ve stejném směru jako průchozí proud, má podobnou vodivost jako měď, v případě, že je orientována kolmo na průchozí proud je však vodivost nízká. [33] [38]

5.1.4. Uhlíková vlákna a nanovlákna

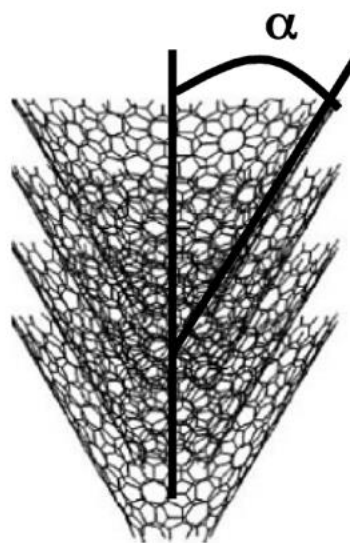
Uhlíková vlákna jsou forma uhlíkového materiálu obsahující nejméně 90 % atomů uhlíku. Na rozdíl od grafitu se však jedná o krystalickou formu uhlíku, ve které jsou aromatické roviny orientovány ve směru podélné osy vlákna, nejsou však uspořádány v hexagonální mřížce. Průměr vláken se pohybuje v rozmezí 5 – 10 μm . Uhlíková nanovlákna jsou dutá vlákna s průměrem v rozsahu 50 – 300 nm složená z jedné nebo dvou vrstev grafenu uložených pod určitým úhlem od osy vlákna. [27] [33] [39] [40]



Obrázek 18 Struktura kompozitu s grafitem a uhlíkovými vlákny [33]

Použití uhlíkových vláken má kromě zajištění elektrických vlastností další výhodu. V kompozitech mají jedinečné mechanické vlastnosti, kdy dokážou zpevnit materiál více než kovové materiály. Podobně jako u grafenu je však u uhlíkových vláken velice důležitá jejich orientace. [41]

V posledních letech uhlíková vlákna a jejich kompozity získávají čím dál větší pozornost, zejména díky nízké hustotě při vysoké pevnosti. Díky mnohem nižší hustotě, než mají kovové materiály, vznikají lehčí konstrukční materiály s využitím například v automobilovém průmyslu. U nanovláken se díky elektrickým vlastnostem se pak uvažuje, že by se do budoucna mohly stát materiálem, který nahradí křemík v tranzistorech nebo čipech. [27] [42]

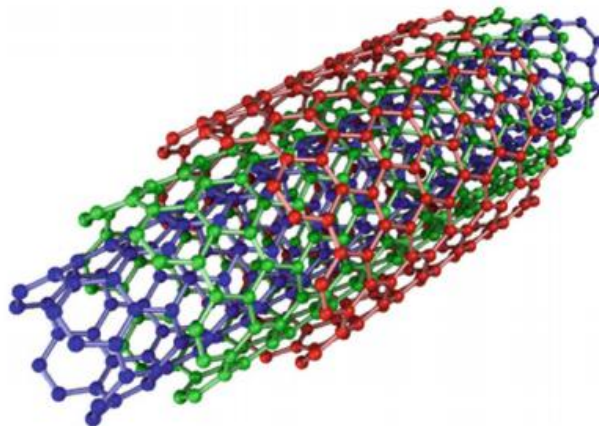


Obrázek 19 Nanovláknko [42]

Elektrické vlastnosti kompozitů s uhlíkovými vlákny závisí na délce vlákna, kdy s rostoucí délkou vlákna vodivost roste. Kompozity dosahují podobné vodivosti jako při použití grafitového plniva. Použití nanovláken má za následek zvýšení vodivosti, pořád ale nedosahuje takové vodivosti jako při použití sazí. Vzhledem k vylepšení mechanických vlastností kompozitu se však dají různá plniva kombinovat. [27] [33]

5.1.5. Uhlíkové nanotrubic

Uhlíkové nanotrubic jsou duté trubičky, které si můžeme představit jako srolovanou vrstvu grafenu. Atomy uhlíku jsou tedy spojené s dalším uhlíky kovalentní vazbou v hexagonální struktuře. Mohou být složeny z jedné (SWNTs, single-walled nanotubes) či více vrstev (MWNTs, multi-walled nanotubes) o průměru 0,7 – 300 nm. Délka těchto trubic může dosahovat až makroskopických rozměrů, v roce 2013 se podařilo vyrobit trubicu přesahující 50 cm. [33] [43]



Obrázek 20 Struktura nanotrubic [31]

Vlastnosti jsou velice podobné grafenu, tedy elektrická vodivost, optická transparentnost a velice dobrá tepelná stabilita. Jedním z důvodů, proč mají uhlíkové nanotrubic dobré vlastnosti, je symetrická struktura. Výsledné vlastnosti však velice závisí na tzv. chirálním vektoru \vec{C}_h . Ten popisuje propojení dvou rovnocenných bodů původní grafenové mřížky. [33]

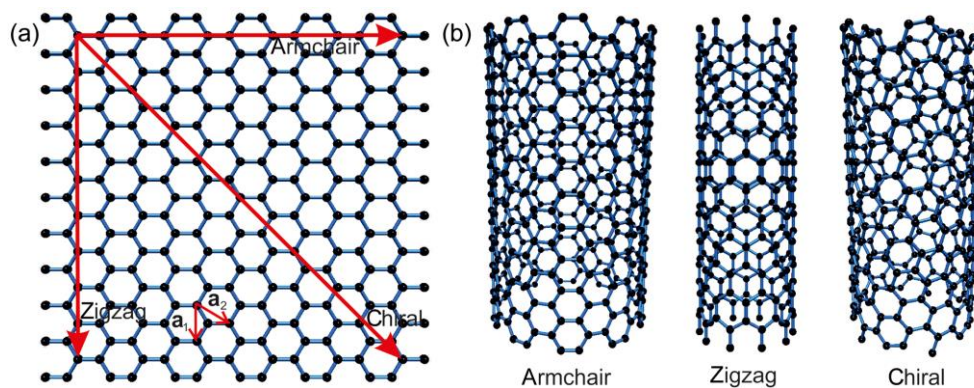
Chirální vektor je kombinací vektorů \vec{a}_1 a \vec{a}_2 určujících, jakým směrem se vydáme po původní hexagonální mřížce. Počet jednotlivých vektorů potřebných k dosažení chirálního vektoru pak určuje dvojice indexů (n, m) , platí rovnice:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2)$$

Pro určení výsledných vlastností je pak důležité, jakých hodnot dosahují indexy n a m . Pokud se hodnoty indexů rovnají, jedná se o systém „armchair“, pokud je index m roven 0, jedná se o systém „zig-zag“ a pokud platí $n \neq m \neq 0$ tak se jedná o chirální systém.

$$(2n + m) \quad (3)$$

Pokud se rovnice (3) rovná násobku 3, výsledná nanoturbice se chová jako vodič, jinak vykazuje polovodičové chování. [33]



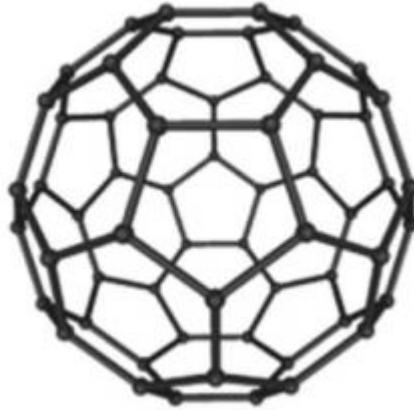
Obrázek 21 Schéma chirality [44]

Vzhledem k vysoké konduktivitě ($10^6 S/cm$) a velké ploše, zejména u vícevrstevných nanotrubic, jenž má za následek nízké množství na dosažení perkolačního prahu, jsou ideálním plnivem do elektricky vodivých kompozitů. Jejich velkou nevýhodou je však vyšší cena oproti ostatním plnivům na bázi uhlíku. [27]

5.1.6. Fullereny

Fullereny jsou souhrnné označení symetrických molekul nanouhlíku. Tyto sloučeniny mají klecovou strukturu, jedná se tedy o duté molekuly. Skládají se z různého počtu mnohoúhelníků z atomů uhlíku. Právě množství atomů pak určuje i jejich název, například fullerén C_{60} je složen dohromady z 60 atomů uhlíku tvořících 20 šestiúhelníků a 12 pětiúhelníků. Průměr této

molekuly je $0,709 \text{ nm}$. Právě již zmíněný fullerén C_{60} je nejsymetričtější a díky tomu také nejstabilnější, fullerenů ale existuje celá řada, včetně takových, které se skládají ze stovek atomů. [33] [34] [45]



Obrázek 22 Fullerén C_{60} [31]

Fullerény se vyznačují optoelektrickými vlastnostmi, jejich užití je tedy často v polymerních kompozitech jako solární články nebo diody. Vyznačují se velice zajímavými elektrickými vlastnostmi. Dopováním draslíkem se u C_{60} dosáhlo za nízkých teplot dosáhlo supravodivosti kolem teploty 17 K , při dopování cesiem pak dokonce při teplotě 30 K . Udržení takových vlastností i za vyšších teplot se zatím nepodařilo dosáhnout. Některé nanotrubičky a nanovláčky ale mají zakončení v podobě fullerenové struktury. [31] [45]

5.2. Matrice

Kromě plniv jsou složeny kompozitní materiály také z matrice, objemový i hmotnostní podíl matrice navíc množství plniva přesahuje. Přestože jsou to většinou elektrické izolanty, určité faktory ovlivňují polohu perkolačního prahu a i následnou elektrickou vodivost. Mezi tyto faktory patří například povrchové napětí a s tím související polarita, stupeň krystalizace nebo viskozita taveniny polymeru. [27] [46]

Výzkumy ukázaly, že čím vyšší je polarita polymerní matrice, tím vyšší je potřebné množství vodivého plniva pro překonání perkolačního prahu. Čím vyšší bude povrchové napětí matrice, tím nižší bude mezifázové napětí mezi plnivem a polymerní maticí. V takovém případě může snadno docházet ke smáčení plniva a jeho částice mohou být zcela dispergovány. V případě

nízkého povrchového napětí naopak dochází k lepší provázanosti polymeru s plnivem a dochází ke zvýšení vodivosti. [47]

Z porovnání semikrystalických a amorfních polymerů vychází, že stupeň krystalizace má vliv na pozici perkolačního prahu, neboť semikrystalické polymery se vyznačují lepší konduktivitou a nižším množstvím plniva potřebného k překonání perkolačního prahu. Částice plniva mají tendenci shlukovat se v amorfních oblastech, během krystalizace se ale tyto shluky rozpadají a větší část je vytěsněna do mezisférolitického, zkrystalizovaného prostředí. V důsledku stačí k vytvoření vodivé sítě menší množství plniva. [47] [48]

Hodnota perkolačního prahu je závislá také na viskozitě taveniny polymeru. Čím vyšší je viskozita taveniny, tím vyšší působí stříhové zatížení na jednotlivé částice plniva během promíchání taveniny a plniva. Ty v důsledku degradují a je potřeba zvýšit jejich podíl v tavenině. Z této příčiny roste hodnota perkolačního prahu se vzrůstající viskozitou. [29]

Míchání různých polymerů má velký význam, pokud chceme dosáhnout vlastností na míru požadované aplikace. Ukázalo se, že smícháním dvojice polymerů s rozdílnou polaritou se vytvoří dostatečné rozhraní, na kterém se mohou hromadit částice plniva. To usnadňuje vznik vodivé sítě. Je však třeba brát ohled na použití, neboť k nárůstu vodivosti dochází při použití nemísitelných polymerů (polární – nepolární), kdy vzniká heterogenní struktura. Nevýhodou však je zhoršení mechanických vlastností. [34]

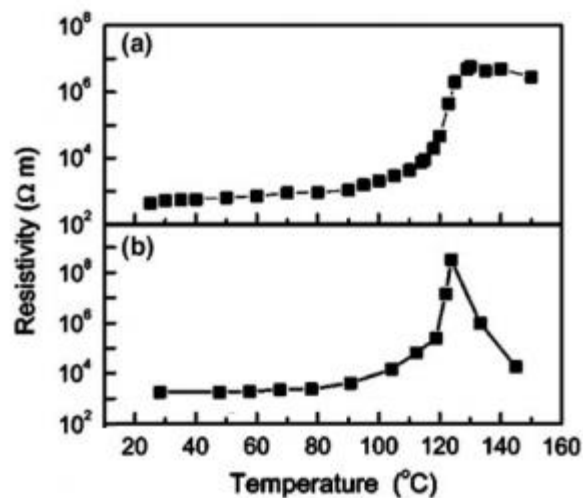
5.3. Teplota

Teplota má velký vliv na chování takřka všeho. Za zmínku určitě stojí změna rozměrů při změně teploty (součinitel teplotní roztažnosti) nebo ustávající pohyb při teplotě absolutní nuly. Elektrické chování není výjimkou. Změny elektrických vlastností v závislosti na teplotě popisuje teplotní součinitel elektrického odporu. U polymerních kompozitů se setkáváme s teplotním součinitelem elektrického odporu pozitivním i negativním. Žádnou výjimkou pak není u jednoho materiálu přítomnost obou. [34]

Negativní teplotní součinitel se vyznačuje klesajícím odporem (a rostoucí vodivostí) materiálu s rostoucí teplotou v důsledku zvyšujícího se účinku teplotního vyzařování elektronu

při přechodu mezi sousedními částicemi plniva. Obecně je toto chování pozorováno u polovodičů. [34]

Pozitivní teplotní součinitel funguje obráceně. S rostoucí teplotou roste elektrický odpor a klesá elektrická vodivost. Nárůstem teploty se začne uplatňovat rozměrová roztažnost a velikost kompozitu se začne zvětšovat. Tato roztažnost je však nerovnoměrná, což vede k nárůstu průměrné vzdáleností mezi částicemi plniva. To má za následek složitější přeskokování elektronů z částice na částici. [34]



Obrázek 23 Závislost rezistivity na teplotě [34]

Výsledné chování kompozitu závisí na mnoha faktorech. Svou roli hraje typ polymerní matrice i zvolené plnivo, jeho koncentrace nebo teplota tání. Obrázek 23 ukazuje průběh závislosti rezistivity u kompozitů z HDPE, část (a) představuje kompozit s plnivem v podobě uhlíkových nanotrubic, část (b) pak plnivem v podobě sazí. V obou případech se nejprve uplatňuje pozitivní teplotní součinitel elektrického odporu, po překonání teploty tání se však změní na součinitel negativní a odpor začne klesat. K tomuto chování dochází v důsledku aglomerace vodivých částic plniva souvisejícím s táním polymeru, během kterého dochází k pohybu úseku řetězce polymeru. [34]

K částečné eliminaci změny teplotního součinitele z pozitivního na negativní po překonání teploty tavení může být použito zesíťování polymeru nebo vulkanizace. V takovém případě se v polymeru vytvoří překážky pro pohyby řetězců a aglomerace vodivých částic se stává obtížnější. [34]

Existují však také případy, kdy je změna teplotního součinitele elektrického odporu z pozitivního na negativní vítaná. Takové chování se už dnes využívá u samoregulovatelných elektrických ohřivačů například v automobilovém nebo textilním průmyslu. Uvažuje se i nad užitím jako odmrazovací bezpečnostní systém letadel, oblast použití jsou však širší. Proto se této skupině materiálů dostává od vědců čím dál větší pozornosti. [49]

Praktická část

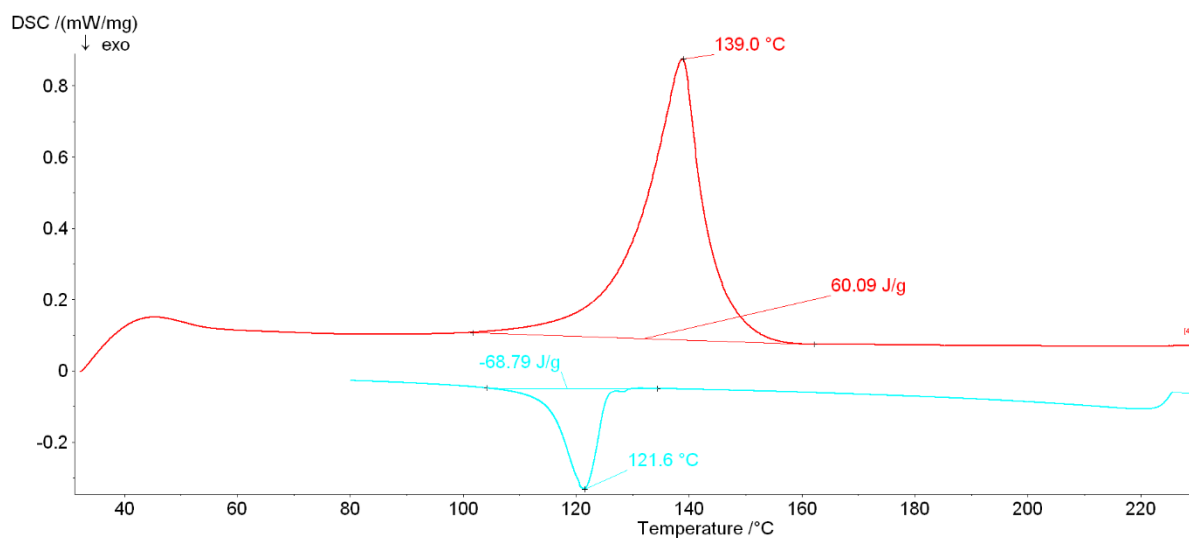
6. Cíl praktické části

Automobilový průmysl je stále více tlačěn ke snižování emisí jednotlivých vyráběných modelů. Toho můžeme alespoň částečně dosáhnout snižováním spotřeby, respektive hmotnosti. Ekonomický smysl dává nahrazení kovových materiálů a jejich slitin pomocí kompozitních a polymerních materiálů, vzhledem k jejich mechanickým ale nemůžeme vyrábět celé polymerní karoserie. Se zvyšujícím se podílem elektroniky v automobilech však můžeme nahradit některé části právě elektro vodivými kompozity.

Jednou z možných aplikací, u kterých se uvažuje o využití kompozitních materiálů, je vyhřívací prvek zabraňující zamrznání kapalin za nízkých teplot. Tato aplikace nevyžaduje žádné speciální mechanické vlastnosti, důležitá je pouze schopnost se dokázat ohřát vlivem působení průchozího proudu. Zároveň je však třeba zajistit, aby dosahované teploty nepřesahovaly teplotu varu vybrané kapaliny. Například u standartně používané nemrznoucí kapaliny, etylenglykolu (průmyslově známé také jako Fridex) je tato teplota necelých 200 °C.

Ve snaze vyrobit takovýto vyhřívací prvek byl jako materiál vybrán polymerní kompozit s matricí z vysoko hustotního polyetylenů. Sekundární fázi zodpovědnou za elektrickou vodivost tvoří elektricky vodivé saze (carbon black) s množstvím přesahujícím hodnotu perkolačního prahu, pro zlepšení mechanických vlastností pak do materiálu byla dána ještě terciální fáze v podobě skelných vláken. Tato fáze byla přidána zejména z důvodu poklesu mechanických vlastností při použití vodivých sazí.

Na vzorku uvedeného materiálu byla ve školní laboratoři provedena diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Z té je patrné, že teplota tání materiálu je 139 °C, nehrozí tedy překonání limitní teploty varu pro například již zmíněný etylenglykol. Při ochlazování se zjistila i hodnota teploty krystalizace, která dosahuje 121,6 °C. Průběh DSC je zobrazuje Obrázek 24.

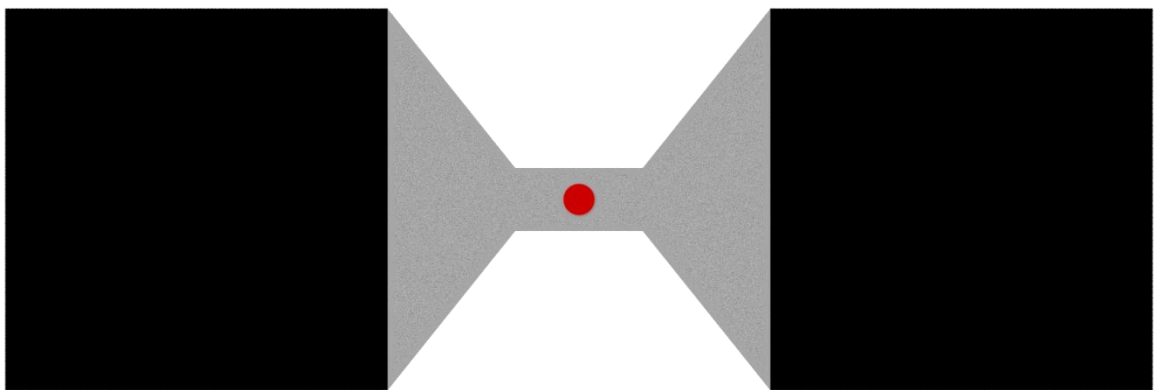


Obrázek 24 DSC zkoumaného kompozitu

Cílem diplomové práce je navrhnout způsobu měření dosahovaných teplot v závislosti na průchozím elektrickém proudu a následné vyhodnocení chování zkoumaného materiálu v závislosti na použitých pracovních podmínkách.

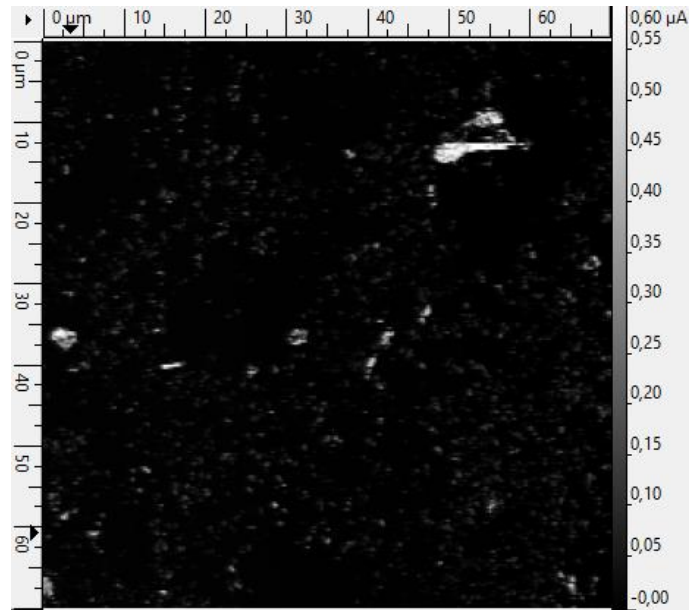
7. Metodika měření

Měření probíhalo na polyetylenových destičkách čtvercového tvaru s délkou strany 60 mm a tloušťkou 2 mm. Destičky získávaly svůj tvar vstřikováním plastů, kdy jsou vyrobeny vždy 2 destičky zároveň. Schématický tvar vstřikovaného tvaru zobrazuje Obrázek 25. Zkoumané destičky byly zapojeny do obvodu s laboratorním zdrojem stejnosměrného napětí Manson HCS 3202 s výstupním napětím v rozmezí 0 – 36 V a proudem v rozsahu 0 – 12 A.



Obrázek 25 Schématický tvar dvojice vstřikovaných destiček

Přestože při použití elektrického multimetru vykazovala destička určitou vodivost, při přiložení vodičů byl přechodový odpor velmi vysoký a elektrický proud destičkou neprocházel. Pokusy s navrtáním destičky, vytvořením závitu a následným našroubováním šroubu nebo s napájením kousku kovu na povrch destičky také nedokázaly vyřešit problém s neprůchozím elektrickým proudem.



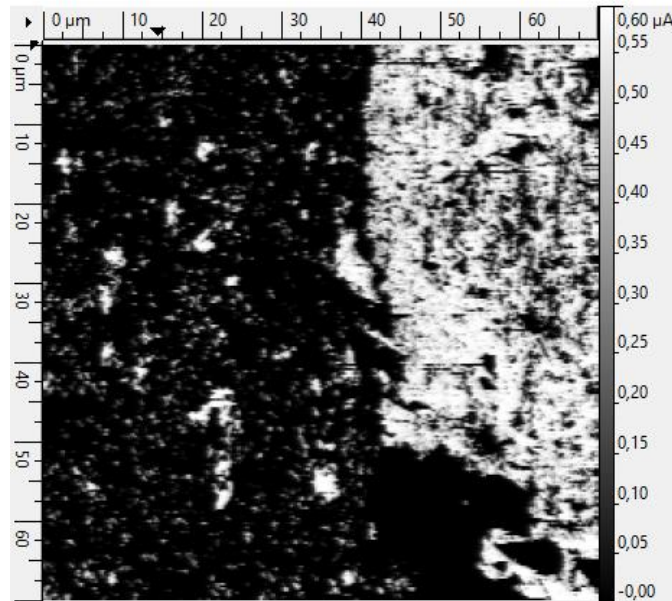
Obrázek 26 Množství vodivých bodů na povrchu destičky

Tento problém je dán nedostatečným množstvím vodivých částic na povrchu vstříkované destičky, což později potvrdilo měření na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Měření pomocí mikroskopie atomární sil (AFM) dokázalo množství vodivých částic na povrchu destičky zobrazit, jak ukazuje Obrázek 26.



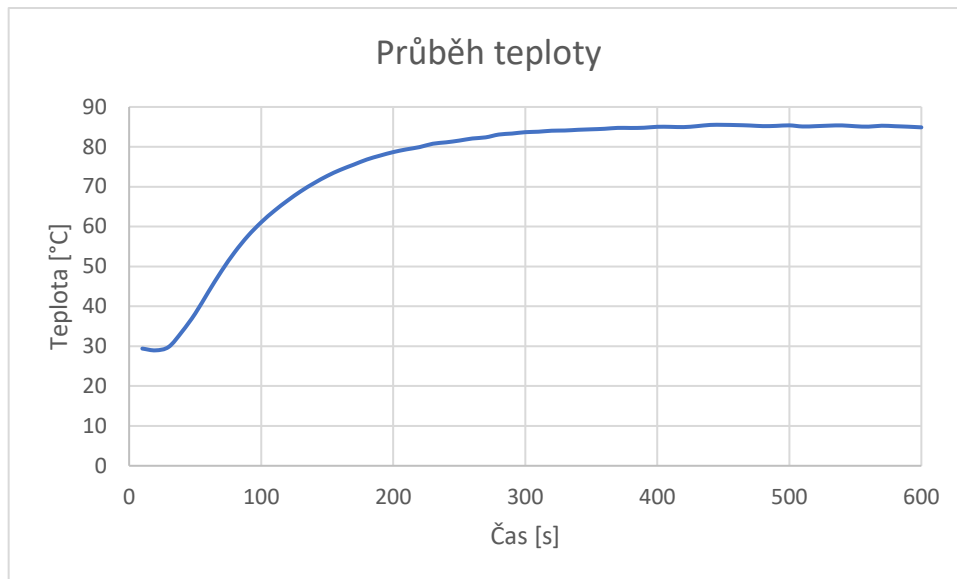
Obrázek 27 Pokovená destička

Nedostatek vodivých bodů na povrchu se podařilo eliminovat vytvořením kovového povlaku na povrchu destičky. Souvislá měděná vrstva dokázala v jednu chvíli obsáhnout všechny povrchové vodivé části v pokovené oblasti, čímž klesl přechodový odpor a zvýšil se průchozí proud v destičce. Rozdíl mezi vodivými body měděného povlaku a nepokoveného povrchu destičky ukazuje Obrázek 28.



Obrázek 28 Přechod měděného povlaku a povrchu destičky

Na počátku experimentu bylo zjištěno, že zapojením destičky do obvodu dojde k jejímu zahřívání. Po určitém čase však dojde k ustálení teploty vlivem vyzařování tepla do okolí, jak ukazuje Obrázek 29. Většina měření v průběhu experimentu trvala po dobu 180 s, po uplynutí této doby dochází při nízkém napětí pouze k mírnému nárůstu teploty, při vyšší hodnotách napětí už je teplota konstantní. Vzhledem k tomu, že zdroj dokázal udržet na konstantní hodnotě pouze jednu charakteristiku, zvolil jsem pro porovnání měření stejný elektrický proud. Všechna měření proto probíhala s nastaveným elektrickým proudem 10 A za konstantně udržované hodnoty napětí. Jednotlivá měření se pak lišila vzrůstající hodnotou napětí, vždy po 0,5 V.



Obrázek 29 Průběh teplot při kontaktním měření, $I = 10 \text{ A}$, $U = 10 \text{ V}$

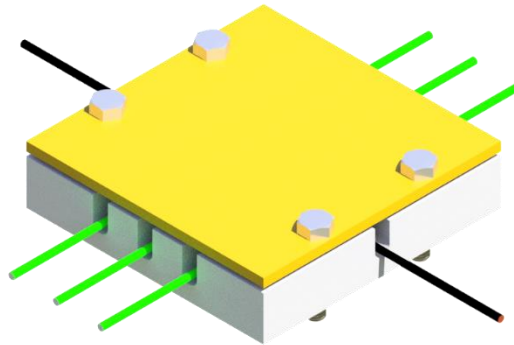
Samotné měření probíhalo měřením proudu a napětí procházející obvodem. Tyto hodnoty zaznamenával a ukládal HCS PC software vydávaný výrobcem zdroje. Kromě měření proudu a napětí bylo potřeba také zaznamenat teploty na povrchu destičky. K tomu docházelo v první fázi měření kontaktní formou, v dalším průběhu pak formou bezkontaktní.

7.1. Kontaktní měření

Během kontaktního měření docházelo k zaznamenávání teplot na povrchu destičky pomocí termočlánků. Bylo však potřeba zajistit dostatečný kontakt termočlánku s povrchem zkoumaných destiček a také připojení ke zdroji. Z tohoto důvodu byl navržen přípravek vytisknutý na 3D tiskárně.

7.1.1. Přípravek 1

První varianta přípravku se skládala z dvojice dílů, které se vyznačovali plným profilem. Tyto díly k sobě byly přitlačovány pomocí čtveřice šroubů, čímž se dal regulovat přítlak termočlánků a vodivých kabelů na povrch destičky.

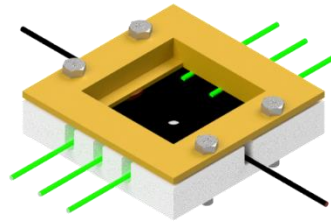


Obrázek 30 Přípravek 1

Zmíněný přípravek se vyznačoval výborným uchycením jak vodivých kabelů, tak termočlánků k povrchu destičky. Naneštěstí ale zabraňoval unikání vznikajícího tepla, což mělo za následek nadměrné ohřívání destičky. Zároveň plný profil znemožňoval pozorování chování destičky z hlediska deformací, k čemuž se dostanu v další části práce.

7.1.2. Přípravek 2

Druhá varianta přípravku se od první lišila odebráním části materiálu ve spodní i horní části. Tato změna měla za následek snížení naměřených teplot, neboť mohlo vznikající teplo unikat a docházelo k částečnému ochlazování destičky. Zároveň umožnilo pozorování povrchu destičky, a tedy pozorování vznikajících deformací.

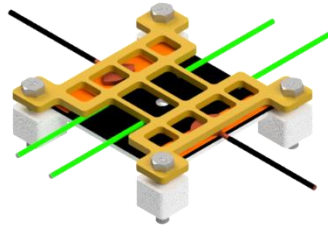


Obrázek 31 Přípravek 2

Ani design tohoto přípravku se ale neukázal jako ideální varianta, neboť se zhoršilo uchycení termočlánků na povrchu destičky. Zmenšená plocha horní části nedokázala dostatečně pevně přitlačit termočlánky k povrchu destičky, navíc se výrazně zmenšil prostor vhodný pro měření. Následné lepení ani zatěžování termočlánků se neukázalo jako efektivní způsob řešení problému, navíc se tím i zhoršily podmínky pro pozorování povrchu a teplota šla opět nahoru.

7.1.3. Přípravek 3

Třetí přípravek byl značně odlehčený, neboť ho tvořila dvojice částí s mřížkovým designem. Tento design způsobil větší uvolňování tepla do okolí, zároveň ale umožňoval dostatečné pozorování povrchu měřené destičky.

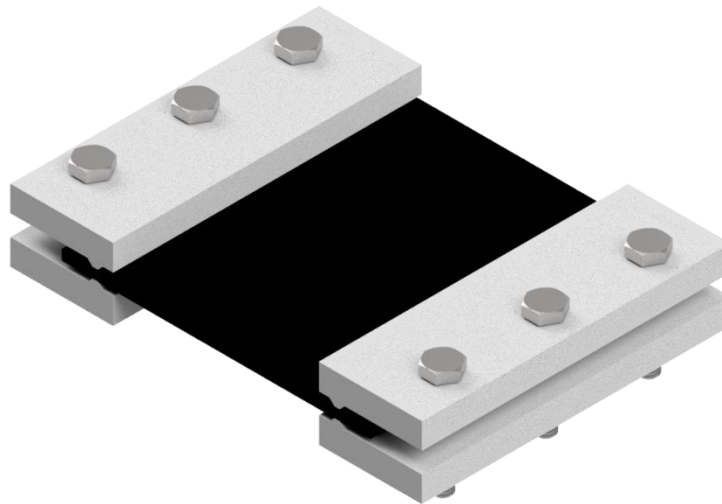


Obrázek 32 Přípravek 3

Ani tato varianta se neukázala jako ideální. Hlavní nevýhodou tohoto přípravku pak byla nemožnost umístit u každého měření termočlánky na stejnou pozici jako při měření předcházejících. Tímto problémem s opakovatelností trpěly i ostatní přípravky. Podobně jako u varianty 2 pak opět trpěla nižším počtem bodů vhodných k měření. Vzhledem k nerovnoměrnému zahřívání destičky se ukázalo, že kontaktní forma měření není vhodná.

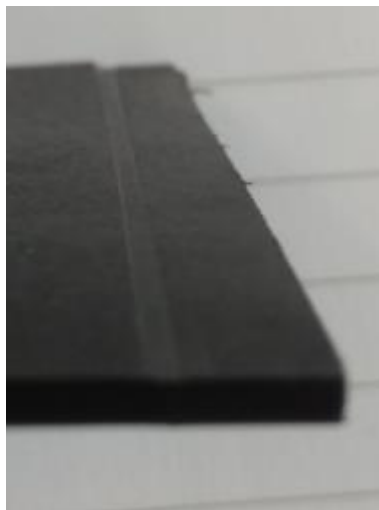
7.2. Bezkontaktní měření

V průběhu experimentu byla do školní laboratoře zakoupena termokamera Seek Thermal Shot, což umožnilo bezkontaktní měření teploty na celé ploše destičky zároveň. V tu chvíli však začala vadit i mřížka na třetím přípravku.



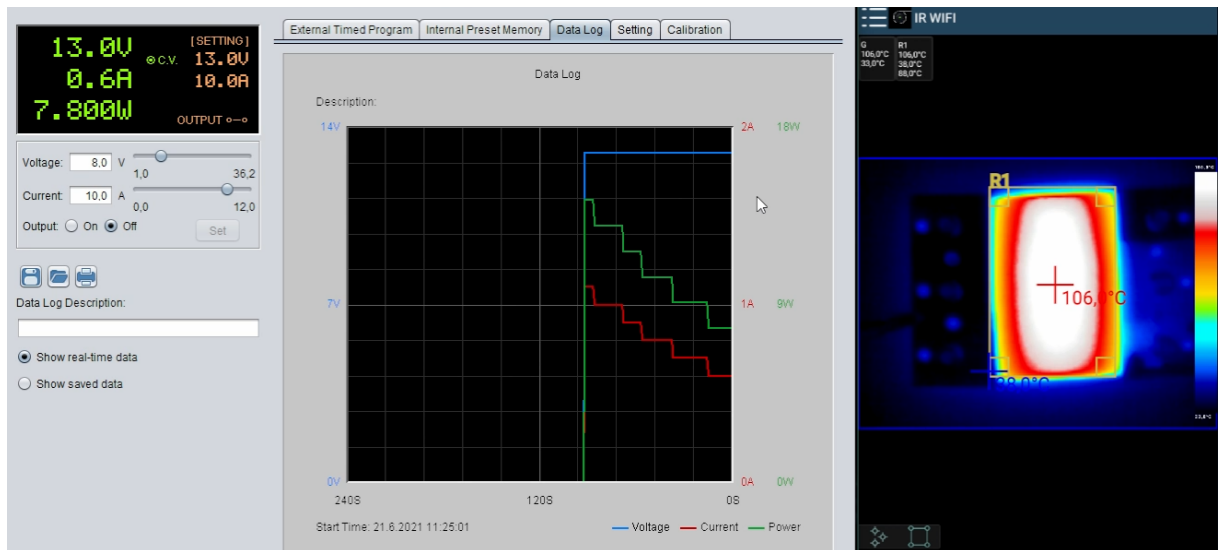
Obrázek 33 Přípravek pro bezkontaktní měření

Bylo tedy potřeba navrhnout ještě jeden přípravek, tentokrát vyrobený z kovu. Na dvojici protilehlých šroubů se umístily krokosvorky a zapojily přípravek do obvodu. Opět bylo možné pomocí šroubů regulovat přítlak a při dostatečném se přípravek svými zoubky zařídil do materiálu destičky (viz. Obrázek 34). To mělo za následek odstranění nutnosti tvorby pokovené vrstvy na povrchu destičky.



Obrázek 34 Deformace destičky po použití kovového přípravku

Nevýhodou bezkontaktního měření byla špatná kompatibilita, neboť ukládat záznam šlo pouze přes aplikaci na systémech android nebo iOS. Pro ukládání dat bylo potřebné pracovat přes emulátory pro Windows, samotný běh a záznam takového měření se ale ukázal místy problematický, protože hodnoty teplot bylo pro následné vyhodnocení potřeba vypisovat ručně. Z tohoto důvodu budou pro vyhodnocení použita data naměřená vždy po 10 vteřinách.

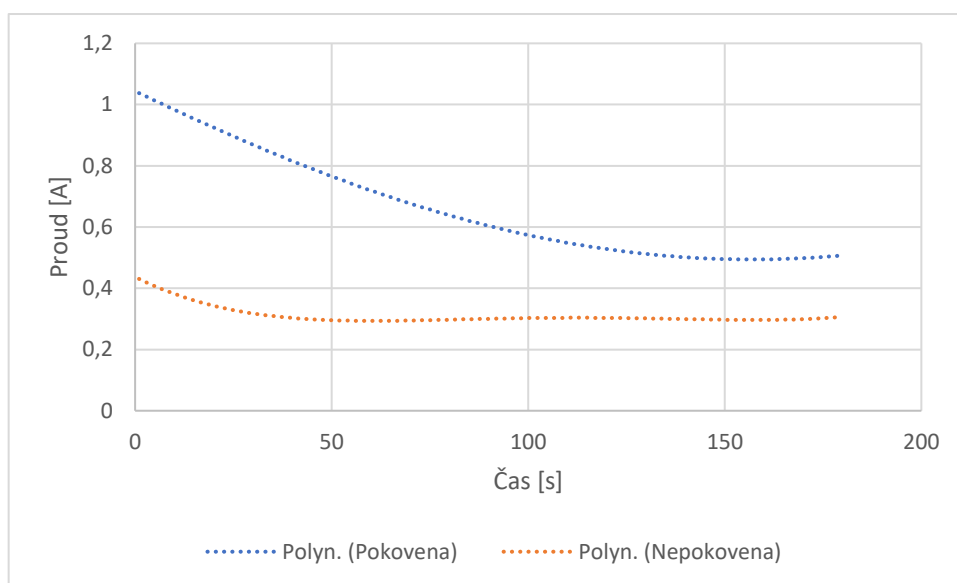


Obrázek 35 Ukázka záznamu dat

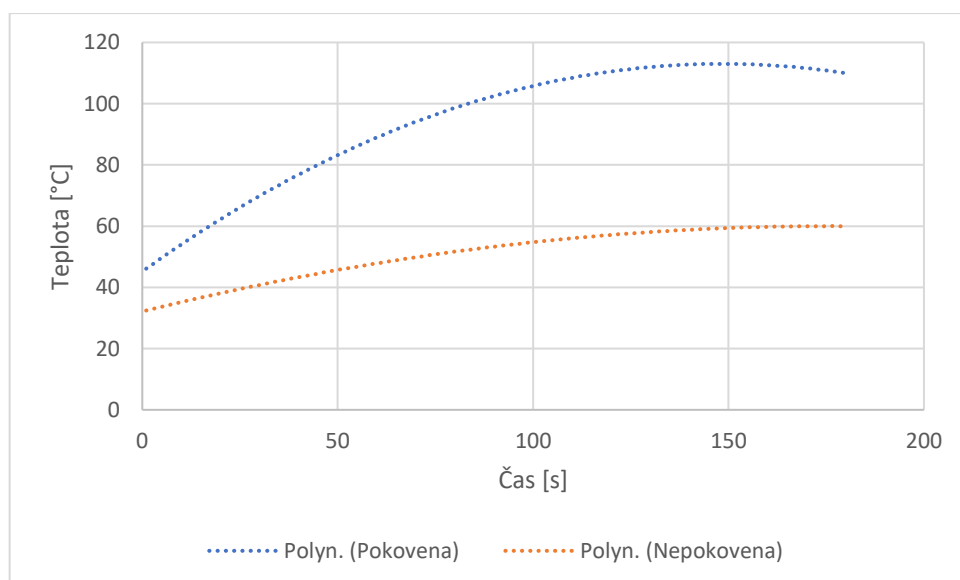
8. Vyhodnocení experimentu

8.1. Rozdíl mezi pokovenou a nepokovenou destičkou

Kovový přípravek dokázal zajistit vodivost také u nepokovených destiček. Naměřené elektrické vlastnosti i teploty destičky však byly zřetelně menší než u destičky pokovené. Porovnání průchozích proudů pro $U = 12,5\text{ V}$ ukazuje Obrázek 36, porovnání teploty pro stejné měření pak Obrázek 37.

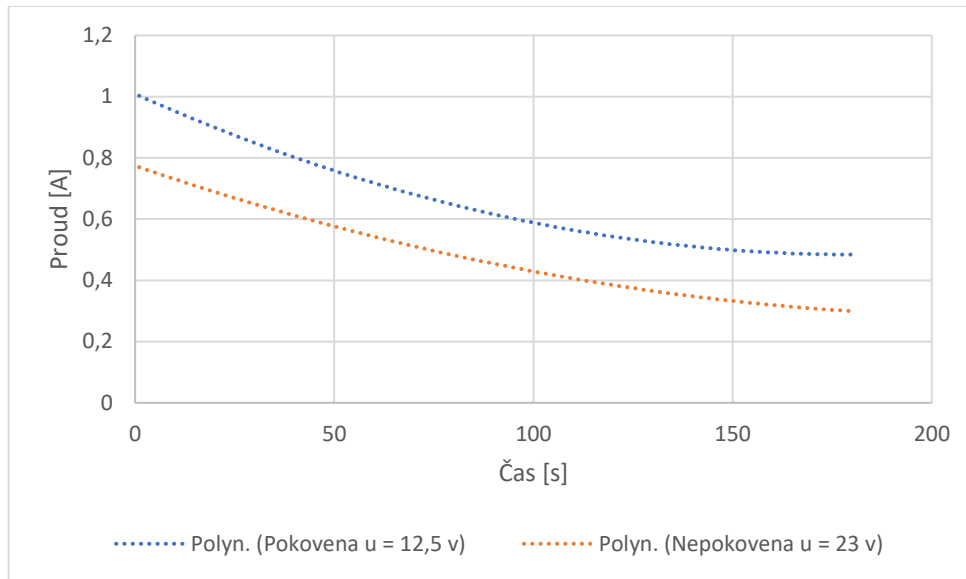


Obrázek 36 Porovnání průchozího proudu v pokovené a nepokovené destičce

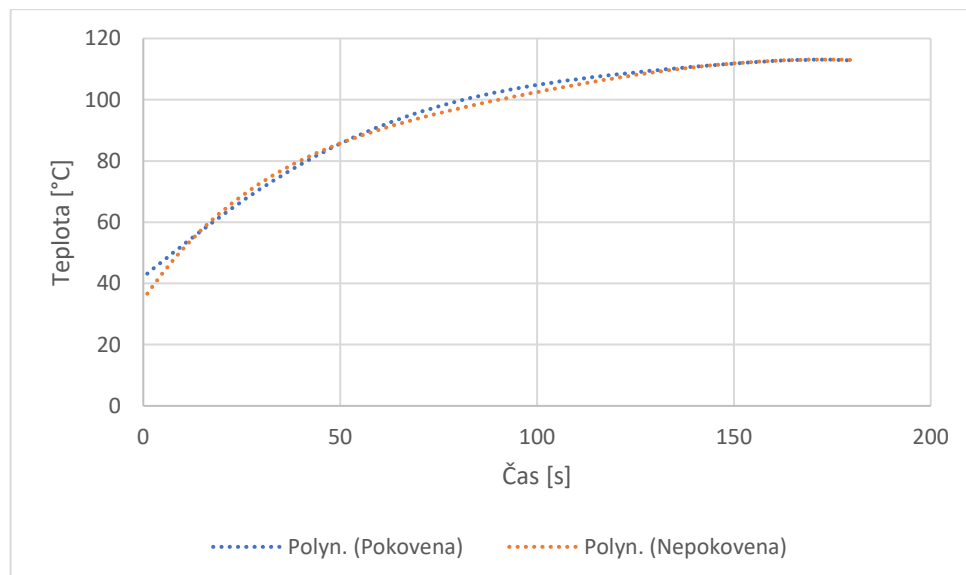


Obrázek 37 Porovnání maximálních teplot pokovené a nepokovené destičky

Za stejných podmínek nebyly kromě dosahovaných hodnot podobné ani průběhy. Na druhou stranu, při porovnávání jednotlivých naměřených výsledků se ukázalo, že podoba v chování je – jen je znatelně posunutá. Z Obrázek 38 a Obrázek 39 je patrné, že průběhy průchozího proudu i hodnoty a vývoj maximální teploty odpovídají dvojici měření. Konkrétně pro již použité měření pokovené destičky s napětím $U = 12,5 \text{ V}$ a pro nepokovenou destičku s napětím $U = 23 \text{ V}$.



Obrázek 38 Porovnání průchozího proudu v pokovené a nepokovené destičce



Obrázek 39 Porovnání maximálních teplot pokovené a nepokovené destičky

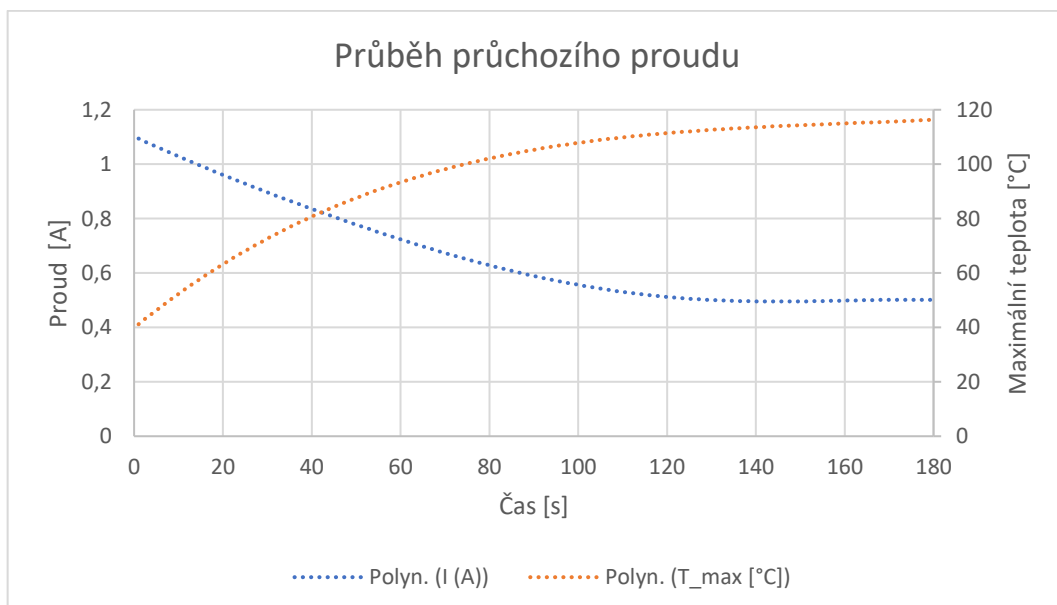
Podobné chování nejen elektrických charakteristik, ale také maximální naměřené teploty se objevovalo pravidelně. Tabulka 4 ukazuje výběr dalších dvojic, které si vzájemně odpovídaly.

Tabulka 4 Ukázka dalších dvojic

| Pokovená destička | Nepokovená destička |
|-------------------|---------------------|
| 7 | 13,5 |
| 9,5 | 18 |
| 11 | 21,5 |
| 14,5 | 26 |

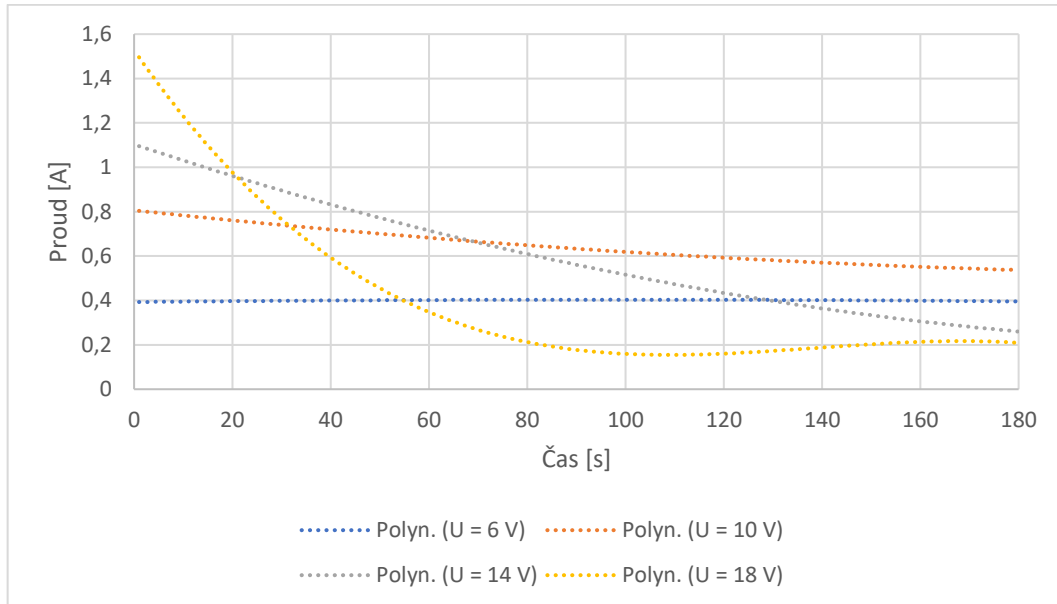
Je tedy patrné, že pokovené a nepokovené destičky mají velice podobné elektrické i teplotní vlastnosti. Liší se však potřebným napětím, neboť nepokovené destičky mají vyšší přechodový odpor. To je dané množstvím vodivých částic na povrchu, jak ukazuje Obrázek 28. K vyhodnocení elektrických vlastností budu používat naměřené hodnoty z pokovených destiček.

8.2. Elektrické vlastnosti



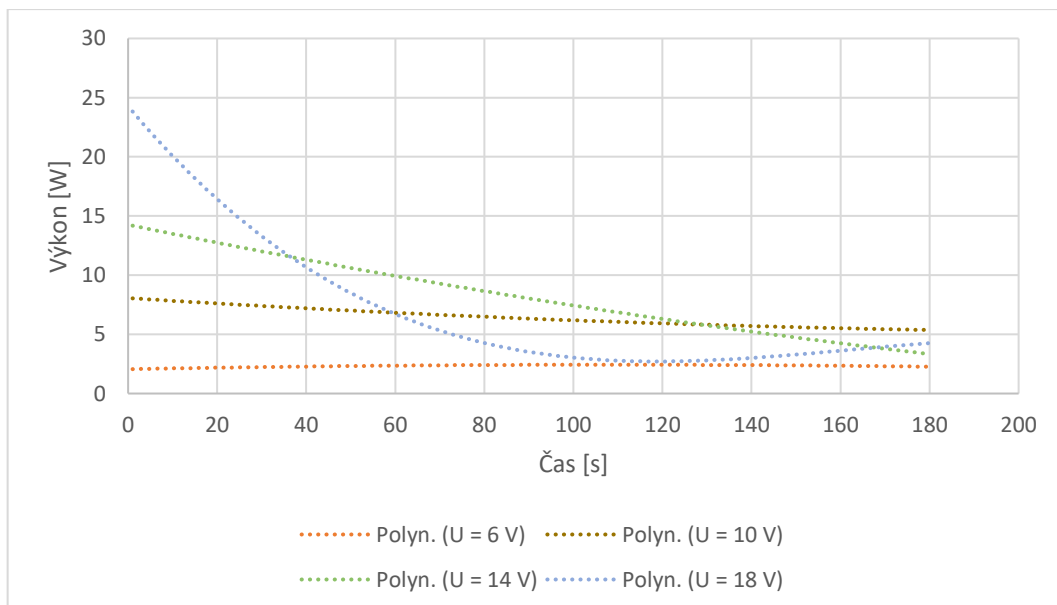
Obrázek 40 Průběh průchozího proudu a teploty pro vybrané měření

Obrázek 40 ukazuje průběh průchozího proudu destičkou v závislosti na čase pro pokovenou destičku a napětí $U = 13 \text{ V}$. Podobný průběh měly všechny měření, lišily se však rychlostí poklesu průchozího proudu – s rostoucím napětím byl pokles rychlejší. Porovnání průběhu procházejících proudů za rozdílných napětí ukazuje Obrázek 41.



Obrázek 41 Průběh proudů pro vybrané hodnoty napětí

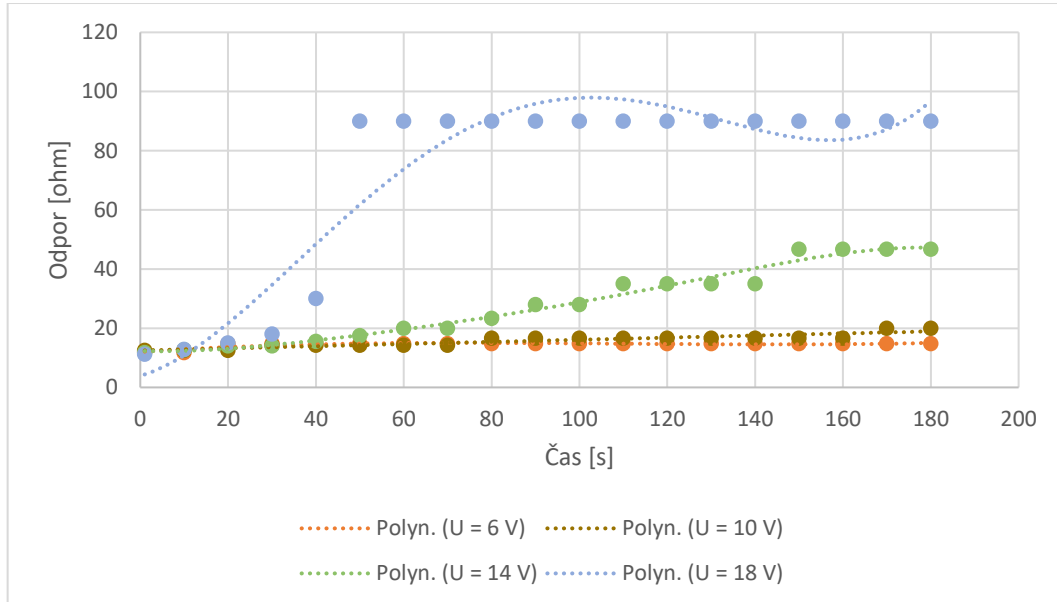
Podobný průběh vykazuje také průběh výkonu, který zobrazuje Obrázek 42. Stejně jako průběh proudů se vyznačuje klesajícím průběhem, rychlost klesání opět závisí na zvoleném napětí.



Obrázek 42 Průběh výkonu

Se znalostí hodnot průchozího proudu a výkonu destičky se dalo pomocí rovnice (4) dopočítat hodnoty odporu. Tento časový průběh je pak zobrazen na Obrázek 43.

$$R = \frac{P}{I^2} \quad (4)$$

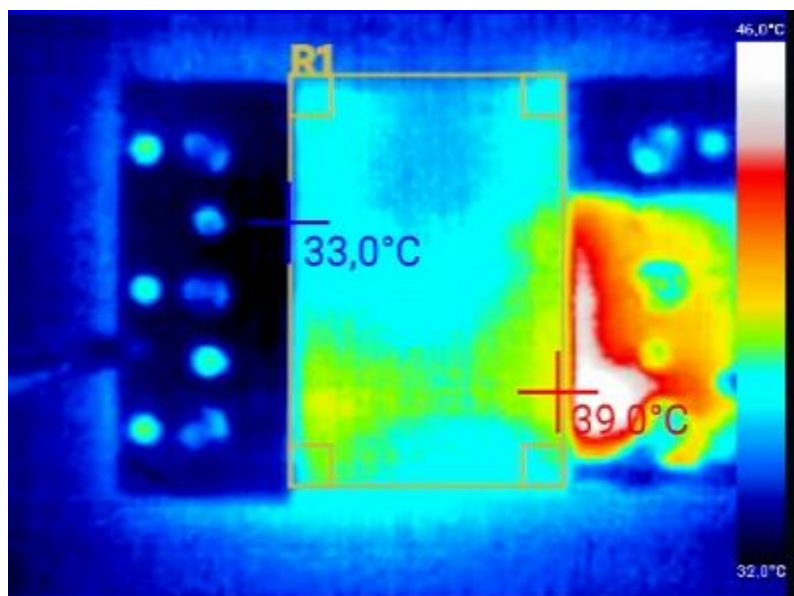


Obrázek 43 Průběh odporů

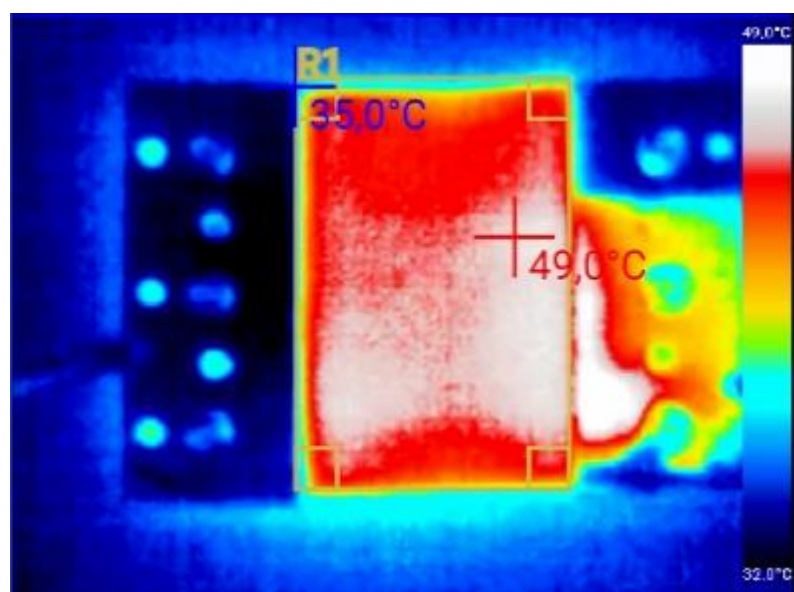
Průběh odporů v závislosti na čase ukazuje naprosto opačné chování než předchozí průběhy u proudu a napětí. U nízkých napětí do $U = 10 \text{ V}$ se takřka nemění, případně je jeho nárůst velice pozvolný. S rostoucím napětím pak velice rychle stoupá, jak ukazuje zejména křivka vyplývající z měření pro $U = 18 \text{ V}$. Po určitém čase se však, podobně jako u proudu, hodnota odporu ustálí. Toto ustálení má svůj důvod, ke kterému se dostanu v další části této práce.

8.3. Teplotní vlastnosti

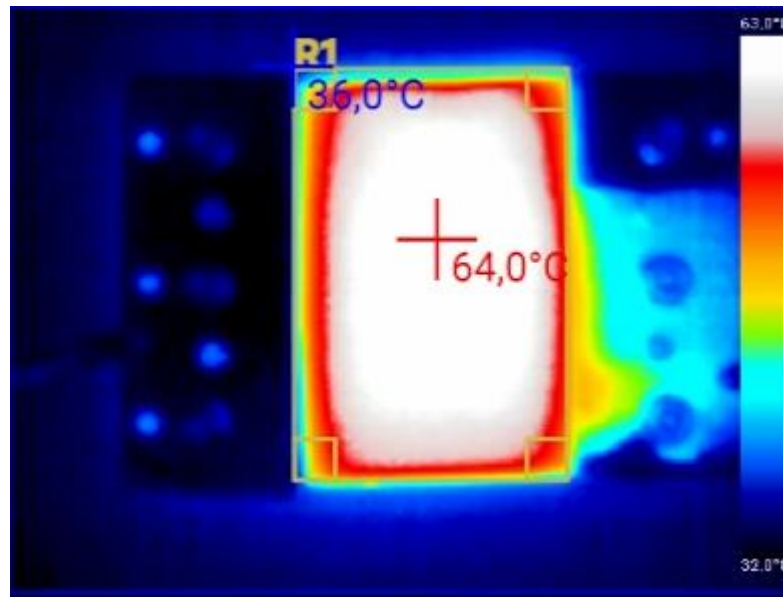
Při zapojení do obvodu se vlivem průchozího proudu začala destička ohřívat. Toto ohřívání však neprobíhalo rovnoměrně po celé ploše destičky. Nejvyšší teploty dosahovala část uprostřed destičky, naopak u krajů, na kterých byla destička připojena, byla teplota zdatelně nižší. Průběh ohřívání destičky je zobrazují Obrázek 44 až Obrázek 47.



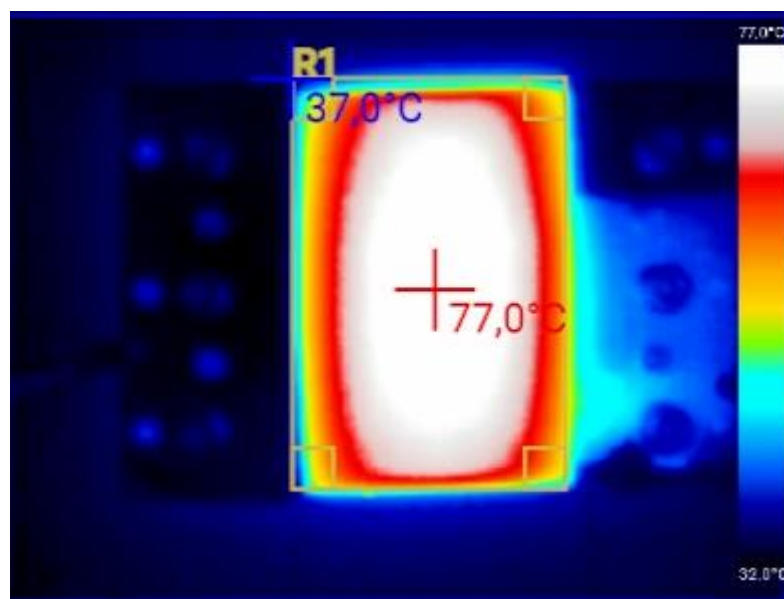
Obrázek 44 Průběh ohřívání destičky, v době zapnutí obvodu



Obrázek 45 Průběh ohřívání destičky, po 20 vteřinách

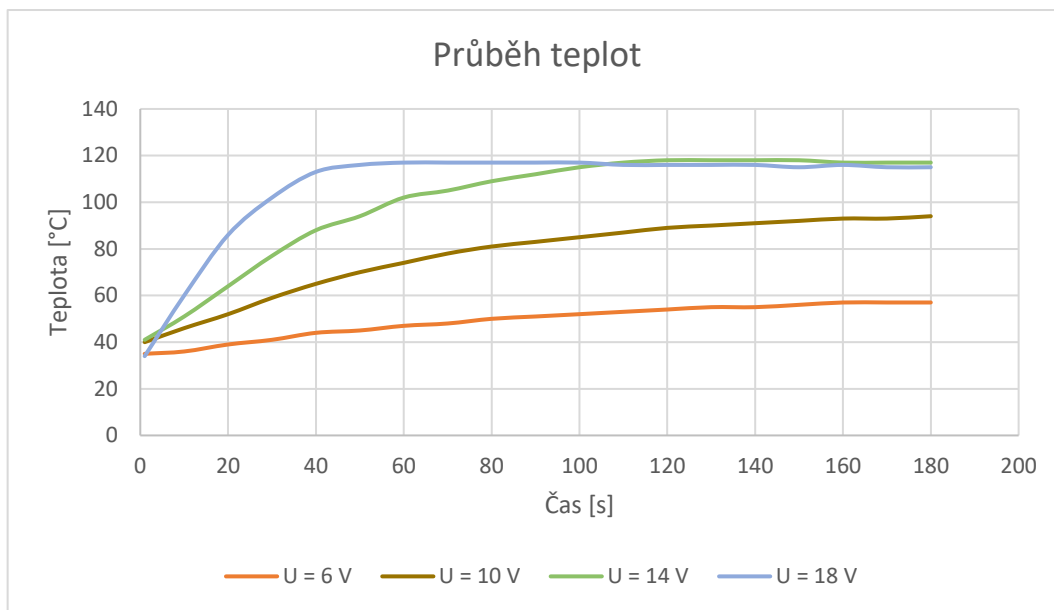


Obrázek 46 Průběh ohřívání destičky, po 50 vteřinách



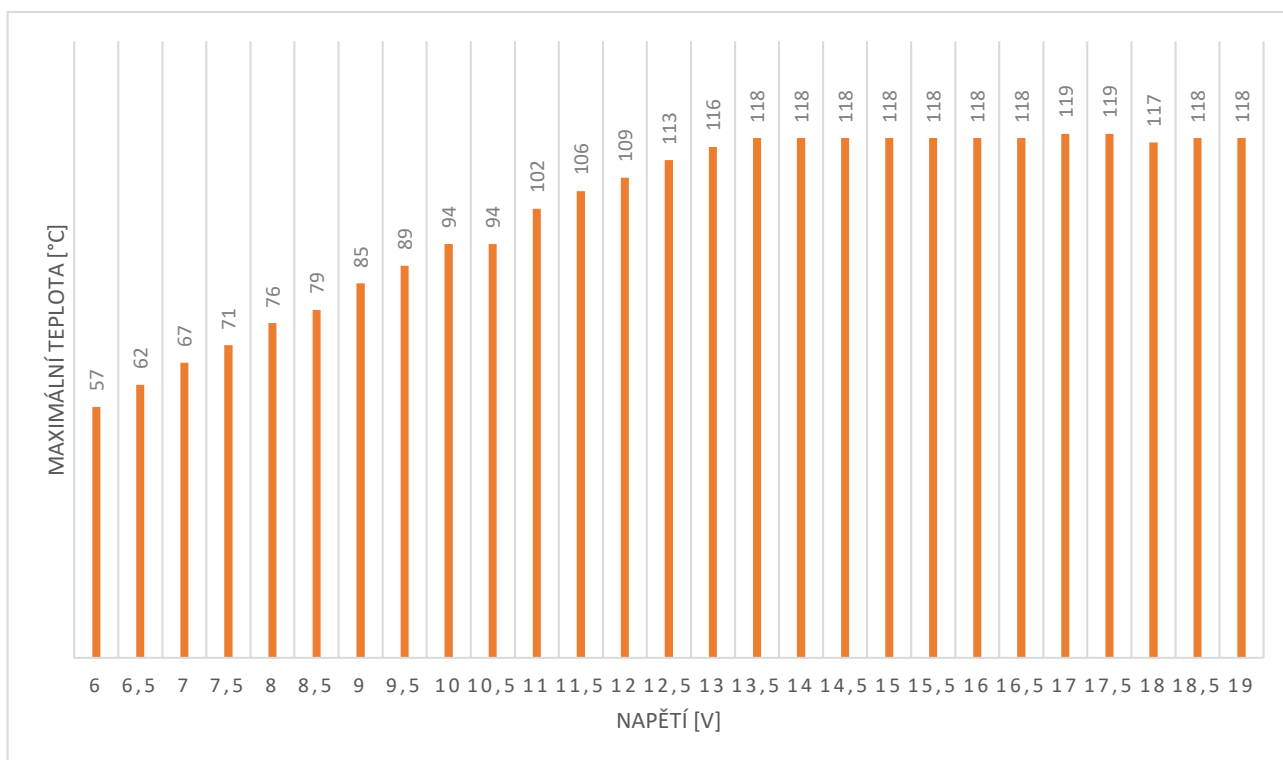
Obrázek 47 Průběh ohřívání destičky, po 100 vteřinách

Na obrázcích je vidět, že s přibývajícím časem dochází k zužování nejvíce ohřáté části destičky. Po určitém čase navíc došlo k zastavení růstu teploty a jejímu ustálení. Obrázek 48 ukazuje časová závislost růstu maximální teploty destičky při měření za různých napětí.



Obrázek 48 Průběh maximálních teplot

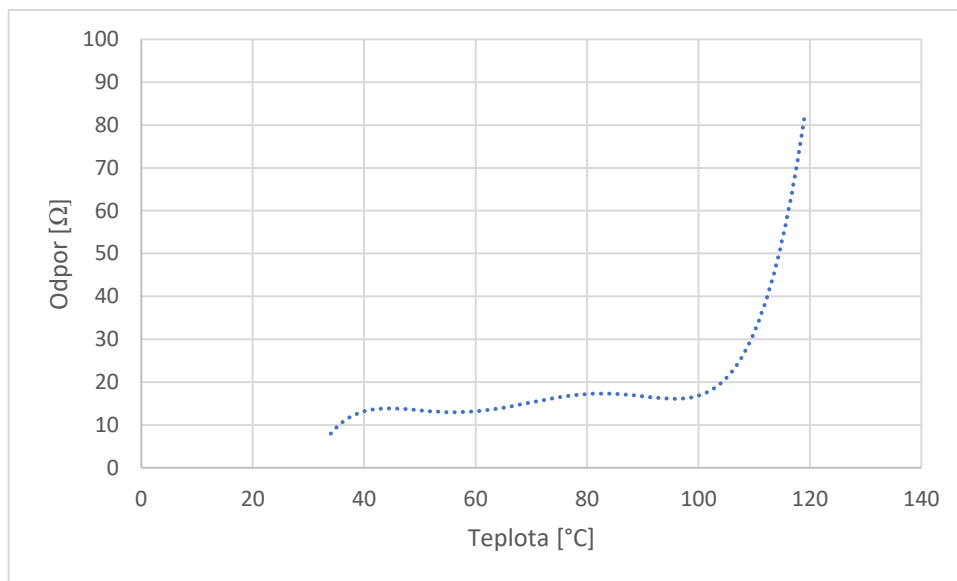
Je tedy patrné, že čas potřebný pro dosažení maximální teploty je závislý na zvoleném napětí a s rostoucím napětím klesá. Zároveň je patrné, že maximální naměřená teplota u měření pro 14 a 18 V dosahovala podobné teploty. Obrázek 49 ukazuje, jakých maximálních teplot dosahoval povrch destičky při rostoucím napětí.



Obrázek 49 Maximální naměřené teploty

Obrázek 49 ukazuje, že povrch destičky se maximálně ohřál na teplotu $119\text{ }^{\circ}\text{C}$, nicméně z grafu vyplývá, že nárůst teploty se při dosažení asi $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ustálí. Lišila se zejména doba potřebná pro ohřátí na tuto teplotu, jak je naznačuje Obrázek 48. Je však třeba připomenout, že se jedná jen o teplotu povrchu, teplota vnitřní části destičky bude vyšší.

Při porovnání průběhu odporu a teploty se dá vypořádat určitá spojitost. Po vynesení závislosti odporu na teplotě ze všech měření lze vypořádat, že po překonání asi $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k vysokému nárůstu odporu. Tuto závislost zobrazuje Obrázek 50.



Obrázek 50 Závislost odporu na teplotě

8.4. Deformace

Ustálení maximálních teplot se projevilo na destičce velice rychlým vznikem deformace v nejvíce ohřáté oblasti. Tato deformace se vyznačovala určitým natavením, které ukazuje Obrázek 51.



Obrázek 51 Vzniklé natavení

Vznik tohoto natavení nebyl závislý na použitém proudu nebo napětí, ale na teplotě. U destičky s pokovenou vrstvou se objevilo při použitém napětí $U = 14,5 \text{ V}$; u destičky která pokovená nebyla pak až při $U = 26 \text{ V}$.

Tabulka 5 Porovnání hodnot při prvním objevení natavení

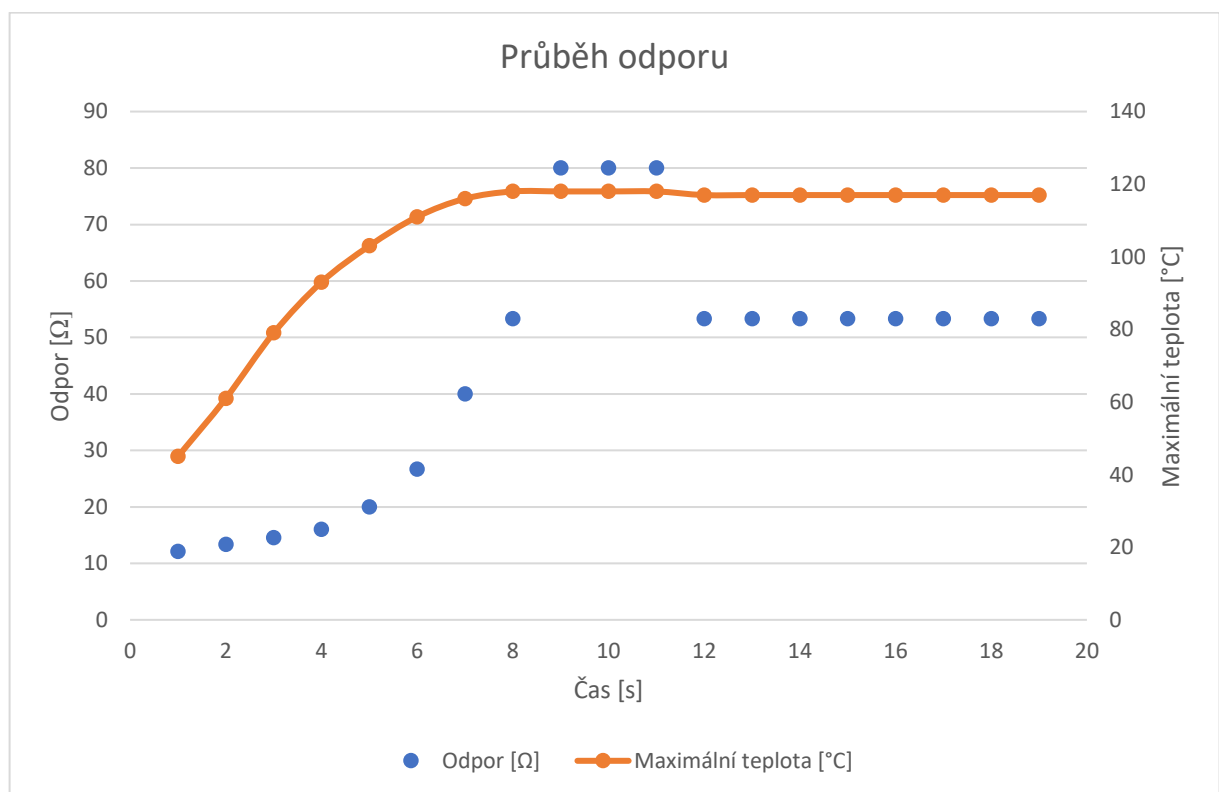
| | U [V] | I [A] | T [°C] | P [W] | R [Ω] |
|---------------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Pokovená destička | 14,5 | 0,3 | 118 | 4,35 | 48,3 |
| Nepokovená destička | 26 | 0,3 | 118 | 7,8 | 86,7 |

Jak ukazuje Tabulka 5, napětí, výkon a odpor pokovené a nepokovené destičky při prvním objevení natavení velice lišily. Naopak hodnoty průchozího proudu a povrchové teploty byly totožné. Vliv průchozího proudu ale můžu vyvrátit, neboť během měření byla tato hodnota opakovaně naměřena také během podstatně nižších použitých napětí (zejména u nepokovené destičky), kdy ke vzniku této deformace nedocházelo.

Podobně by se dalo argumentovat také dosaženou teplotou, je třeba si ale uvědomit, že naměřená teplota byla vždy jen povrchová a teplota uvnitř destičky bude vyšší. Zároveň je i rozmezí použitých napětí, kdy docházelo k ohřátí na tuto povrchovou teplotu, mnohem menší

než pro dosažený průchozí proud. U pokovené destičky byla tato teplota dosažená až při $U = 13,5 \text{ V}$ a k natavení došlo při $U = 14,5 \text{ V}$. U nepokovené destičky pak došlo k dosažení teploty $118 \text{ }^\circ\text{C}$ při $U = 25,5 \text{ V}$ a ke vzniku natavení při $U = 26 \text{ V}$.

Vznik tohoto natavení ovlivňoval také elektrické vlastnosti. V určitém intervalu docházelo k poklesu odporu, jak ukazuje Obrázek 52. K tomuto jevu však docházelo pouze v úzkém rozmezí hodnot napětí, u pokovené destičky konkrétně od $15,5$ do $17,5 \text{ V}$. Před tímto intervalem nebo při vyšších zvolených hodnotách napětí k tomuto poklesu nedocházelo a po ustálení teplot zůstaly hodnoty odporu konstantní.

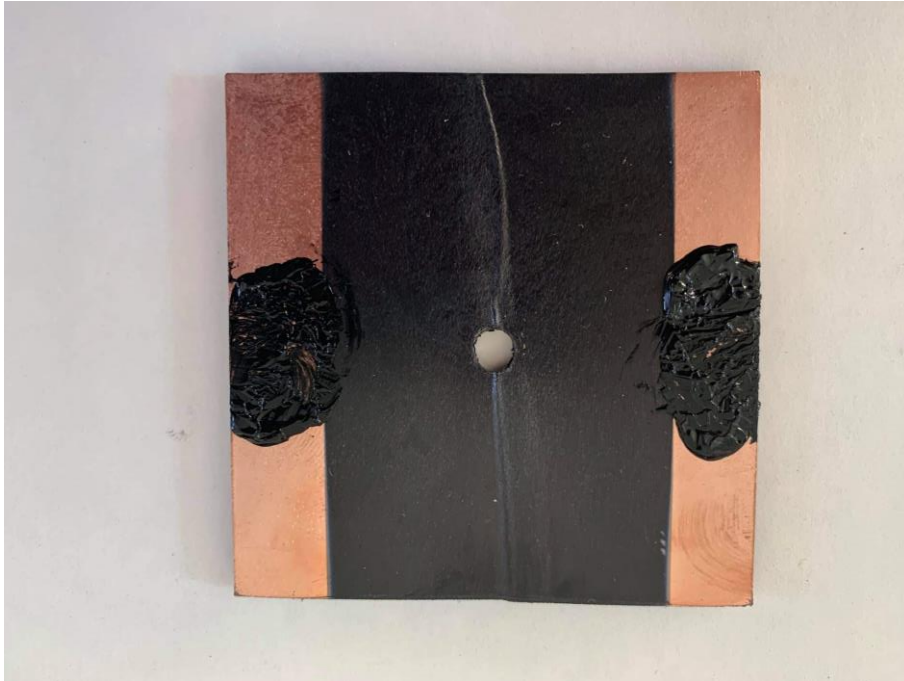


Obrázek 52 Průběh odporu pro 16 V

Chování v tomto zmíněném intervalu odpovídá teoretickému chování, konkrétně ukázaném na Obrázek 23. Je vcelku možné, že k určitému poklesu odporu docházelo také při hodnotách přesahujících zmíněný interval, používaný zdroj to pouze nedokázal zachytit. Jak u měření proudu, tak u měření napětí dosahoval přesnosti pouze v řádu desetin ampéru, respektive voltu.

Zvláštností této deformace bylo také to, že byla pouze dočasná. Objevila se po ohřátí destičky na určitou teplotu, po odpojení od zdroje ale velice rychle v řádu vteřin, zase zmizela. Po zmizení této deformace nevykazovala destička žádné změny v chování a při dalších měření

byly zaznamenány stejné hodnoty jako v měření předešlých. Po posledním měření (při $U = 19 V$ u pokovené destičky) už zůstala deformace trvalá i po odpojení od zdroje. Toto trvalé natavení mělo za následek snížení průchozího proudu na 0,1 nebo 0 A.



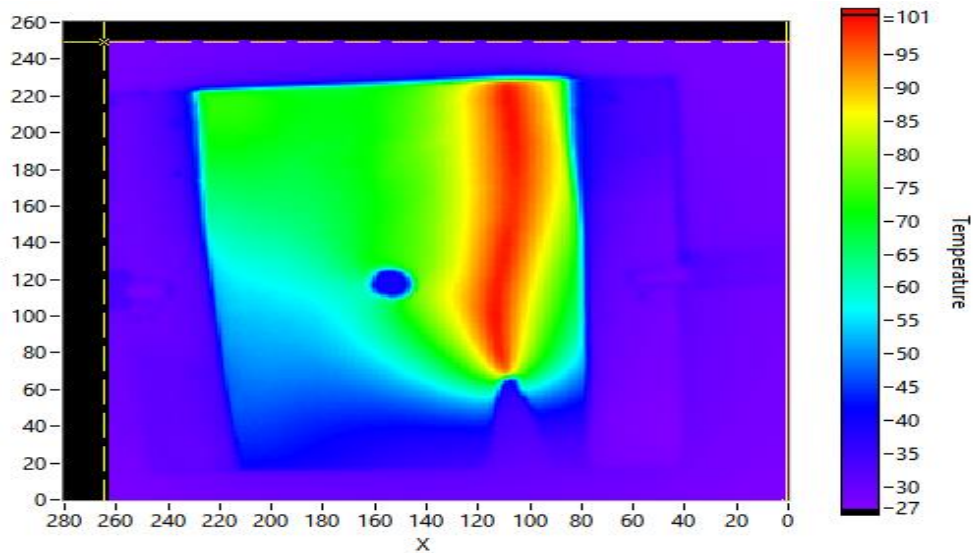
Obrázek 53 Natavená pokovená destička

8.4.1. Snížování průřezu destičky

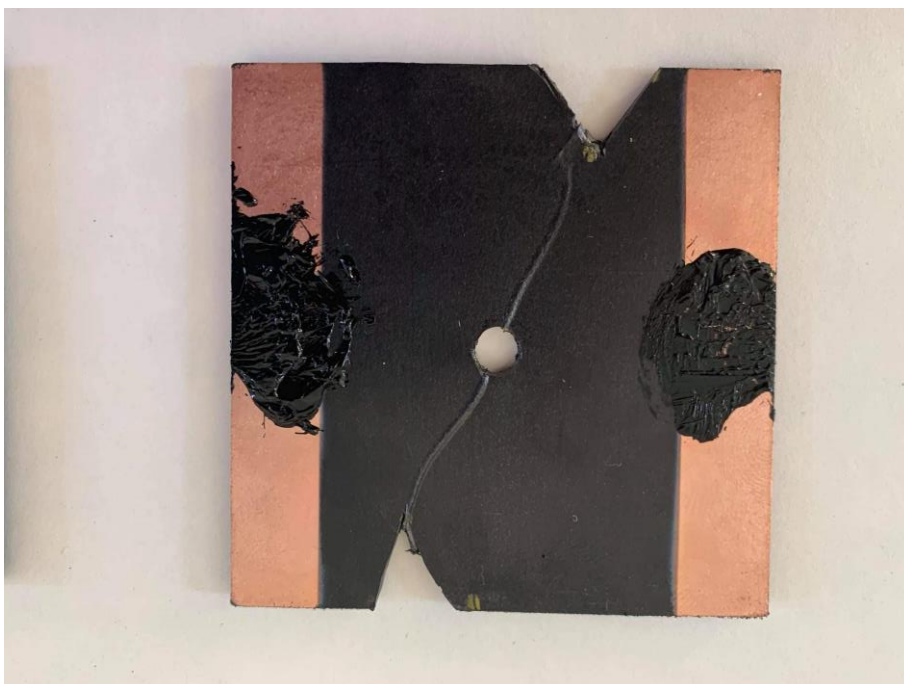
Kromě odporu můžeme materiál definovat rezistivitou (též měrným elektrickým odporem). Z rovnice pro výpočet rezistivity (5) je patrné, že elektrický odpor je závislý na kolmém průřezu materiálu.

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (5)$$

V sérii experimentů bylo zjištěno, že se snižujícím se průřezem se mění teplotní rozložení v destičce. Oblasti s nižším průřezem se ohřívali více než zbytek destičky, což mělo za následek vznik natavení právě v této oblasti. Změnu teplotního rozložení v destičce ukazuje Obrázek 54, výsledné natavení vzniklé na destičce pak ukazuje Obrázek 55.



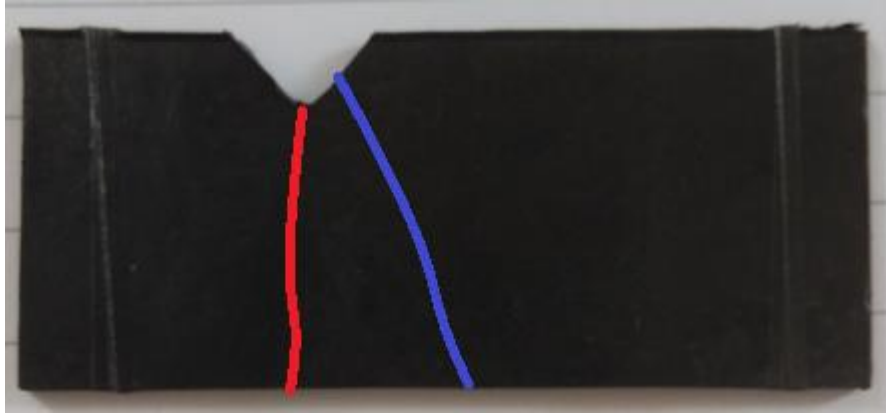
Obrázek 54 Teplotní rozložení částečně seříznuté destičky



Obrázek 55 Natavená destička se zmenšeným průřezem

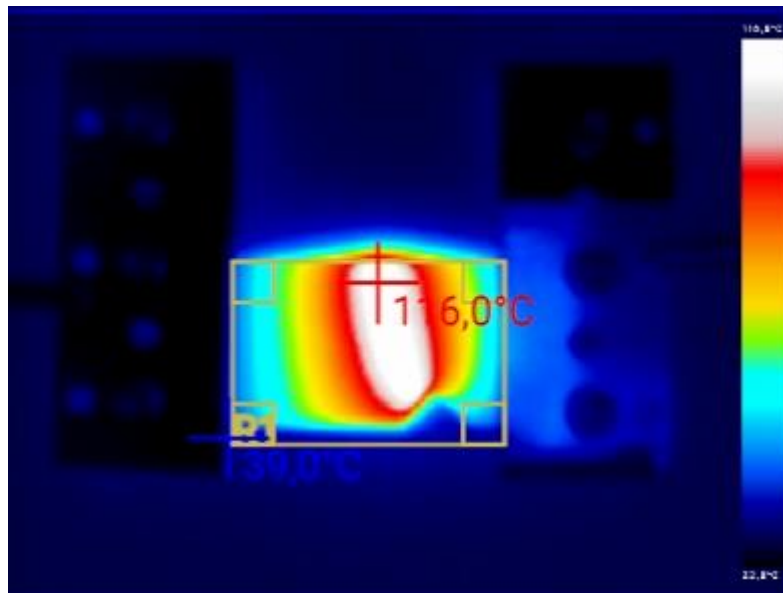
Skoro všechna měření věnovaná snižování průřezu ukazovala stejné vlastnosti, totiž nejvyšší zahřívání (a případně pak i natavení) po dráze s nejnižším průřezem, jedno z měření ale ukázalo, že to vždy nemusí být pravda.

U destičky menších rozměrů, než bylo použité pro většinu měření, došlo ke vzniku natavení jinak, než naznačoval předcházející trend. Obrázek 56 ukazuje, že ne vždy dochází k přetvoření po nejkratší dráze. Červená čára na obrázku naznačuje předpokládaný průběh vzniklé deformace, skutečnému průběhu pak odpovídá čára modrá.



Obrázek 56 Schéma nestandardního vzniku deformace

Vysvětlením této skutečnosti by mohlo být například nerovnoměrné rozmístění sazí zajišťujících elektrickou vodivost. Tato nehomogenita by měla za následek vyšší zahřívání ve zmíněné části, což ukazuje i snímek z termokamery na Obrázek 57.



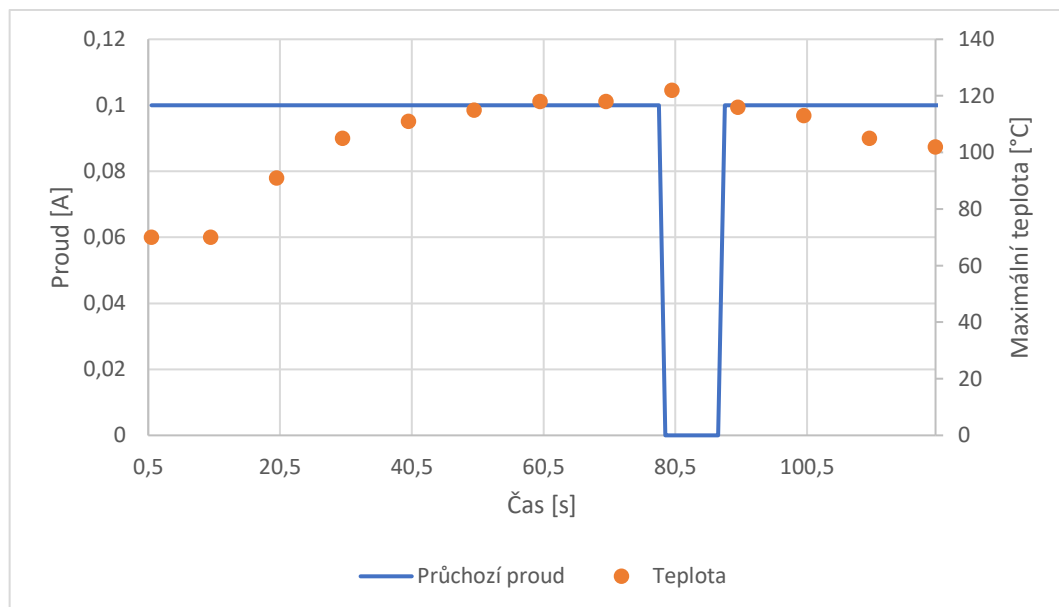
Obrázek 57 Pohled z termokamery na zmíněnou destičku

8.4.2. Vliv zahřívání na vlastnosti

Zásadní vliv teploty nejen na vznik deformací, ale také na elektrické vlastnosti, se dal dokázat zahříváním destiček. K tomu byla použita horkovzdušná pistole, kterou jsem se pokusil zahřívát vždy jen zvolenou část destičky. Nastavená teplota na horkovzdušné pistolí byla $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zahřátím destičky došlo k nárůstu odporu a průchozí proud dokázal zdroj detekovat až po nastavení napětí v hodnotě $U = 5\text{ V}$. Průchozí proud byl ale vlivem vysokého odporu velmi malý, zdroj ukazoval $0,1\text{ A}$. Tato hodnota byla naměřena i při zvyšované hodnotě napětí.

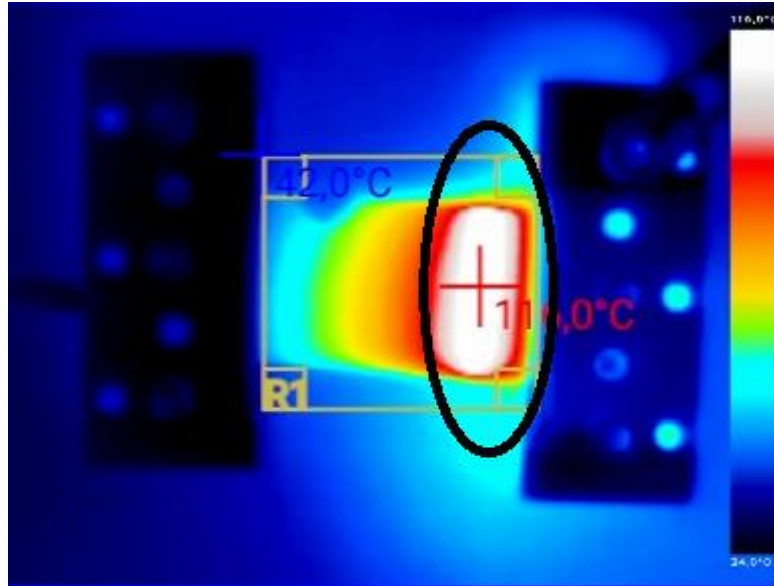
Na zahřívání destičky se začalo velice brzy objevovat natavení, už během použitého napětí $U = 10\text{ V}$. Při různých hodnotách nastaveného napětí průchozí proud spadl na 0 A . Odebráním tepelného zdroje docházelo postupně k poklesu teploty a proud začal opět procházet. Tuto skutečnost zobrazuje Obrázek 58, kde byl po 80 vteřinách odebrán zdroj tepla. Po dalším zapnutí horkovzdušné pistole došlo opět k poklesu průchozího proudu na 0 A .



Obrázek 58 Průběh průchozího proudu u zahřívání destičky

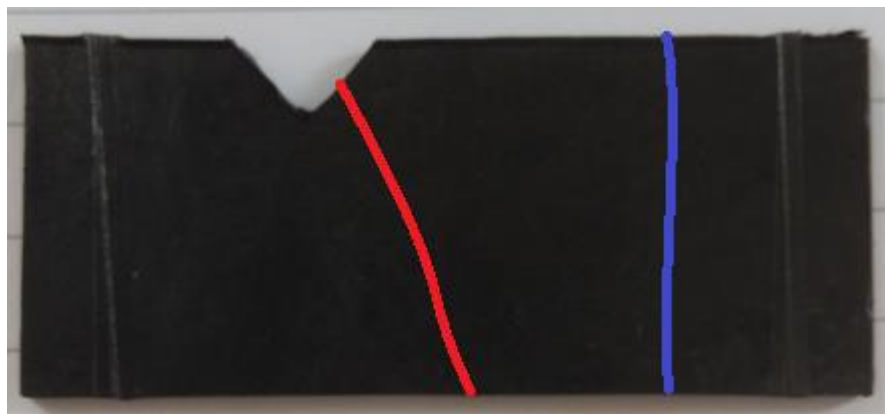
K tomuto chování však docházelo pouze pokud vzniklá deformace po odpojení od zdroje zanikla. V případě, že po odebrání horkovzdušné pistole k opětovnému nárůstu průchozího proudu nedošlo, zůstalo natavení na povrchu destičky. Zajímavostí pak je, že k natavení docházelo na druhé straně destičky než byla zahřívána.

K potvrzení domněnky ohledně vlivu teploty jsem vzal seříznutou menší destičku, u které docházelo k nestandardnímu vzniku deformace, viz. Obrázek 56. Na této destičce jsem zahříval část, ve které k vzniku deformace nedocházelo. Ukázaná ohřívaná část a teplotní rozložení na povrchu destičky je zobrazuje Obrázek 59.



Obrázek 59 Označení zahřívané části destičky a rozložení teploty na povrchu

Deformace vznikla v zahřívané části. Obrázek 60 ukazuje místa kde ke vzniku natavení došlo před zahříváním (červená křivka) a poté kde k němu došlo při zahřívání povrchu (modrá křivka).



Obrázek 60 Schéma umístění vytvořeného natavení na zahřívané destičce

Podobný výsledek ukázala i destička seříznutá z obou stran ve snaze docílit ještě menšího průřezu a tím většímu zvýšení teploty ve vybrané části destičky. Nezahřívání destička vytvořila natavení v očekávané, seříznuté, části označené červenou křivkou, během zahřívání pak došlo k vytvoření natavení v zahřívání části. To ukazuje modrá křivka na Obrázek 61.



Obrázek 61 Schéma vytvořeného natavení na seříznuté destičce

9. Diskuze

Jak už bylo naznačeno v kapitole 5.3, na výsledné elektrické chování kompozitu s elektrovodivými sazami má výrazný vliv teplota. Zvyšováním teploty dochází k růstu odporu materiálu. V teplotách blízkých teplotě tání dojde ke změně vodivosti a odpor začíná klesat. Tato změna chování byla pozorována i v části mého měření.

Změna chování je způsobena restrukturalizací polymeru, která se projevila vznikem natavení materiálu. K tomu docházelo po ohřátí na teplotu povrchu $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato teplota může odpovídat údajům zjištěným pomocí diferenciální skenovací kalorimetrií. Z DSC je patrné, že materiál se začíná tavit asi při $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, vzhledem k rychlosti ohřívání materiálu je začátek tvorby natavení zpožděn.

Oproti očekávání nedošlo ke změně elektrického chování při každém měření, během kterého došlo ke vzniku natavení. Tato změna se projevila pouze v určitém intervalu (pro zvolená napětí od $15,5$ do $17,5\text{ V}$). Nabízí se však otázka, jestli by dokázal přesnější zdroj zaznamenat nárůst vodivosti i mimo tento interval. Další možností pouze změny chování ve zmíněném intervalu může být přítomnost terciální fáze v podobě skelných vláken.

Vliv restrukturalizace polymeru na elektrické vlastnosti byl následně potvrzen také dvojicí experimentů sestávajících se z pokusů o snížení průřezu zkoumané destičky. Snižování průřezu vedlo k nárůstu teploty ve zmenšené části a následnému vzniku deformace a poklesu vodivosti. Podobně působilo také zahřívání zkoumaných destiček pomocí horkovzdušné pistole. Po odstranění zdroje tepla a následní rekrystalizaci navíc docházelo k opětovnému nárůstu vodivosti.

Závěr

Cílem diplomové práce bylo navrhnout a vypracovat metodiku pro měření elektrických vlastností a teploty polymerního kompozitu s matricí z vysoko hustotního polyetylenu a sekundární fází v podobě elektricky vodivých sazí. V další části pak provést navržený experiment a popsat chování zmíněného materiálu.

Použití termočlánků se ukázalo jako nevyhovující z důvodu složitého umístění termočlánků na povrch zkoumaných destiček a také z nemožnosti popsání vznikající deformace. K provedení experimentu tedy byla použita nekontaktní metoda v podobě termokamery snímající povrch zkoumaných destiček.

Samotný experiment se skládal z měření průchozích proudů v destičce a teploty povrchu za nastavené hodnoty elektrického proudu $I = 10 \text{ A}$. Jednotlivá měření se lišila stoupajícími napětí, které rostlo pro každé další měření o $U = 0,5 \text{ V}$. Každé měření trvalo po dobu 180 s.

Během experimentu bylo zjištěno, že vlivem průchozího elektrického proudu dochází k nárůstu odporu a zahřívání destičky. Teplota na povrchu destičky v závislosti na zvoleném napětí rostla až do teploty asi $118 \text{ }^\circ\text{C}$, tato teplota se ukázala jako maximální a zvyšující napětí ji nedokázalo změnit.

U některých měření docházelo po dosažení maximální teploty k vytvoření deformace na povrchu zkoumaných destiček. Tato deformace však byla pouze dočasná a po odpojení od zdroje elektrického napětí zmizela. Při zvýšení napětí nad kritickou hodnotu pak toto nastavení na zkoumaných destičkách zůstalo trvale.

Porovnání výsledků zjištěných snižováním průřezu destičky a ohříváním horkovzdušnou pistolí s neupravenou destičkou prokázalo původ rostoucího odporu a vznikající deformace destičky v teplotách blízkých teplotě tání.

Seznam použité literatury

- [1] LEPAN, Nicholas. *All the World's Metals and Minerals in One Visualization* [online]. 2020 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.visualcapitalist.com/all-the-worlds-metals-and-minerals-in-one-visualization/>
- [2] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2015. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/epubli/book/180-polymery>
- [3] History and Future of Plastics. *Science History Institute* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics>
- [4] VAN DER VEGT, A. K. *From Polymers to Plastics*. Delft: VSSD, 2006. ISBN 978-90-6562-222-8.
- [5] CHAMAS, Ali, Hyunjin MOON, Jiajia ZHENG, Tarnuma TABASSUM, Jun Hee JANG, Mahdi ABU-OMAR, Susannah L. SCOTT a Sangwon SUH. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* [online]. 2020, **2020**(8), 3494 - 3511. Dostupné z: doi: doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635
- [6] MASON, Sherri A., Victoria G. WELCH a Joseph NERATKO. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2018, **2018**(6). Dostupné z: doi: doi.org/10.3389/fchem.2018.00407
- [7] The global bio-based polymer market 2019: A revised view on a turbulent and growing market. *Renewable Carbon* [online]. 2020 [cit. 2021-02-15]. Dostupné z: <https://renewable-carbon.eu/news/the-global-bio-based-polymer-market-2019-a-revised-view-on-a-turbulent-and-growing-market/>
- [8] MUDRŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály I.* [online]. 2016. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné také z: <https://publi.cz/books/353/Cover.html>

- [9] YFANTIS, Alexandros, Stelios LAMPRAKOPOULOS a Dieter SCHMEISSER. *New environmentally friendly methods and materials in surface treatment* [online]. 2006 [cit. 2021-2-17]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/266214425_NEW_ENVIRONMENTALLY_FRIENDLY_METHODS_AND_MATERIALS_IN_SURFACE_TREATMENT
- [10] YOUNG, Robert J. a Peter A. LOVELL. *Introduction to Polymers*. 3. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4398-9415-6.
- [11] BURNS, Bill. The Gutta Percha Company: History of the Atlantic Cable & Undersea Communications. *Atlantic-cable.com* [online]. 2014 [cit. 2021-02-17]. Dostupné z: <https://atlantic-cable.com/Article/GuttaPercha/index.htm>
- [12] HEEGER, Alan J., Alan G. MACDIARMID a Hideki SHIRAKAWA. The Nobel prize in Chemistry 2000: Conductive polymers. *The Nobel Prize* [online]. Stockholm, 2000, 2000 [cit. 2021-2-17]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize2000.pdf>
- [13] BRONCOVÁ, Gabriela, Tatiana V. SHISHKANOVA, Martin KRONĎÁK, Radko VOLF a Vladimír KRÁL. POTENCIOMETRICKÉ SENZORY ZALOŽENÉ NA VODIVÝCH POLYMERECH: PŘÍPRAVA, MECHANISMUS ODEZVY A APLIKACE. *Chemické Listy* [online]. 2009, (103). Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_10_795-799.pdf
- [14] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír* [online]. 2001, **2001**(1). Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-1/vodive-polymery.html>
- [15] SKOTHEIM, Terje A. a John R. REYNOLDS. *CONJUGATED POLYMERS: THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND CHARACTERIZATION*. 3. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-1-4200-4358-7.
- [16] CÍDLOVÁ, Hana, Zuzana MOKRÁ a Barbora VALOVÁ. *Obecná chemie* [online]. Brno: Masarykova Univerzita, 2018. ISBN 978-80-210. Dostupné z:

- https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js18/obecna_chemie/web/skripta/Obecna-chemie.pdf
- [17] KOČER, Martin. *Organické polovodiče a součástky*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Špinka. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/7588/final-thesis.pdf?sequence=8&isAllowed=y>
- [18] PROKEŠ, Jan, Jaroslav STEJSKAL a Mária OMASTOVÁ. Polyanilin a polypyrrol: dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické Listy* [online]. 2012, **2012**(95), 484 - 492. Dostupné z: <http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [19] TOMAN, Petr, Miroslav MENŠÍK a Jiří PELEGER. TRANSPORT NÁBOJE V π -KONJUGOVANÝCH POLYMERNÍCH POLOVODIČÍCH. *Chemické Listy* [online]. 2020, **2020**(114), 729 - 736. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3725/3654>
- [20] HORÁK, Petr. *Studium degradability a metastability v organo-křemíkových materiálech*. Brno, 2006. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Petr Schauer.
- [21] MEYERS, Robert A. *Encyclopedia of physical science and technology: polymers*. 3. San Diego: Academic Press, 2001. ISBN 9780122274107.
- [22] NEŠPŮREK, Stanislav. Thin polysilylene films: Their electronic and photoelectrical properties. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 1999, **1999**(8-9), 319 - 327. Dostupné z: [doi:doi.org/10.1016/S0928-4931\(99\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(99)00089-2)
- [23] Tabei, Eiichi, Motoo FUKUSHIMA a Shigeru MORI. Conductivity of doped N-carbazolyl-substituted polysilanes. *Synthetic Metals* [online]. 1995, **1995**(73), 113 - 116. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677995033211#!>

- [24] GROOVER, Mikell P. *Fundamentals of Modern Manufacturing*. 7. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019. ISBN 978-1-119-47531-6.
- [25] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.
- [26] PELÍŠKOVÁ, Michaela a Petr SÁHA. Vliv lehčené struktury na elektrické vlastnosti polymerních kompozitů s elektrovedivými plnivými. *Chemické Listy* [online]. 2012, **2012**(106), 1104 - 1109. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_12_1104-1109.pdf
- [27] GULZER, Syed K. H., M. E. Ali MOHSIN, Hamid SHAIKH, Arfat ANIS, Mukesh K. YADAV, Eng Hau P. QUA a S. M. AL-ZHRANI. A Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene. *Polymer Composites* [online]. 2014, **2014**(35), 900 - 914. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.22734>
- [28] CHOI, Hyun-Jung, Moo Sung KIM, Damiro AHN, Sand Young YEO a Sohee LEE. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific Reports* [online]. 2019, **2019**(9). Dostupné z: [doi:doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1](https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1)
- [29] ZHANG, Wei, Abbas A. DEGHANI-SANIJ a Richard S. BLACKBURN. Carbon Based Conductive Polymer Composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **2007**(42), 3408 - 3418. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/226517532_Carbon_Based_Conductive_Polymer_Composites
- [30] TCHMUTIN, Igor A., A. T. PONOMARENKO, E. P. KRINICHNAYA, G. I. KOZUB a O. N. EFIMOV. Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers. *Carbon* [online]. 2003, **2003**(41), 1391 - 1395. Dostupné z: [doi:doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00067-8)

- [31] GUPTA, Tapan. *Carbon: The Black, the Gray and the Transparent* [online]. La Mesa: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-66405-7. Dostupné také z: <https://www.springer.com/gp/book/9783319664040>
- [32] HERINK, Tomáš, Stanislav RAŠKA, František NEČESANÝ a Petr KUBAL. Aplikační možnosti sazí CHEZACARB vyráběných v UNIPETROL RPA. *Chemické Listy* [online]. 2008, **2008**(102), 274 - 278. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_04_274-278.pdf
- [33] TAHERIAN, Reza a Ayesha KAUSAR. *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* [online]. San Diego: Elsevier Science & Technology Books, 2018. ISBN 9780128125427. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/electrical-conductivity-in-polymer-based-composites/taherian/978-0-12-812541-0>
- [34] RAHAMAN, Mostafizur, Dipak KHASTGIR a Ali Kanakhir ALDALBAHI. *Carbon-Containing Polymer Composites* [online]. Springer, 2019. ISBN 978-981-13-2688-2. Dostupné také z: <https://www.springer.com/gp/book/9789811326875>
- [35] HORIBE, Hideo, Tomosumi KAMINURA a Kunio YOSHIDA. Electrical Conductivity of Polymer Composites Filled with Carbon Black. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **2005**(44), 2025 - 2029. Dostupné z: [doi:10.1143/JJAP.44.2025](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.2025)
- [36] Carbon black properties. *ASAHI CARBON CO., LTD.* [online]. 2010 [cit. 2021-05-31]. Dostupné z: https://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb/characteristic.html
- [37] KLUKOVÁ, Ľudmila, Tomáš BERTÓK a Ján TKÁČ. Vlastnosti a elektrochemické využitie grafénu. *Chemické Listy* [online]. 2014, **2014**(108), 653 - 659. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_07_653-659.pdf

- [38] GEIM, Andre a Konstantin NOVOSELOV. Graphene - the perfect atomic lattice. *The Nobel Prize* [online]. 2010. Dostupné z:
<https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/press-9.pdf>
- [39] JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
- [40] MACEK, Karel a Petr ZUNA. *Strojírenské materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003. ISBN 80-010-2798-8.
- [41] RADZUAN, Nabilah A. M., Mohd Yusuf ZAKARIA, Abu Bakar SULONG a Jaafar SAHARI. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2017, **2017**(110), 153 - 160. Dostupné z:
[doi:doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.021](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.021)
- [42] NGO, Quoc, Toshishige YAMADA, Makoto SUZUKI a Cary Y. YANG. Structural and Electrical Characterization of Carbon Nanofibers for Interconnect Via Applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology* [online]. 2007, **6**(6), 688 - 695. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/3435712_Structural_and_Electrical_Characterization_of_Carbon_Nanofibers_for_Interconnect_Via_Applications
- [43] ZHANG, Rufan, Yingying ZHANG a Qiang ZHANG. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution. *ACS Nano* [online]. 2013, **2013**(7), 6156 - 6161. Dostupné z: [doi:doi.org/10.1021/nn401995z](https://doi.org/10.1021/nn401995z)
- [44] BOCKO, Jozef, Pavol LENGVARSKÝ, Róbert HUŇADY a Juraj ŠARLOŠI. The computation of bending eigenfrequencies of single-walled carbon nanotubes based on the nonlocal theory. *Mechanical Sciences* [online]. **2018**(9). Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.5194/ms-9-349-2018](https://doi.org/10.5194/ms-9-349-2018)

- [45] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [46] NAN, C. W., Yang SHEN a Jing MA. Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annual review of materials research* [online]. 2010, **2010**(40), 131 - 151. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/234146407_Physical_Properties_of_Composites_Near_Percolation
- [47] MIYASAKA, Keizo, Kiyosi WATANABE, Eiichiro JOJIMA, Hiromi AIDA, Masao SUMITA a Kinzo ISHIKAWA. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *Journal of Materials Science* [online]. 1982, **1982**(17), 1610 - 1616. Dostupné z:
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00540785>
- [48] NARKIS, Moshe a Amir VAXMAN. Resistivity Behavior of Filled Electrically Conductive Crosslinked Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1984, **1984**(29), 1639 - 1652. Dostupné z:
[doi:doi.org/10.1002/app.1984.070290518](https://doi.org/10.1002/app.1984.070290518)
- [49] ALI, Imran, Tahani Saad AL GARNI, Alexandr SHCHEGOLKOV a Aleksei SHCHEGOLKOV. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers. *Polymer Bulletin* [online]. **2020**. Dostupné z:
[doi:https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y](https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y)

Seznam obrázků

| | | |
|------------|---|--------|
| Obrázek 1 | Produkce plastů mezi roky 1950 – 2018 | - 4 - |
| Obrázek 2 | Příklad σ (a) a π (b) orbitalu Složení trojné vazby | - 7 - |
| Obrázek 3 | Složení trojné vazby | - 7 - |
| Obrázek 4 | Strukturní vzorec polyacetyleny | - 8 - |
| Obrázek 5 | Naznačení delokalizace na molekule benzenu. (a) rozmístění orbitalů, (b) vyznačení bočních překryvů, (c) výsledné rozložení vazebných elektronů, (d) strukturní vzorec | - 9 - |
| Obrázek 6 | Naznačení delokalizace molekuly buta-1,3-dieny. (a) rozmístění orbitalů, (b) vyznačení bočních překryvů, (c) výsledné rozložení vazebných elektronů, (d) strukturní vzorec | - 9 - |
| Obrázek 7 | Příklad struktury σ – konjugovaných polymerů | - 10 - |
| Obrázek 8 | Rezonance orbitalů | - 11 - |
| Obrázek 9 | Synergetický efekt kompozitů | - 12 - |
| Obrázek 10 | Závislost elektrické vodivosti na podílu plniva | - 14 - |
| Obrázek 11 | Schéma perkolačního prahu v kompozitu s uhlíkovým plnivem. Částice uhlíku jsou (a) nepropojeny – oblast jedna; (b) částečně propojeny – oblast dva; (c) plně propojeny - oblast tři | - 15 - |
| Obrázek 12 | Rozsah použití uhlíkových materiálů pro zajištění vodivosti v PP matrici | - 16 - |
| Obrázek 13 | Shlukování částic sazí | - 17 - |
| Obrázek 14 | Skupiny prvků na částicích sazí | - 18 - |
| Obrázek 15 | Struktura grafitu | - 19 - |
| Obrázek 16 | Volné orbitaly v grafitu | - 19 - |
| Obrázek 17 | Struktura grafenu | - 20 - |
| Obrázek 18 | Struktura kompozitu s grafitem a uhlíkovými vlákny | - 21 - |
| Obrázek 19 | Nanovláknno | - 21 - |

| | | |
|------------|--|--------|
| Obrázek 20 | Struktura nanotrubic | - 22 - |
| Obrázek 21 | Schéma chiralidy | - 23 - |
| Obrázek 22 | Fulleren C_{60} | - 24 - |
| Obrázek 23 | Závislost rezistivity na teplotě | - 26 - |
| Obrázek 24 | DSC zkoumaného kompozitu | - 30 - |
| Obrázek 25 | Schématický tvar dvojice vstříkovaných destiček | - 31 - |
| Obrázek 26 | Množství vodivých bodů na povrchu destičky | - 32 - |
| Obrázek 27 | Pokovená destička | - 32 - |
| Obrázek 28 | Přechod měděného povlaku a povrchu destičky | - 33 - |
| Obrázek 29 | Průběh teplot při kontaktním měření, $I = 10 \text{ A}$, $U = 10 \text{ V}$ | - 34 - |
| Obrázek 30 | Přípravek 1 | - 35 - |
| Obrázek 31 | Přípravek 2 | - 36 - |
| Obrázek 32 | Přípravek 3 | - 37 - |
| Obrázek 33 | Přípravek pro bezkontaktní měření | - 38 - |
| Obrázek 34 | Deformace destičky po použití kovového přípravku | - 38 - |
| Obrázek 35 | Ukázka záznamu dat | - 39 - |
| Obrázek 36 | Porovnání průchozího proudu v pokovené a nepokovené destičce | - 40 - |
| Obrázek 37 | Porovnání maximálních teplot pokovené a nepokovené destičky | - 40 - |
| Obrázek 38 | Porovnání průchozího proudu v pokovené a nepokovené destičce | - 41 - |
| Obrázek 39 | Porovnání maximálních teplot pokovené a nepokovené destičky | - 41 - |
| Obrázek 40 | Průběh průchozího proudu a teploty pro vybrané měření | - 42 - |
| Obrázek 41 | Průběh proudů pro vybrané hodnoty napětí | - 43 - |
| Obrázek 42 | Průběh výkonu | - 43 - |
| Obrázek 43 | Průběh odporů | - 44 - |
| Obrázek 44 | Průběh ohřívání destičky, v době zapnutí obvodu | - 45 - |
| Obrázek 45 | Průběh ohřívání destičky, po 20 vteřinách | - 45 - |

| | | |
|------------|--|--------|
| Obrázek 46 | Průběh ohřívání destičky, po 50 vteřinách | - 46 - |
| Obrázek 47 | Průběh ohřívání destičky, po 100 vteřinách | - 46 - |
| Obrázek 48 | Průběh maximálních teplot | - 47 - |
| Obrázek 49 | Maximální naměřené teploty | - 47 - |
| Obrázek 50 | Závislost odporu na teplotě Maximální naměřené teploty | - 48 - |
| Obrázek 51 | Vzniklé natavení | - 49 - |
| Obrázek 52 | Průběh odporu pro 16 V | - 50 - |
| Obrázek 53 | Natavená pokovená destička | - 51 - |
| Obrázek 54 | Teplotní rozložení částečně seříznuté destičky | - 52 - |
| Obrázek 55 | Natavená destička se zmenšeným průřezem | - 52 - |
| Obrázek 56 | Schéma nestandardního vzniku deformace | - 53 - |
| Obrázek 57 | Pohled z termokamery na zmíněnou destičku | - 53 - |
| Obrázek 58 | Průběh průchozího proudu u zahřívání destičky | - 54 - |
| Obrázek 59 | Označení zahřívání části destičky a rozložení teploty na povrchu | - 55 - |
| Obrázek 60 | Schéma umístění vytvořeného natavení na zahřívání destičce | - 55 - |
| Obrázek 61 | Schéma vytvořeného natavení na seříznuté destičce | - 56 - |

Seznam rovnic

| | |
|------------|--------|
| (1)..... | - 13 - |
| (2)..... | - 23 - |
| (3)..... | - 23 - |
| (4)..... | - 44 - |
| (5)..... | - 51 - |

Seznam tabulek

| | |
|---|--------|
| Tabulka 1 Konduktivita některých polymerů [9]..... | - 5 - |
| Tabulka 2 Konduktivita některých konjugovaných polymerů [9] | - 8 - |
| Tabulka 3 Konduktivita některých polysilanů [23] | - 11 - |
| Tabulka 4 Ukázka dalších dvojic | - 42 - |
| Tabulka 5 Porovnání hodnot při prvním objevení natavení | - 49 - |