

# Návrh konstrukce laboratorního penetrometru pro studentské cvičení

Bc. Petr Krátký

---

Diplomová práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2011/2012

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr KRÁTKÝ**  
Osobní číslo: **T10377**  
Studijní program: **N 3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**

Téma práce: **Návrh konstrukce laboratorního penetrometru pro studentské cvičení**

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma**
- 2 Navrhněte konstrukční řešení přístroje**
- 3 Navrhněte vhodné materiály a jednotlivé komponenty**
- 4 Zpracujte návrh ovládacího software**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**dle doporučení vedoucího diplomové práce**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**13. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce:

**18. května 2012**

Ve Zlíně dne 2. února 2012

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



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

Příjmení a jméno: ..... Bc. Petr Krátký .....

Obor: ..... KTZ .....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 9. 5. 2012..

  
.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Teoretická část diplomové práce se zabývá polymery, jejich strukturou a tepelným chováním. Dále teorií skelného přechodu a penetrometrickou metodou zkoušek tepelných vlastností. Cílem praktické části je návrh konstrukce laboratorního penetrometru pro studentské cvičení. Návrh obsahuje mechanické řešení jednotlivých částí přístroje, návrh měření teploty a penetraci indentoru, řídicí jednotky a ovládacího software.

Klíčová slova: teplota skelného přechodu, teplota tečení amorfní fáze, teplota tání krystalitů, penetrometr, penetrometrická metoda.

## **ABSTRACT**

Theoretical part of this diploma thesis is concerned with polymers, their structure and thermal behavior, the theory of glass transition and penetrometer testing method of thermal properties. The aim of practical part is to design a construction of laboratory penetrometer for student exercises. The concept includes the mechanical solution of individual device components, design of temperature measuring method and penetration of indenter and control device with appropriate software.

Keywords: the glass transition temperature, temperature creep amorphous phase, crystallite melting temperature, penetrometer, penetrometer method.

Rád bych poděkoval vedoucí mé práce Ing. Martině Hřibové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi věnovala během vypracování. Chtěl bych také poděkovat Ing. Jiřímu Šálkovi za odborné rady a pomoc při výrobě zařízení.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMER</b> .....	<b>12</b>
<b>2 STRUKTURA POLYMERŮ</b> .....	<b>14</b>
2.1 KONSTITUCE .....	14
2.2 KONFIGURACE.....	14
2.2.1 Sterická isomerie polymerů.....	15
2.2.2 Konfigurace dienových polymerů.....	17
2.3 KONFORMACE AMORFNÍCH POLYMERŮ .....	18
2.4 KONFORMACE V KRYSTALICKÉM STAVU .....	19
2.5 MORFOLOGIE .....	21
2.5.1 Amorfni polymery.....	21
2.5.2 Krystalické polymery .....	22
<b>3 TEPELNÉ CHOVÁNÍ POLYMERŮ</b> .....	<b>24</b>
3.1 AMORFNÍ POLYMERY .....	24
3.1.1 Teplota skelného přechodu $\{T_g\}$ .....	25
3.1.2 Vliv molekulární struktury na $T_g$ .....	26
3.2 KRYSTALICKÉ POLYMERY .....	27
3.2.1 Teplota tání $\{T_m\}$ .....	27
3.2.2 Vliv molekulární struktury na $T_m$ .....	28
<b>4 SKELNÝ PŘECHOD A TEORIE VOLNÉHO OBJEMU</b> .....	<b>30</b>
4.1 DIFÚZE A VISKOZITA .....	30
4.1.1 Difúze.....	30
4.1.2 Viskozita .....	32
4.2 TEORIE VOLNÉHO OBJEMU A ENERGETICKÉ TEORIE.....	33
4.2.1 Teorie volného objemu – Cohenova a Turnbullova.....	33
4.2.2 Energetická teorie.....	35
4.3 TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU A TERMODYNAMICKÁ TEORIE .....	35
4.3.1 Objemová měření .....	36
4.3.2 Kalorimetrická měření .....	37
4.3.3 Termodynamická teorie skelného přechodu .....	37
4.3.4 Časový faktor při měření teploty $T_g$ .....	38
4.4 VLIVY STRUKTURNÍCH FAKTORŮ NA TEPLITU $T_G$ .....	38
4.4.1 Chemická konstituce, konfigurace .....	38
4.4.2 Změkčovadla .....	39
4.4.3 Statistické kopolymery.....	39
4.4.4 Molární hmotnost polymeru.....	39
4.4.5 Vliv síťování .....	39
4.4.6 Plniva.....	39
4.4.7 Vliv tlaku.....	40
<b>5 PENETROMETRICKÁ METODA</b> .....	<b>41</b>



5.1	POUŽITÍ PENETROMETRICKÉ METODY U AMORFNÍCH POLYMERŮ .....	42
5.1.1	Měření teploty skelného přechodu $\{T_g\}$ .....	42
5.1.2	Měření teploty tečení amorfni fáze $\{T_f\}$ .....	43
5.2	POUŽITÍ PENETROMETRICKÉ METODY U KRYSTALICKÝCH POLYMERŮ.....	43
5.2.1	Měření teploty tání krystalitů $\{T_m\}$ .....	43
<b>6</b>	<b>SOUHRN TEORETICKÉ ČÁSTI.....</b>	<b>45</b>
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>STANOVENÍ CÍLU PRAKTICKÉ ČÁSTI.....</b>	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>NÁVRH KONSTRUKCE PŘÍSTROJE .....</b>	<b>48</b>
8.1	TEMPEROVANÝ STOLEK.....	49
8.1.1	Výběr temperačního elementu .....	52
8.1.2	Spodní část temperovaného stolku.....	54
8.1.3	Horní část temperovaného stolku.....	58
8.1.4	Experimentální ověření výkonu topných těles.....	59
8.2	UPÍNACÍ ČÁST.....	71
8.3	PENETROMETRICKÁ JEHLA .....	75
8.4	RÁM PŘÍSTROJE .....	76
8.5	CHLADÍCÍ ZAŘÍZENÍ.....	78
<b>9</b>	<b>MĚŘENÍ TEPLoty A PENETRACE INDIKÁTORU .....</b>	<b>81</b>
9.1	MĚŘENÍ TEPLoty .....	81
9.2	MĚŘENÍ PENETRACE INDIKÁTORU .....	83
<b>10</b>	<b>NÁVRH ŘÍDÍCÍ JEDNOTKY A JEJÍ PROPOJENÍ S POČÍTAČEM .....</b>	<b>84</b>
<b>11</b>	<b>OVLÁDACÍ SOFTWARE .....</b>	<b>85</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>88</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>92</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>93</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>96</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>97</b>

## ÚVOD

Tepelné vlastnosti popisují chování polymerních materiálů při různých teplotách. Jsou to důležité veličiny nejen z hlediska porovnávání polymerních materiálů mezi sebou, ale především pro výběr vhodného materiálu ke konkrétnímu použití. Stanovení těchto vlastností je náročné jak po stránce časové, tak i po stránce náročnosti na měřicí zařízení. Aby byly výsledky co možná nejlepší, je zapotřebí opakovaného měření a statistického vyhodnocování získaných dat. To je však náročné na čas i na opotřebování měřicího přístroje. Náklady na pořízení těchto zařízení jsou velmi vysoké, což se promítá do ceny jednotlivých měření.

Osobní zkušenost studentů s měřením na konkrétním zařízení jim předá nejen povědomí o principu zkoušky samotné, ale i o druhu získaných výsledků. Právě způsob jejich získání má za následek spojitost podstaty zkoušky s reálným problémem v profesním životě studentů.

Diplomová práce se bude zabývat návrhem konstrukce laboratorního penetrometru s ohledem na dostupnost a cenu použitých materiálů. I při kusové výrobě by měly být náklady minimální v porovnání s profesionálními zařízeními. Díky přímému spojení měřicího zařízení s počítačem bude probíhat snímání výsledků automaticky. Tím bude také ulehčena práce s těmito daty v elektronické podobě a vyloučena možná chyba při zaznamenávání výsledků obsluhou.

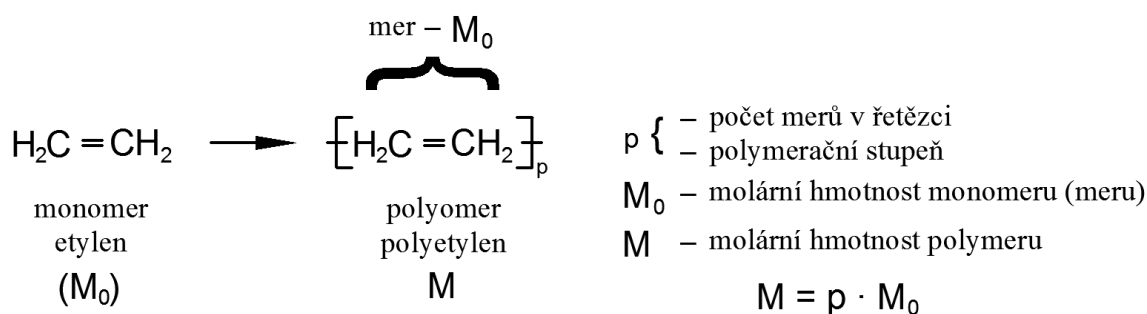
Teoretická část se bude zabývat jak strukturou polymerů, tak i jejich tepelným chováním. Jsou to stěžejní informace pro analýzu získaných výsledků a jejich možné aplikaci v reálných problémech. Dále pak teorií skelného přechodu a teorií penetrometrické zkoušky.

V praktické části bude návrh samotné konstrukce přístroje. Mimo jiné i jejího doplnění o návrh vhodného měřicího zařízení a elektronického pomocného vybavení, včetně návrhu uživatelského rozhraní ovládacího software.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMER

Polymery jsou extrémně velké molekuly – makromolekuly. Ty se skládají z velkého počtu navzájem spojených opakujících se částí tak zvaných merů. Výchozími molekulami jsou monomery. Zůstatky po těchto spojujících se výchozích molekulách jsou mery. Jejich spojením dostáváme oligomer nebo polymer. Oligomer má malý počet merů.



Obrázek 1. Schéma polymeru [10]

Veličina  $p$  se uvádí jako střední hodnota ( $\bar{p}$ ), protože podléhá statistickému rozdělení a může být pro každý řetězec v souboru jiná. Řetězec se skládá z pravidelně se opakujících merů a tím vytváří chemickou perioditu. Mery mohou být různě pootočený. Z toho důvodu rozlišujeme i geometricky se pravidelně opakující jednotku nazývanou periodita identity. Periodita identity je počet navzájem pootočených merů za nimiž následuje mer který má stejnou polohu v prostoru jako počáteční mer.

Další schopností řetězců vykazujících perioditu identity je ukládání se v prostoru pravidelně vedle sebe a také vytváří pravidelnou nadmolekulární strukturu.

Použití polymerů jako výsledných výrobků je hlavně v tuhém stavu. Zpracování se však může uskutečnit v kapalném stavu, při kterém je za zvýšené teploty a tlaku udělen polymeru výsledný tvar, který zůstává po ochlazení.

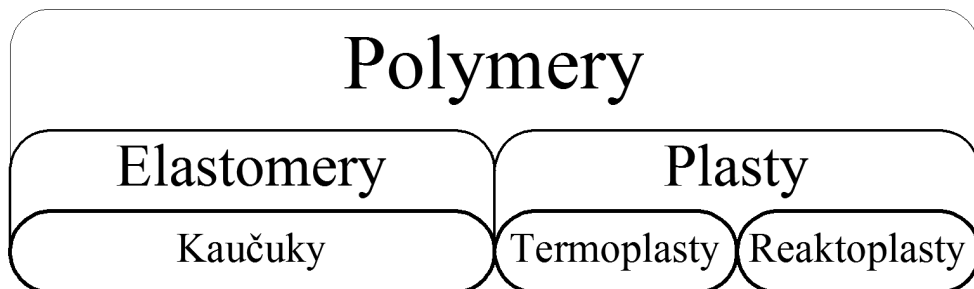
Obecně dělíme polymerní materiály na elastomery a plasty.

Elastomery jsou vysoce elastické polymerní sítě. Dají se za běžných podmínek snadno deformovat malou silou bez porušení materiálu a tato deformace je téměř úplně vratná.

Plasty, jinak též plastomery, jsou buď ohebné, tvrdé, v některých případech i křehké polymerní látky.

Za vyšších teplot dochází k jejich přechodu na plastický a tvarovatelný stav. Je-li tato změna z tuhého na plastický stav vratná (opakovatelná), pak o nich hovoříme jako o takzvaných termoplastech. U nich dochází k zafixování tvaru fyzikálními vazbami. Naopak

je-li tato změna nevratná (trvalá), v důsledku chemické reakce probíhající za zvýšené teploty, nazýváme takovéto polymery reaktoplasty (dříve termosety). [3], [8], [10], [11]



Obrázek 2. Základní rozdělení polymerních materiálů [3]

## 2 STRUKTURA POLYMERŮ

Na strukturu polymerů můžeme pohlížet z pohledu fyziky a chemie. Z pohledu chemie jde o konstituci a konfiguraci. Z pohledu fyziky pak o konformaci, orientaci, krystalinitu a nadmolekulární struktury. [8], [10]

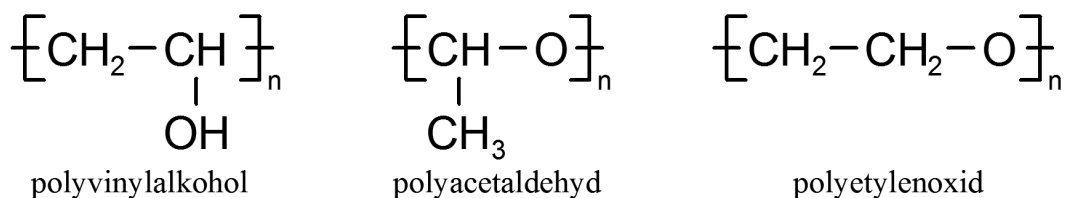
### 2.1 Konstituce

Konstituce nám udává informace o typu a uspořádání atomů, druhu substituentů a koncových skupin, úsecích základních jednotek, způsobu a délce větvení, polymeračním stupni a jeho distribuci. [8], [10]

### 2.2 Konfigurace

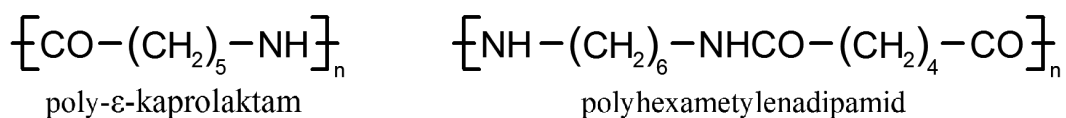
Z konfigurace je možné získat informace o prostorovém uspořádání jednotlivých atomů polymeru. Změnu konfigurace je možné dosáhnout pouze přerušáním a znovunavázáním primárních vazeb.

Je možné se setkat s různými isomery, které mají stejné chemickým složením avšak odlišné uspořádání atomů v molekule – konfigurační isomerie.



Obrázek 3. Příklad různých isomerů se stejným chemickým složením [8]

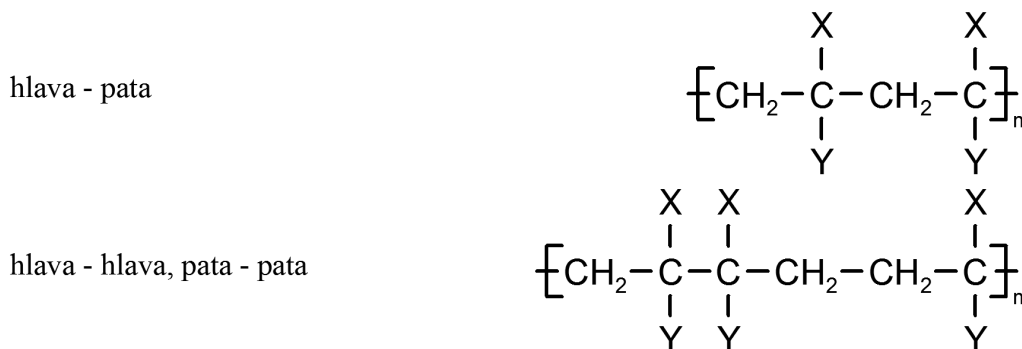
Existují i isomerní polymery, jejichž základní mer není isomerní.



Obrázek 4. Příklad isomerů, které nemají isomerní mer [8]

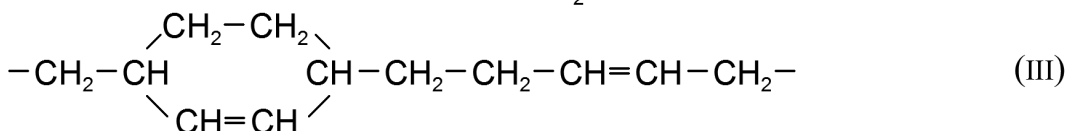
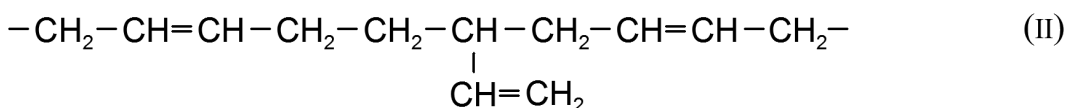
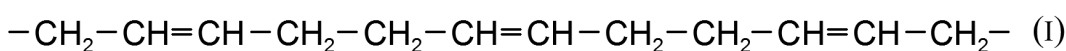
Výchozí monomer v principu určuje chemické složení výsledného polymeru. Spojení výchozích stavebních částí polymerního řetězce může být realizováno několika způsoby. Pravidelné střídání funkčních skupin vzniká například při polykondenzaci dvojfunkčních monomerů (oxikyseliny a aminokyseliny), nebo dvojfunkčních komonomerů (hexametylendiamin a kyselina adipová). Naproti tomu při polymeracích vinylových, vinylidenových a

dienových monomerů nemusí vždy vznikat pravidelné střídání funkčních skupin. Podívejme se na vinylové a vinyldenové monomery typu  $\text{CH}_2=\text{CXY}$ . Například u vinylových monomerů symbol X zastupuje vodík (H). Označme si jako hlavu skupinu CXY a skupinu  $\text{CH}_2$  jako patu. Seřazení základních stavebních jednotek polymerního řetězce potom může být dvojitě.



Obrázek 5. Dvojitě možné seřazení základních stavebních jednotek [8]

Můžeme také uvažovat strukturální a sterickou isometrii. Uvedme si příklad polybutadienu, jehož úseky řetězce se odlišují strukturální isometrií.



Obrázek 6. Příklad úseků řetězce polybutadienu s odlišnou strukturální isometrií [8]

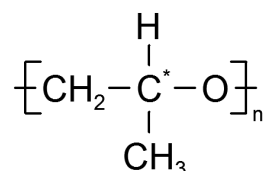
Příklad strukturálně pravidelného úseku řetězce, který se opakuje podle jednoduchého systému (I), ve srovnání se systémem opakování (II) a (III), ukazuje Obrázek 6.

Sterická isomerie má také pozičně a strukturálně isomerní řetězec polymeru. Sterickou pravidelnost nazýváme takticitou a jako taktické označujeme polymery se stericky pravidelným uspořádáním. Ataktické, nazýváme polymery se stericky neuspořádané. [5], [8], [10]

### 2.2.1 Sterická isomerie polymerů

Jakákoliv takticitata a sterická isomerie mezi řetězci stejného složení je odvozena z míst (center) či středů sterické isomerie základní strukturální jednotky řetězce polymeru, tzv. stereocentrum. Tímto stereocentrem může být opticky aktivní uhlík  $\text{C}^*$ , obdobně jako je tomu

u nízkomolekulárních organických sloučenin. Rozeznáváme tedy D- a L- isomery. S takovýmto type isomerie se setkáváme často u biopolymerů, jako jsou polyepsidy a polysacharidy, ale také u syntetických polymerů, jako je například polypropylenoxid. Dvojná vazba bývá ve velké míře středem stereometrie.



Obrázek 7. Opticky aktivní centrum symetrie [8]

Pro názornost uveďme dvě možné struktury 1, 4 – butadienové jednotky.



Obrázek 8. Dvě možné struktury 1, 4 – butadienové jednotky [8]

Tato isomerie je opakujícího se typu a nazýváme ji cis- a trans- takticitu.

Různě disubstituovaný atom uhlíku ( $\text{C}^*$ ) na hlavním řetězci je dalším důležitým místem sterické isomerie, přičemž je vodík považován také jako substituent.

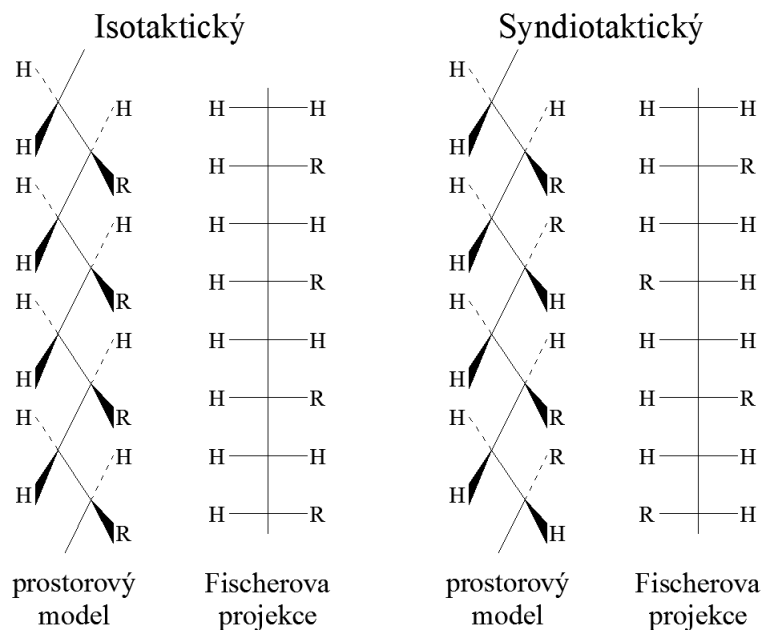
Sterické uspořádání při kterém má každá hlavní strukturní jednotka stejnou sterickou konfiguraci, nazýváme jako isotaktickou strukturu. Na stejné straně roviny v jaké je natažený řetězec  $-\text{C}-\text{C}-$  polymeru se nachází i všechny substituenty R, pod či nad rovinou řetězce. Pokud jsou opakující se jednotky střídavě umístěny pod a nad rovinnou polymerního řetězce, jedná se o syndiotaktickou strukturu.

Izotaktických polymerů byla připravena celá řada a hodně z nich se vyrábí průmyslově. Naproti tomu se syndiotaktických polymerů připravilo poměrně málo a jen ojediněle se vyrábí.

Znázornění prostorového uspořádání řetězců je jak pomocí prostorového modelu, tak i Fisherovou projekcí. Tato projekce je výrazně jednodušší, proto je častěji využívána. Podle ní jsou vazby hlavního uhlíkového řetězce srovnány do svislé linie a znázorněny svislou čarou. Vodorovně jsou uspořádány vazby substituentů. U prostorového modelu jsou trojúhelníky značeny vazby substituentů nad rovinou  $-\text{C}-\text{C}-$  a čárkovaně pod touto rovinou.



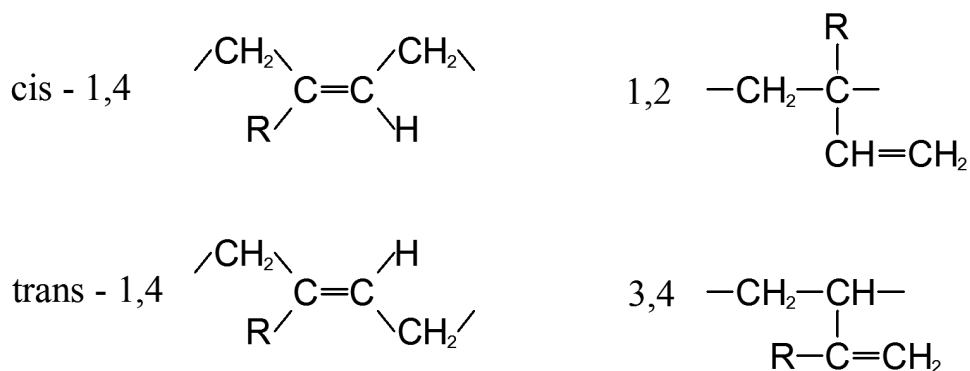
Polymer ataktický má nahodilé rozložení substituentů R na obou stranách roviny hlavního řetězce. Taktické polymery se vyrábějí polymeracemi nazývanými stereospecifické a takto vyráběné polymery se označují stereoregulární. [5], [8], [10]



Obrázek 9. Isotaktická a syndiotaktická struktura [8]

### 2.2.2 Konfigurace dienových polymerů

Jednu dvojnou vazbu v opakující se strukturní jednotce mají polymery 1, 3 – dienů. Mohou se vyskytovat v několika konfiguracích, například u monosubstituovaných butadienů jako je isopren jsou možné konfigurace, které vyobrazuje Obrázek 10.



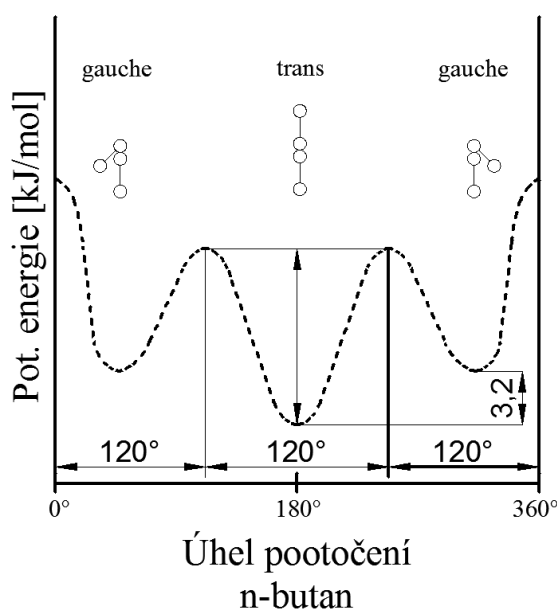
Obrázek 10. Možné konfigurace izoprenu [8]

Konfigurace 1, 2 a 3,4 mohou dále vytvářet isomery izotaktické a syndiotaktické. [8], [10]

### 2.3 Konformace amorfních polymerů

Vzhledem k možnosti otáčení kolem jednoduchých vazeb, může řetězec polymeru zaujímat různá prostorová uspořádání nazývané konformace.

Dva hlavní faktory, které tuto konformaci ovlivňují je energetická náročnost rotace kolem jednoduchých vazeb a mezimolekulární síly. Energie nutná pro změnu konformace otáčením kolem jednoduchých vazeb udává molekulární ohebnost a to nepřímo. To znamená, že čím nižší bude tato energie, tím vyšší bude molekulární ohebnost. U polymerů se předpokládá analogická situace, jaká je u energetické náročnosti nízkomolekulárních sloučenin.



Obrázek 11. Energet. náročnost otáčení u nízkomolekulární slouč. n-butanu [8]

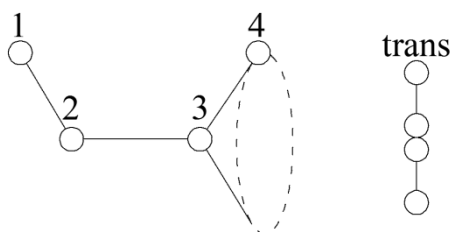
A sice, že jsou zde tři energetická minima vůči sobě posunutá o 120°. Nejnižší hodnotu má pootočení odpovídající trans konformaci a proto se dá předpokládat za nejpravděpodobnější. Naopak nejvyšší hodnoty mezi těmito minimy mají energetické bariéry.

Ohebností řetězce jsou zejména pohyby uvnitř těchto energetických bariér. Tyto pohyby stěžují objemné boční skupiny, což vede ke snížení ohebnosti řetězce.

Na základě hustoty mezimolekulárních sil můžeme odhadnout jejich vliv na ohebnost. Vezměme si krátký řetězec o 4 řetězcových atomech uhlíku.

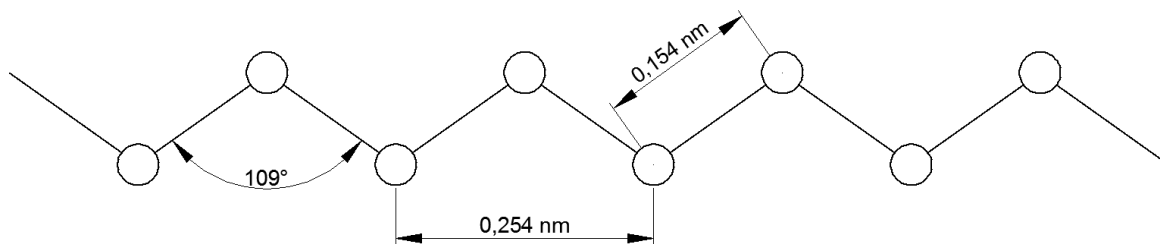
Určením roviny, ve které jsou tři z nich, vznikne rotací kolem jednoduché vazby čtvrtého atomu kružnice.

Čtvrtý atom tak může ležet v kterékoliv poloze na této kružnici. Jsou ale místa s větší pravděpodobností, než ostatní kvůli existenci překážek volné rotace kolem vazeb.



Obrázek 12. Krátký úsek polymerního řetězce se 4 řetězovými atomy uhlíku [8]

Vztah  $2^{n-3}$  vyjadřuje velké množství možných konformací dlouhého řetězce s  $n$  řetězovými atomy za předpokladu volné otáčivosti kolem vazeb. Napříměný uhlíkový řetězec s rovinnou trans-konformací uhlíkových atomů je jednou z krajních konformací. Délku nebo konturovou délku takového řetězce lze vypočítat z valenčního úhlu, délky vazby a z polymeračního stupně.



Obrázek 13. Napříměný uhlíkový řetězec s typickými parametry [8]

Tuto délku lze také experimentálně změřit za pomoci viskozimetrie, RTG záření, neutronového záření, nebo rozptylu světla. Naměřená hodnota bude menší, než hodnota vypočítaná pro natažený řetězec, což potvrzuje tvar náhodně sbaleného, statistického klubka v roztoku, nebo roztaveném či amorfním stavu. Překážky prostorové rotace u kondenzovaných systémů dále ovlivňují tyto rozměry klubka. [8], [10]

## 2.4 Konformace v krystalickém stavu

Umožňuje-li alespoň část polymerního řetězce pravidelné ukládání vedle sebe a má-li v tomto stavu minimální vnitřní energii, pak může tato konformace přecházet do krystalického stavu.

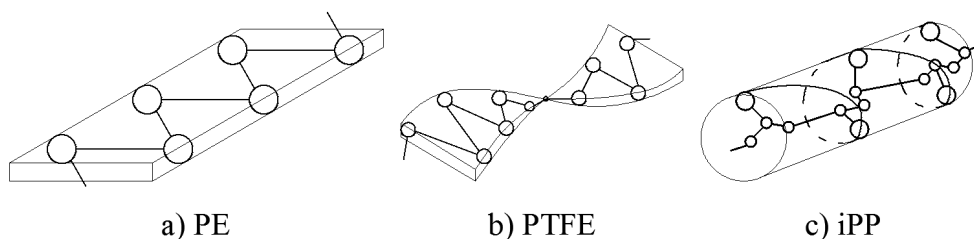
Současně působící rozhodovací faktory jsou tyto:

- I. Těsnost uspořádání určuje geometrický tvar (konfigurace).

- II. Přechod do určité konformace umožňuje rotace kolem vazeb. Ovlivňuje ji velikost van der Waalsových poloměrů atomů a valenčních úhlů. Pro většinu atomů a atomových skupin jsou van der Waalsovy poloměry dány tabulkami. Například nejmenší je u vodíku {H} (0,105 – 0,125 nm) a největší u síry {S} (0,255 nm). Přiblížení atomů pod určitou vzdálenost vyvolá odpuzivé síly jader, což určí, zda napřímená konformace je plně natažena (cik-cak) nebo šroubovicová.
- III. Hustota kohezni energie stanovuje interakce v podélném i příčném směru řetězce. Tyto interakce určují stabilitu těsně sblazeného uspořádání polymerního řetězce.

Příkladem praktických důsledků působení uvedených rozhodovacích faktorů jsou:

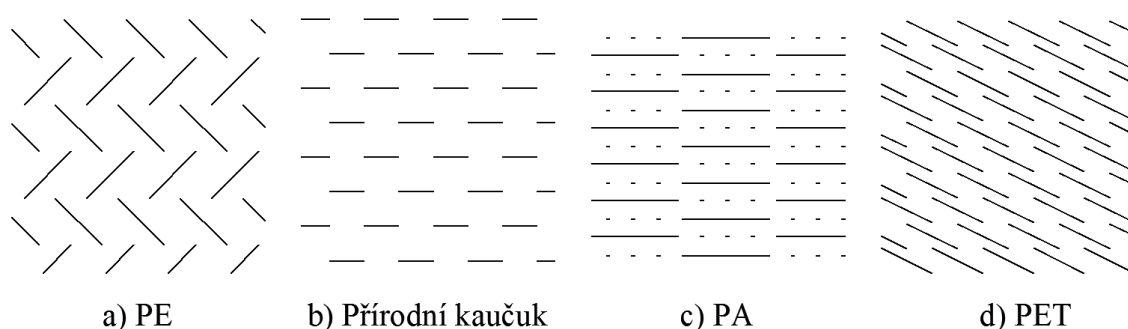
- Řetězce tvořené pouze atomy uhlíku {C} a vodíku {H} vytváří v krystalickém stavu rovinnou trans konformaci (cik-cak), které odpovídá minimum potenciální energie (např. PE).
- U řetězců tvořených většími atomy než je vodík {H}, může docházet k osovému stáčení, nebo k jiné změně konformace (např. PTFE).
- Je-li v řetězci přítomen také objemný substituent, může způsobit střídání trans a gauche konformace. Výsledkem je velké pootočení a vznik spirálové napřímené konformace (např. iPP)



Obrázek 14. Konformace polymerních řetězců v krystalickém stavu [10]

Bez ohledu na detailní konformaci polymerních řetězců, mají tyto řetězce v krystalických oblastech vždy napřímený tvar, což vyžaduje pravidelnost trojrozměrného uspořádání, jakým je krystalický stav. Na profilu průřezu řetězce a mezimolekulárních silách, uplatňujících se mezi úseky řetězce, závisí způsob bočního uspořádání. Budou-li tedy mezimolekulární síly slabé a podélně rovnoměrně rozložené, pak bude způsob bočního uspořádání ovlivněn prakticky jen tvarem průřezu řetězců. Polymery s přibližně kruhovým průřezem a obecně všechny šroubovicové řetězce mají tendenci vytvářet tyčinkové svazky ukládané v průřezu do hexagonální mřížky (např. PA, PE, PP, PIB, polyestery). Převládající páskový průřez řetězce má tendenci se významně odchylovat od hexagonálního uložení (např. kaučuk, celulóza, PETP).

Hlavním rozhodovacím faktorem o způsobu uložení je dosažení minimální potenciální energie, které odpovídá stavu při největším stěsnění a současném maximálním využitím lokálních mezimolekulárních sil. Zejména to jsou H-můstky mezi  $-C=O$  jednoho řetězce a  $-N-H$  řetězce druhého. Které způsobují vznik lístkových vrstev, jež uvnitř vykazují podstatně větší kohezní síly, než mezi sousedními vrstvami. [8], [10]



Obrázek 15. Možná uložení řetězců v průřezu [8]

## 2.5 Morfologie

Morfologie je obecně chápána jako nauka o struktuře. V případě polymerů jde o nadmolekulární strukturu. Důsledkem nadměrně velkého tepelného pohybu, který působí proti mezimolekulárním silám, postrádají všechny polymery jakoukoliv uspořádanou strukturu v roztaveném stavu. [8], [10], [12]

### 2.5.1 Amorfní polymery

Polymerní řetězce se obecně mohou nacházet ve zcela nahodilých konformacích, přičemž nejsou schopny pravidelného uspořádání vedle sebe v prostoru a zároveň nejsou schopny tvořit nějakou pravidelnou strukturu. Nazýváme je tedy *amorfní*. Z energetických důvodů jsou dle podmínek svinuty do tvarů statistického klubka o různém objemu. Rozměry tohoto klubka se nejvíce mění s teplotou a přítomností některých nízkomolekulárních látek (změkčovadla, rozpouštědla). Při vyšších teplotách jsou rozměry a tvar v tavenině ovlivňovány působením mechanického napětí. U toku taveniny dochází s rostoucím napětím až k meznímu napříněnému stavu. U klidných tavenin i při teplotách v oblasti tuhého stavu musíme předpokládat větší či menší vzájemné propletení klubek jednotlivých polymerních řetězců. To ovlivňuje vlastnosti polymeru v pevném stavu i v tavenině. [8], [10], [12]

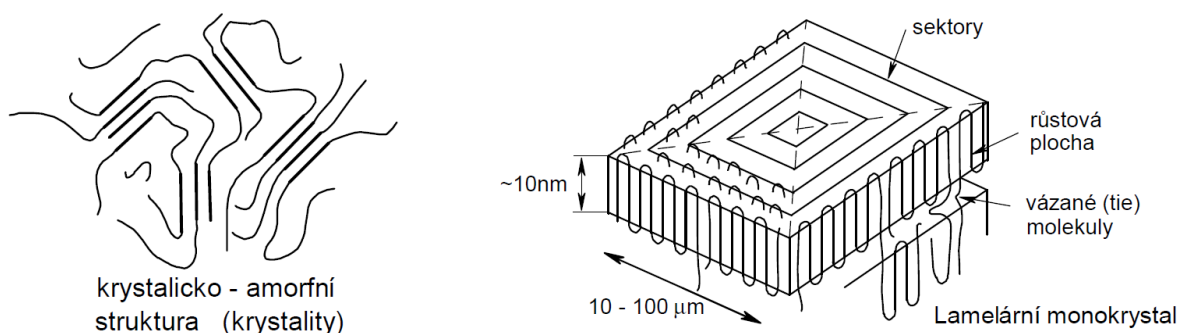
### 2.5.2 Krystalické polymery

Pokud jsou polymerní řetězce schopny vytvářet pravidelné napřimené konformace, tak se i pravidelně ukládají v prostoru. Podobně, jako tomu je i u nízkomolekulárních látek. Nazýváme je *krystalické*, nebo také *částečně krystalické (semikrystalické)*. Čistý krystalický stav polymeru však neexistuje, což znamená, že i vysoce krystalický polymer z principiálních důvodů obsahuje určitý podíl amorfni fáze. Tento podíl se pohybuje okolo 10 až 30 % amorfni fáze.

Rozeznáváme amorfni fázi a fázi krystalickou, které mohou být dále různě rozloženy v prostoru. Do určité míry závisí toto rozložení na obsahu krystalické fáze.

- Nízký obsah krystalické fáze může být doprovázen vytvořením shluků rovnoběžně orientovaných částí řetězců „plovoucích“ v amorfni fázi. Tyto shluky (ostrůvky, krystlity) mívají rozměr okolo 10 nm a jejich řetězce prochází orientovanou částí do části amorfni.
- Vyšší až vysoký obsah krystalické fáze může být doprovázen vznikem krystalických, plošných útvarů tzv. lamel. Skládání řetězců do těchto lamel připomíná skládání metr a řetězce se mohou skládat do více lamel nad sebou, přičemž prochází mezilamelárním prostorem. V mezilamelárním prostoru jsou procházející řetězce vždy neuspořádané, proto tento prostor zůstává vždy amorfni.

Průchozí polymerní řetězce spojují lamely navzájem a vážou je tak. Říkáme jim vázané molekuly a jsou důležitou složkou při mechanickém namáhání polymeru.



Obrázek 16. Model krystalitu a lamelárního monokrystalu [10]

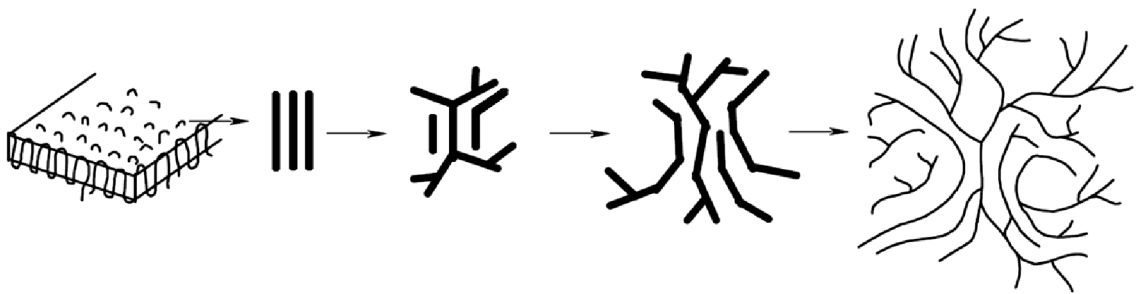
Podmínky krystalizace ovlivňují výslednou tloušťku lamel.

Plně napřimený řetězec je z hlediska termodynamiky nejvýhodnější a nejstabilnější konformaci. Na počátku nejrychleji vznikající nestabilní tenké lamely mají relativně velký

povrch. Proto mají při opětovném zahřátí a příznivých podmínkách náchylnost ke zvětšení své tloušťky.

Shlukováním lamely mohou vznikat další výrazné útvary:

- Axiality – mnohavrstvé krystaly z koncentrovaných roztoků (do 30%).
- Hedrity – vznikají při vyšších koncentracích, tvoří přechod mezi monokrystalem a sferolytem, obvykle porézní při tloušťce 100 lamel.
- Sférolit – komplexní anizotropní útvar vznikající krystalizací z taveniny, jsou viditelné i ve světelném mikroskopu. [8], [10], [12]



Obrázek 17. Stádia růstu sférolitů [10]

### 3 TEPELNÉ CHOVÁNÍ POLYMERŮ

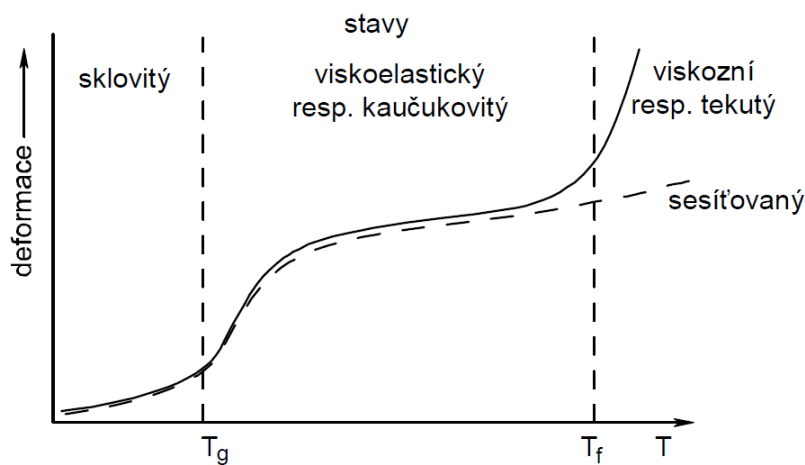
Různé vlastnosti polymerů v pevném stavu jsou způsobeny rozdílným uplatněním mezimolekulárních sil, které jsou určovány rozdílnými způsoby uložení řetězců.

Molekulární a nadmolekulární struktury polymerních řetězců jsou nositeli následných vlastností, které jsou využívány při použití polymeru ve formě výrobku. Rozdíly se nejvýznamněji projevují při teplotním chování polymerních materiálů. [8], [10]

#### 3.1 Amorfní polymery

Uspořádání jejich řetězců je charakterizováno konformací náhodných, vzájemně propletených klubek. Průměrná vzdálenost řetězců je v nich větší než v uspořádaném stavu, proto nemají maximální uplatnění mezimolekulárních sil. To umožňuje tepelným pohybům částí řetězců (segmentů) snadnější a se zvyšující se teplotou plynulejší překonávání těchto sil.

Termomechanická křivka zaznamenává zvyšující se deformaci amorfního polymeru v závislosti na zvyšující se teplotě.



Obrázek 18. Termomechanická křivka amorfního polymeru [10]

Je rozdělena do tří oblastí chování, k nimž přisuzujeme tři stavy, ve kterých se může amorfní polymer nacházet. Tyto oblasti jsou vytyčeny dvěma charakteristickými teplotami a to  $\{T_g\}$  teplotou skelného přechodu (zeskelnění) a  $\{T_f\}$  teplotou tečení.

- *Sklovitý stav* – pod  $T_g$  – Nedochozí k pohybu segmentů, tepelný pohyb je realizován jen vibracemi, rotací a oscilací atomů a malých atomových skupin. Při nárazu se polymer chová křehce jako sklo.
- *Viskoelastický stav* – nad  $T_g$  a pod  $T_f$  – Při teplotě nad  $\{T_g\}$  dojde k uvolnění pohybů celých segmentů, jejich amplituda s teplotou roste. Polymer zde vykazuje při za-



tížení pružnost, zpožděnou pružnost a houževnatost, nebo se chová viskoelasticky (kaučukovitě) v případě kaučuků.

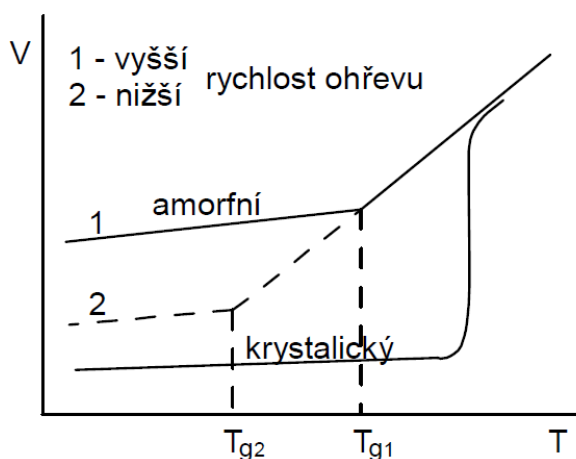
- *Viskózní stav* – nad  $T_f$  – Vysoká amplituda pohybů segmentů způsobí úplné překonání mezimolekulárních sil. Působením vnější silou dojde k toku polymeru (taveniny). V případě zesíťovaných polymerů tento stav chybí (brání mu vytvořené síť). [8], [10]

### 3.1.1 Teplota skelného přechodu $\{T_g\}$

U amorfních polymerů jde o nejdůležitější veličinu, při které dochází k výrazné změně řady fyzikálních vlastností. Je používána také v zákonu korespondujících stavů, který umožňuje vzájemné porovnání polymerních materiálů, a to jako základní redukovaná proměnná v podobě  $T / T_g$  nebo  $T - T_g$ .

Mezi hlavní změny fyzikálních vlastností patří změna modulu pružnosti o několik stupňů až o 3 řády, uvolnění pohybů segmentů polymerního řetězce na molekulární úrovni (20 až 50 řetězcových atomů).

Pod touto teplotou vykazuje amorfní polymer podobné vlastnosti jako polymer krystalický i při neuspořádané struktuře podobné kapalině. Mluvíme tedy o struktuře podchlazené kapaliny a zamrzlých molekulárních pohybech.



Obrázek 19. Závislost teploty skelného přechodu na rychlosti ohřevu [10]

Například u závislosti měrného objemu  $V$  na teplotě způsobuje kinetický charakter skelného přechodu závislost jeho teploty na rychlosti ohřevu. Dochází při něm ke skokové změně koeficientu objemové roztažnosti v závislosti na rychlosti ohřevu. Polohu tohoto skoku dále ovlivňuje předchozí tepelná historie, při které zamrzají řetězce v různých energeticky

nerovnovážných konformací. Existují různé teorie o relaxačních stavech provázejících skelný přechod. [8], [10], [13]

### 3.1.2 Vliv molekulární struktury na $T_g$

Teplota skelného přechodu charakterizuje začátek, nebo zamrznutí pohybů segmentů polymerního řetězce a je závislá na geometrii, celkové ohebnosti těchto řetězců a na mezimolekulárních silách. U velmi krátkých řetězců se projevuje závislost  $T_g$  na  $M_r$ , zatímco u delších makromolekul tato závislost zaniká.

Polymery o různém chemickém složení mají velmi rozdílnou teplotu skelného přechodu. Konkrétní hodnoty  $T_g$  jednotlivých polymerů lze zjistit z tabulek.

Polymer s jednou z nejnižších hodnot  $T_g = -123\text{ °C}$  je polydimetylsiloxan, naopak s vysokou hodnotou  $T_g = 150\text{ °C}$  je polykarbonát.

Hodnoty  $T_g$  sledují přibližně ohebnost polymerních řetězců, protože jsou dále ovlivněny bočními substituenty. Sledujeme to v případě běžných komerčních polymerů, kterými jsou PE ( $T_g = -115\text{ °C}$ ), PP ( $T_g = -10\text{ °C}$ ) a PS ( $T_g = 100\text{ °C}$ ).

Faktory snižující  $T_g$ :

- Delší větve způsobující oddálení hlavních řetězců,
- nízkomolekulární látky jako jsou změkčovadla, koncové skupiny,

Faktory zvyšující  $T_g$ :

- Zvyšující se molekulová hmotnost MW,
- zvyšující se tuhost řetězce,
- zvýšení počtu křížových vazeb (sítí),
- zvyšující se orientovanost polymeru,
- zvyšující se molekulární symetrie,
- zvyšující se mezimolekulární síly,
- zvyšující se větvení řetězce,
- zvyšující se množství krystalické fáze. [2],

## 3.2 Krystalické polymery

Uspořádání polymerních řetězců v krystalickém stavu je příčinou podstatně většího uplatnění mezimolekulárních sil, protože jsou řetězce blíže sobě. Při zahřívání se tyto síly uplatňují blokováním pohybů segmentů až do teploty tání  $T_m$ . Při této teplotě se skokově rozpadá (taví) celá krystalická soustava a vzniká tavenina. [8], [10]

### 3.2.1 Teplota tání $\{T_m\}$

Z pohledu termodynamiky jde o fázový přechod 1. řádu z tuhého do kapalného stavu. Dochází při něm ke skokové změně měrného objemu  $\{V\}$ , entalpie  $\{H\}$  a entropie  $\{S\}$ . Rovnovážnou teplotu pak můžeme spočítat při uvážení tlaku  $\{p\}$ .

$$T_m^0 = \left( \frac{\Delta H}{\Delta S} \right)_p \quad (1)$$

Současně považujeme veličiny entalpie  $\{\Delta H\}$  a entropie  $\{\Delta S\}$  za veličiny *procesu tání*. Za rovnovážnou teplotu tání považujeme teplotu, při níž dochází k tání ideálního monokrystalu. Ten je tvořen řetězci o nekonečné relativní molekulové hmotnosti  $\{M_r\}$  složených do krystalických lamel.

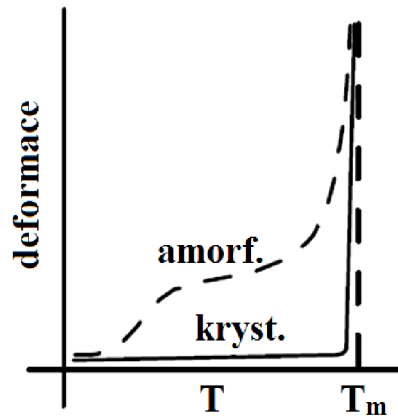
Reálný krystalizační proces však vnáší do výsledného krystal. stavu defekty způsobené:

- Přítomností molekulárních záhybů a jejich konců,
- přítomnost nekystalizujících složek jako jsou:
  - Zbytky iniciátorů, nečistot,
  - místa větvení,
  - ataktické či chemicky odlišné úseky řetězce atd.

Tyto defekty mají za následek zvýšení neuspořádanosti systému (entropii), což způsobuje snížení reálné teploty tání a rozšíření jejího teplotního intervalu. K ideálnímu stavu se nejvíce blíží krystaly z napřímených řetězců. Ty vykazují při pomalém ohřevu tání ve velmi úzkém intervalu kolem  $T_m$ , závislém na distribuci  $M_r$ . Vyšší rychlost ohřevu u nich způsobuje takzvané „přehřívání“, což se projevuje pozdějším táním vnitřních částí krystalů při vyšších teplotách v porovnání s povrchovými částmi.

Sférolity jsou energeticky metastabilní a tím vykazují tepotu tání  $T_m$  o 5 – 10 °C nižší než monokrystaly s napřímenými řetězci. Díky tomu dochází při pomalém ohřevu k jejich rekystalizaci, která spočívá ve zvětšování tloušťky lamel, a tím i zvýšení teploty tání  $T_m$ .

Obecně je teplota tání  $T_m$  u polymerů velmi nízká v porovnání např. s kovy. Důvodem je nízká hodnota úrovně mezimolekulárních sil, entalpie  $\{\Delta H\}$ . Ta je u polymerů v intervalu 2,5 – 3,8 kJ/mol a u kovů 6,8 – 11,3 kJ/mol. Entropie  $\{\Delta S\}$  je u polymerů vysoká a vyjadřuje schopnost zaujímat různé konformace.



Obrázek 20. Termomechanická křivka krystalického polymeru [10]

Běžné průmyslově vyráběné polymery mají teploty tání přibližně od LDPE ( $T_m = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) až po PTFE ( $T_m = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ ). [8], [10], [15]

### 3.2.2 Vliv molekulární struktury na $T_m$

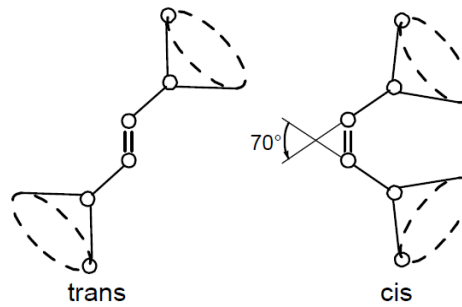
K tání polymerů s tuhými řetězci dochází při vyšších teplotách, než je tomu u polymerů s ohebnými řetězci. Je to způsobeno různou odolností řetězců vůči rozkmitání tepelným pohybem.

Podobně tomu je v případě mezimolekulárních sil a polárních řetězců. Čím jsou tyto síly intenzivnější, nebo je větší počet polárních řetězců, tím je teplota tání daného polymeru vyšší.

Existuje také řada dalších faktorů upravujících teplotu tání, je tak značně komplikované predikovat tuto teplotu u nového polymeru. Jedná se například o energetické příspěvky přechodu z uspořádaného stavu do stavu neuspořádaného a konečná míra uspořádanosti v tavenině. Příkladem jiného aspektu ohebnosti a konformačních změn může být rozdílnost  $T_m$  u cis- a trans-izomerů. Trans-izomery mají vzájemně rovnoběžné roviny volného otáčení, zatímco u cis-izomerů svírají úhel o velikosti  $70^\circ$ . Tento úhel způsobuje snížení  $T_m$  díky možnosti snadnějšího dosažení sbalenější konformace.

Volné rotaci segmentů mohou bránit boční skupiny řetězce různě dle svého objemu, složení a tvaru. Obecně tak zvyšují  $T_m$ . Naopak je tomu u bočních řetězců, které jsou ohebnější

a narušují krystalickou strukturu stejně jako ohebné hlavní řetězce. To způsobuje pokles  $T_m$ . Příkladem mohou být některé polyolefiny. [8], [10]



Obrázek 21. Srovnání cis- a trans- isomerů [10]

## 4 SKELNÝ PŘECHOD A TEORIE VOLNÉHO OBJEMU

Skelný přechod je jev, ke kterému dochází při teplotě skelného přechodu. [6]

### 4.1 Difúze a viskozita

Difúze je děj, na kterém je založena teorie volného objemu. S difúzí úzce souvisí i viskozita, což je vlastnost tekutiny. [6]

#### 4.1.1 Difúze

První Fickův zákon popisuje koeficient difúze  $D$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] látky  $A$  směsí molekul  $A$  a  $B$ . Označíme-li difúzní tok molekul  $A$  rovinou v místě  $x$  pro jednorozměrnou situaci jako  $J_A$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ], potom bude úměrný koncentračnímu gradientu látky  $A$  v místě  $x$ . S koncentrací látky  $A$  v místě  $x$  označené  $c_A$  dostaneme následující vztah.

$$J_A = -D \frac{dc_A}{dx} \quad (2)$$

Difúzní koeficient látky  $B$  bude mít v téže soustavě stejnou hodnotu. Proto se u dvousložkové soustavy uplatňuje jen koeficient vzájemné difúze látek  $A$  a  $B$ .

Při předpokladu existence okamžitého rovinného zdroje látky  $A$  v rovině  $yz$  a difúzního toku látky  $A$  ve směru  $x$ , zjistíme integrací druhého Fickova zákona dobu  $t$ , za kterou se koncentrace v okolí rovinného zdroje rozloží podle Gaussovy funkce.

$$\frac{dc_A}{dt} = D \frac{d^2c_A}{dx^2} \quad (3)$$

Za dobu  $t$  proniknou molekuly  $A$  do střední kvadratické vzdálenosti  $\overline{x^2}$ .

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (4)$$

Tyto rovnice lze použít i pro samodifúzi, což je difúze radioaktivně značených molekul neoznačenými molekulami stejného druhu.

Kapalina je v tradičním pojetí směs molekul a prázdných míst (označovaných jako vakance či díry). Velikost těchto prázdných míst se odhaduje stejná, jakou mají samotné molekuly. V určitém časovém okamžiku zaujímá molekula konkrétní střední polohu, kolem které vibruje s frekvencí řádu  $\Phi_\infty = 10^{13} \text{ Hz}$  a je obklopena sousedními molekulami. Ocitne-li se tato molekula vedle vakance, může do ní přeskočit a uvolnit tak své původní místo. Uvolněné místo může využít k přeskoku jiná molekula. Samodifúze, čili vzájemné přemisťování molekul a vakancí v kapalině je umožněno právě díky existenci těchto vakancí.

Daná molekula udělá za jednotku času  $\Phi$  přeskoků, do průměrné přeskokové vzdálenosti  $\delta$ . Tato vzdálenost je přibližně rovna střední vzdálenosti molekul v kapalině a odpovídá jí vzdálenost 0,2 až 1 nm. Frekvence molekulárních vibrací  $\Phi_\infty$  je běžně větší v porovnání s frekvencí přeskoků  $\Phi$ . Daná molekula udělá nahodile různým směrem  $\Phi_t$  přeskokových kroků za čas  $t$ . Za tento čas  $t$  tak ona molekula překoná střední kvadratickou vzdálenost  $\overline{r^2}$ , která je dána součinem počtu přeskokových kroků a druhé mocniny přeskokové vzdálenosti.

$$\overline{r^2} (= 3\overline{x^2}) = \Phi t \delta^2 \quad (5)$$

Ve směru osy  $x$  urazí molekula střední kvadratickou vzdálenost  $\overline{x^2}$ , která je shodná se vzdáleností, jakou urazí molekula i ve směru osy  $y$  a  $z$ . Z toho vyplývá určení velikosti střední kvadratické vzdálenosti  $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}$ .

$$D = \frac{1}{6} \Phi \delta^2 \quad (6)$$

Difúzní koeficient v nízkomolekulární kapalině je dán přeskokovou frekvencí a druhou mocninou přeskokové vzdálenosti. Přeskoková frekvence je teplotně závislá veličina, jejíž velikost se s rostoucí teplotou zvyšuje. Naproti tomu je přeskoková vzdálenost prakticky teplotně nezávislá. Ve vysokých teplotách, kdy se velikost přeskokové vzdálenosti blíží frekvenci molekulárních vibrací, bude hodnota difúzního koeficientu blízká  $D_\infty$  řádu  $\frac{1}{6} 10^{13} (0,6 \cdot 10^9) \approx 10^{-6} m^2 s^{-1} \approx 10^{-2} cm^2 s^{-1}$ .

Síla potřebná k rovnoměrnému přímočarému pohybu molekuly v daném prostředí o jednotkové rychlosti je definice frikčního koeficientu  $k_f [N \cdot s \cdot m^{-1}]$ . Podle Einsteinova vztahu, kde je Boltzmannova konstanta  $k = \frac{R}{N_A}$ , souvisí frikční koeficient s koeficientem difúze.

$$k_f = \frac{kT}{D} \quad (7)$$

Uvedené vztahy platící pro kulové molekuly je možné modifikovat pro lineární makromolekuly. Makromolekula však nesmí přeskočit do vakancí jako celek, nýbrž pouze její část. Z toho vyplývá nutná menší velikost vakancí a pohyb makromolekul po částech. Segment řetězce, což je několik atomů základního řetězce spojených otáčivými vazbami, se chová téměř jako nezávislá kinetická jednotka, protože má poměrnou volnost pohybu. Přeskok segmentu je tak základním dějem při difúzi v makromolekulární soustavě. Nahraďme reálnou makromolekulu za volně skloubený řetězec rovnocenných segmentů o délce  $a$  a počtu  $Z$ . Segmentovým frikčním koeficientem  $k_{f,s}$  označme sílu, která je zapotřebí k pohybu seg-

mentu řetězce mezi jinými segmenty jednotkovou rychlostí. Symbolem  $Zk_{f,s}$  vyjádříme frikční koeficient celého řetězce, který analogicky souvisí se vztahem vyjadřujícím frikční koeficient difúze.

$$Zk_{f,s} = \frac{kT}{D} \quad (8)$$

Posun těžiště řetězce o vzdálenost  $\left(\frac{\delta}{Z}\right)$  je vyvolán přeskokem segmentu řetězce do vzdálenosti  $\delta$  ve shodném směru s posunem těžiště. Z přeskokové frekvence segmentů  $\Phi$  vychází celkový počet přeskoků  $Z\Phi t$  za dobu  $t$ . Vzdálenost, kterou za tuto dobu urazí těžiště je  $3\overline{x^2} = Z\Phi t \left(\frac{\delta}{Z}\right)^2$ , koeficient difúze řetězce bude potom následující.

$$D = \frac{\Phi\delta^2}{6Z} \quad (9)$$

Z uvedeného vztahu vyplývá nepřímá úměrnost difúzního koeficientu na rostoucí délce řetězce. Je však nutné upozornit na možné použití tohoto vztahu pouze pro oblasti menších hodnot  $Z$ , kde se ještě neprojeví existence fyzikálních uzlů. Nabízí se dosažení difúzního koeficientu do rovnice frikčního koeficientu difúze.

$$k_{f,s} = \frac{6kT}{\Phi\delta^2} \quad (10)$$

Z takto upraveného vztahu je zřejmá nezávislost segmentového frikčního koeficientu na délce řetězce. To umožňuje použití toho vztahu i pro dlouhé řetězce obsahující zapleteniny. [6]

#### 4.1.2 Viskozita

Newtonův viskozitní zákon definuje viskozitu  $\eta$  (koeficient viskozity) jako konstantu úměrnosti mezi smykovým napětím a rychlostí smykové deformace. Viskozita je také množství energie  $w_d$  disipující se do objemové jednotky při jednotkové smykové rychlosti za jednotku času.

$$\dot{w} = \eta\dot{\gamma}^2 = \frac{\sigma^2}{\eta} \quad (11)$$

Disipující energie se dá vypočítat u kratších řetězců bez zapletenin. Pohybem jednoho polymerního klubka okolní taveninou za jednotku času se spotřebuje množství frikční energie  $w_{d,m}$ .

$$w_{d,m} = \frac{1}{6}\overline{s^2}Zk_{f,s} \quad (12)$$



Plošný průmět klubka je úměrný gyračnímu poloměru<sup>1</sup>. Součin druhé mocniny plošného průmětu klubka  $\overline{s^2}$  a frikčního koeficientu řetězce je veličina  $w_{d,m}$ . Vynásobením tohoto vztahu počtem  $\left(\frac{N_A \rho}{M}\right)$  polymerních klubek v jednotce objemu získáme viskozitu (množství disipované energie  $w_d$ ).

$$\eta = \frac{\rho N_A \overline{s^2}}{6M} Z k_{f,s} \quad (13)$$

Veličina vyjádřena podílem druhé mocniny plošného průmětu klubka  $\overline{s^2}$  a molární hmotnosti  $M$  příliš nezávisí na chemické konstituci řetězce, podle experimentálních studií. Hodnoty kolem  $1 \cdot 10^{-18} m^2 mol kg^{-1}$  nabývají neporušená klubka polyisobutylenu, polyisoprenu a polystyrenu. U nezapletených řetězců je tak viskozita v zásadě určena frikčním koeficientem řetězců  $Z k_{f,s}$ . Převrácenou hodnotu viskozity, označovanou jako tekutost, lineárních řetězců bez obsahu zapletenin můžeme vyjádřit dosazením do předchozího vztahu.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\rho RT \left(\frac{\overline{s^2}}{M}\right) Z} \delta^2 \Phi \quad (14)$$

Je patrné, že rychlost toku  $\frac{1}{\eta}$  i rychlost difúze  $D$  jsou významně určovány segmentovou pohyblivostí  $\Phi$ . V principu se z rovnice pro výpočet koeficientu difúze řetězce a z rovnice převrácené hodnoty viskozity může nejvíce měnit právě přeskoková frekvence. Ta se může změnit až v rozmezí mnoha dekadických řádů. [6]

## 4.2 Teorie volného objemu a energetické teorie

Teorie volného objemu je popisována řadou teorií.

### 4.2.1 Teorie volného objemu – Cohenova a Turnbullova

Jednou z nich je i teorie Cohenova a Turnbullova, která popisuje model kapaliny s různě velkými vakancemi. Velikost těchto vakancí se v průběhu času, vlivem tepelného pohybu, neustále mění jejich přemístováním. Podle této teorie je přeskoková frekvence částic, molekul a segmentů určována faktory pravděpodobnostními a nikoliv faktory energetickými.

---

<sup>1</sup> gyrační poloměr = parametr charakterizující velikost částice libovolného tvaru [18].

Pravděpodobnost přeskočení částice kapaliny na nové místo je úměrná pravděpodobnosti výskytu dostatečně velké vakance v jejím sousedství. Objem takovéto dostatečně velké vakance musí být větší, než minimální kritický objem  $V^+$ . Tato teorie pracuje s proměnnou veličinou  $v_f$ , což je průměrný volný objem připadající na jednu částici. Je vyjádřen jako podíl součtu všech vakancí v soustavě a počtem částic soustavy.

Ze závěrů této teorie vyplývá velmi silná závislost přeskokové frekvence na  $v_f$ . I malá změna  $v_f$  je tedy schopná vyvolat až řádové změny přeskokové frekvence.

$$\Phi = \Phi_{\infty} e^{-\frac{\gamma^+ v^+}{v_f}} \quad (15)$$

Numerický faktor  $\gamma^+$  je blízký jednotce a kritický objem vakance  $V^+$  je parametr rovnice. Teorie volného objemu neposkytuje výsledek ve tvaru zřetelné závislosti přeskokové frekvence na vnějších parametrech. Těmito parametry může být teplota, tlak. Spojením této rovnice s rovnicí difúzního koeficientu, nebo rovnicí pro tekutost získáme jen určitou korelaci transportních vlastností systému  $D$ ,  $\eta$  a částí objemu  $v_f$ . Přitom zůstává veličina  $v_f$  operace nedefinována. Teprve až zavedením nějakého opodstatněného předpokladu o teplotní závislosti volného objemu  $v_f$  získáme něco bližšího o teplotní závislosti difúze a toku.

S rostoucí teplotou se jen nepatrně mění vlastní objem molekul, což znamená způsobení teplotní expanze kapaliny převážně expanzí volného objemu. Čili růstem četností výskytů a průměrné velikosti vakancí. V prvním přiblížení je zvětšování objemu kapaliny s teplotou lineární, můžeme zavést předpoklad, že je veličina  $v_f$  lineární funkcí teploty. Pro potřebu dalšího zjednodušení zavedeme veličinu  $f$ .

$$f = \frac{v_f}{\gamma^+ V^+} \quad (16)$$

Při předpokladu velikosti numerického faktoru  $\gamma^+ = 1$  a přibližně stejné velikosti kritického objemu vakance a přeskakující částice, bude veličina  $f$  poměrem volného a obsazeného objemu.

Nazveme ji poměrný volný objem. Podle předpokladu bude jeho závislost na teplotě lineární.

$$f = \alpha_f (T - T_{\infty}) \quad (17)$$

Koeficient teplotní roztažnosti poměrného volného objemu je vyjádřen jako  $\alpha_f = \frac{df}{dT}$ . Teplota, při které by  $f$  nabylo extrapolací z oblasti kapalin nulovou hodnotu, je označena  $T_{\infty}$ .

Nabytí nulové hodnoty  $f$  je však podmíněno dosažením nereálně pomalého ochlazování. Tříparametrové funkce budou po dosažení do rovnic teplotní závislosti  $\Phi$ ,  $D$ ,  $\eta$ .

$$\Phi = \Phi_{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{\alpha_f(T-T_{\infty})} \right] \quad (18)$$

$$D = D_{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{\alpha_f(T-T_{\infty})} \right] \quad (19)$$

$$\eta = \eta_{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{\alpha_f(T-T_{\infty})} \right] \quad (20)$$

Předexponenciální faktory  $D_{\infty}$  a  $\eta_{\infty}$  vycházejí z rovnice pro koeficient difúze řetězce, respektive převrácenou hodnotu viskozity, nejsou vůbec či jen minimálně závislé na teplotě. Extrapolovaná hodnota  $D$  by klesla na nulu a viskozita by se zvýšila do nekonečna při teplotě  $T_{\infty}$ . [6]

#### 4.2.2 Energetická teorie

Energetická teorie je druhou skupinou teorií, která se na tok a difúzi dívá odlišně. Podle ní se může přeskok částic uskutečnit pouze v případě, získá-li částice v průběhu tepelného pohybu jistou nadbytečnou či aktivační energii  $e_d$  na překonání energetické bariéry, která odděluje její polohu od polohy vakance. Podle Boltzmannova vztahu je pravděpodobnost získání takovéto energie částicí úměrná  $\exp\left(-\frac{e_d}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$ , kde je tato aktivační energie  $E_d$  [J mol<sup>-1</sup>] vztažena na 1 mol. Pravděpodobnost přeskoků ve směru působícího smykového napětí je zvýšena při toku. Při tom má vliv také aktivační energie viskózního toku  $E_{\eta}$ . Ve tvaru Arrheinovy rovnice budou vypočítané dvouparametrové teplotní závislosti.

$$D = D'_{\infty} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (21)$$

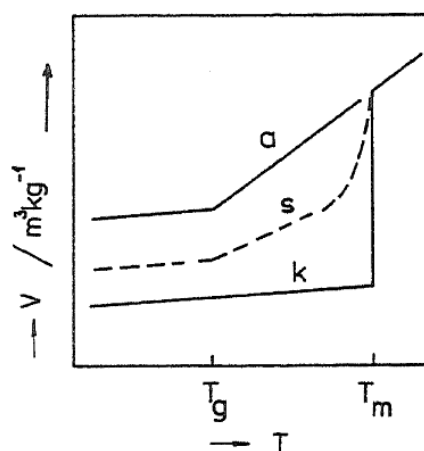
$$\eta = \eta'_{\infty} e^{\frac{E_{\eta}}{RT}} \quad (22)$$

Z rovnic je vidět, že extrapolací při absolutní nule by se koeficient difúze mohl snížit k nule, nebo naopak viskozita by se mohla zvýšit k nekonečnu. [6]

### 4.3 Teplota skelného přechodu a termodynamická teorie

Při ochlazování kapaliny či taveniny složené ze symetrických molekul dochází při teplotě  $T_m$  ke krystalizaci a její objem se při tom skokově změní. Nejčastěji se však sníží. Při při-

lišné rychlosti ochlazování může dojít, z kinetických důvodů, k situaci, že ke krystalizaci nedojde. Podchlazená kapalina na nižší teplotu než je její normální krystalizační teplota, zvyšuje svoji viskozitu, až se nakonec změní v tvrdé sklo. V principu je tak možné přivést do sklovitého stavu všechny látky při dostatečné rychlosti ochlazování. Tímto způsobem se dají vyrobit amorfní sklovité kovy, nebo získat sklovitou vodu. Látka složená z nesymetrických molekul, nekystalizuje vůbec, takže přeměna taveniny či kapaliny ve sklo nečiní žádný problém, při jakékoliv teplotě ochlazování. Klesající teplota způsobí zmenšení objemu, které se v oblasti skelného přechodu náhle zpomalí. Tímto jevem se z teoretického hlediska nejvýhodněji definuje základ teploty skelného přechodu  $T_g$ .



Obrázek 22. Schéma teplotní závislosti polymerů v oblasti  $T_g$  a  $T_m$  [6]

Obrázek 22 popisuje teplotní závislost polymerů na měrném objemu. A to pro polymery amorfní {a}, semikrystalické {s} a zcela krystalické (hypotetické) {k}. [6]

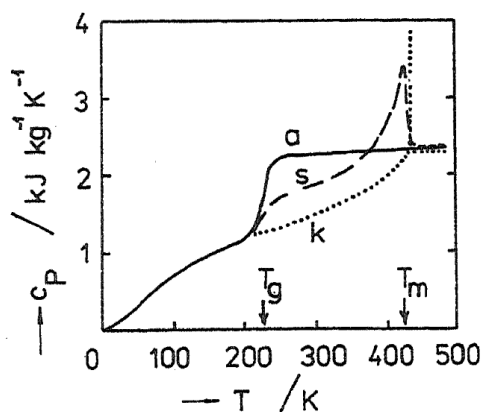
#### 4.3.1 Objemová měření

Stanovení teploty  $T_g$  je možné dilatometricky sledováním teplotní závislosti lineárního rozměru vzorku. Tento rozměr se nejčastěji měří při konstantní rychlosti ochlazování nebo ohřevu. Obvyklou rychlostí je jeden stupeň za minutu. Desetinásobné zpomalení rychlosti ohřevu či ochlazování způsobí posun  $T_g$  asi o 3K. Zcela amorfní polymer má teplotní závislost měrného objemu nad i pod  $T_g$  přibližně lineární. [6]

### 4.3.2 Kalorimetrická měření

Použití moderních automatizovaných metod DTA<sup>2</sup> a DSC<sup>3</sup> je kalorimetrie jednodušší než dilatometrie. Metodou DSC dostaneme teplotní závislost měrné kapacity při konstantním tlaku  $c_p$  [ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]. Ta je v oblasti kapalně i sklovitě rostoucí funkcí teploty, na rozdíl od prakticky konstantního koeficientu teplotní roztažnosti. V kapalně oblasti je směrnice  $\frac{dc_p}{dT}$  menší, než v oblasti sklovitě. Měrná tepelná kapacita rychle stoupá v okolí teploty skelného přechodu. Obvykle se určuje podle polohy inflexního bodu závislosti. Obvyklá hodnota  $C_p$  polymerů při teplotě 20 °C je v intervalu asi od 1 do 2  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . [20]

Měřením pomocí metody DTA se  $T_g$  vyhodnotí z posunu základní linie. [6]



Obrázek 23. Tepelná závislost měrné tepelné kapacity  $c_p$  [1]

### 4.3.3 Termodynamická teorie skelného přechodu

Fázové přechody I. řádu je označení termodynamických přechodů, u kterých se skokem mění základní termodynamické funkce. Jsou to funkce objemu, entropie a relaxačního spektra. Příkladem takovýchto přechodů je tání, var, přeměna krystalické modifikace atd.

Jako fázové přechody II. řádu označujeme termodynamické přechody, při kterých se skokem mění první derivace základních termodynamických veličin. Jde například o koeficient roztažnosti, stlačitelnosti či tepelnou kapacitu. Změny  $\alpha$ ,  $c_p$  při skelném přechodu vykazují znaky přechodu druhého řádu. Dříve tak byla teplota  $T_g$  označována jako přechod II. řádu.

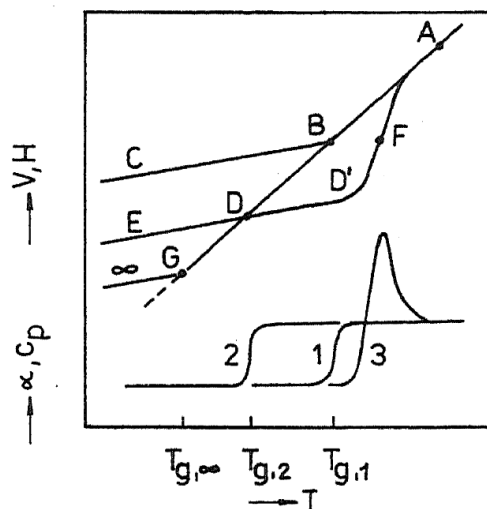
<sup>2</sup> DTA = Differential thermal analysis – diferenciální termická analýza měří rozdíl teploty při zahřívání, nebo ochlazování ve srovnání s referenčním vzorkem [20].

<sup>3</sup> DSC = Differential scanning calorimetry – diferenciální skenovací kalorimetrie stanovuje množství tepla potřebné na vyrovnání teploty měřeného vzorku a referenčního materiálu při zahřívání či ochlazování [1].

To však vyvrátila námitka zdůrazňující nerovnováznost měření termodynamických veličin v okolí  $T_g$ . Jsou ovlivněna vlivem času a historie vzorku, takže  $T_g$  není možné považovat za termodynamicky definovaný přechod. [6]

#### 4.3.4 Časový faktor při měření teploty $T_g$

Obrázek 24 schematicky ukazuje vliv času a teplotně – časovou historii zkušebního tělesa na  $T_g$ . Rychlým ochlazováním taveniny s výchozím bodem entalpie nebo objemu v bodě A, se systém pohybuje po dráze ABC s hodnotou  $T_{g1}$  v bodě B. Následným rychlým ohřevu se systém vrací do bodu A po stejné dráze. Pomalým ochlazováním z bodu A se systém pohybuje dráhou ADE se zlomem při nižší teplotě  $T_{g2}$  v bodě D. Dle vysvětlení volnoobjemovou teorií nemají při rychlém ochlazování vakance dost času na migraci k povrchu systému, a proto v systému zamrzne větší podíl volného objemu. Kvůli tomu není při nižších teplotách než  $T_g$  objem a jiné vlastnosti jednoznačnou funkcí teploty. To znamená, že skelný stav není rovnovážný, vlastnosti skla závisejí na způsobu, jakým se systém na určité teplotu dostal a jak dlouho na ní setrval. [6]



Obrázek 24. Vliv času a teplotně – časové historie vzorku polymeru [6]

### 4.4 Vlivy strukturních faktorů na teplotu $T_g$

Teplotu skelného přechodu ovlivňují strukturní faktory.

#### 4.4.1 Chemická konstituce, konfigurace

Neohebné řetězce jsou z větších segmentů než řetězce ohebné. K přeskoku velkých segmentů je nutná existence větší vakance, která vzniká až při vyšší teplotě. Objemové expan-

zi brání velká mezimolekulová koheze, stejně tak dostatečně velké množství volného objemu vznikne až při vyšší teplotě. Volnoobjemové hledisko tedy vede k prognóze, že  $T_g$  bude tím vyšší, čím budou řetězce méně ohebné a čím větší bude hustota kohezní energie. Ohebné řetězce s malou mezimolekulovou přitažlivostí mají nejnižší teplotu  $T_g$ . [6]

#### 4.4.2 Změkčovadla

Změkčovadlo je sklotvorná kapalina, čili soustava polymer – změkčovadlo je směsí dvou sklotvorných kapalin, přičemž každá z nich vnáší do systému svůj volný objem. V soustavách silně polárních je situace značně komplikovanější a pozorované jevy nelze vysvětlit jen na základě představ o volném objemu. Příkladem může být přidavek malého množství vody v několika procentech do polyamidů, který způsobí velmi výrazné snížení  $T_g$  až o 30 °C. Patrnou příčinou je nejspíše zablokování interakcí vodíkových můstků. Hustota soustavy se přidavkem vody naopak zvětší. [6]

#### 4.4.3 Statistické kopolymery

U výpočtu teploty  $T_g$  kopolymerů můžeme vyjít z předpokladu, že vnesený volný objem do kopolymeru monomerní jednotkou jednoho druhu je stejný jako v příslušném homopolyměru. [6]

#### 4.4.4 Molární hmotnost polymeru

Do systému vnáší více volného objemu konce molekul, než monomerní jednotka uvnitř řetězce. [6]

#### 4.4.5 Vliv síťování

S rostoucím stupněm síťování obecně roste  $T_g$ , protože zavedení chemické příčné vazby do lineárního polymeru zapříčiní pokles volného objemu v jejím okolí. Tento efekt bývá zpravidla několik stupňů v oblasti řídkých sítí. Při vulkanizaci pryží sírou se navíc projevuje zvýšení polarizace, proto je  $T_g$  o trochu větší než při vulkanizaci peroxidy. V oblasti hustých sítí je  $T_g$  vyšší až o desítky stupňů. [6]

#### 4.4.6 Plniva

Přítomnost plniv ztužujícího typu zapříčiní znehybnění malé vrstvy polymeru na fázovém rozhraní polymer – plnivo. Molekulární pohyblivost zůstává stejná v hlavní části polymerní fáze a vliv plniv na  $T_g$  měřen dilatometricky je proto malý. Naproti tomu je možné při-

dáním plniva velice výrazně zvýšena teplota tvarové stálosti (teplota měknutí). Toho se využívá u kompozitu polymeru a plniva. [6]

#### 4.4.7 Vliv tlaku

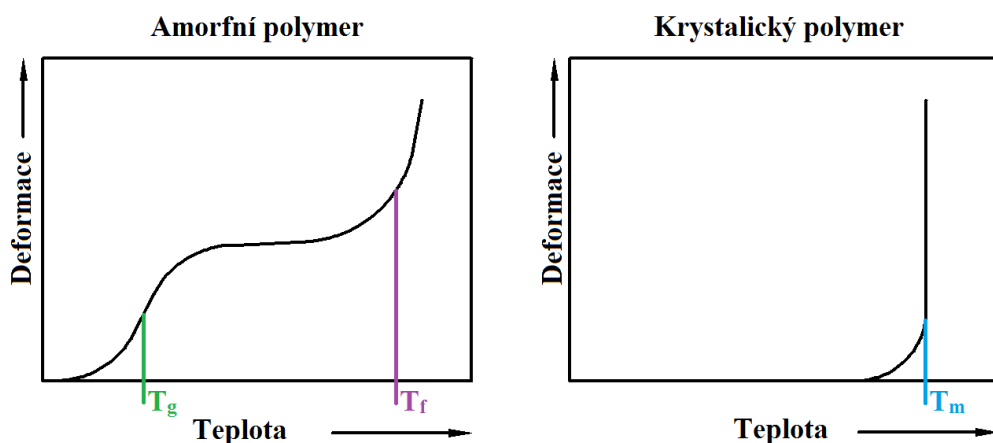
Pokles objemu v oblasti nepříliš vysokých tlaků je pravděpodobně zapříčiněn pouze zmenšením volného objemu. To je důvodem ke zvýšení teploty nad běžnou  $T_g$  při zvýšeném tlaku. Z toho vyplývá, že  $T_g$  s rostoucím tlakem vzrůstá. [6]



## 5 PENETROMETRICKÁ METODA

Měření teplot přechodu polymerů je možné realizovat kromě běžných způsobů (DTA, DSC) také penetrometrickou metodou. Principem této metody je sledování vnikání (penetrace) zatížené penetrometrické jehly (indentoru) do vzorku polymerního materiálu při konstantní, nebo zvyšující se teplotě. Při testovacích, nebo srovnávacích měření nezáleží na ovlivnění naměřených výsledků použitým zatížením. Avšak pro přesná měření je nutné znát závislost mezi naměřenou hodnotou a použitým zatížením. Hloubku vniknutí penetrační jehly do polymerního vzorku můžeme označit jako  $h_p$  [mm]. Zatížení bývá obvykle realizováno závažím na penetrační jehle, přepočítané na jednotku plochy. Označujeme ho  $P$  [g/mm<sup>2</sup>].

Výhody této metody spočívají v její jednoduchosti, rychlosti, citlivosti a velmi dobré reprodukovatelnosti.

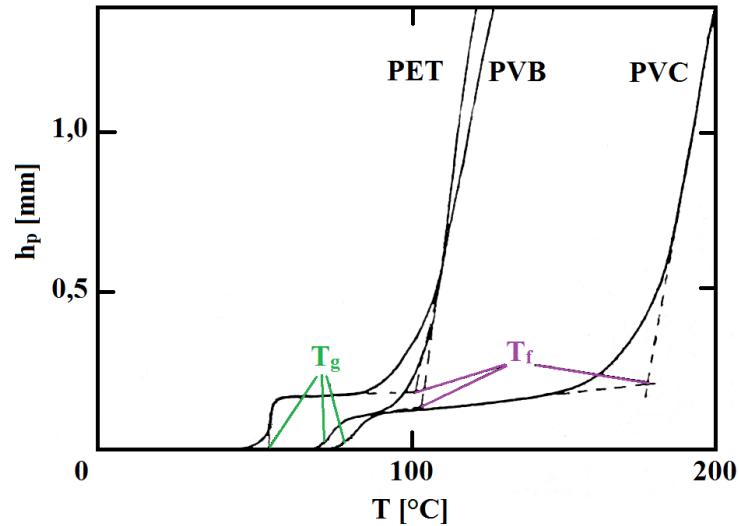


Obrázek 25. Termomechanická křivka amorfního a krystalického polymeru [3]

Uvažováním teploty tání krystalů jako hlavního nositele mechanické soudržnosti vzorku by hodnotě bodu tání  $T_m^0$  (teplota, při které vymizí poslední nejlépe vyvinuté krystality) odpovídala teplota, při níž by jehla penetrometru volně pronikla vzorkem bez působení vnějšího tlaku. Tuto hodnotu by bylo v praxi prakticky nemožné nějakým způsobem naměřit. Znalostí závislosti penetrometricky stanovených hodnot teplot tání na použitém zatížení však umožňuje tuto teplotu odpovídající nulovému zatížení získat extrapolací. Obdobně je tomu u závislosti teploty skelného přechodu  $\{T_g\}$  na zatížení. Pro teplotu tečení amorfní fáze  $\{T_f\}$  platí empirický vztah mezi naměřenou hodnotou a použitým zatížením. [9]

## 5.1 Použití penetrometrické metody u amorfních polymerů

Měřením amorfních polymerů penetrometrickou metodou získáme jejich teplotu skelného přechodu  $\{T_g\}$  a teplotu tečení amorfní fáze  $\{T_f\}$ . [9]

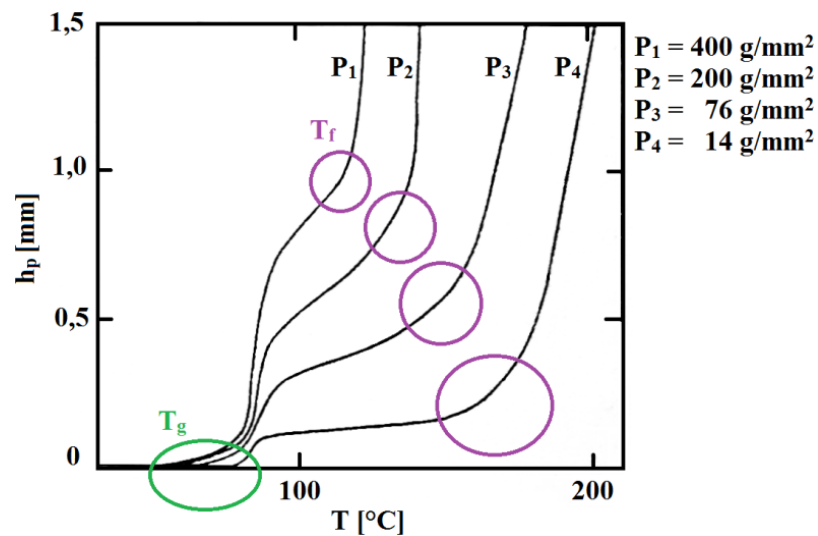


Obrázek 26. Penetrometrická křivka pro typicky amorfní polymery [9]

### 5.1.1 Měření teploty skelného přechodu $\{T_g\}$

Teplota skelného přechodu charakterizuje přechod amorfní fáze ze stavu skelného (podchlazené taveniny) do stavu elasticko-plastického.

Tato veličina je prakticky nezávislá na použitém zatížení, viz Obrázek 27. [9]



Obrázek 27. Penetrometrické křivky PVC pro různá zatížení [9]

### 5.1.2 Měření teploty tečení amorfní fáze $\{T_f\}$

Počátek tečení amorfní fáze je vyjádřen teplotou  $T_f$ . Vlivem různého zatížení se tato teplota silně mění. Vyrůstající zatížení má za následek snižování  $T_f$  a její asymptotické blížení k hodnotě  $T_g$ .

Z důvodu potřeby porovnávání výsledků měření stanovených při různém zatížení a případné vztažení těchto výsledků na nulové zatížení byl odvozen empirický vztah mezi teplotou tečení amorfní fáze  $\{T_f\}$  a použitým zatížením  $\{P\}$ .

$$\frac{1}{(T_f - T_g)} - \frac{1}{(T_f^0 - T_g)} = K_a \sqrt{P} \quad (23)$$

$T_f^0$  [°C] je teplota tečení při nulovém zatížení a  $K_a$  [-] je konstanta závislá na polymeru a jeho molekulové váze. Extrapolovanou hodnotu  $T_f^0$  pak dostaneme vyjádřením z rovnice (23).

$$T_f^0 = T_g - \frac{(T_f + T_g)}{K_a \sqrt{P}(T_f - T_g) - 1} \quad (24)$$

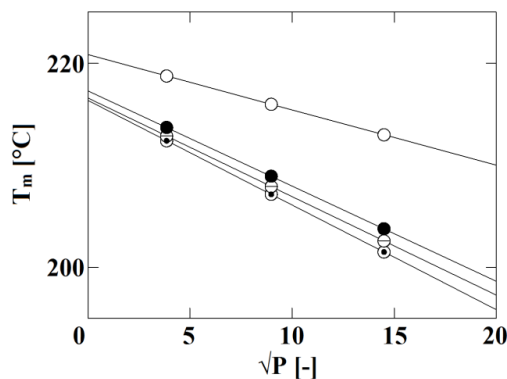
Praktický význam znalosti závislosti  $T_f$  na  $P$  je v možnosti předvídat zda za zadaných podmínek dojde k trvalé deformaci materiálu. [9]

## 5.2 Použití penetrometrické metody u krystalických polymerů

Měřením krystalických polymerů penetrometrickou metodou získáme jejich teplotu tání krystalitů  $\{T_m\}$ . [9]

### 5.2.1 Měření teploty tání krystalitů $\{T_m\}$

Obecná závislost teploty tání krystalitů na použitém zatížení je křivková. Případná extrapolace pro nulové zatížení by byla obtížná. Aby se dosáhlo závislosti lineární, provádí se vynášení závislosti hodnot  $T_m$  na  $\sqrt{P}$ .



Obrázek 28. Závislost  $T_m$  na  $\sqrt{P}$  u poly-6-kaproamidu o různé krystalinitě [9]

Teplota tání pro nulové zatížení se dá vypočítat ze vztahu (25).

$$T_m^0 = K\sqrt{P} - T_m \quad (25)$$

Teplota  $T_m$  [°C] je stanovena při zatížení  $P$  [g/mm<sup>2</sup>],  $K$  [-] je konstanta charakteristická pro daný vzorek (směrnice závislosti  $T_m$  na  $\sqrt{P}$ ). Absolutní hodnota  $K$  je nižší u vzorků s vyšším stupněm krystalinity.

Čím více je polymer krystaliničtější, tím menší je snížení teploty tání vlivem zatížení. Je tedy možné používat konstanty  $K$  i  $k$  k charakterizování vnitřní struktury některých polymerů. Tento vztah však nebude jednoduchý, zejména protože na něj má vliv například větvení u polyetylenů. [9]

## 6 SOUHRN TEORETICKÉ ČÁSTI

Polymerní látky jsou materiály vyznačující se dlouhými řetězci, obecně o nich pojednává první kapitola teoretické části. Jejich složité vnitřní struktury je věnována část druhá, ve které jsou vysvětleny pojmy jako konstituce, konfigurace, konformace i morfologie jak u amorfních, tak i krystalických polymerů. Třetí část se zabývá problémem tepelného chování u obou skupin. Čtvrtá část rozšiřuje problematiku třetí části a to konkrétně teplotu skelného přechodu, kterou rozvádí na úrovni polymerních řetězců. Rozebírá mimo jiné i vlivy strukturních faktorů jako jsou změkčovadla, síťování, plniva na tuto teplotu. Poslední kapitola teoretické části stručně seznamuje s penetrometrickou metodou pro stanovení teplotních vlastností polymerních materiálů.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 STANOVENÍ CÍLU PRAKTICKÉ ČÁSTI

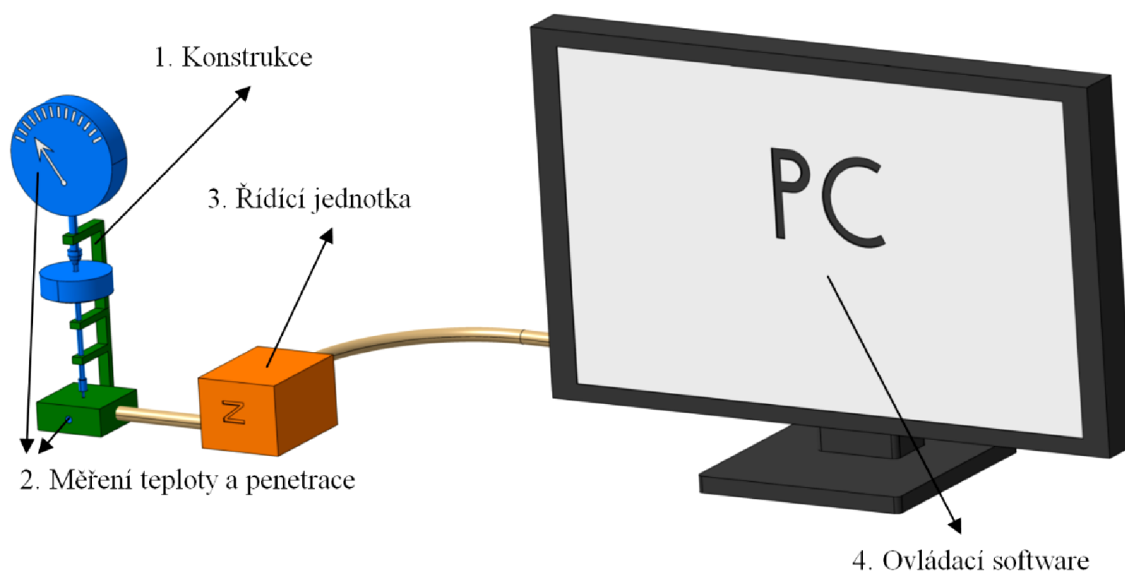
Cílem této diplomové práce je návrh konstrukce laboratorního penetrometru, umožňujícího měření teplot přechodu polymerů penetrometrickou metodou. Celá konstrukce je rozdělena do čtyř dílčích částí, viz Obrázek 29.

První část bude zaměřena na vlastní návrh konstrukce přístroje. Tento návrh bude doplněný o soupis požadavků na funkci a materiál jednotlivých částí.

Druhá část bude zasvěcena návrhu měření teploty a penetrace indikátoru. Jejím obsahem bude seznam požadavků na tato měření a volba vhodného řešení.

Třetí část se bude zabývat návrhem řídicí jednotky přístroje a jejím propojením s PC. Obsahem bude soupis požadavků na funkci navrhovaného řešení.

Tématem čtvrté části bude návrh ovládacího software.



Obrázek 29. Schéma dílčích částí přístroje

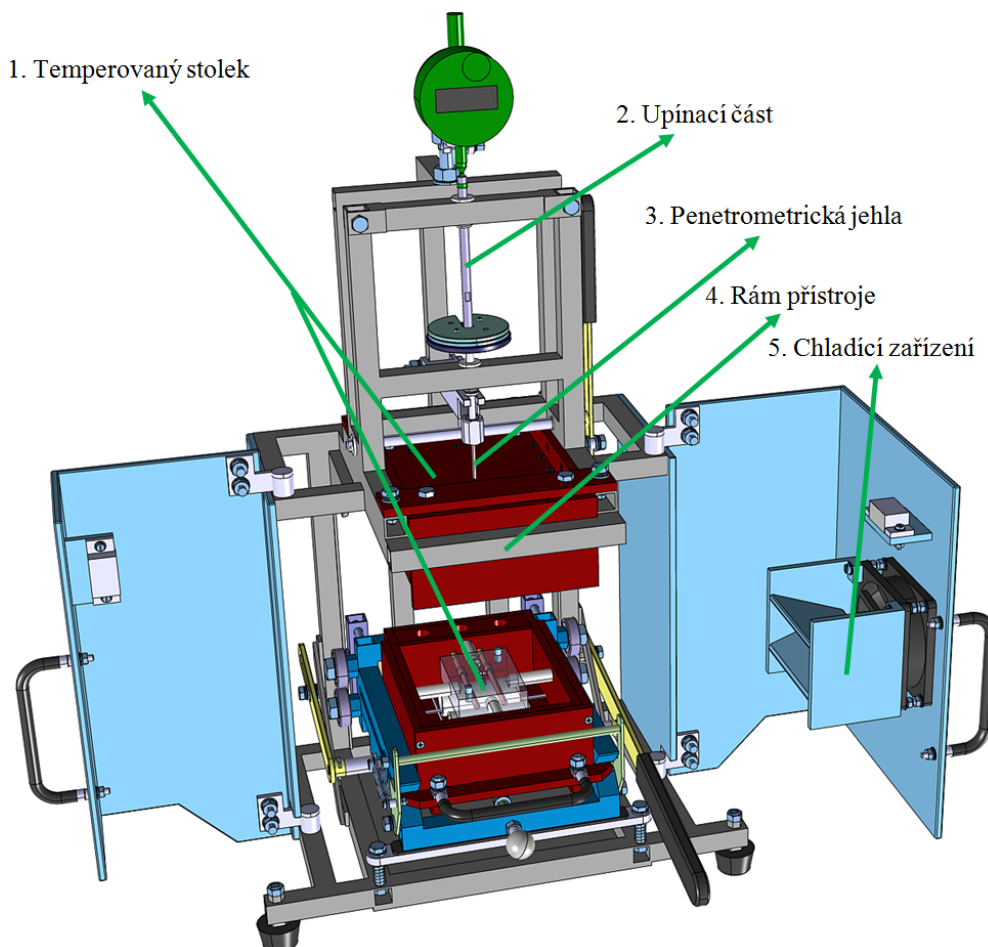
## 8 NÁVRH KONSTRUKCE PŘÍSTROJE

Konstrukce přístroje má umožnit provádění zkoušek penetrometrickou metodou při různém zatížení a různých teplotách. Velikost vzorku byla stanovena na ( $\text{ØD} \times \text{H}$ )  $\text{Ø4} \times 3 \text{ mm}$ . Maximální průměr penetrometrické jehly byl stanoven na 2 mm. Model konstrukce je vytvořen v programu CATIA v5R18 společnosti Dassault Systèmes.

Z požadovaných funkcí vyplívají požadavky na samotnou konstrukci přístroje:

- a) vložení vzorku polymeru do pracovní komory a vyjmutí či degradace (vypálení) změřeného vzorku,
- b) vyhřívání pracovní dutiny dle požadavků konkrétního měření,
- c) upnutí jehel s různým tvarem čela, které vniká do vzorku,
- d) nastavení síly působící na jehlu pomocí závaží.

Pro přehlednost je konstrukce rozdělena do několika částí, přičemž každá z nich plní určité dílčí požadavky na funkci celého přístroje. Jednotlivými částmi přístroje jsou temperovaný stolek, upínací část, penetrační jehla, rám přístroje a chladicí zařízení.



Obrázek 30. Dílčí části konstrukce přístroje



## 8.1 Temperovaný stolek

Na konstrukci temperovaného stolku jsou kladeny tyto požadavky:

- a) vytvořit pracovní dutinu přístroje a prostor pro přivedení indikátoru ke vzorku,
- b) zabezpečit temperaci vzorku od pokojové teploty až do oblasti 300 až 400 °C,
- c) omezit tepelné ztráty do okolí,
- d) umožnit čištění přístroje,
- e) jednoduchost výroby.

Z uvedených požadavků na funkci jsou patrné nároky na použité materiály. Ty jsou především tyto:

- a) teplotní odolnost podle konkrétního rozsahu pracovních teplot,
- b) tuhost konstrukce při pracovní teplotě,
- c) dobrá tepelná vodivost materiálu topného stolku,
- d) tepelná izolace krycích materiálů,
- e) snadnou vyrobitelnost použitím konvenčních metod obrábění.

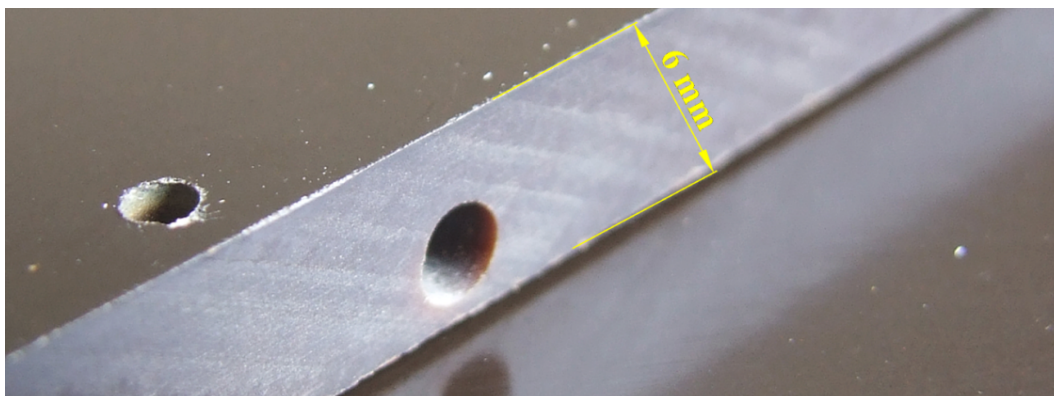
Po zhodnocení požadavků na konstrukci se jeví jako vhodné řešení použití dvoudílného temperovaného stolku s tepelnou izolací okolí. Rozdělení stolku na část spodní a horní umožní snadnou výměnu polymerních vzorků.

Vzhledem k požadavku na jednoduchou výrobu je volba materiálů jednotlivých částí směřována k běžně dostupným materiálům. Konkrétní volba materiálu bude uvedena v popisu každé části.

Návrh konstrukce stolku vychází z použití uzavřeného vzduchového prostoru jako tepelného izolátoru. Tento způsob se často využívá například u konstruování forem pro svou jednoduchost a svou účinnost.

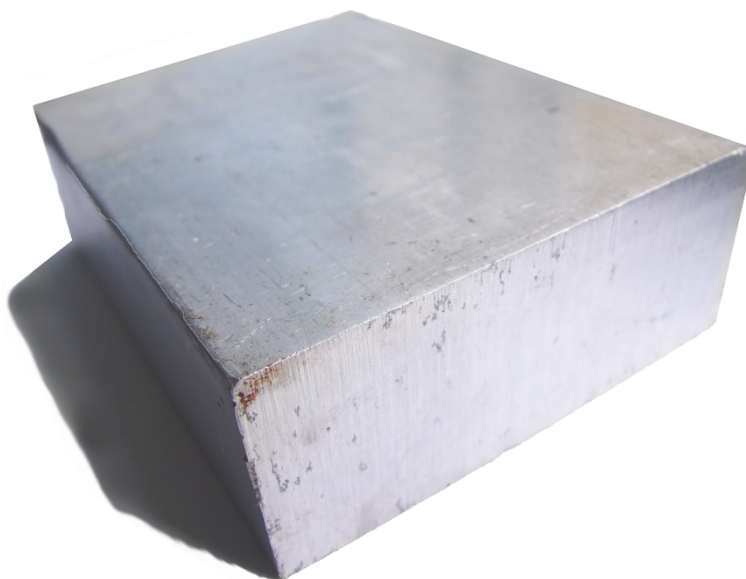
Vzduchová mezera slouží jako izolace vytápěného bloku od krytu stolku, který je vyroben z teplotně méně odolného materiálu, kartitu (pertinaxu). Jde o kompozit, tvořený celulózovým papírem jako výztuží a fenolformaldehydovou živicí jako pojivem. Je to běžně dostupný materiál používaný převážně v elektrotechnice pro svou elektrickou a mechanickou pevnost. Je snadno obrobitelný a použitelný do teploty 140 °C. Dodává se jako polotovar ve formě řezaných desek, přířezů s tloušťkami od 5 ti po 60 mm. Zvolena byla tloušťka 6 mm. Kryt by bylo teoreticky možné vyrobit i z keramického materiálu, který má výrazně

větší tepelnou odolnost, avšak za cenu výrazného zkomplikování celé konstrukce. Jak po stránce technologické, finanční, tak i časové. [23]



Obrázek 31. Hrana desky kartitu (pentinaxu) s vyvrtaným otvorem

Samotný blok stolku je vyroben z duralu (slitiny hliníku, mědi a manganu). Tento materiál byl zvolen hlavně pro své vhodné tepelné vlastnosti, tepelnou odolnost, dostupnost, cenu a dobrou obrobitelnost.



Obrázek 32. Duralový polotovár pro výrobu bloku stolku

Vytvoření vzduchové mezery mezi krytem a blokem stolku je realizováno keramickými izolátory. V amatérských podmínkách je výroba několika rozměrově stejných výrobků velmi náročná. Zakázková výroba je dostupná, avšak časově a finančně náročná. Keramika jako materiál je dnes běžně používána a vyrábí se z ní celá řada výrobků. Byla proto snaha hledat řešení právě mezi těmito výrobky. Jako použitelné byly nakonec shledány tavné pojistky s keramickým tělem. Na trhu je dostupná celá řada rozměrů, běžně od ( $\text{ØD} \times \text{L}$ ) 5 x 20 mm až po 22 x 58 mm. Po mechanické stránce se jedná se o keramickou trubici

s kovovými kontakty na čelech, které jsou vnitřním prostorem spojeny vodičem. Vnitřní prostor kolem vodiče je vyplněn křemičitým pískem.



Obrázek 33. Keramické tavné pojistky

Pro použití pojistek jako izolátorů je tak potřeba je rozebrat a odstranit kontakty, vodič s křemičitým pískem. Odstranění čel je znesnadněné křehkostí keramiky a vyžaduje opatrnost.



Obrázek 34. Prasklé keramické tělo pojistky

Vhodným způsobem se ukázalo být nařezání kontaktů na dvou proti sobě ležících místech na obvodu pomocí řezného kotouče úhlové brusky a následné vyhnutí, vytočení čel.



Obrázek 35. Rozebraná tavná keramická pojistka

Pro definované dosažení a případné udržování požadované teplotní oblasti je nutný nejen výběr vhodného topného elementu, ale také vhodného teplotního čidla.

### 8.1.1 Výběr temperačního elementu

Pod pojmem temperace lze zařadit jak chlazení, tak i ohřev požadované součásti. Navrhovaná konstrukce ve verzi, jež je zpracovávána v této diplomové práci počítá pouze s temperací pracovního stolku během měření. Nicméně používání výrazu temperace namísto pouhého ohřívání je záměrné, protože je možné další rozšíření konstrukce například o podchlazování.

Pro navrhovanou konstrukci je třeba zabezpečit ohřev stolku. Za topný element lze považovat takový funkční celek, který předá teplo do požadovaného místa pomocí mechanismu sdílení tepla.

Topné elementy lze obecně rozdělit podle principu ohřevu:

- 1) kontaktní – topný element je v přímém kontaktu s ohříváním místem,
  - elektrická odporová tělesa
  - plamenový hořák
  - Peltierovy články
- 2) bezkontaktní – topný element je vzdálen od ohřívání místa
  - indukční ohřev
  - infračervené zářiče
  - mikrovlnný ohřev

Pro výběr správného topného elementu je potřeba zohlednit všechny požadavky na jeho vlastnosti. Jedná se zejména o požadovanou dosažitelnou teplotu, vzdálenost od místa ohřevu, druh přiváděné energie k přeměně, druh materiálu ohřívání celku, bezpečnost, rozměry.

Na topný element stolku penetrometru jsou tyto požadavky:

- a) dosažení teplot v rozmezí 300 až 400 °C,
- b) co možná nejmenší rozměry a hmotnost,
- c) běžná dostupnost,
- d) bezpečnost obsluhy,
- e) možnost jednoduché automatizované regulace pomocí elektrických signálů.

Běžně dostupný výčet topných elementů se tak zmenší například o plynové hořáky (nutnost složitých krytů k zajištění bezpečnosti obsluhy, složitější regulace pomocí elektrických signálů).

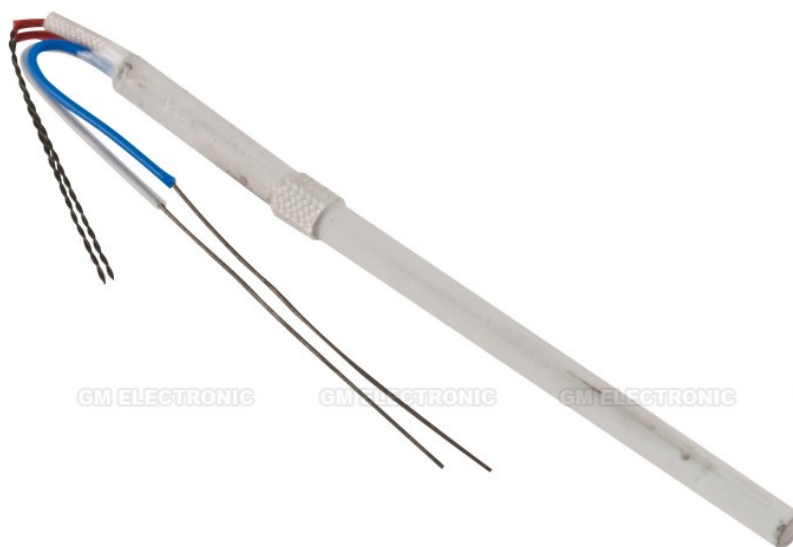
Jako vhodné se naopak jeví elektrické odporové topné články. Jsou běžně dostupné v různých typových řadách, provedeních a výkonech.

Zvolená oblast teplot je podobná oblasti pájení pomocí měkkých pájek. Vzhledem k malým rozměrům samotného ohřivaného bloku stolku lze předpokládat potřebný výkon topného elementu v řádu desítek wattů. I potřebný výkon je podobný výkonům elektrických pájecích stanic. Výběr konkrétního typu proto proběhl v segmentu topných tělísek pro elektrické pájecí stanice.

Po prostudování dostupných možností bylo vybráno jako vhodné náhradní topné těleso pro pájecí stanici firmy Pro's Kit SS-216E a 217E. Označení výrobce je N-5SI-216E-H. Jde o válcové keramické těleso, které obsahuje jak odporový topný drát, tak termoelektrický článek (někdy označován také pouze jako termočlánek) pro snímání teploty. Použití tohoto teplotního snímače je diskutováno v kapitole měření teploty a hloubky penetrace. [25], [28]

Tabulka 1. Elektrické parametry topné části topného tělesa N-5SI-216E-H [28]

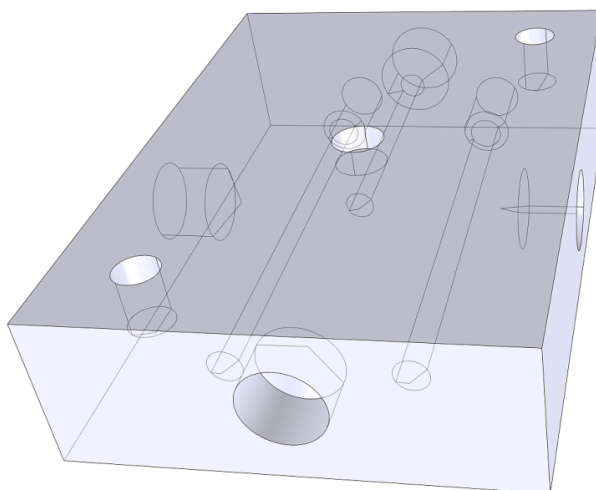
Napětí – U	~ 24 V
Příkon – P <sub>I</sub>	40 W
Odpor – R	19 – 23 Ω
Maximální pracovní teplota – T	480 °C
Průměr topné části – ØD	3,9 mm
Délka topné části – L	52 mm



Obrázek 36. Náhradní topné těleso pro pájecí stanici Pros's Kit [25]

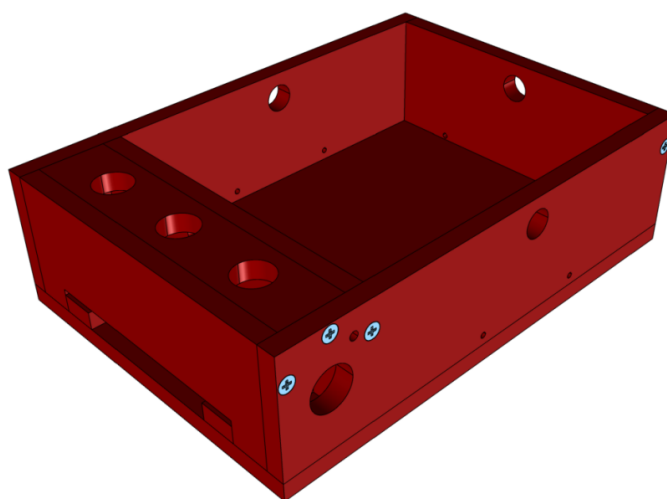
### 8.1.2 Spodní část temperovaného stolku

Samotný blok spodní části stolku je obroběn do tvaru kvádrů o rozměrech (Š x D x H) 50 x 70 x 18 mm. Pracovní dutina přístroje je vytvořena ve středu horní strany tohoto kvádrů. Má tvar neprůchozího otvoru s rovným dnem. Keramické izolátory jsou vloženy v otvorech pro ně vytvořených na obvodových stěnách. Jedna z děr pro izolátor je prodloužena menším průměrem pod pracovní dutinu. Ta je určena pro teplotní čidlo. Symetricky vedle ní jsou vytvořené otvory pro topná tělesa.



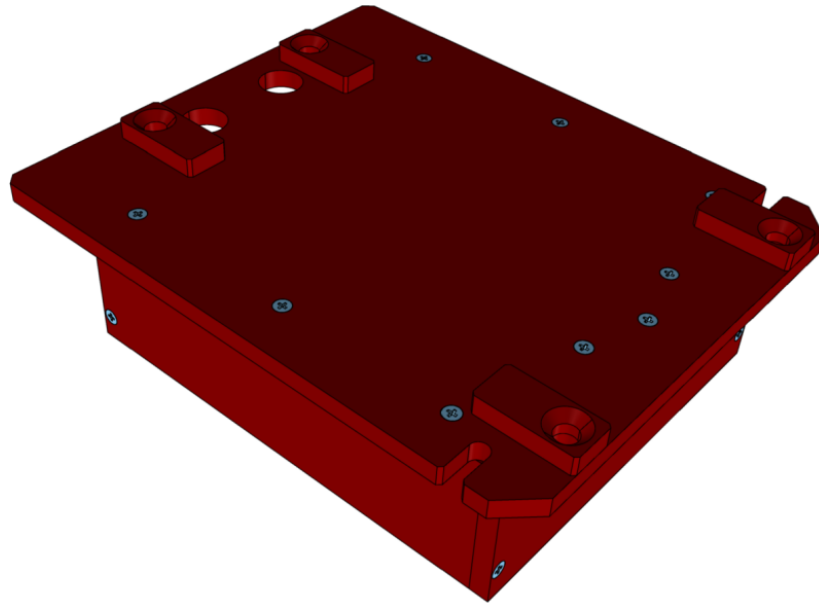
Obrázek 37. Blok spodní části temperovaného stolku

Kryt spodní části stolku je vytvořen z nařezaných plátů kartitu. Tvoří ho dvě vrstvy, které jsou k sobě šroubované pomocí vrutů. V první vrstvě jsou vytvořeny otvory pro keramické izolátory a zajišťovací tyče izolátorů dna krytu. V zadní části je tato vrstva doplněna o oddělenou komoru s otvory pro vodiče k topným tělesům, chladicími otvory a distančními podložkami konektoru.



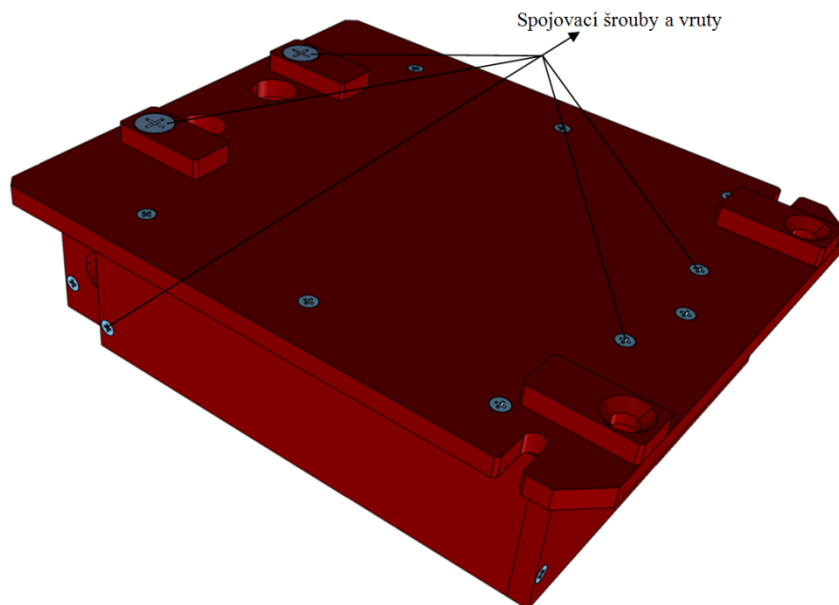
Obrázek 38. Vnitřní vrstva krytu spodní části temperovaného stolku

Druhá vrstva je krycí, zajišťující osový posuv izolátorů. V zadní části jsou v ní vytvořeny chladicí otvory a otvory pro šrouby konektoru. Zespodu jsou čtyři jednoduché nožky. Přední část je doplněna o otvory pro uchycení madla, pro snadnější manipulaci. Spodní deska je po obou bocích ve přední části opatřena drážkami pro čepy aretační branky.



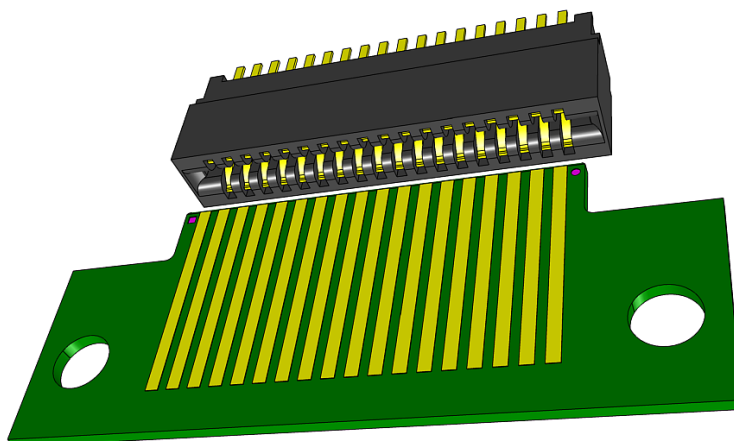
Obrázek 39. Vnější vrstva krytu spodní části temperovaného stolku

Obě vrstvy jsou do sebe vloženy a spojeny pomocí čtyř vrutů a dvou šroubů držících také konektor, viz Obrázek 40. Rozdělením krytu na dvě vrstvy umožní snadnější montáž a demontáž samotného bloku spolu s keramickými izolátory.



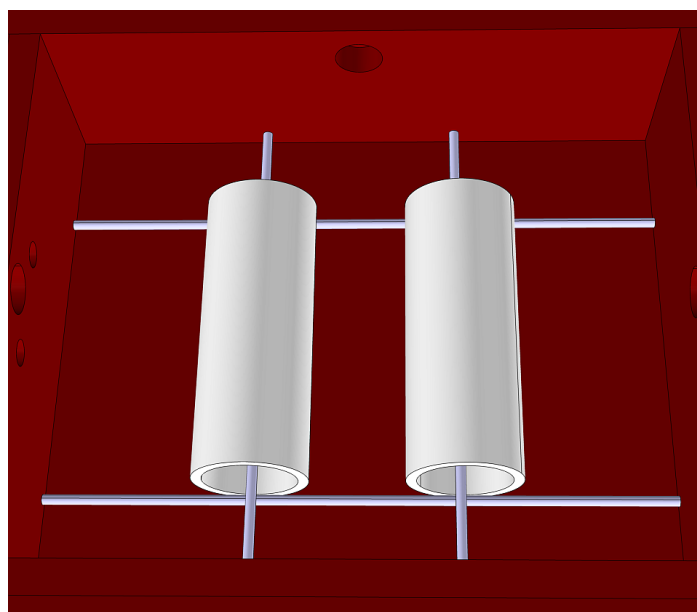
Obrázek 40. Spojení obou vrstev krytu spodní části temperovaného stolku

Pro komfortní přístup ke spodní části stolku, je tato konstruována jako výměnná. Z tohoto důvodu je na zadní straně opatřena konektorem, přes který se připojuje teplotní čidlo a topná tělíska k rámu přístroje. Jako konektor je použit ISO slot 2 x 18 kontaktů. Jde o slot dříve používaný v počítačích. Slot (zásuvka) je ve tvaru štěrbin s pružnými kontakty, protikus (zástrčka) tvoří plošný spoj. Výhodou tohoto konektoru je snadné navádění obou částí při spojování. Na temperovaném stolku je zástrčka.



Obrázek 41. Model zásuvky a zástrčky konektoru ISO 2 x 18 [26]

Pro izolaci bloku od dna krytu spodní části byly zvoleny dvě pojistky o rozměrech 22 x 58mm. Jsou aretovány na svém místě pomocí zajišťovacích tyčí. Tyto tyče mají průměr 2 mm a jsou uchyceny do vnitřní vrstvy krytu. Pojistky 10 x 38 mm byly zvoleny pro vytvoření vzduchové mezery po stranách.

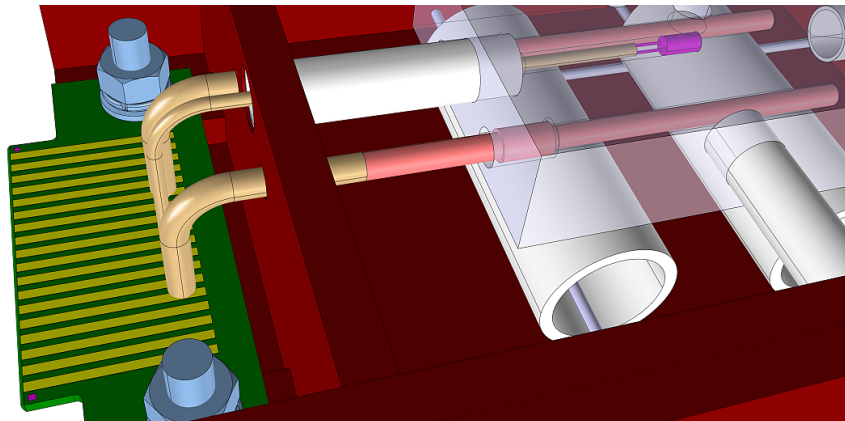


Obrázek 42. Detail aretace izolátorů dna krytu od temperovaného bloku



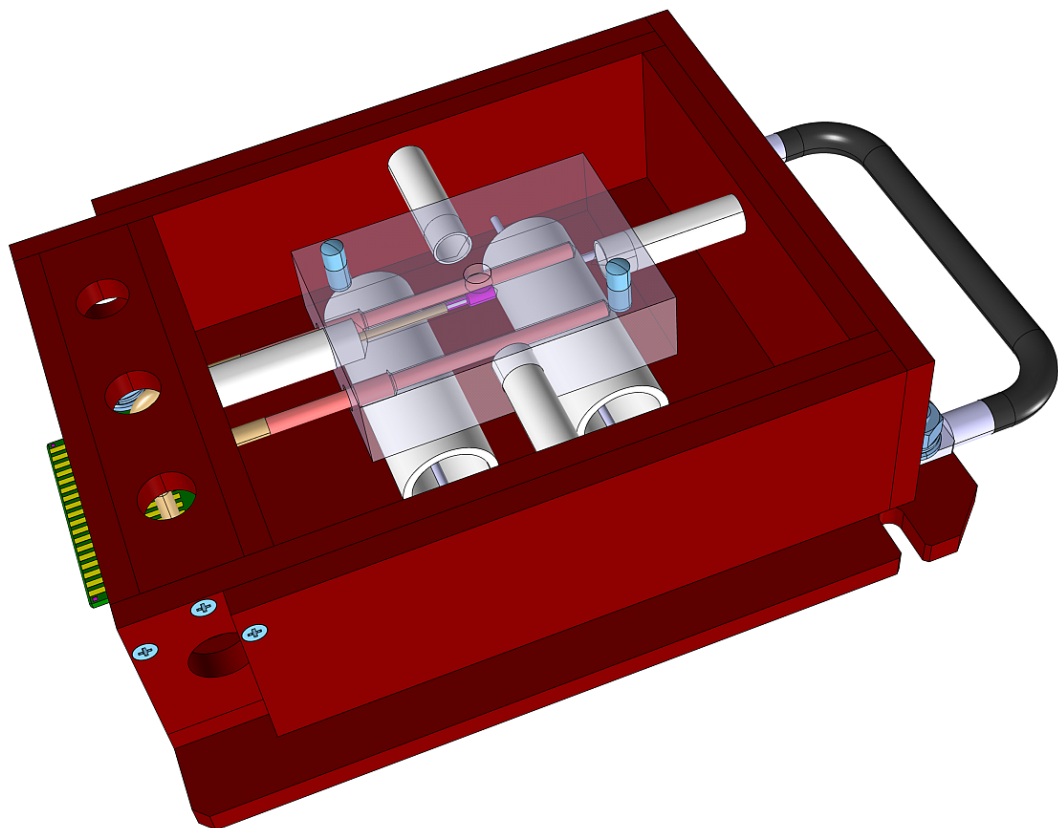
Tepelnou roztažnost bloku a izolátorů kompenzují axiální a menší radiální vůle v uchycení bočních keramických izolátorů. Hloubková roztažnost je kompenzována horní částí stolku. Celkové vybavení spodní strany stolku je madlo, dvouvrstvý kartitový kryt spojený vruty a šrouby, temperanční blok, boční a spodní izolátory, aretační tyče.

Po stránce elektrické je spodní část temperovaného stolku vybavena dvěma topnými tělesy, teplotním čidlem, konektorem a vodiči mezi nimi.



Obrázek 43. Detail elektrického vybavení spodní části temperovaného stolku

Středění horní a dolní části zajišťují kolíky nalisované v bloku.

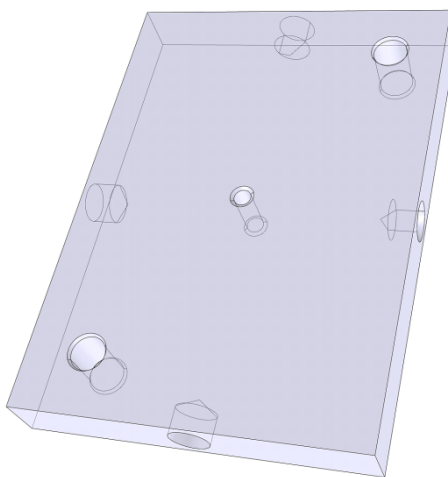


Obrázek 44. Kompletní spodní část temperovaného stolku

### 8.1.3 Horní část temperovaného stolku

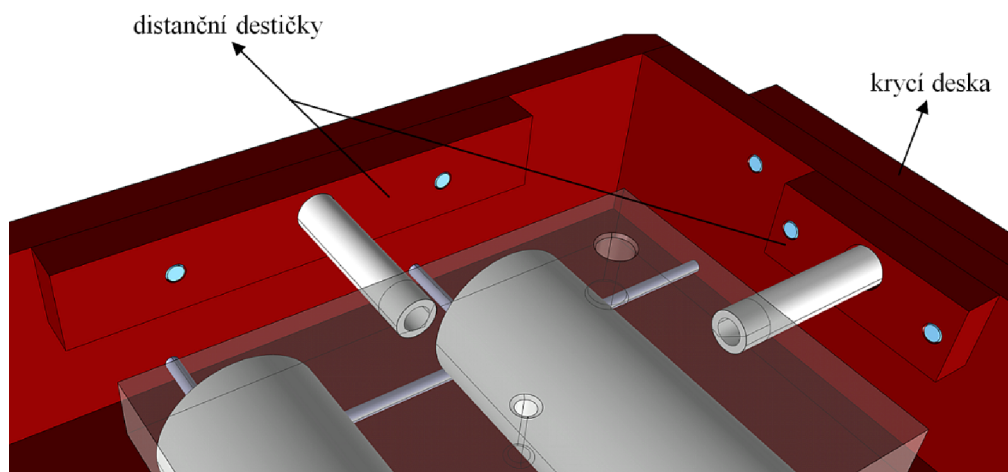
Konstrukce horní části temperovaného stolku je podobná spodní části. Je použito stejných izolátorů horního krytu, ale menších bočních izolátorů z důvodu menší hloubky horní části bloku. Konkrétně jsou použity izolátory z pojistek o rozměrech 22 x 58 mm a 6,3 x 30 mm.

Horní část bloku temperovaného stolku má tvaru kvádra o rozměrech ( $\check{S}$  x D x H) 50 x 70 x 8 mm. Uprostřed spodní plochy má vytvořený průchozí otvor pro přístup penetrační jehly do pracovní dutiny ve spodní části temperovaného stolku. Vodící otvory pro kolíky jsou na úhlopříčce stejné plochy. Na obvodových plochách jsou vyvrtány otvory pro keramické izolátory.



Obrázek 45. Blok spodní části temperovaného stolku

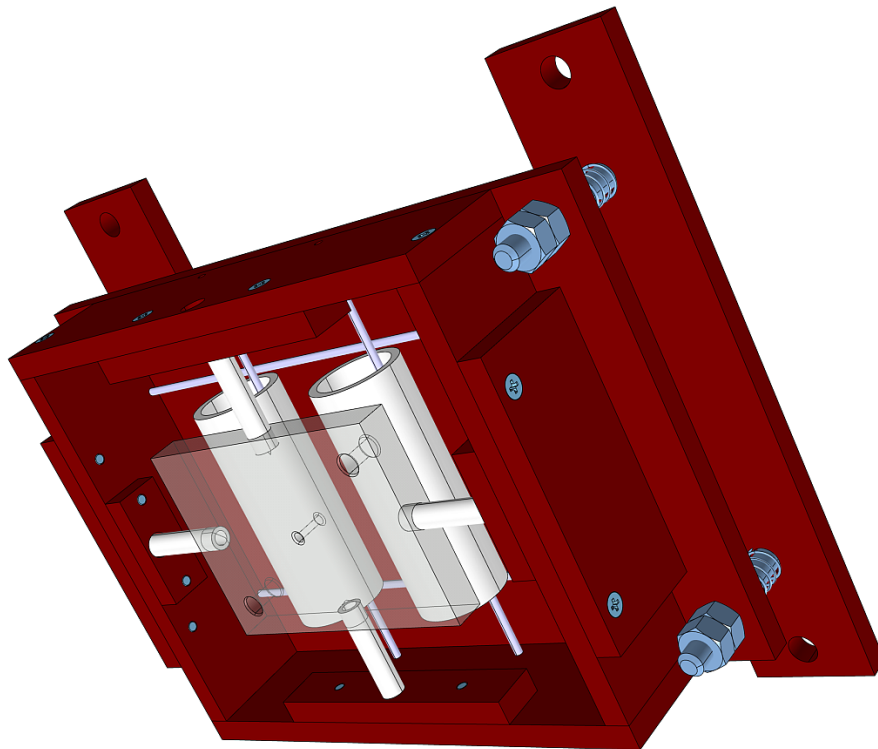
Kryt horní části stolku je řešen jen jednou vrstvou kartitu. Jeho spojení je realizováno vruty do plechu (z důvodu nižší hloubky závitu s ohledem na křehkost kartitu. Protože je použito kratších pojistek na vytvoření vzduchové mezery po stranách bloku, tak byly ke stěnám krytu v místech děr pro izolátory přidány malé distanční destičky.



Obrázek 46. Detail uložení izolátorů

Izolátory horního krytu jsou aretovány pomocí tyčí stejně jako v případě dolní části stolku. Čela krytu jsou doplněna o další krycí desky, aby byly axiálně zajištěny izolátory a aretační tyče. Boční zajištění je vytvořeno kryty, které jsou součástí rámu přístroje a vytváří vedení pohyblivé části stolku.

Pro zajištění co možná nejlepšího kontaktu mezi horní a dolní částí temperovaného stolku je horní část uložena přes tlačné pružiny. Uzavíráním obou částí k sobě tak dochází ke stlačování pružin. Bloky stolku jsou vůči sobě středěny pomocí kolíků.



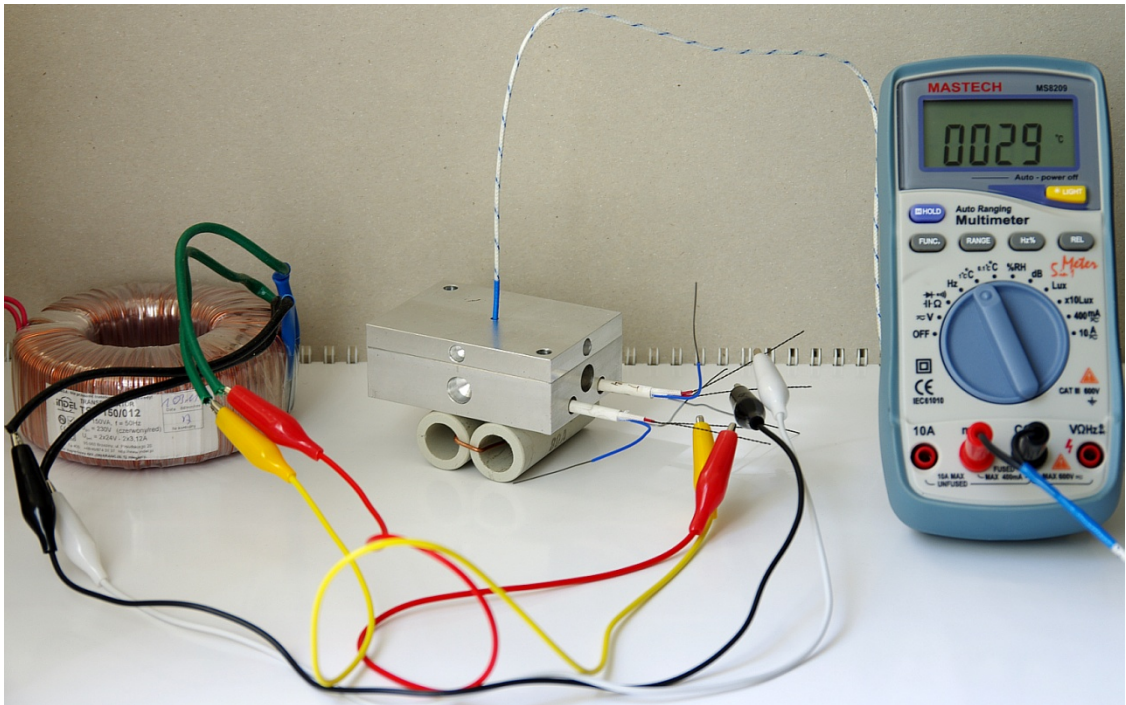
Obrázek 47. Kompletní horní část temperovaného stolku

#### 8.1.4 Experimentální ověření výkonu topných těles

Pro ověření výkonu zvolených topných těles byly provedeny dva experimenty. Jejich základem je vyrobený blok obou částí stolku osazený topnými tělesy. Pro měření byla použita zvolená topná tělesa, napájená ze stejného zdroje, který bude použit u reálného přístroje. Měření teploty bylo prováděno pomocí termoelektrického článku multimetru MS2809 od firmy MASTECH. Měřicí rozsah tohoto přístroje je  $-20-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rozlišitelnost  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , největší dovolená odchylka je pro teplotní rozsah  $-20-0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pro rozsah  $40-1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm (2\% \text{ měřené hodnoty} + 1\text{ }^{\circ}\text{C})$ . Orientační měření příkonu na primární straně transformátoru bylo prováděno měřicím přístrojem SIVERCREST, Pro přiblížení chování topných těles ve vytápěném bloku lze použít měřicí zařízení považovat za vyhovující.

### a) Experiment I. – ověření dosažitelné teploty a doby chlazení

První experiment byl zvolen pro přiblížení dosažitelné teploty zvolenými topnými tělesy a doby chlazení na teplotu pro začátek dalšího měření. Jeho podstata spočívá v ohřevu bloku umístěného na keramických izolátorech dna. Z bočních stran a shora ho obklopuje volné prostředí.

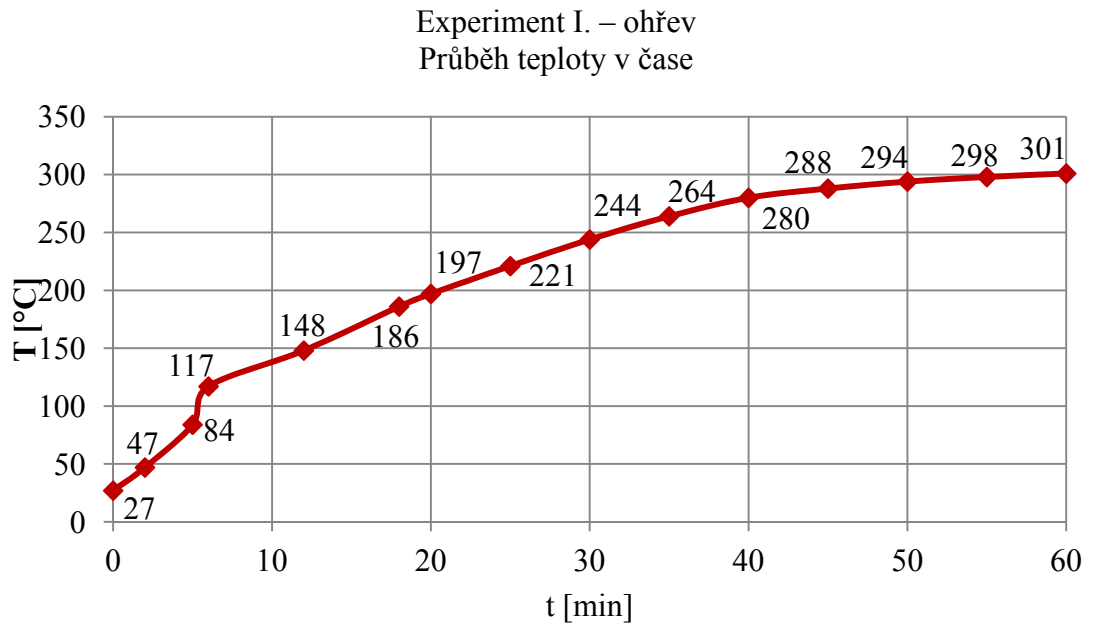


Obrázek 48. Experiment I. – vlastní realizace experimentu

Tabulka 2. Experiment I. – naměřené hodnoty při ohřevu

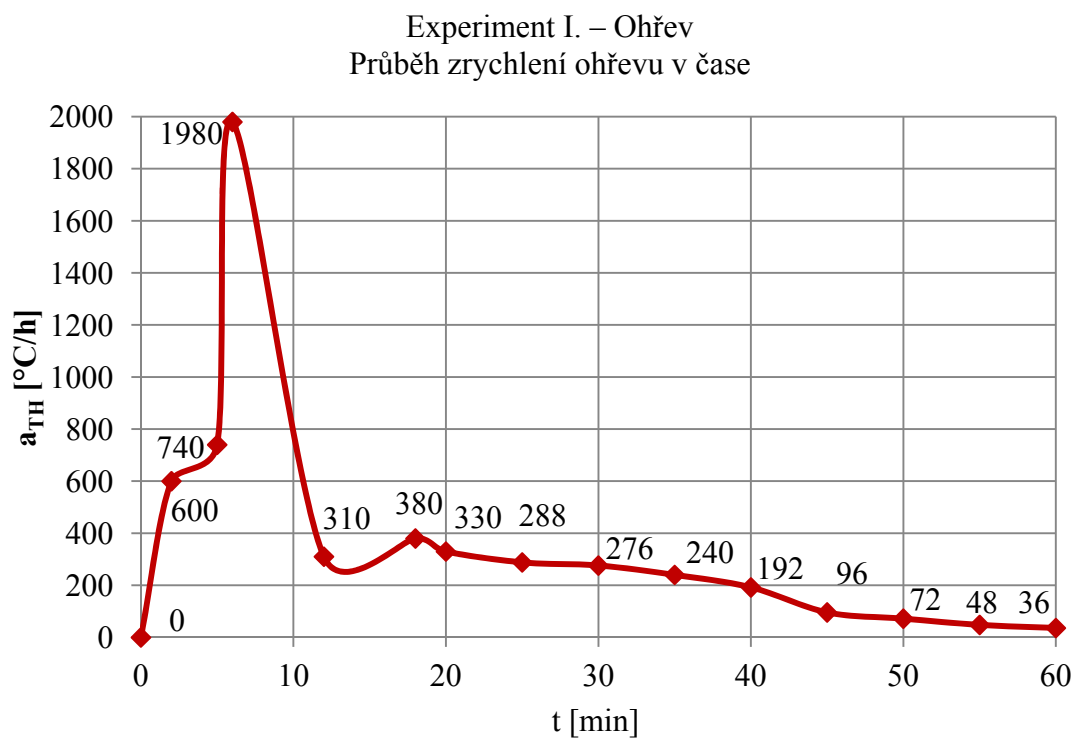
$t$ [min]	$T$ [°C]	$P_I$ [W]	$a_{TH}$ [°C/h]
0	27	66,7	-
2	47	66,7	600
5	84	66,7	740
6	117	66,7	1980
12	148	66,7	310
18	186	66,7	380
20	197	66,7	330
25	221	66,7	288
30	244	66,7	276
35	264	66,7	240
40	280	66,7	192
45	288	68,6	96
50	294	68,6	72
55	298	68,6	48
60	301	69,2	36

Pro ohřev tento experiment představuje nejhorší možný případ z pohledu ztrát do okolí, kdy dochází k ohřevu při otevřeném stolku. Například pro úmyslnou degradaci (vypálení) naměřeného vzorku.



Obrázek 49. Experiment I. – graf průběhu teploty v čase při ohřívání

Při experimentu byl prováděn ohřev při plném výkonu topných těles po dobu 60 min a poté následovalo ochlazování s volnou konvekcí.



Obrázek 50. Experiment I. – graf průběhu zrychlení ohřevu v čase

Obrázek 49, Obrázek 50 a Tabulka 2 zobrazují průběh hodnot při ohřevu v čase.

Maximální dosaženou teplotu při ohřevu o hodnotě 301 °C lze považovat za dostatečnou s přihlédnutím ke ztrátám do okolí, které budou v reálném přístroji nižší vlivem izolace.

Zrychlení ohřevu v čase (nárůst teploty za časovou jednotku) vykazuje značný výkyv rychlosti. Ten je nejspíš způsoben vzduchovou mezerou vzniklou nepřesností uložení topných těles v ohřivaném bloku. Po zapnutí se topná tělesa rychle ohřejí na vysokou teplotu, vlivem zhoršeného přestupu tepla nestíhají být ochlazovány okolním materiálem. Který se tak ohřívá výrazně pomaleji. Po dosažení dostatečně vysoké teploty topných těles je teplotní rozdíl stěny materiálu a topného tělesa tak velký, že dojde skoro až ke skokové změně teploty materiálu. To protože je rychlost přestupu tepla závislá na diferenci teplot obou materiálů. Protože teplota článků mezitím nejspíše dosáhla svého maxima, teplotní difference už jen klesá a tím pádem klesá i zrychlení ohřevu.

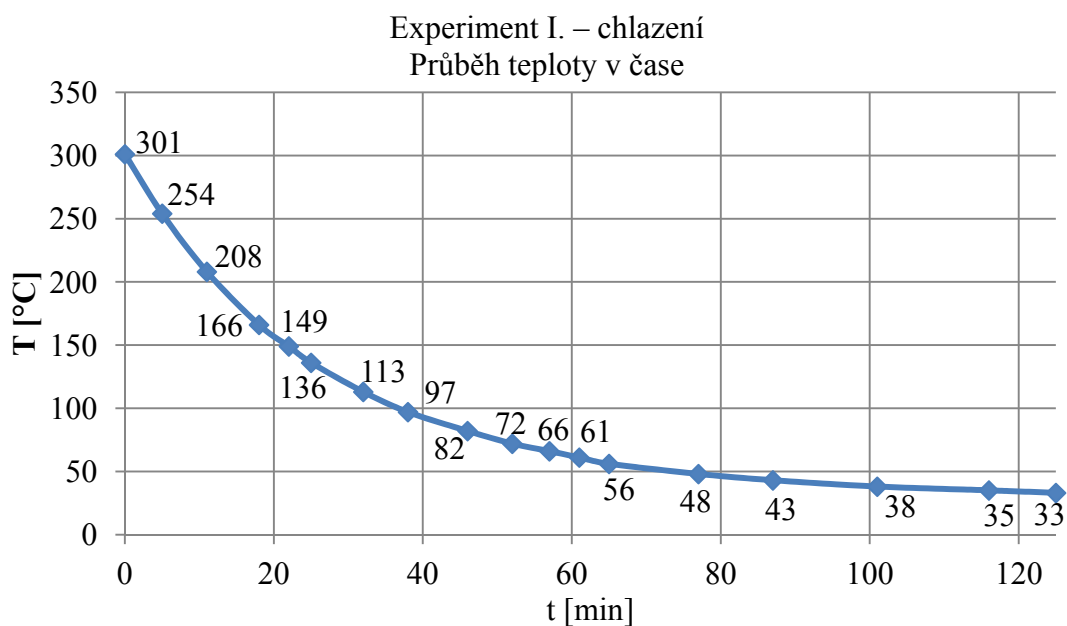
Tabulka 3. Experiment I. – naměřené hodnoty při ochlazování

<b>t [min]</b>	<b>T [°C]</b>	<b>a<sub>TC</sub> [°C/h]</b>
0	301	-
5	254	564
11	208	460
18	166	360
22	149	255
25	136	260
32	113	197
38	97	160
46	82	113
52	72	100
57	66	72
61	61	75
65	56	75
77	48	40
87	43	30
101	38	21
116	35	12
125	33	13

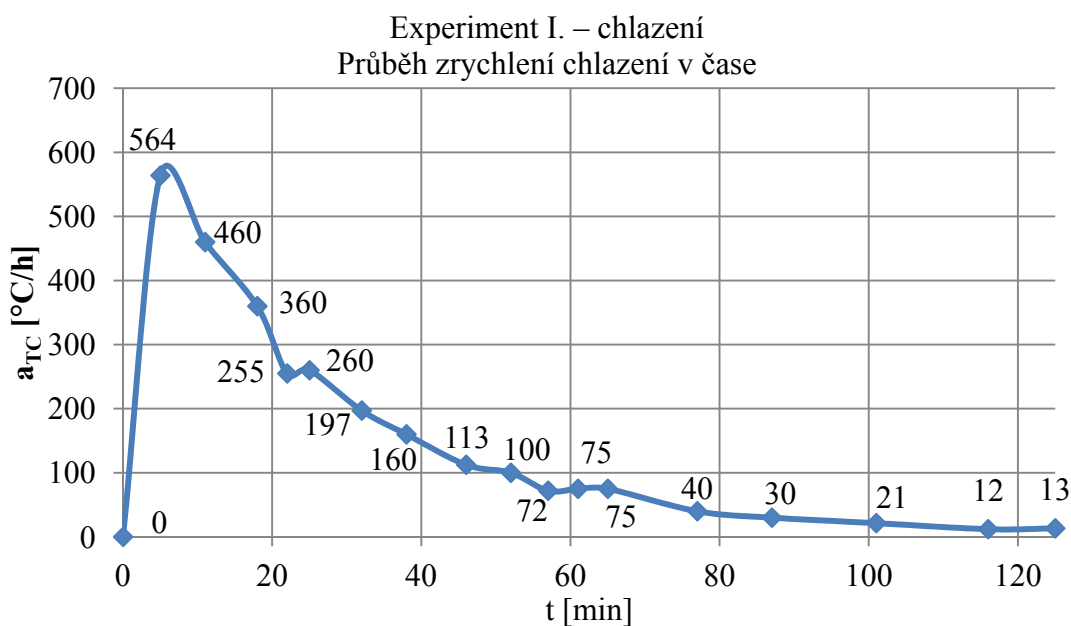
Protože se jedná o keramická tělesa tvaru válce, nelze je do otvoru nějakým způsobem těsně vložit. Vlivem křehkosti keramiky by došlo ihned po zvýšení vkládací síly k jejímu prasknutí.

Potřebné vyplnění vzduchové mezery například teplovodivou pastou není dobře možné vzhledem k pracovním teplotám. Možné řešení představuje například vyplnění mezer hliníkovým pudrem. Jde o velmi jemný prach vyráběný z hliníku o čistotě min. 99 %. Průměrná velikost částic je 28 mikronů s tvarem mikrolístečků. Jiným možným řešením by mohlo být vyfrézování drážky na spodní straně bloku pro vložení topného tělesa a přitažení víkem, přes vrstvičku hliníkových pilin (pudru). [21]

Ochlazovací část experimentu byla z časových důvodů po 125 minutách ukončena.



Obrázek 51. Experiment I. – graf průběhu teploty v čase při chlazení



Obrázek 52. Experiment I. – graf průběhu zrychlení chlazení v čase

Tabulka 3, Obrázek 51 a Obrázek 52 zobrazují průběh ochlazování pomocí volné konvekce po ukončení zahřívání.

Pro ochlazování pouze volnou konvekcí je tato část experimentu lepším případem, než by bylo ve skutečném přístroji, protože ohřátý vzduch může stoupat vzhůru od ohřátého bloku bez překážek.

Průběh teploty v čase ukázal nevyhovující dobu chlazení. Dosažená rychlost ochlazování vychází ze závislosti množství tepelných ztrát do okolí na rozdílu teplot povrchu a okolí.

Pro reálnou konstrukci je tak nutné použít aktivní způsob chlazení, který by měl snížit dobu potřebnou pro zchlazení ohřátého bloku.

#### **b) Experiment II. – přiblížení teploty vzduchové mezery a doby chlazení**

Druhý experiment byl sestaven pro přiblížení teploty vnitřní vzduchové mezery a ověření zkrácení doby chlazení při použití aktivního chlazení.

Protože byla vzduchová mezera mezi ohříváním blokem a krytem stolku zvolena odhadem s přihlédnutím k dostupným keramickým izolátorům, byl pro účel experimentu vytvořen kryt o shodných vnitřních rozměrech navrhovaného krytu stolku z termoplastického materiálu. Konkrétně se jedná o desku kopolymeru polypropylenu (PP-C), používaného k výrobě zahradních bazénů. Případné překročení mezních teplot by mělo za následek natavení tohoto materiálu což lze pozorovat i pouhým okem.

Tabulka 4. Tepelné vlastnosti kopolymeru polypropylenu [19]

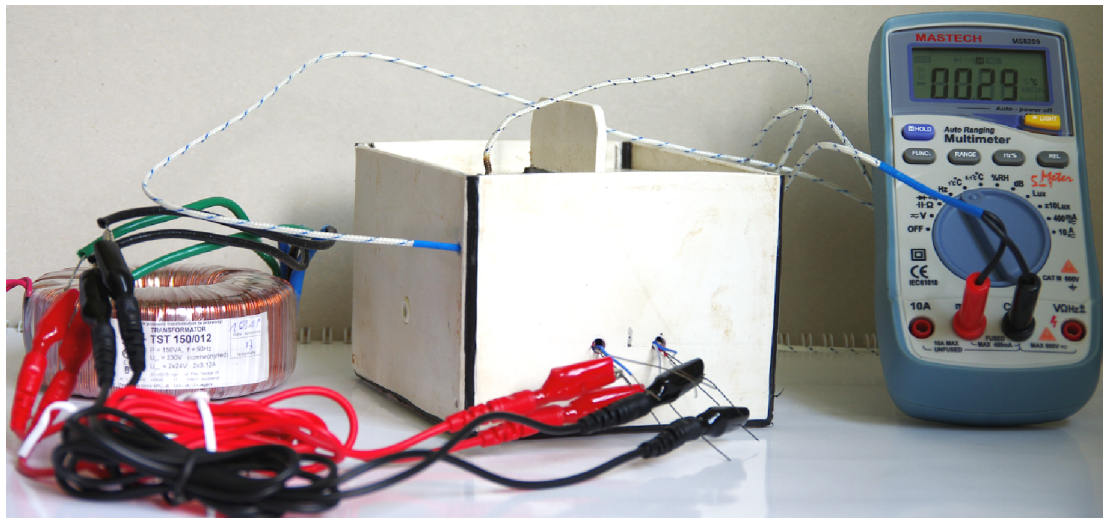
<b>Tepelná vlastnost</b>	<b>Norma</b>	<b>Hodnota</b>
Koeficient lineární tepelné roztažnosti (20–100 °C)	DIN 53752	$1,5\text{--}210^{-4} \text{ K}^{-1}$
Teplota tání	DIN 53736	160–168 °C
Teplota měknutí dle Vicata – VSP/B/50	ISO 306	73 °C
Tepelná vodivost	DIN 52612	0,22 W/m·K

Samotná výroba přípravku je velmi jednoduchá, jelikož lze tento materiál jednoduše svařovat. Byla vytvořena nádoba s horním víkem bez osazení, aby šlo toto víko položit téměř až ke dnu. Do vytvořené nádoby byly vyvrtány dva boční otvory pro izolátory, dva otvory na čele pro přívod vodičů k topným článkům, jeden otvor ve víku pro měření teploty v pracovní komoře a jeden otvor v boční stěně pro měření teploty vzduchové mezery u vnější stěny pod víkem. Do Nádoby se na keramické izolátory vložil blok



stolku, vystředil se vložení bočních izolátorů. Předními otvory se vsunula topná tělesa, na horní stranu bloku se daly keramické izolátory stropu. Poté se zatlačilo víko, až dosedlo na keramické izolátory.

Pro samotné měření byl použitý měřicí přístroj doplněn o druhý identický termoelektrický článek, kterým byla měřena teplota vzduchové mezery. Volba termočlánku probíhala pouhým přepojováním konektorů obou čidel.



Obrázek 53. Experiment II. – realizace vlastního experimentu



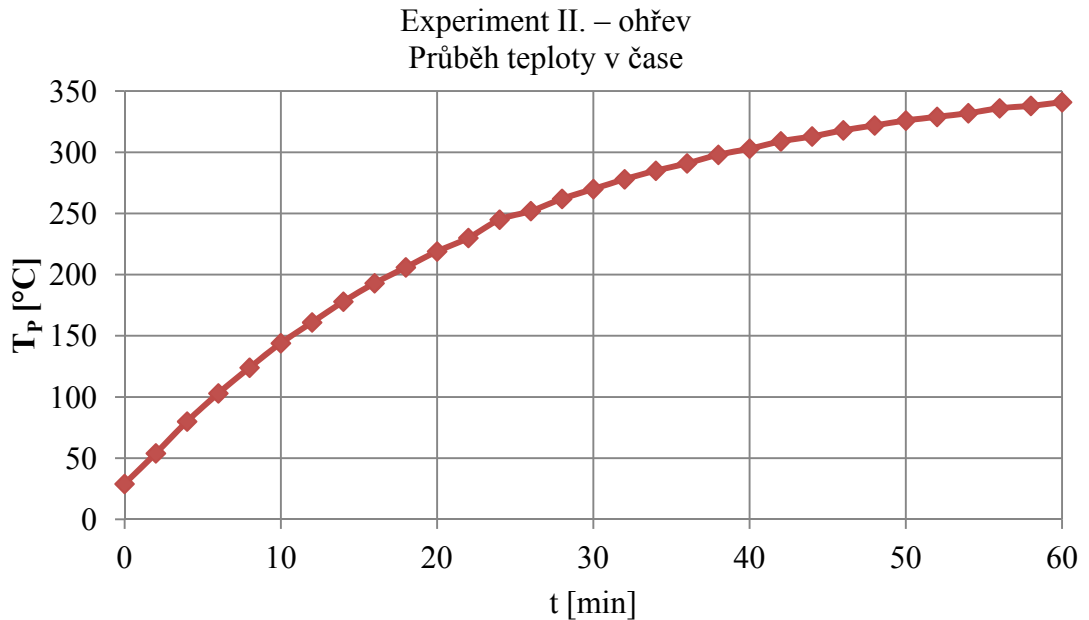
Obrázek 54. Experiment II. – Detail měření teplot

Při ochlazování bylo u tohoto experimentu použito aktivního chlazení pro ověření zvýšení rychlosti ochlazování. Použitý ventilátor eNVicooler 7 od firmy AIMAXX má rozměry 70x70x25 mm, napájecí napětí 12V, otáčky 2200 otáček/min  $\pm 10\%$ , 33,64 m<sup>3</sup>/h (19,8 CFM).

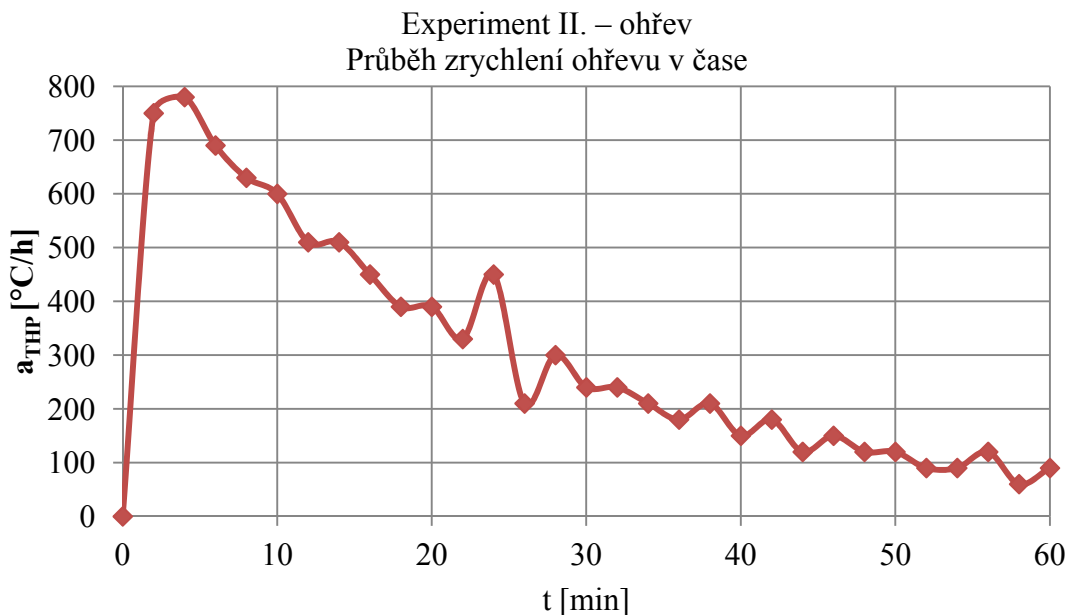
Tabulka 5. Experiment II. – naměřené hodnoty při ohřevu

t [min]	T <sub>P</sub> [°C]	P <sub>1</sub> [W]	U <sub>1</sub> [V]	T <sub>K</sub> [°C]	a <sub>THP</sub> [°C/h]	a <sub>THK</sub> [°C/h]
0	29	73,8	242	29	-	-
2	54	72,1	243	34	750	150
4	80	72,1	242	39	780	150
6	103	72,9	243	43	690	120
8	124	73,1	243	46	630	90
10	144	73,1	243	49	600	90
12	161	73,1	243	52	510	90
14	178	73,6	243	56	510	120
16	193	73,6	243	60	450	120
18	206	73,6	243	77	390	510
20	219	73,6	243	81	390	120
22	230	74,1	243	84	330	90
24	245	74,4	243	89	450	150
26	252	74,4	243	92	210	90
28	262	74,6	245	95	300	90
30	270	74,6	244	98	240	90
32	278	74,4	244	101	240	90
34	285	74,4	244	103	210	60
36	291	74,4	244	105	180	60
38	298	74,4	244	108	210	90
40	303	74,4	244	111	150	90
42	309	74,4	244	113	180	60
44	313	74,4	244	114	120	30
46	318	74,1	243	115	150	30
48	322	74,6	244	118	120	90
50	326	74,6	244	119	120	30
52	329	74,6	244	120	90	30
54	332	74,6	244	122	90	60
56	336	74,9	243	123	120	30
58	338	74,9	244	123	60	0
60	341	74,9	243	125	90	60

Tabulka 5 zobrazuje naměřené hodnoty při ohřevu. Dosažená maximální teplota za dobu 60 minut se dle předpokladu zvýšila na 341 °C, což odpovídá nárůstu o 13 %.



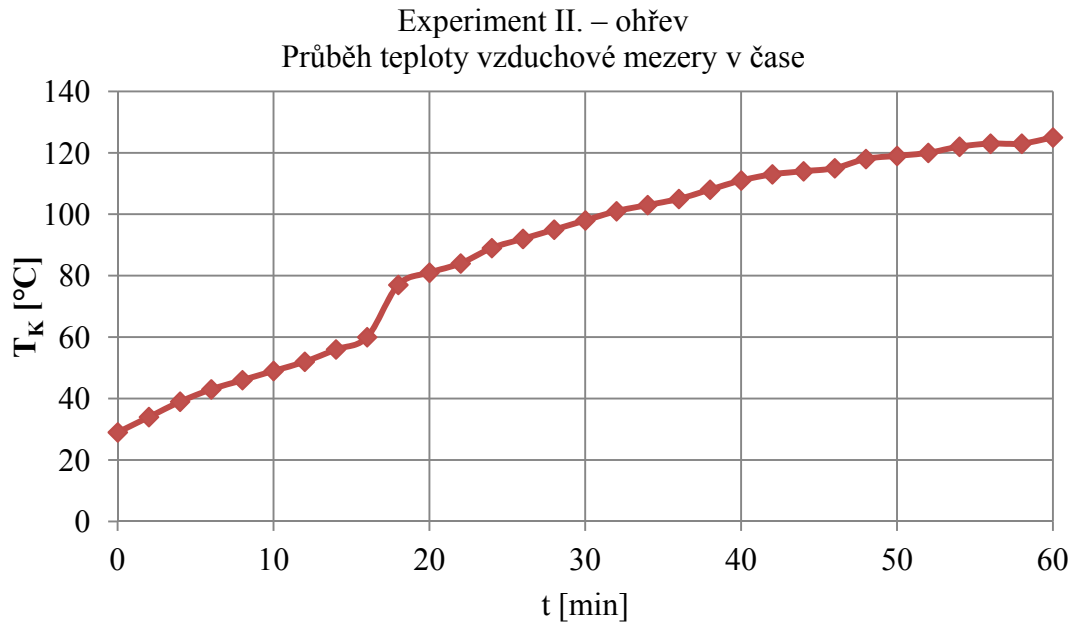
Obrázek 55. Experiment II. – graf průběhu teploty v čase při ohřívání



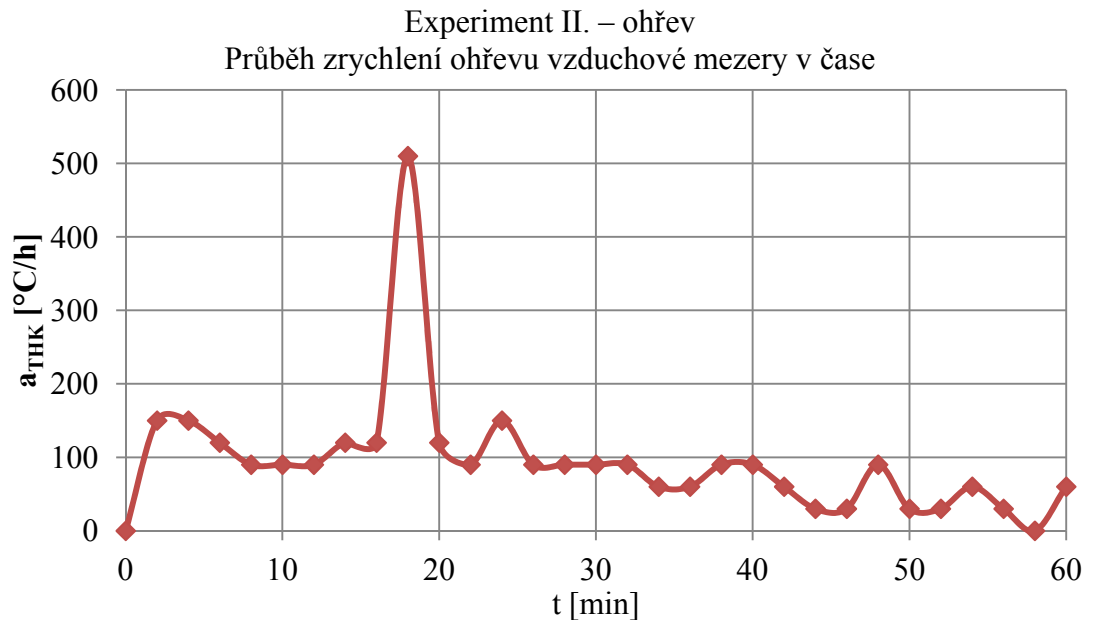
Obrázek 56. Experiment II. – graf průběhu zrychlení ohřevu v čase

Obrázek 55 a Obrázek 56 zobrazují průběh teploty v čase, respektive zrychlení ohřevu v čase. Průběh ohřevu v čase má rovnoměrný průběh a je z něj patrné, že teploty 301 °C bylo dosaženo o více jak 20 minut dříve, než v případě Experimentu I. Vzniklý rozdíl je způsoben snížením tepelných ztrát do okolního prostředí. V případě reálné

konstrukce lze předpokládat další nepatrné zlepšení, protože tepelná vodivost materiálu přípravku použitého v experimentu je větší, než navrhovaného materiálu krytu přístroje Kartitu. Případné vyplnění vzduchové mezery kolem topných článků by mělo mít za následek rovnoměrnější zrychlení ohřevu v čase a taktéž další nepatrné zvýšení teploty.



Obrázek 57. Experiment II. – graf průběhu ohřevu teploty vzduch mezery v čase



Obrázek 58. Experiment II. – graf průběhu zrychlení ohřevu v. mezery v čase

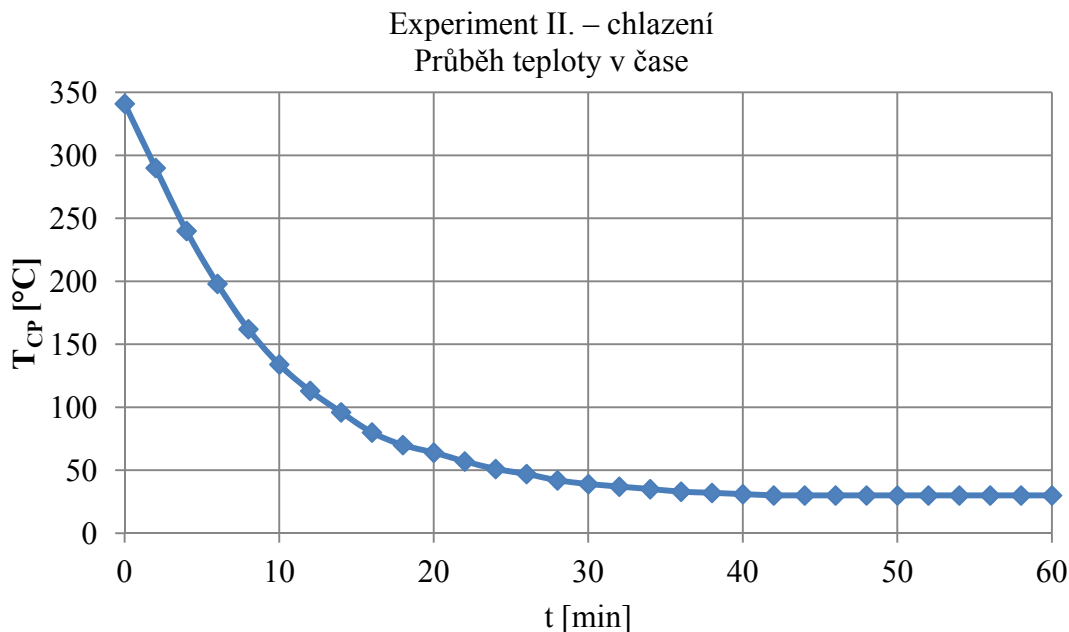
Obrázek 57 a Obrázek 58 vyobrazují průběh ohřívání vzduchové mezery u vnější stěny krytu v čase, respektive zrychlení tohoto ohřevu.

Maximální teplota dosáhla 125 °C, což je hodnota blízká teplotě 140 °C, která je uvedena jako maximální teplota použitelnosti navrhovaného materiálu krytu. Měření však bylo spíše orientační, protože nebyla zajištěna přesná poloha na povrchu vnějšího krytu. U reálného přístroje tak bude nutné tuto teplotu znovu ověřit. Pokud by se příliš blížila, nebo ji dokonce přesáhla, tak by bylo nutné buďto změnit materiál vnitřní stěny krytu, případně jen omezit maximální možnou teplotu, na kterou se dá vyhřát blok stolku. Případnému snížení teploty povrchu může také pomoci nanesení reflexní vrstvy např. žáruvzdorným lakem. Ten by fungoval nejen jako nepatrná izolace, ale především by snížil pohlcené sálavé teplo vyzářeného vyhřátým blokem.

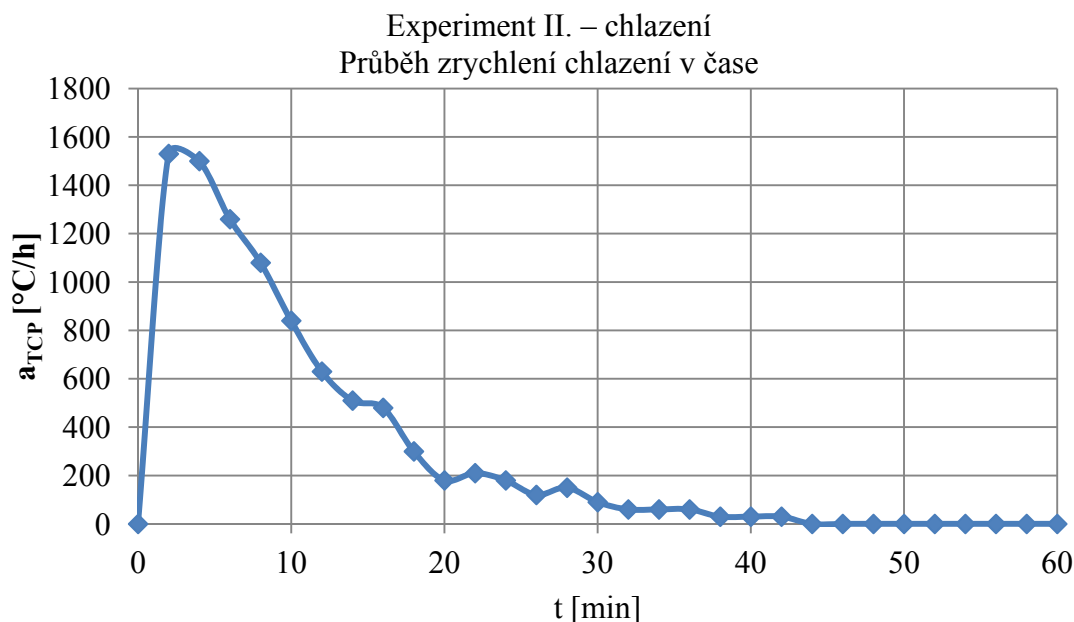
Tabulka 6. Experiment II. – naměřené hodnoty při ochlazování

<b>t [min]</b>	<b>T<sub>CP</sub> [°C]</b>	<b>a<sub>TCP</sub> [°C/h]</b>
0	341	-
2	290	1530
4	240	1500
6	198	1260
8	162	1080
10	134	840
12	113	630
14	96	510
16	80	480
18	70	300
20	64	180
22	57	210
24	51	180
26	47	120
28	42	150
30	39	90
32	37	60
34	35	60
36	33	60
38	32	30
40	31	30
42	30	30
44	30	0
46	30	0
48	30	0
50	30	0
52	30	0
54	30	0
56	30	0
58	30	0
60	30	0

Tabulka 6 je záznamem naměřených hodnot při aktivním ochlazování celého bloku po odklopení horního krytu. Aktivního ochlazování bylo dosaženo nasměrováním výstupu ventilátoru seshora do otevřeného přípravku.



Obrázek 59. Experiment II. – graf průběhu teploty v čase při aktivním chlazení



Obrázek 60. Experiment II. – graf průběhu zrychlení chlazení v čase

Obrázek 59 a Obrázek 60 přibližují průběh teploty a zrychlení ochlazování v čase. Ochlazení na výchozí teplotu bylo dosaženo po pouhých 42 minutách. Při ochlazení na teplotu 33 °C, jde o úsporu času více než 71 % oproti ochlazování volnou konvekcí.

U reálného zařízení bude tato hodnota ještě o něco vyšší, protože při ochlazování bude stolek otevřený a budou se obě poloviny ochlazovat zvlášť. K dalšímu zrychlení dojde použitím výkonného ventilátoru, jehož průtok vzduchu bude rozdělen a směřován přesně na obě poloviny stolku.

### c) Souhrn výsledků experimentů

Výsledky obou experimentů upozornily na tyto skutečnosti v reálné konstrukci:

- nedostatečná rychlost ochlazování při volné konvekci,
- dostatečná rychlost ochlazování při použití aktivního chlazení ventilátorem,
- špatný kontakt mezi topnými články a otvory pro ně určenými,
- teplota nad 300 °C je dosažitelná za delší časový úsek,
- nemožnost úmyslné degradace (vypálení) změřeného vzorku při otevřeném stolku pro materiály s teplotou degradace nad 300 °C,
- teplota na vnitřním povrchu krytu vyhřívaného stolku se blíží maximální dovolené teplotě pro zvolený materiál.

Na základě zjištěných skutečností z prvního experimentu byla původní navrhovaná konstrukce doplněna o aktivní chlazení.

Posílení vyhřívání o další topné těleso, případně pár topných těles, by mělo následovat až po provedení dalším ověření teploty po vymezení vůlí mezi topnými tělesy a jejich otvory v bloku stolku. Aby nedocházelo k jejich místnímu povrchovému zatěžování a nerovnoměrnostem při přestupu tepla do bloku stolku.

Zvolený materiál krytu topného stolku, by bylo možné na vnitřní straně nahradit odolnějším, případně kombinací dvou materiálů.

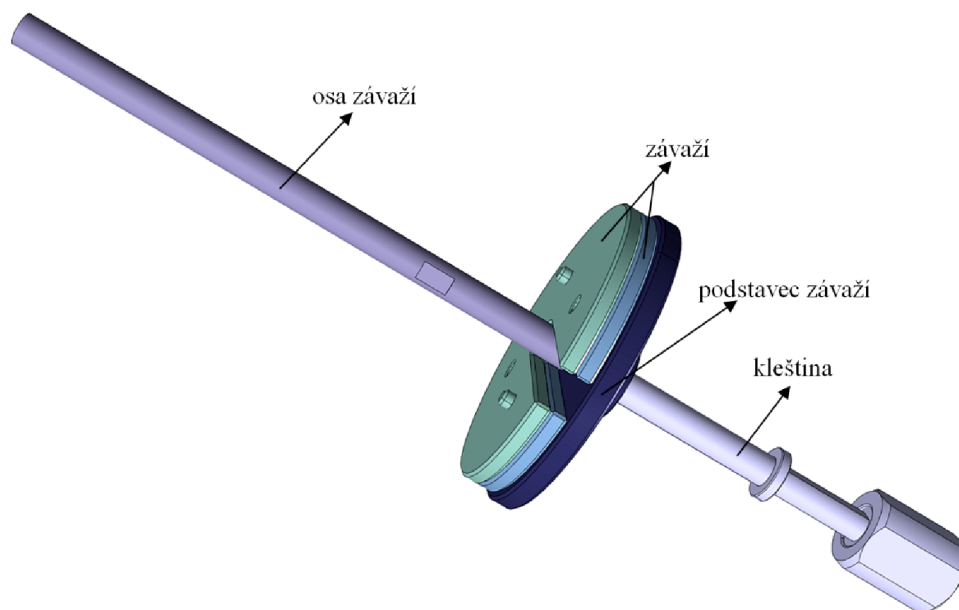
## 8.2 Upínací část

Na konstrukci upínací část jsou kladeny tyto požadavky:

- a) výměnné upnutí jehel s maximálním průměrem 2mm,
- b) nastavení síly působící na jehlu pomocí závaží,
- c) jednoduchá výroba.

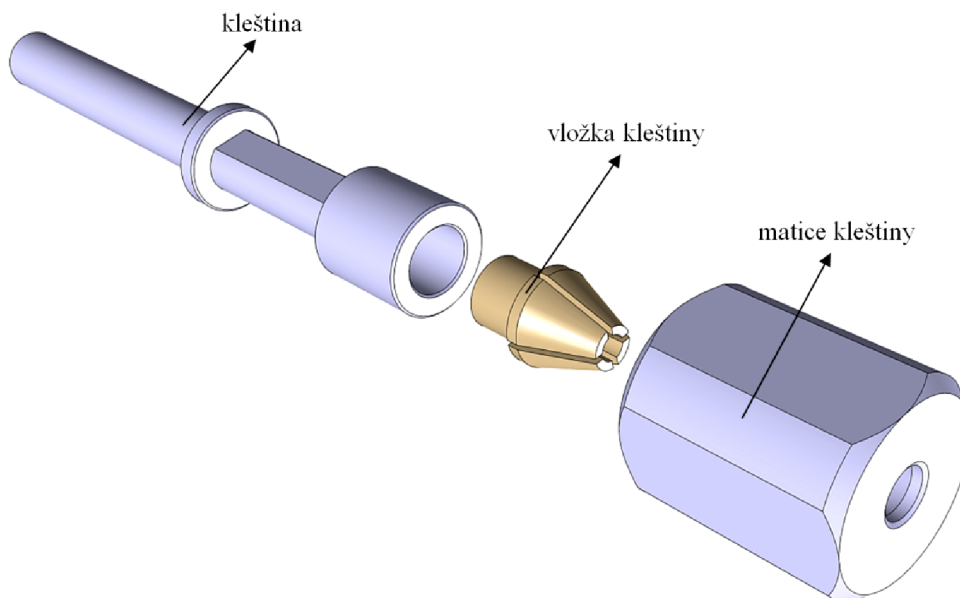
Z uvedených požadavků na funkci nevyplývají žádné zvláštní nároky na použitý materiál. Byla proto zvolena ocel pro všechny části, vyjímaje vložky kleštiny, pro kterou byla zvolena mosaz (dural).

Upínací část je z důvodu jednoduché výroby rozdělena na čtyři části. A to na kleštinu, podstavec závaží, závaží a osu závaží.



Obrázek 61. Upínací část

Kleština zajišťuje výměnu penetračních jehel. Skládá se z kleštinového pouzdra, vložky kleštiny a matice kleštiny. Utažením převlečné matice kleštiny dojde k přitlačení kuželových ploch na vložce a v matici k sevření čelistí kleštiny a tím k uchycení penetrační jehly do ní vložené.

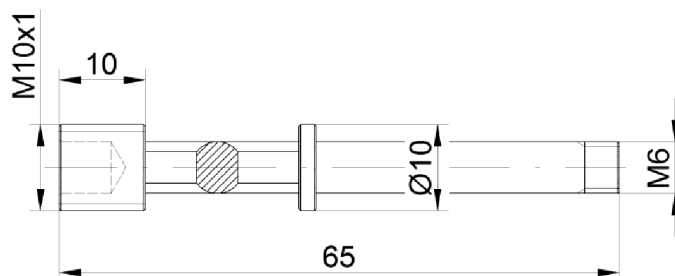


Obrázek 62. Kleština upínací části

Kleštinové pouzdro je v principu hřídel, s vytvořeným otvorem na jednom čele pro vložku kleštiny a na vnějším plášti je vytvořen závit. Za touto částí je ze dvou protilehlých stran

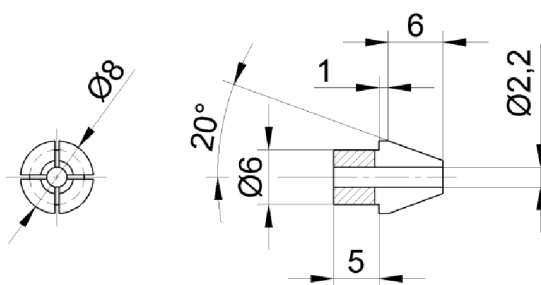


kruhový profil zbroušen pro zabránění axiálního otáčení v držáku na rámu přístroje při utahování a povolování matice kleštiny. Následující osazení je pro nadzvedávání celé uchycovací části. Na druhém konci hřídele je vytvořen závit pro přišroubování k podstavci závaží.



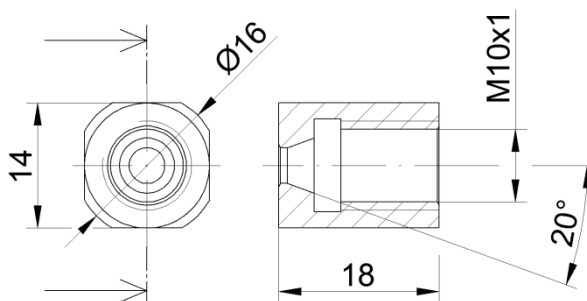
Obrázek 63. Schéma kleštinového pouzdra

Kleštinová vložka má tvar trubky s kuželovým osazením, které je podélně rozříznuté. Oba řezy jsou vedeny ve směru osy, středem kužele a jsou na sebe kolmé.



Obrázek 64. Schéma kleštinové vložky

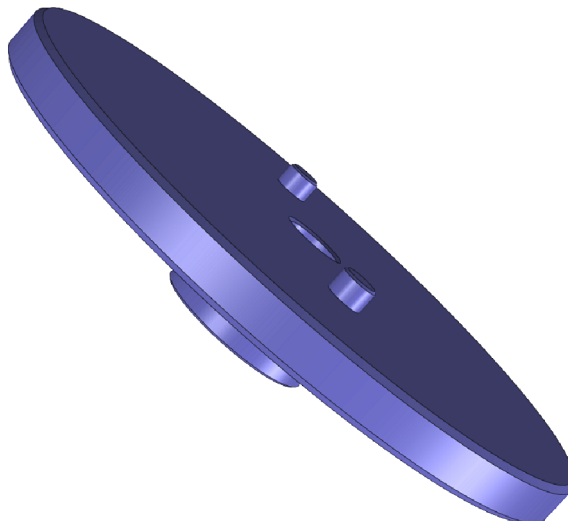
Matice kleštiny je převlečná matice opatřená vnitřní kuželovou plochou na jednom z vnitřních čel, které má průchozí otvor menší, než je otvor se závitovou částí na druhém čele. Na vnějším povrchu matice je vytvořené drážkování a čtyři rovnoběžné plošky, pro snadnější utahování rukou, nebo za pomoci klíče.



Obrázek 65. Schéma matice kleštiny

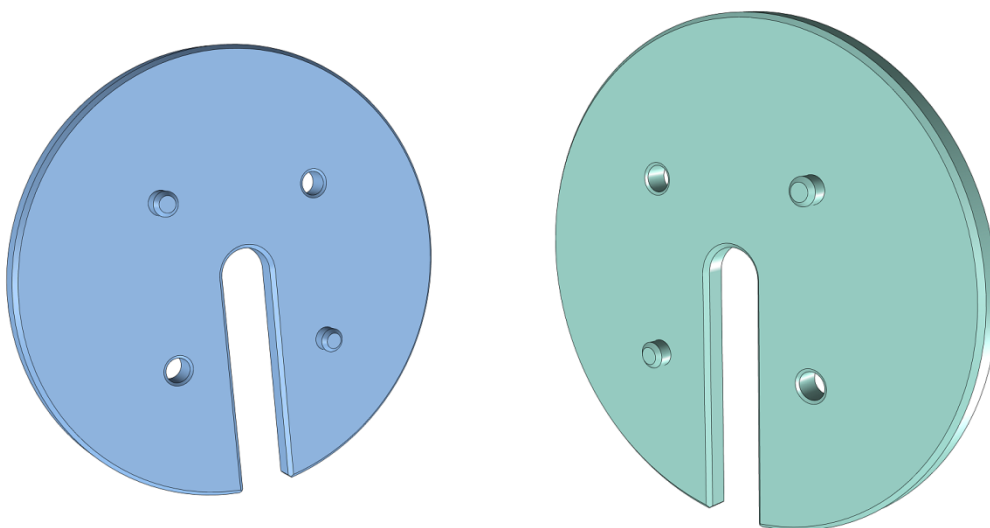
Podstavec závaží má tvar kotouče s osazením na jedné straně a s čepy na straně druhé. Čepy na jednom z čel slouží k zajištění přidávaných závaží na podstavec proti nechtěnému

vypadnutí. Jeho středem prochází otvor s vytvořeným závitem M6 pro sešroubování s osou závaží a kleštinového pouzdra. Doraz na závitových částech přípojných součástí je realizován výběhem závitu. [14]



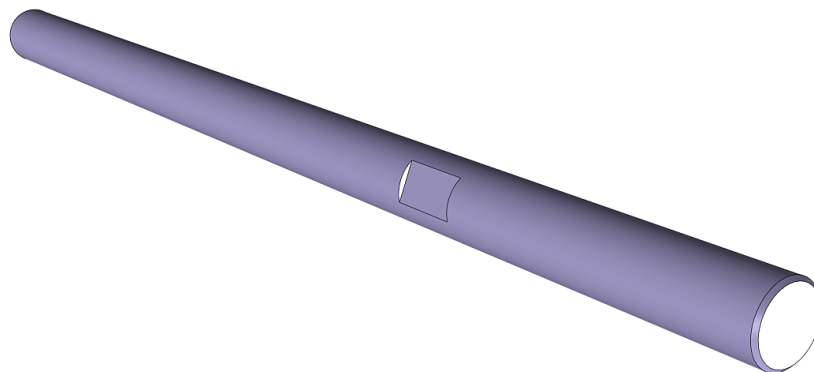
Obrázek 66. Podstavec závaží

Závaží je ve tvaru kotouče o přesné hmotnosti. Hmotnost vyrobeného závaží je možné kalibrovat na přesnou hodnotu pomocí jednoduchého odvrtávání materiálu. Na závaží jsou vytvořeny dva čepy s úhlovou roztečí 180°. Na stejné roztečné kružnici a se stejnou úhlovou roztečí jsou o 90° vůči nim vytvořeny průchozí otvory pro čepy závaží pod nimi, případně pro čepy podstavce. Jsou vytvořeny dva typy závaží, lišící se právě polohou čepů a otvorů. Hmotnost mají obě stejnou. Jedná se o jednoduchý způsob pojištění proti nechtěnému vypadnutí při manipulaci. Jeho nevýhodou je nutnost výroba dvou typů závaží. Pro první pokusy byla zvolena hmotnost jednoho závaží na  $(50 \pm 0,1)$  g.



Obrázek 67. Dva typy do sebe zapadajících závaží

Osa závaží je jednoduchá tyč, která má na jednom konci vytvořen závit pro spojení s podstavcem závaží a v první třetině své délky od závitů vytvořené plochy pro klíč sloužící k usnadnění montáže.



Obrázek 68. Osa závaží

### 8.3 Penetrometrická jehla

Návrh penetrometrické jehly má umožnit:

- a) upnutí do upínací části přístroje,
- b) různé tvarové opracování čela, které bude ve styku s měřeným vzorkem,
- c) plocha čela musí být obrobena do přesně definovaného tvaru a rozměrů,
- d) vysokou tvrdost (odolnost proti prohnutí),
- e) přenos zatížení vyvolané závažím na upínací části na vzorek polymeru,
- f) nízký ztrátový odvod svým objemem ven z pracovní komory přístroje,
- g) teplotní odolnost do 450 °C.

Z uvedených požadavků na funkci vyplývá, že jako vhodný materiál se jeví zakalená ocel, případně lze použít i sklo za předpokladu zvýšené obtížnosti na výrobu.



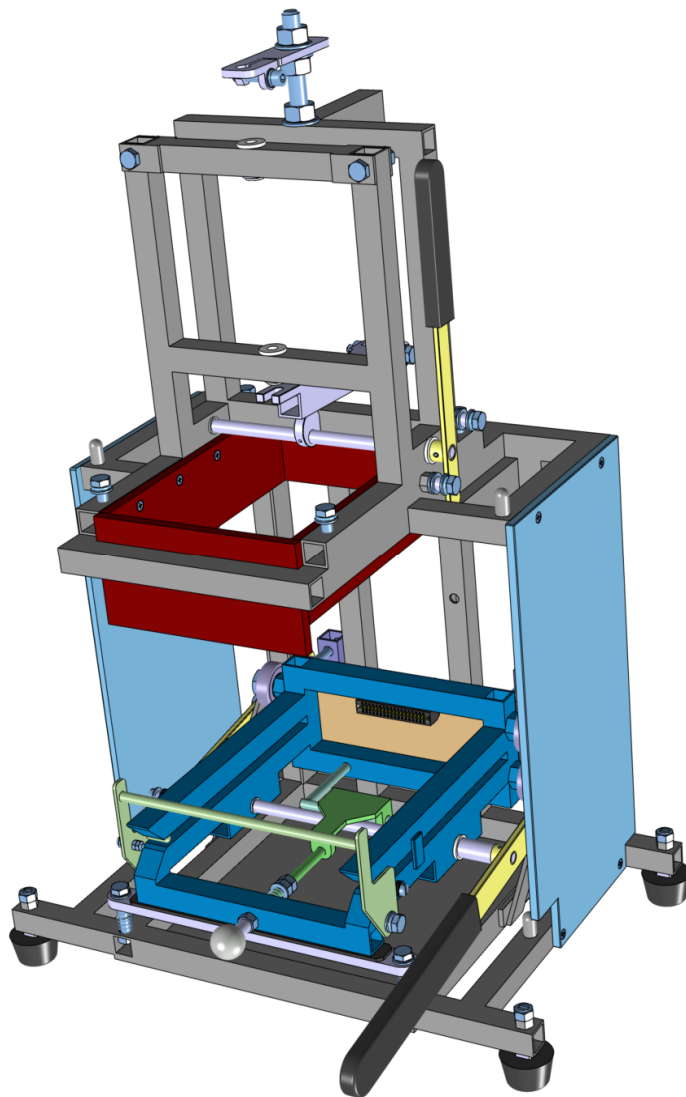
Obrázek 69. Možné tvary zakončení penetrometrické jehly

Penetrometrická jehla má tvar prostého válce o rozměrech ( $\text{ØD} \times \text{L}$ )  $\text{Ø2} \times 70$  mm. Tvar čela, které je při měření v kontaktu s materiálem, může být různý dle měřeného materiálu, viz Obrázek 69.

## 8.4 Rám přístroje

Na konstrukci rámu přístroje jsou kladeny tyto požadavky:

- vytvořit nosnou konstrukci pro jednotlivé části se stavitelnými nožkami,
- umožnit vertikální pohyb spodní části stolku k vytvoření kontaktu s částí horní,
- zabezpečit spojení konektoru spodní části stolku a rámu při vložení,
- zajistit proti vysunutí spodní část stolku při spojení s horní,
- umožnit vertikální zdvih upínací části a aretaci v této poloze,
- umožnit upnutí mikrometru v ose upínací části.

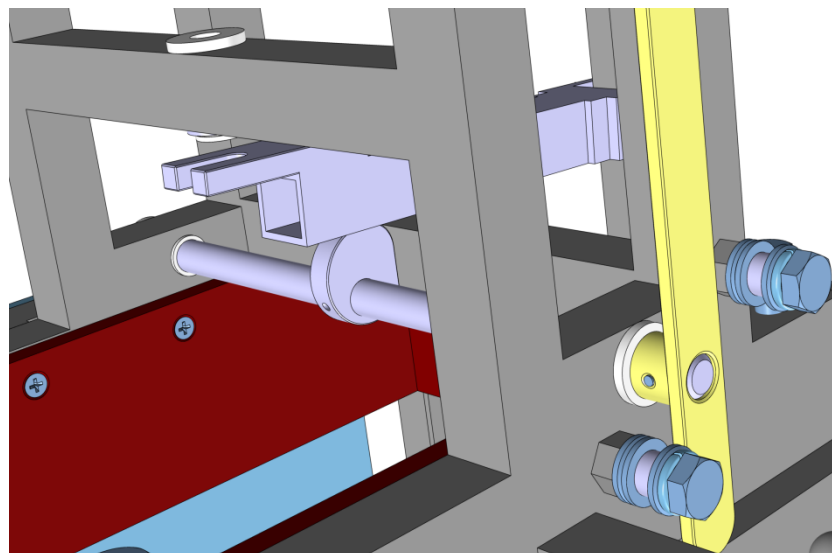


Obrázek 70. Rám přístroje

Nároky na materiál vychází z požadavků konkrétních částí. Převážně se jedná o běžné ocelové materiály a plastové materiály pro povrch, které slouží jako madla.

Základ rámu je tvořen svařencem. Ten je vytvořen svařením nařezaných dutých profilů o čtvercovém průřezu s rozměry (Š x V x T) 15 x 15 x 1,5 mm. Stojí na čtyřech gumových stavitelných nožkách. Boční stěny jsou opatřeny kryty doplňující chladicí zařízení.

V jeho horní části je šroub s přípravkem na uchycení úchylkoměru a dva sousedé otvory pod sebou s polyamidovým třecím vedením pro upínací zařízení. Pod těmito otvory je konec vidlice ovládané pomocí horní páky a vačky. Ta slouží k nadzvedávání upínacího zařízení. Rozsah páky je určen dorazovými šrouby a aretace svisle polohy je zaručena díky překonání horní úvratě vačky při pohybu páky do této polohy.



Obrázek 71. Detail vačky na rámu přístroje

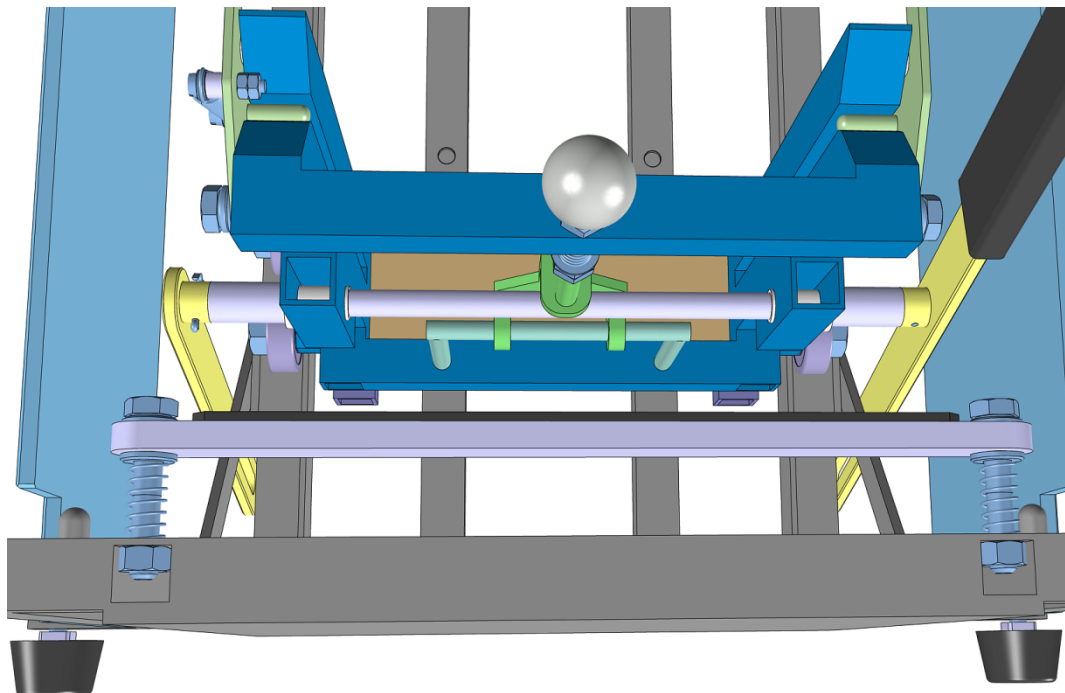
Horní část temperovaného stolku se připevní k rámu přístroje pomocí čtyř šroubů a jeho vertikální pohyb je veden kartitovými izolačními deskami na horní části rámu.

Spodní část stolku se vkládá do štěrbinu pohyblivého rámu po otevření aretační branky. Ta slouží k zajištění spojení konektoru stolku a rámu, pomocí jejich kolíků a zářezů ve spodní části stolku. Zároveň slouží spolu s prodlouženým kartitovým krytem i jako zajištění proti vysunutí spodní strany stolku při spojení s horní částí.

Pohyblivý rám je po hlavním rámu vertikálně veden valivými ložisky. Tento pohyb je odvozen od pohybu dolní ovládací páky. Středová hřídel ovládací páky je protažena na druhou stranu, aby docházelo k rovnoměrnému zvedání a vyloučilo se tak případné křížení.

Aretaci pohyblivého rámu v horní poloze zajišťuje vidlice v jeho spodní části. Její ovládací část je vyvedena přední příčkou rámu a opatřena kulovým madlem. Zadní část této vidličky je přes tlačnou pružinu přitlačována k rámu. V místě horní polohy pohyblivého rámu jsou do svislého vedení na hlavním rámu vytvořeny otvory, do kterých tato vidlička zaskočí. Přitáhnutí kulového madla obsluhou směrem ven z přístroje má za následek uvolnění aretace.

Pro tlumení případných rázů při povolování je pod přední příčkou pohyblivého rámu příčka opatřená pěnovým polymerem a je uložena přes tlačné pružiny.



Obrázek 72. Detail spodní části pohyblivého rámu a pružného dorazu

## 8.5 Chladicí zařízení

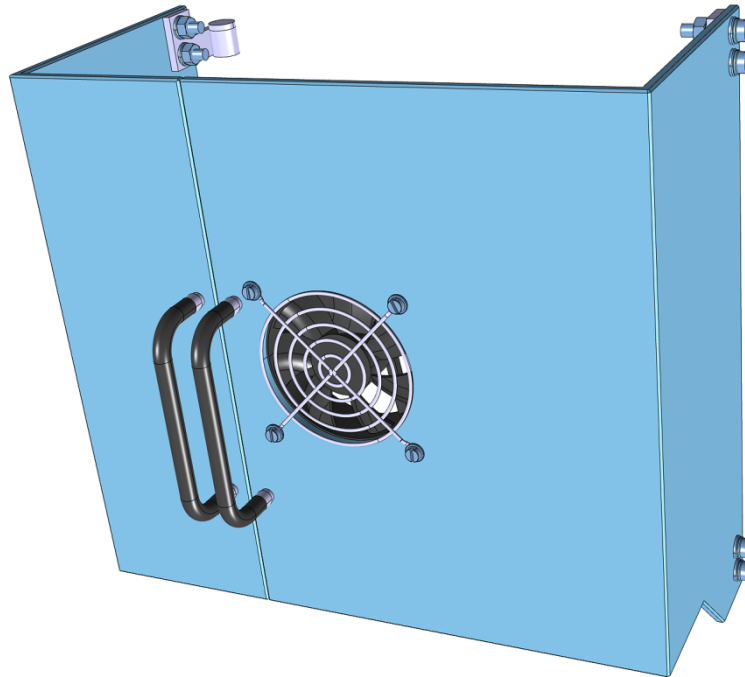
Chladicí zařízení má zajistit:

- rozdělení proudu vzduchu od ventilátoru na horní a spodní části vyhřívaného bloku při otevření obou částí stolku od sebe,
- aretaci v uzavřené poloze,
- zabránit zpětnému proudu vzduchu směrem k obsluze.

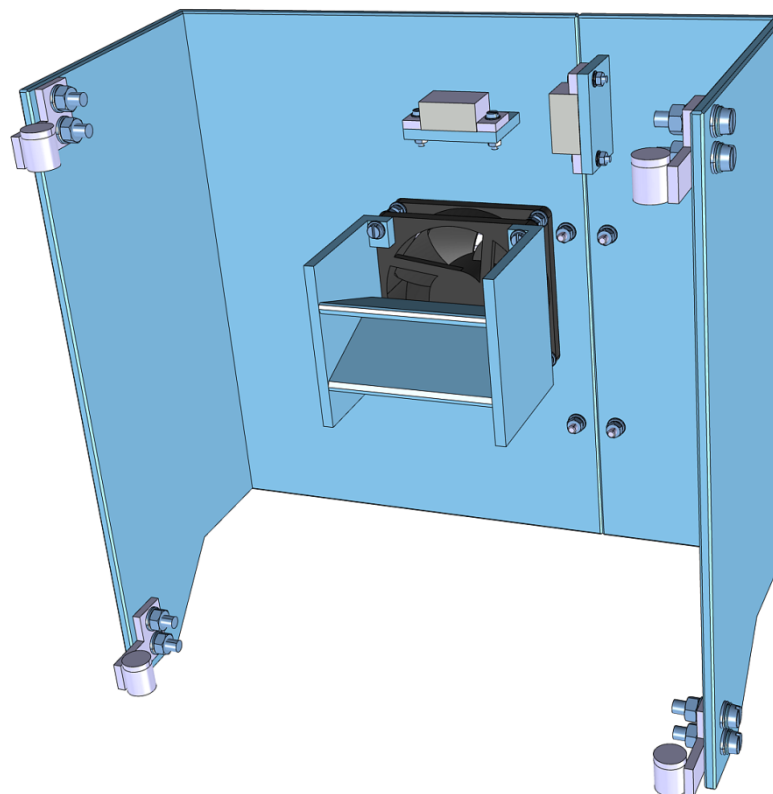
Požadavky na materiál vychází pouze z tuhosti při provozu ventilátoru.

Chladicí zařízení je realizováno jako přední kryt dělený na dvě různě velké části. Zavěšení je realizováno vyráběnými panty na rámu přístroje. Pro vytvoření kluzné styčné plochy je

do pantů vložena teflonová trubička. Vnější průměr hadičky je 10 mm s tloušťkou stěny 1 mm. Obě části jsou vybaveny madly pro pohodlné otevírání a zavírání. Větší část krytu je vybavena ventilátorem umístěným ve středu vzhledem k šířce rámu přístroje. Ventilátor je překryt bezpečnostní mřížkou. [27]

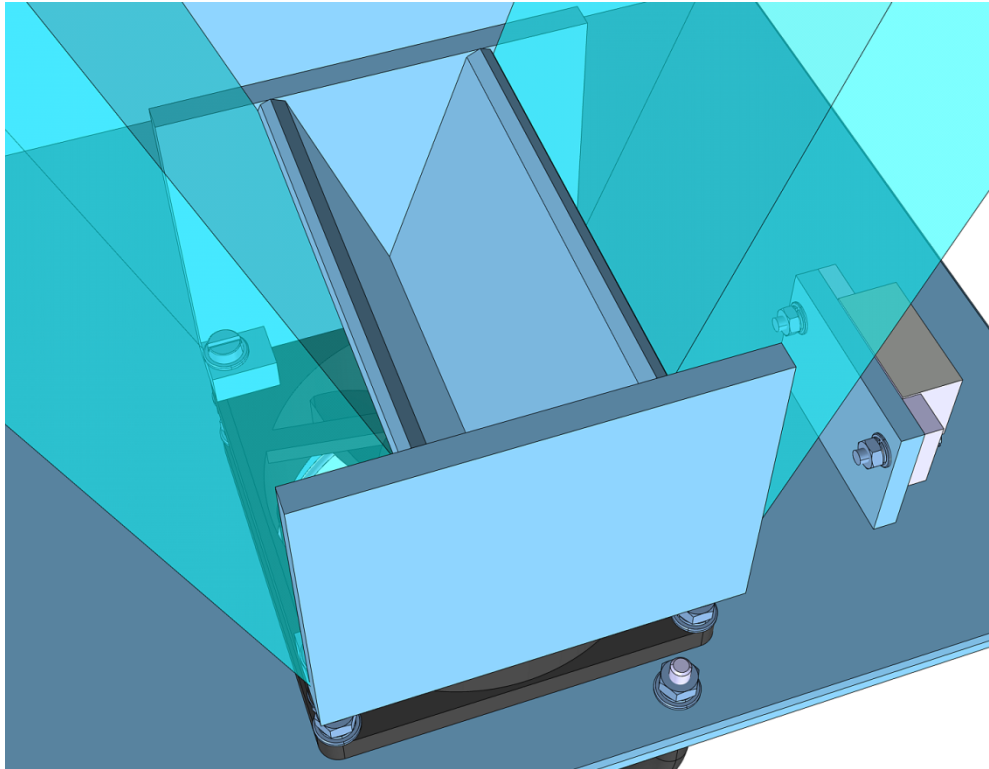


Obrázek 73. Vnější pohled na chladicí zařízení



Obrázek 74. Vnitřní pohled na chladicí zařízení

Z vnitřní strany jsou obě části vybaveny magnety pro aretaci v zavřené poloze. Na ventilátoru je namontován rozdělovač proudu. Experimentálně byl ověřen tok vzduchu při rozdělení. Výsledný směr je rovnoběžným se směrem překážky, prakticky nedochází k odrazu.



Obrázek 75. Vizualizace rozdělení proudu vzduchu na rozdělovači

Materiálem krytu chladícího zařízení byly zvoleny desky kopolymeru polypropylenu. Jejich výhodou je ve snadné svařitelnosti. Jedná se stejný materiál, který byl použit k výrobě přípravku pro experiment, více v kapitole 8.1.4 Experimentální ověření výkonu topných těles, kde je i výčet vlastností tohoto materiálu.



## 9 MĚŘENÍ TEPLOTY A PENETRACE INDIKÁTORU

Měření teploty a penetrace indikátoru musí probíhat automaticky načítáním dat do pc.

### 9.1 Měření teploty

Požadavky na měření teploty v navrhované konstrukci:

- a) cena a dostupnost snímače,
- b) malá tepelná setrvačnost snímače,
- c) jednoduchá montáž snímače,
- d) měřicí rozsah  $-50-450$  °C,
- e) rozlišitelnost  $0,1$  °C,
- f) největší přípustná odchylka  $\pm 3$  °C.

Pro měření teploty lze běžně použít tato měřicí čidla:

- a) kovové odporové senzory teploty,
- b) polovodičové odporové senzory teploty,
- c) monolitické PN senzory teploty,
- d) termoelektrické články,
- e) dilatační teploměry,
- f) speciální dotykové senzory teploty,
- g) bezdotykové měření senzory teploty.

Zhodnocením požadavků na měření teploty u navrhované konstrukce se jeví jako vhodné použití kovových odporových senzorů. Ty pracují na principu teplotní závislosti odporu kovu.

Z požadovaného měřicího rozsahu vyplívá použití odporového platinového snímače.

To je snímač hojně využíván v průmyslu a technické praxi, zejména kvůli své dostupnosti, variacím dodávaných pouzder, odolnosti, přesnosti a rozlišitelnosti.

Rozsah měřených teplot musí být  $-200-850$  °C. Pro měřicí rozsah uvedený v požadavcích na měření teploty platí uvedený přesnost maximálně  $\pm 2,8$  Ω. Dovolené tolerance (odchylky) jsou dle normy IEC 751.

Zvoleno bylo provedení malého válečku s rozměry  $\varnothing 3 \times 6$  mm, kvůli své malé tepelné setrvačnosti. Byl vybrán typ s vnitřním odporem  $1000$  Ω. Toto provedení je dodáváno pouze s  $10$  mm dlouhými přípojnými vodiči. Protože se požadovaný měřicí rozsah překrývá s oblastí teplot měkkých pájek, nelze pro připojení delších vodičů použít měkké pájky.

Nabízí se proto použití tvrdé pájky, nebo kontakty teplotního senzoru a vodiče k sobě svařit pomocí malého výboje mezi kontakty.



Obrázek 76. Zvolený odporový platinový snímač [17]

Předtím je však nutné vodiče opatřit jinou izolací, než se kterou se vyrábějí. Jako izolaci vodiče se ukázalo být vhodné použít izolaci termoelektrických článků. Jeho vystavení přímému plameni svíčky mělo za následek napřed zčernání a poté následnému zbělání izolace. Bílá barva se již nezměnila ani po expozici těsně nad plamenem po dobu 10 min. Měřená teplota plamene v místě styku pomocí termočlánku se pohybovala okolo 800 °C. Protože je uvnitř izolace použito dvou rozdílných kovů, je nutné je nahradit měděným vodičem. Toto nahrazení spočívá v pouhém odizolování konců, napájením měděných vodičů natupo na jedny z konců a postupném vytažení obou konců starého vodiče z izolace z opačné strany od spoje. [4], [7], [17]



Obrázek 77. Vystavení izolace termočlánku přímému plameni svíčky

## 9.2 Měření penetrace indikátoru

Pro měření penetrace indikátoru byl již na počátku konstrukce zvolen úchylkoměr firmy MITUTOYO. Ten je připevněn v držáku na rámu přístroje a jeho měřící hrot je v kontaktu s horní plochou osy závaží. Při montáži musí být dodržena souosost osy závaží a osy měřícího hrotu.

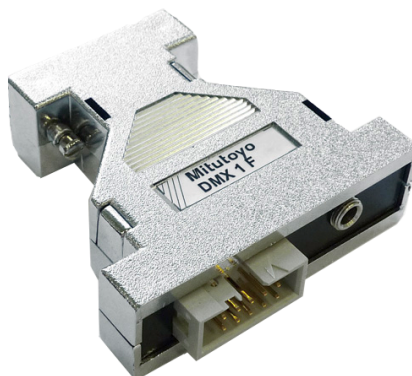
Jedná se o digitální úchylkoměr s označením ID-C112 s rozhraním digimatic, které je jednoduše převoditelné na sériové rozhraní RS232 pomocí převodníku od stejné firmy s označením DMX 1.

Tabulka 7. Vybrané vlastnosti úchylkoměru firmy Mitutoyo [22]

Označení modelu (číslo modelu)	ID-C112 (543-250)
Měřicí rozsah	12,7 mm
Rozlišitelnost	0,001 mm
Největší přípustná odchylka měření	0,003 mm
Průměr přípojné části na stojan	8 mm
Přítlačná síla pružiny	1,5 N



Obrázek 78. Mitutoyo ID-C112 [22]



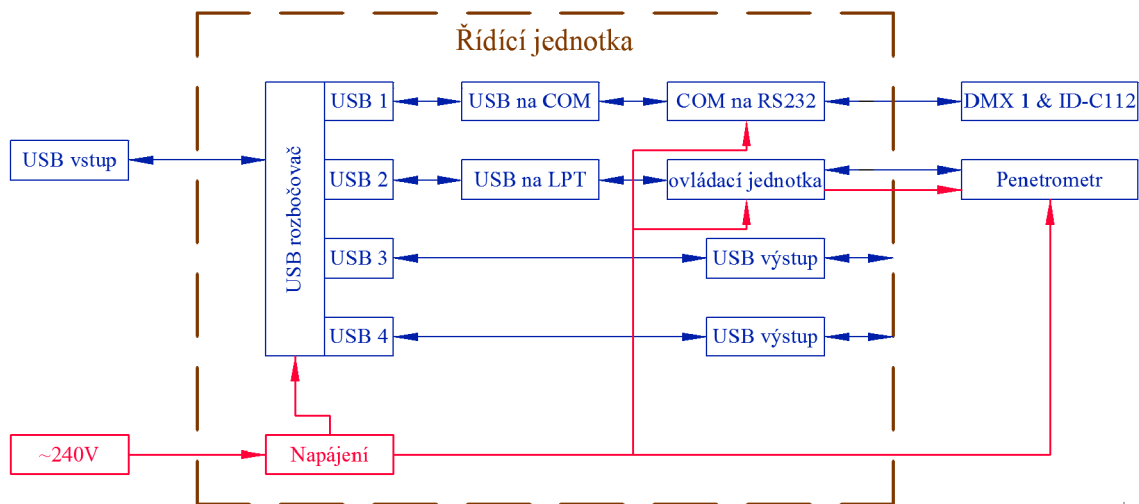
Obrázek 79. Převodník Mitutoyo DMX 1 [24]

## 10 NÁVRH ŘÍDÍCÍ JEDNOTKY A JEJÍ PROPOJENÍ S POČÍTAČEM

Řídicí jednotka přístroje je v podstatě zdroj pro napájení vybavení přístroje a zároveň převodníkem úrovní z počítače pro měření teploty a penetrace.

Řídicí jednotka musí umožnit:

- převod vstupního signálu USB na výstupní port RS232,
- převod vstupního signálu USB na vnitřní LPT port,
- ovládání systému pomocí vnitřního LPT portu,
- napájení topných těles,
- opticky oddělit spínané části od portu PC.



Obrázek 80. Blokové schéma řídicí jednotky

Obrázek 80 znázorňuje předpokládané schéma řídicí jednotky. Modře jsou vyznačeny datové spoje (datové vodiče) a červeně silové spoje (silové vodiče). USB rozbočovač, převodníky USB na COM a USB na LPT jsou hotové výrobky, které se pouze namontují a připojí do řídicí jednotky.

Vlastní propojení s počítačem je realizováno pomocí vstupu USB. Pro počítač se tak bude řídicí jednotka tvářit jako USB rozbočovač s připojeným virtuálním portem LPT a COM.

COM port je dále připojen na převodník COM na RS232, pro převod napěťových úrovní z portu COM na převodník úchylkoměru DMX 1.

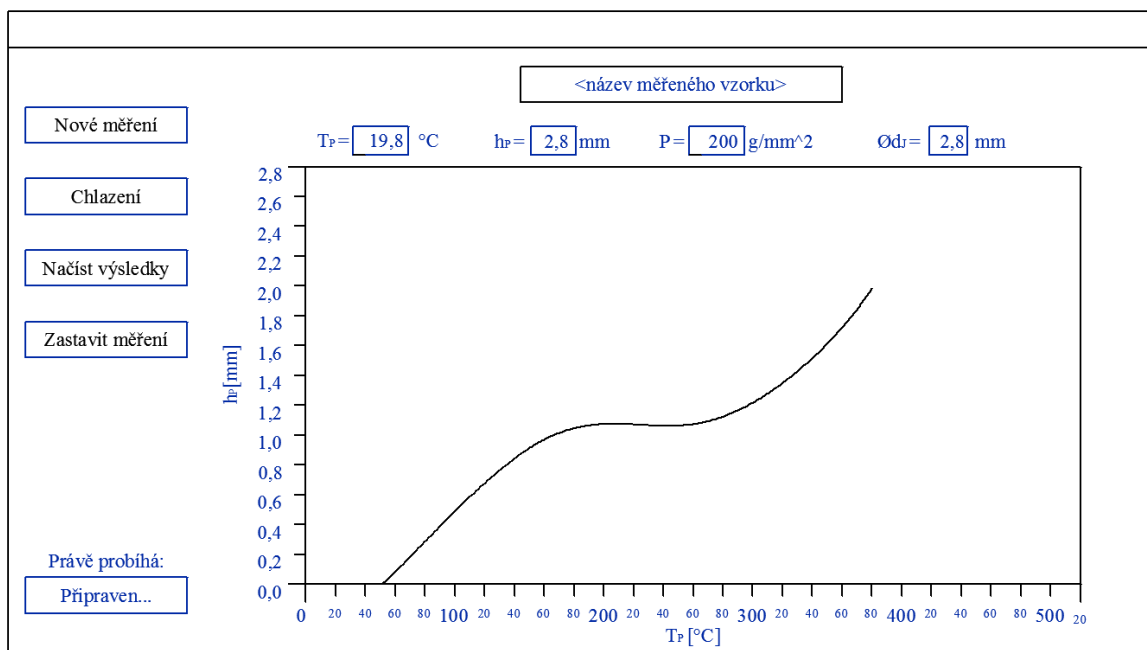
Port LPT je určen ovládání přístroje pomocí PC a pro snímání teploty prostřednictvím A/D převodníku.

## 11 OVLÁDACÍ SOFTWARE

Ovládací software je počítačový program, kterým se ovládá samotné měření.

Případný uživatel v něm nastaví parametry a druh měření a počítač ho vyzve k dalším krokům k zahájení měření. Po startu měření uživatele informuje o naměřených hodnotách jejich vykreslováním do grafu. Po skončení měření o tom uživatele opět informuje a vyzve ho ke krokům pro přípravu případného dalšího měření.

Uvnitř programu dojde ke zjištění stavů zařízení pomocí koncových spínačů a tepelného čidla. Pokud bude vše v pořádku, vyzve uživatele k umístění vzorku do přístroje a mechanické nastavení přístroje. Po potvrzení splnění znovu ověří stavy koncových spínačů a začne s vlastním měřením. Během měření nejen vynáší naměřené hodnoty do grafu, ale také se stará o regulaci vytápění. Naměřená hodnota teploty stolku se použije nejen jako zpětný ohlas, ale také pro vlastní regulaci teploty stolku případným odpojením topných článků.



Obrázek 81. Navrhované rozložení hlavního okna programu

Z pohledu uživatele by měl být ovládací software přehledný, a jednoduchý na obsluhu. Všechna nastavení by měla být schovaná v menu z důvodu uživatelské přehlednosti.

## ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce byla zpracována jako úvod do problematiky teorie tepelných vlastností polymerních látek. V jednotlivých částech se zabývá polymerními materiály jako takovými, jejich vnitřní strukturou, což je konstituce, konfigurace, konformace a morfologie amorfních i krystalických polymerů. Dále se zabývá tepelným chováním obou skupin polymerů a rozšířením této problematiky. Teorie skelného přechodu je následně popsána a jsou rozebrány aspekty, které ji ovlivňují. Například jde o strukturní faktory, nebo změkčovadla, případné síťování a plniva. Na konci teoretické části je uveden úvod do problematiky penetrometrické zkoušky, která se používá pro měření tepelných vlastností polymerních látek.

Praktická část je věnována konceptu konstrukce laboratorního penetrometru, který má sloužit ke studentským cvičením zaměřeným na teplotní vlastnosti polymerních materiálů.

První kapitola se zabývá vlastním návrhem jednotlivých částí přístroje. Je to samotný temperovaný stolek, který je složený ze dvou částí z důvodu většího komfortu při práci se zařízením. Je realizován jako duralový blok se zabudovanými topnými články se vzduchovou izolací od vnějšího pláště z kompozitního materiálu. Součástí návrhu konstrukce jsou i dva praktické experimenty k přiblížení reálného chování stolku. Další částí konstrukce je upínací část, která zajišťuje upnutí vlastní penetrační jehly a její zatěžování pomocí přídavných závaží. Předposlední kapitolou je popis chladicího zařízení, o které byla konstrukce doplněna na základě výsledků experimentu z návrhu temperovaného stolku. Poslední částí konstrukce je rám přístroje. Ten zajišťuje pracovní pohyby dílčích součástí a vytváří největší část samotného přístroje.

Druhá část praktické části předkládané diplomové práce je věnována návrhu vhodného způsobu měření teploty a penetrace, což ve finále představuje hlavní výsledky zkoušky.

Náplní třetí části je rozbor požadavků na řídicí jednotku počítače, která bude zabezpečovat jak načítání hodnot do PC, tak ovládání přístroje pomocí programu.

Poslední částí je návrh ovládacího software z pohledu uživatele i z pohledu funkcí přístroje.

Během zpracovávání konceptů jednotlivých částí do celkového návrhu konstrukce bylo nutné vyřešit problémy, které se postupně objevovaly.

Mimo jiné to byla redukce počtu topných elementů na samém začátku, protože první vize temperovaného stolku počítala se čtyřmi topnými elementy. Toto řešení se při pozdějším modelování reálných velikostí modelů spolu s velikostí topných elementů ukázalo jako příliš rozměrné vzhledem k velikosti polymerního vzorku.

Dále bylo nutné oproti prvotnímu návrhu přepracovat mechanismus k vertikálnímu spojování obou částí stolku se zaručením kolmosti stolku ke směru pohybu. Původně měl tento pohyb zajišťovat excentricky uložený disk. To se však ukázalo být jako nevhodné řešení při úvaze poměru rozměrů disku, výšce zdvihu a dráhy ovládací páky. Po několika neúspěšných pokusech o zlepšení tohoto poměru došlo k jeho celkové výměně nejprve za pákový, ve finální verzi potom za dvoupákový mechanismus.

Vyřešení otevírání obou částí stolku vedlo k vyvstání problému zajištění kontaktů při opakovaném spojení obou částí při reálné práci s přístrojem. Toho bylo dosaženo uložením horní části stolku přes tlačné pružiny.

Na základě reálného pokusu, který měl ověřit funkci temperace a chlazení volnou konvekcí reálného bloku stolku, došlo v pořadí k poslední významné změně a to k doplnění konstrukce o chladicí zařízení. Bez něj by byl čas mezi jednotlivými měřeními příliš dlouhý, až v násobcích samotného času měření. Předkládaný návrh řešení přístroje doplněný o zmíněný chladicí systém sníží čas chlazení jakožto přípravu na další měření na hodnotu nižší než je doba potřebná k provedení měření.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 978-008-0514-086. Dostupné z: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=440](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=440)
- [2] BUECHE, F. DEPARTMENT OF PHYSICS, University of Dayton. *Physical properties of polymers*. New York: Interscience publishers, 1962, 362 s. NBN GB62-17722; LCCN 62-10291.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] KREIDL, Marcel. *Měření teploty: senzory a měřicí obvody*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 239 s. Senzory neelektrických veličin. ISBN 80-730-0145-4.
- [5] MCNAUGHT, A. D. a A. WILKINSON. *Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. 2. vyd. Oxford: Blackwell Science, 1997. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org>
- [6] MEISSNER, Bohumil, Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s. ISBN L16-C3-IV-31f/68105.
- [7] MICHALSKI, L., K. ECKERSDORF, J. KUCHARSKI a J. MCGHEE. *Temperature measurement*. 2nd ed. New York: J. Wiley, 2001, xv, 501 p. ISBN 04-718-6779-9.
- [8] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. Vydání druhé. Brno: Vysoké učení technického v Brně, 1988, 105 s. ISBN 55-633/1-88.
- [9] RYBNIKÁŘ, František. VÝZKUMNÝ ÚSTAV GUMÁRENSKÉ A PLASTIKÁŘSKÉ TECHNOLOGIE, Gottwaldov. Měření teplot přechodu polymerů penetrometrickou metodou. *Chemické listy*. 1958, svazek 52, s. 896-900. ISSN 1213-7103.
- [10] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární Chemie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 105 s.



- [11] STOKLASA, Karel. FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. *ZPRACOVATELSKÉ INŽENÝRSTVÍ – I: Základy gumárenské a plstikářské technologie*. Zlín, 2007.
- [12] GEIL, Phillip H. DEPARTMENT OF MATERIAL ENGINEERING, University of Illinois at Urbana-Champaign. *Polymer morphology*. Champaign –Urbana (USA), 1999.
- [13] GEIL, Phillip H. DEPARTMENT OF MATERIAL ENGINEERING, University of Illinois at Urbana-Champaign. *Polymer Science: VIII - Transition, Relaxations, Tg*. Urbana-Champaign (USA), 2000.
- [14] LEINVEBER, Jan. *Strojnické tabulky: pomocná učebnice pro školy technického zaměření*. 3. dopl. vyd. Úvaly: ALBRA, 2006, xiv, 914 s. ISBN 80-736-1033-7.
- [15] WUNDERLICH, Bernhard. Structural data on crystalline polymers by thermal analysis. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1973, roč. 43, č. 1, s. 29-42. ISSN 03608905. DOI: 10.1002/polc.5070430106. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polc.5070430106>.
- [16] Airen RedWings and Aimaxx eNVicooler Fan Roundup. KITGURU LIMITED. *Kitguru.net* [online]. © 2010-2012 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.kitguru.net/components/cooling/henry-butt/airen-redwings-and-aimaxx-envicooler-fan-roundup/all/1/>
- [17] Analogové integrované obvody: Teplotní čidla. EZK - ELEKTRONIKA ING. ZDENĚK KRČMÁŘ. *Elektrosoučástky, elektronické součástky, stavebnice a moduly* [online]. 2009, 03. 02. 2009 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: [http://www.ezk.cz/teplotni\\_cidla.htm](http://www.ezk.cz/teplotni_cidla.htm)
- [18] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Gyrační poloměr. In: VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: Výkladový slovník* [online]. 1.0. Eva DIBUSZOVÁ. Lektoroval prof. Ing. Julius POUCHLÝ, DrSc. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, © 2005, 28. července 2005 [cit. 2012-01-24]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/gyracni\\_polomer.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gyracni_polomer.html)
- [19] Bazénové PP-C desky a náviny. TITAN – MULTIPLAST S.R.O. *Specialista na plastové materiály - TITAN - Multiplast s.r.o.* [online]. © 2012 [cit. 2012-05-21].

- Dostupné z: <http://www.titan-multiplast.cz/produkty/bazeny-a-skleniky-10/bazenove-pp-c-desky-a-naviny-94/>
- [20] BHADESHIA, Harry K. D. H. *Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis*. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy., [2002]. Dostupné z: [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf)
- [21] Hliníkový pudr ALPU2, 100g. VRBA, Josef. *Práškové kovy* [online]. © 2012 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: [http://www.praskovekovy.cz/index.php?page=shop.product\\_details&flypage=shop.flypage&product\\_id=80&category\\_id=24&manufacturer\\_id=0&option=com\\_virtuemart&Itemid=26&vmcchk=1&Itemid=26](http://www.praskovekovy.cz/index.php?page=shop.product_details&flypage=shop.flypage&product_id=80&category_id=24&manufacturer_id=0&option=com_virtuemart&Itemid=26&vmcchk=1&Itemid=26)
- [22] ID-C112 543-250 (Mitutoyo). MONOTARO CO., Ltd. *MonotaRO* [online]. © 2000-2012 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://www.monotaro.com/p/0199/7335/>
- [23] Kartit - pertinax. HANA KENŠOVÁ PLASTY MORAVA. *Plasty Morava* [online]. 2012 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.plastymorava.estranky.cz/clanky/kartit---pertinax.html>
- [24] Laboratórium strojárskej metrológie. TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH, Strijnická fakulta. *Portál strojárenskej metrológie* [online]. 15. prosince 2010 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://web.tuke.sk/smetrologia/lm6.html>
- [25] Náhradní topné těleso PRO'SKIT 5SI-216E-H. GM ELECTRONIC, spol. s r. o. *GM electronic - Největší obchod s elektronikou* [online]. © 1990–2012 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.gme.cz/nahradni-dily-pro-pajecky-a-odsavacky/nahradni-topne-teleso-pro-skit-5si-216e-h-p730-480/>
- [26] SLOT 2 X 18. GM ELECTRONIC, spol. s r. o. *GM electronic - Největší obchod s elektronikou* [online]. © 1990–2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.gme.cz/iso-sloty/slot-2-x-18-p803-009/>
- [27] Teflonová trubička. GUMEX, s.r.o. *Distributor hadic a pryží* [online]. 2009 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://www.gumex.cz/teflonova-trubicka-28531.html>
- [28] Temperature-controlled soldering stations: Instruction manual. PROKIT'S INDUSTRIES CO., Ltd. *Prokit's Industries Co., Ltd. >> Product detail* [online].

2007/8/8 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z:  
<http://www.prokits.com.tw/pkjpg/shanghai/pic7/SS-216E.jpg>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$a_T$  [°C/h] - zrychlení vyhřívání, ochlazování v čase,

$T_m$  [°C] - teplota tání krystalitů,

$T_g$  [°C] - teplota skelného přechodu,

$T_f$  [°C] - teplota tečení amorfni fáze.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1. Schéma polymeru [10] .....	12
Obrázek 2. Základní rozdělení polymerních materiálů [3].....	13
Obrázek 3. Příklad různých isomerů se stejným chemickým složením [8].....	14
Obrázek 4. Příklad isomerů, které nemají isomerní mer [8].....	14
Obrázek 5. Dvoji možné seřazení základních stavebních jednotek [8] .....	15
Obrázek 6. Příklad úseků řetězce polybutadienu s odlišnou strukturní isometrií [8].....	15
Obrázek 7. Opticky aktivní centrum symetrie [8] .....	16
Obrázek 8. Dvě možné struktury 1, 4 – butadienové jednotky [8].....	16
Obrázek 9. Isotaktická a syndiotaktická struktura [8] .....	17
Obrázek 10. Možné konfigurace izoprenu [8].....	17
Obrázek 11. Energet. náročnost otáčení u nízkomolekulární slouč. n-butanu [8].....	18
Obrázek 12. Krátký úsek polymerního řetězce se 4 řetězovými atomy uhlíku [8] .....	19
Obrázek 13. Napřímený uhlíkový řetězec s typickými parametry [8].....	19
Obrázek 14. Konformace polymerních řetězců v krystalickém stavu [10] .....	20
Obrázek 15. Možná uložení řetězců v průřezu [8].....	21
Obrázek 16. Model krystalitu a lamelárního monokrystalu [10].....	22
Obrázek 17. Stádia růstu sférolitů [10].....	23
Obrázek 18. Termomechanická křivka amorfního polymeru [10] .....	24
Obrázek 19. Závislost teploty skelného přechodu na rychlosti ohřevu [10] .....	25
Obrázek 20. Termomechanická křivka krystalického polymeru [10] .....	28
Obrázek 21. Srovnání cis- a trans- isomerů [10] .....	29
Obrázek 22. Schéma teplotní závislosti polymerů v oblasti $T_g$ a $T_m$ [6] .....	36
Obrázek 23. Tepelná závislost měrné tepelné kapacity $c_p$ [1] .....	37
Obrázek 24. Vliv času a teplotně – časové historie vzorku polymeru [6] .....	38
Obrázek 25. Termomechanická křivka amorfního a krystalického polymeru [3].....	41
Obrázek 26. Penetrometrická křivka pro typicky amorfní polymery [9] .....	42
Obrázek 27. Penetrometrické křivky PVC pro různá zatížení [9] .....	42
Obrázek 28. Závislost $T_m$ na $\sqrt{P}$ u poly-6-kaproamidu o různé krystalinitě [9].....	43
Obrázek 29. Schéma dílčích částí přístroje.....	47
Obrázek 30. Dílčí části konstrukce přístroje.....	48
Obrázek 31. Hrana desky kartitu (pentinaxu) s vyvrtaným otvorem .....	50
Obrázek 32. Duralový polotovar pro výrobu bloku stolku.....	50

Obrázek 33. Keramické tavné pojistky .....	51
Obrázek 34. Prasklé keramické tělo pojistky.....	51
Obrázek 35. Rozebraná tavná keramická pojistka.....	51
Obrázek 36. Náhradní topné těleso pro pájecí stanici Pros's Kit [25].....	53
Obrázek 37. Blok spodní části temperovaného stolku.....	54
Obrázek 38. Vnitřní vrstva krytu spodní části temperovaného stolku.....	54
Obrázek 39. Vnější vrstva krytu spodní části temperovaného stolku.....	55
Obrázek 40. Spojení obou vrstev krytu spodní části temperovaného stolku .....	55
Obrázek 41. Model zásuvky a zástrčky konektoru ISO 2 x 18 [26].....	56
Obrázek 42. Detail aretace izolátorů dna krytu od temperovaného bloku.....	56
Obrázek 43. Detail elektrického vybavení spodní části temperovaného stolku .....	57
Obrázek 44. Kompletní spodní část temperovaného stolku .....	57
Obrázek 45. Blok spodní části temperovaného stolku.....	58
Obrázek 46. Detail uložení izolátorů .....	58
Obrázek 47. Kompletní horní část temperovaného stolku.....	59
Obrázek 48. Experiment I. – vlastní realizace experimentu .....	60
Obrázek 49. Experiment I. – graf průběhu teploty v čase při ohřívání.....	61
Obrázek 50. Experiment I. – graf průběhu zrychlení ohřevu v čase .....	61
Obrázek 51. Experiment I. – graf průběhu teploty v čase při chlazení.....	63
Obrázek 52. Experiment I. – graf průběhu zrychlení chlazení v čase .....	63
Obrázek 53. Experiment II. – realizace vlastního experimentu.....	65
Obrázek 54. Experiment II. – Detail měření teplot.....	65
Obrázek 55. Experiment II. – graf průběhu teploty v čase při ohřívání .....	67
Obrázek 56. Experiment II. – graf průběhu zrychlení ohřevu v čase .....	67
Obrázek 57. Experiment II. – graf průběhu ohřevu teploty vzduch mezery v čase.....	68
Obrázek 58. Experiment II. – graf průběhu zrychlení ohřevu v. mezery v čase .....	68
Obrázek 59. Experiment II. – graf průběhu teploty v čase při aktivním chlazení .....	70
Obrázek 60. Experiment II. – graf průběhu zrychlení chlazení v čase.....	70
Obrázek 61. Upínací část .....	72
Obrázek 62. Kleština upínací části .....	72
Obrázek 63. Schéma kleštinového pouzdra.....	73
Obrázek 64. Schéma kleštinové vložky .....	73
Obrázek 65. Schéma matice kleštiny .....	73

---

Obrázek 66. Podstavec závaží .....	74
Obrázek 67. Dva typy do sebe zapadajících závaží .....	74
Obrázek 68. Osa závaží .....	75
Obrázek 69. Možné tvary zakončení penetrometrické jehly .....	75
Obrázek 70. Rám přístroje .....	76
Obrázek 71. Detail vačky na rámu přístroje .....	77
Obrázek 72. Detail spodní části pohyblivého rámu a pružného dorazu .....	78
Obrázek 73. Vnější pohled na chladicí zařízení .....	79
Obrázek 74. Vnitřní pohled na chladicí zařízení .....	79
Obrázek 75. Vizualizace rozdělení proudu vzduchu na rozdělovači .....	80
Obrázek 76. Zvolený odporový platinový snímač [17] .....	82
Obrázek 77. Vystavení izolace termočlánku přímému plameni svíčky .....	82
Obrázek 78. Mitutoyo ID-C112 [22] .....	83
Obrázek 79. Převodník Mitutoyo DMX 1 [24] .....	83
Obrázek 80. Blokové schéma řídicí jednotky .....	84
Obrázek 81. Navrhované rozložení hlavního okna programu .....	85

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1. Elektrické parametry topné části topného tělesa N-5SI-216E-H [28] .....	53
Tabulka 2. Experiment I. – naměřené hodnoty při ohřevu .....	60
Tabulka 3. Experiment I. – naměřené hodnoty při ochlazování .....	62
Tabulka 4. Tepelné vlastnosti kopolymeru polypropylenu [19] .....	64
Tabulka 5. Experiment II. – naměřené hodnoty při ohřevu .....	66
Tabulka 6. Experiment II. – naměřené hodnoty při ochlazování .....	69
Tabulka 7. Vybrané vlastnosti úchylkoměru firmy Mitutoyo [22] .....	83



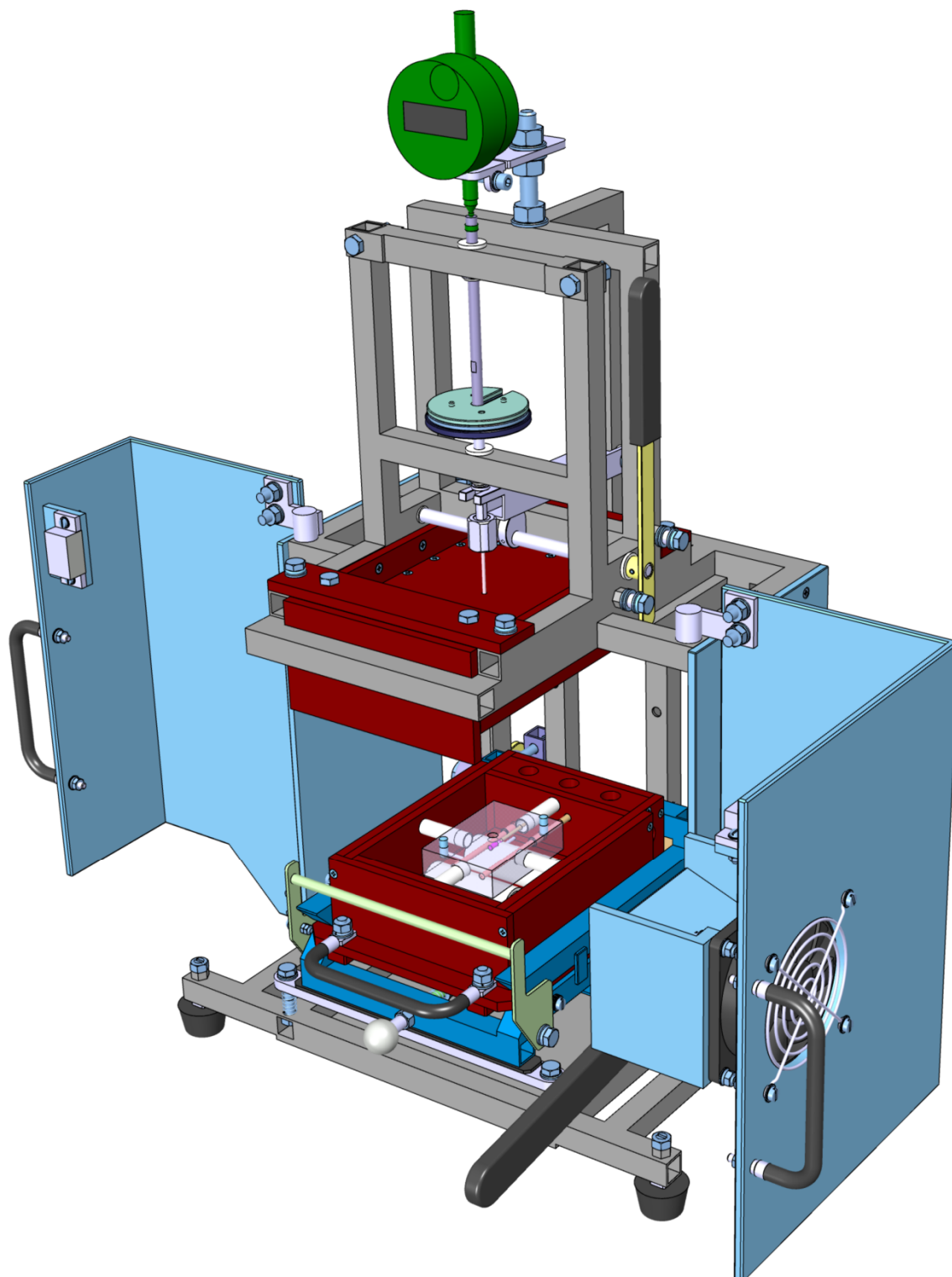
## SEZNAM PŘÍLOH

P I: Celkový model sestavy laboratorního penetrometru v otevřeném stavu.

P II: Celkový model sestavy laboratorního penetrometru v zavřeném stavu.

P III: CD ROM s diplomovou prací v přenosném formátu dokumentů (.pdf) a 3D modely sestavy navrhované konstrukce ve formátu CATIA V5R18 (.CATPart a .CATProduct).

# PŘÍLOHA P I: MODEL OTEVŘENÍ NAVRHOVANÉ KONSTRUKCE



## PŘÍLOHA P II: MODEL ZAVŘENÉ NAVRHOVANÉ KONSTRUKCE

