

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Dynamická mechanická analýza polymerních materiálů

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin MUŽÍK**
Osobní číslo: **E12B0130P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Dynamická mechanická analýza polymerních materiálů**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Popište základní princip funkce dynamické mechanické analýzy (DMA).
2. Na základě vlastní rešerše interpretujte výsledky DMA typických zástupců polymerních materiálů.
3. Zhodnoťte konstrukční řešení aparatur pro DMA od různých výrobců.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 20 - 30 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. MENARD, K., P.: Dynamic mechanical analysis: A practical introduction, CRC Press, 1999. ISBN 0-8493-8688-8
2. MENTLÍK, V.: Diagnostika elektrických zařízení, BEN, Praha, 2008. ISNB 978-80-7300-232-9
3. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Interscience-Wiley apod.)


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Monika Bartůňková**
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **8. června 2015**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na měření vlastností polymerních materiálů pomocí dynamické mechanické analýzy. V teoretické části jsou rozepsány termické analýzy, následně je podrobněji popsána dynamická mechanická analýza. Experimentální část se věnuje způsobu měření na třech vzorcích polymerních materiálů a zjišťování teploty skelného přechodu a modulů pružnosti z výsledných grafů. Poslední část je zaměřena na výrobce dynamických mechanických měřících přístrojů a na jejich rozdílné vlastnosti.

Klíčová slova

Termické analýzy, dynamická mechanická analýza, mechanické vlastnosti, teplota skleného přechodu

Abstract

Here presented bachelor thesis is focused on measurements of the properties of polymer materials using dynamic mechanical analysis. In the theoretical part thermal analyses are described and subsequently the dynamic mechanical analysis is described in more details. The experimental part describes the way of measuring three samples of polymer materials and finding out the glass transition temperature and the storage and loss modulus from the resulting graphs. The last part is focused on dynamic mechanical analyzers manufacturers and different qualities of the instruments.

Key words

Thermal analyses, dynamic mechanical analysis, mechanical properties, glass transition temperature

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou/bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské/diplomové práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 4.6.2015

Martin Mužík

Poděkování

Mé poděkování patří Ing. Monice Bartůňkové za odborné vedení, nesmírnou trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala.

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 TERMICKÉ ANALÝZY	11
1.1 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	13
1.2 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA	14
1.3 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	15
1.4 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA	16
2 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	18
2.1 PRINCIP DYNAMICKÉ MECHANICKÉ ANALÝZY	19
2.2 FORMY DEFORMACE	22
2.2.1 <i>Praktické ukázky využití čelistí pro různé deformace</i>	23
3 REŠERŠE VÝSLEDKŮ DMA ZÁSTUPCŮ POLYMERŇÍCH MATERIÁLŮ	25
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	25
3.2 POSTUP MĚŘENÍ	25
3.3 VYHODNOCENÍ	26
4 ZHODNOCENÍ KONSTRUKČNÍCH ŘEŠENÍ APARATUR PRO DMA	28
4.1 TA INSTRUMENTS Q800 DMA	28
4.2 METTLER TOLEDO DMA/SDTA861	29
4.3 PERKINĚLMER DMA 8000	30
4.4 NETZSCH DMA 242 E ARTEMIS	31
4.5 RT INSTRUMENTS DMA7100	32
ZÁVĚR	34
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	35
PŘÍLOHY	38

Seznam použitých symbolů a zkratk

<i>D</i>	Pružnost
<i>DDTA</i>	Derivační diferenční termická analýza
<i>DEA</i>	Dielektrická termická analýza
<i>DMA</i>	Dynamická mechanická analýza
<i>DSC</i>	Diferenční skenovací kalorimetrie
<i>DTA</i>	Diferenční termická analýza
<i>DTG</i>	Derivační termogravimetrická analýza
<i>E*</i>	Komplexní modul pružnosti
<i>E'</i>	Elastický modul pružnosti
<i>E''</i>	Ztrátový modul pružnosti
<i>E</i>	Modul pružnosti [<i>Pa</i>]
<i>EGA</i>	Analýza uvolněných plynů
<i>FD</i>	Dynamická-oscilační síla [<i>N</i>]
<i>FS</i>	Statická-upínací síla [<i>N</i>]
<i>G</i>	Volná entalpie [<i>J</i>]
<i>H</i>	Entalpie [<i>J</i>]
<i>ΔH</i>	Změna entalpie
<i>IR</i>	Infračervená spektroskopie
<i>K</i>	Tuhost [<i>N/m</i>]
<i>PMMA</i>	Polymethylmethakrylát
<i>PVC</i>	Polyvinylchlorid
<i>S</i>	Entropie
<i>STA</i>	Simultánní termické analýzy
<i>T</i>	Absolutní teplota [<i>K</i>]
<i>tan δ</i>	Ztrátový faktor
<i>T_G</i>	Teplota skelného přechodu [<i>°C</i>]
<i>TG</i>	Termogravimetrie
<i>TGA</i>	Termogravimetrická analýza
<i>TMA</i>	Termomechanická analýza
<i>δ</i>	Fázový úhel [<i>°</i>]
<i>ε</i>	Deformace
<i>σ</i>	Napětí [<i>Pa</i>]

Úvod

V průmyslu stále více stoupá zájem o poznání materiálu ze strukturálního hlediska. Fenomenologický přístup již v mnoha oborech není dostačující. Zaváděním strukturálních analýz v průmyslu je spojeno s dražší aparaturou a nutností školení pracovníků, přesto si stále více odvětví průmyslu uvědomuje nutnost těchto testů. Strukturální analýzy se jeví jako perspektivní i v oblasti elektroizolační techniky. Důležitost v tomto oboru stále roste, neboť u vývoje elektroizolačních materiálů se již nemůžeme spolehnout pouze na elektrické vlastnosti, pro důležitost zachování izolačních schopností je podstatné získat údaje o jejich vlastnostech v rámci struktury, vhodné pro jejich správný výběr, či pro výzkum nových materiálů. Toto téma jsem si vybral právě z důvodu jeho důležitosti a možného využití v budoucnu, pokud bych dostal možnost se dále touto problematikou zabývat.

Tato práce je zaměřena na jednu ze strukturálních analýz a to konkrétně na dynamickou mechanickou analýzu, její princip, možnost využití, praktické použití při měření a následné zhodnocení předních výrobců měřicích aparatur. Tato metoda se řadí mezi termické analýzy, které jsou specifické v měření vlastností a změn ve struktuře zkoumaného vzorku při tepelném zatížení. Možné je i měřit vzorky při jiných vlivech např. při reaktivní atmosféře nebo při ponoření v kapalinách.

Pro objektivní zhodnocení použitých způsobů měření jsem čerpal z elektronických informačních zdrojů, převážně IEEE, Scopus a SpringerLink.

1 Termické analýzy

Dynamická mechanická analýza se řadí mezi metody termické analýzy. Termín termická analýza zahrnuje obecně experimentální metody, při nichž jsou analyzovány změny složení a vlastností studovaného materiálu při tepelném zatížení. Kromě toho může být vzorek při teplotním měření vystaven i jiným vlivům, např. reaktivní atmosféře nebo statické či dynamické mechanické zátěži. V průběhu tepelného zatížení vzorku dochází k vratným i nevratným změnám rozměrů, které závisí na vlastnostech materiálu, počátečních rozměrech a použité teplotní zátěži. Rovněž analýza plynných produktů, chemických reakcí a sledování dalších fyzikálně chemických parametrů, jako je elektrická a tepelná vodivost, optické vlastnosti, dielektrické konstanty, termoelektrické napětí, magnetické vlastnosti atd., je podkladem metod, které lze řadit k metodám termické analýzy. [1- 4]

Obecně lze z těchto závislostí, které jsou charakteristické pro chování každého materiálu vysledovat[5]:

- **strukturní změnu** - teplotu skelného přechodu, tání/krytalizaci, síťování, vypařování, sublimaci, fázový přechod v pevném stavu
- **mechanické vlastnosti** - elastické chování, tlumení
- **teplotní vlastnosti** - roztažnost/smrštitivost, specifickou tepelnou kapacitu, teplotu tání/krytalizace, koeficient roztažnosti
- **chemické reakce** - rozklad a teplotní stabilitu v různých plynných prostředích, chemické reakce v roztocích nebo plynné fázi, reakce s plyny, dehydrataci

Základním jevem důležitým pro metody termické analýzy je změna entalpie¹ (ΔH). Každou fyzikální či chemickou změnu v látce lze charakterizovat změnou Gibbsovy volné energie (ΔG), která je dána vzorcem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.1)$$

kde T je absolutní teplota a ΔS je změna entropie².

¹ Entalpie je energie uložená v termodynamickém systému udávaná v joulech

² Entropie popisuje degradaci tepla, ke které dochází u nevratných změn. Při všech přeměnách energie dochází ke ztrátám a k postupné degeneraci energie a nárůstu entropie. Degeneraci lze chápat jako ubývání schopnosti konat práci.

Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout takového stavu, který odpovídá nižší energetické náročnosti. Příkladem může být přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která je za dané teploty energeticky výhodnější a je tedy stálejší. K tomuto přechodu může dojít i postupně přes jednotlivé mezistupně. Takovou přeměnou může být tání, var, sublimace, krystalická přeměna, chemická reakce apod. Přeměna je pak charakterizována teplotou a změnou entalpie. Změna entalpie může být provázena i změnou hmotnosti sledované látky, jako tomu je např. při chemickém rozkladu, dehydrataci, sublimaci nebo oxidaci. [3, 6, 7]

Tepelné zatížení vzorku u těchto analýz může být[2]:

1) **dynamické** - Nejčastěji jde o konstantní rychlost ohřevu, ale současná úroveň regulační a výpočetní techniky umožňuje i jiné typy ohřevu, jako periodické zvyšování a snižování teploty ve zvoleném teplotním intervalu, přičemž vzrůst teploty může být konstantní rychlostí a pokles teploty samovolný, nebo je konstantní rychlost ohřevu i chlazení. Další možnost je, že rychlost ohřevu se periodicky mění a změny rychlosti mají tvar sinusoidy nebo jiný periodický průběh.

2) **statické** - Testování probíhá při konstantní teplotě v závislosti na čase.

Protože chemická reakce nebo změna fáze bývá provázena změnami několika fyzikálně chemických parametrů současně, je v některých případech vhodné použití několika tepelně analytických metod, čímž se získá nejen větší množství vzájemně se doplňujících výsledků, ale obvykle se zajistí i lepší shoda pokusných podmínek. Na druhou stranu kvůli tomuto spojení dvou metod musíme upravit konstrukční řešení měřicích přístrojů a tím pádem se i snižuje jejich citlivost. Jde o tzv. simultánní termické analýzy (STA), které se popisují zkratkou použitých metod, např. TGA/DTA, TGA/DSC, TGA/EGA-IR (IR - infračervená spektroskopie, EGA - analýza uvolněných plynů). [8]

Výsledkem termické analýzy jsou tzv. termoanalytické křivky[2, 3], kde je sledovaná vlastnost znázorněna jako funkce teploty nebo času. Při termoanalytických měřeních z charakteristik vyhodnocujeme[3]:

1) **polohu tepelného procesu** (tedy teplotu, při které daný proces probíhá). Obecně můžeme na termoanalytické křivce vyhodnocovat:

- polohu vrcholu píku
- polohu počátku píku
- polohu inflexního bodu na ohybu křivky

2) **plochu grafu** (která je u TGA úměrná změně hmotnosti, u DSC nebo DTA entalpii procesu). Obecně se stanoví integrací plochy pod definovaně stanovenou základnou této plochy.

Přesné stanovení teploty při měření je velice důležité a vzhledem k tomu, že přístroje mají různou konstrukci a různý systém snímání teploty, je důležité, aby pro kalibraci teploty byly určeny mezinárodně uznávané standardy. Tyto standardy se určují v Mezinárodním komitétu pro termickou analýzu a kalorimetrii (ICTAC). Nutné je standardizovat nejenom kalibraci teploty, ale i entalpie a vah, vlastnosti srovnávacího vzorku, atmosféru při měření a rychlost ohřevu. Významná je i úprava vzorku k analýze. Hmotnost a rozměry vzorku jsou důležité pro výsledek měření, neboť ovlivňují tepelný tok mezi okolím a měřeným vzorkem. Obecně se dá říci, že k dosažení vhodných výsledků měření je třeba používat pokud možno stále stejně velké vzorky srovnatelné hmotnosti. Pro polymerní materiály je důležitý i způsob přípravy materiálu k měření. Každým mechanickým namáháním vzorku měníme již jeho podstatu, neboť může při řezání, stříhání či oddělování drobných částí ze vzorku dojít jak k tepelnému namáhání, tak k deformaci polymerního materiálu. Pak již nezjišťujeme vlastnosti původního materiálu, ale materiálu po strukturální stránce zásadně změněného. U termometrických metod záleží i na paralelnosti uspořádání vláken a měření ovlivňuje i způsob upnutí a předpětí vláken. [1, 3]

Mezi hlavní představitele termických analýz patří [2, 4]:

- TGA - Termogravimetrická analýza.
- DTA - Diferenční termická analýza.
- DSC - Diferenční skenovací kalorimetrie.
- TMA - Termomechanická analýza.
- DMA - Dynamická mechanická analýza.
- DEA - Dielektrická termická analýza.

1.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) neboli také zkráceně termogravimetrie (TG) je měření, při kterém se sledují změny v hmotnosti vzorku (přírůstek či úbytek). Tyto změny můžeme pozorovat ve dvou režimech a to v závislosti na programovatelném růstu teploty, kde růst teploty je většinou lineární funkcí času (dynamický způsob), nebo v izotermickém režimu

čili při konstantní teplotě (statický způsob). Tyto teploty se u některých měřicích přístrojů mohou pohybovat až kolem 1500 °C. TGA se používá pro kvalitativní (identifikace děje) i kvantitativní hodnocení (odečtení velikosti příslušných změn), např. ke sledování sušení, tepelného rozkladu, tepelné oxidace, reakce v pevné fázi, reakce pevné a plynné fáze (oxidace, redukce, koroze), katalýzy, ke studiu reakční kinetiky a reakčních mechanismů, identifikaci sloučenin popř. ke studiu nových sloučenin a stanovení čistoty chemických sloučenin. Avšak touto metodou není možné určit děje, při kterých nedojde ke změně hmotnosti např. tání. TGA se také často kombinuje s IR, kvůli pozorování jaké látky se v průběhu ohřívání uvolňuje. Přístroje pro TGA, tzv. termováhy, jsou velmi přesné váhy, v současné době nejčastěji založené na kompenzačním principu. Tento princip spočívá v tom, že vzorek je po celou dobu měření umístěn na stejném místě a případná změna hmotnosti je kompenzována pohybem na opačnou stranu a vzorek se hned vrátí do původní polohy před změnou. Tato poloha je snímána nejčastěji optickým senzorem. Konstrukční uspořádání termovah může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Konstrukce přístroje musí umožňovat práci pod určitou atmosférou. Může to být jen pecní atmosféra při použití víka termováhy. Bez použití víka je možné měřit pod atmosférou z inertních plynů, jako jsou např. dusík, argon, helium, nebo atmosférou oxidační, jako je například vzduch nebo kyslík. Dále je také důležité zajistit rovnoměrné rozložení zkoumaného materiálu z důvodu rovnoměrného ohřevu vzorku. Výsledkem měření jsou tzv. termogravimetrické křivky. Je to závislost hmotnosti či hmotnostní změny na teplotě nebo času. Tvar těchto křivek je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci (DTG), kde je výsledná křivka rychlost hmotnostní změny závislá na teplotě. To umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů. [1- 3, 9]

1.2 Diferenční termická analýza

Vznik této metody je spojen s objevem termoelektrického článku, který je nezbytný pro přesné měření teploty. Při DTA se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém lineárním ohřevu či ochlazení. Měří se zde rozdíl teplot studovaného vzorku a teplotně inertního standardu, který slouží jako referenční vzorek (např. pro měření anorganických sloučenin se používá oxid hlinitý a karbid křemíku a pro měření organických sloučenin, především pro polymery, se používá oktyl ftalát

nebo silikonový olej). Základní požadavky kladené na referenční vzorek jsou inertnost a stabilita (nesmí prodělavat fázovou přeměnu) v měřeném intervalu teplot, přičemž zkoumaný vzorek musí mít co nejpodobnější tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost, případně stejnou velikost částic, jsou-li vzorky práškové. Oba vzorky musí být testovány za stejných podmínek, a proto jsou umístěny v peci vedle sebe a měřeny spolehlivými způsoby určení teploty. U DTA vyhodnocujeme nejenom teplotu, ale i entalpii, a proto je nutné provádět i kalibraci této veličiny. Ta spočívá v tom, že máme k dispozici nízkomolekulární standard o přesné váze a s přesným údajem o jeho měrném teple tání. Stanovíme plochu píku tání a z této hodnoty určíme relaci mezi velikostí plochy tání standardu a očekávanou hodnotou tepla tání. Požadavek konvekčního přenosu tepla je prakticky řešen používáním nosiče vzorku ve tvaru kompaktního bloku se dvěma nebo více otvory, v nichž je umístěn vzorek a standard. Nezbytnou podmínkou pro měřený efekt u této metody je vznik teplotního rozdílu mezi zkoumaným a referenčním vzorkem. Teplotní rozdíl mezi vzorky se zaznamenává graficky jako teplotní, resp. časová závislost a nazývá se křivkou přímého ohřevu. Na křivce pak zaznamenáváme buď ostrá snížení (endotermický efekt), nebo zvýšení (exotermický efekt), která závisejí na tom, zda se při probíhající přeměně spotřebovává, nebo uvolňuje teplo. Tvar křivky DTA je dán především měřeným vzorkem, ale je také ovlivněn parametry způsobenými obsluhou, tj. navázkou, úpravou vzorků, velikostí částic, režimem nebo použitou atmosférou. Díky katalogům termoanalytických křivek lze metodami DTA a TG identifikovat řadu minerálů, rud, hornin a jejich případné příměsi. Moderní modifikaci této metody představuje derivační DTA (DDTA). Její princip je shodný, pouze se zaznamenává časová derivace křivky DTA, díky čemuž je výsledek citlivější na menší teplotní změny.[2, 3]

1.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Princip metody je v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou zahřívány současně vedle sebe. Metoda vychází z DTA, ale přesnost měření je oproti DTA vyšší. Je to dáno malou tepelnou kapacitou celého systému, která dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem srovnávacím, dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství tepla, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Neměří se tedy diferenční teplota jako u klasické DTA, nýbrž elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Na výsledné křivce jsou jako u DTA exotermní a endotermní píky. Záleží to na tom, zda při měření vznikne ve vzorku exotermní

reakce (uvolnění energie ve formě tepla), tím pádem tento stav zaznamenáme jako nárůst tepla a topný člen v tento moment přestane dodávat teplo do vzorku, aby rozdíl teplot zůstal nulový. Naopak pokud zde vznikne endotermická reakce (reakce, při které se spotřebovává teplo), zaznamenáme tento stav a topný člen znovu vyrovná teploty tím, že dodá potřebné teplo. Jedná se tedy o kalorimetrickou metodu, jelikož množství uvolněného tepla je úměrné množství elektrické energie spotřebované na zahřátí vzorku (standardu). Pomocí DSC jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů. Používá se při výrobě skla, keramiky, farmaceutik, plastů nebo polymerů. Nejčastěji se využívá k studování vlastností jako je tání, krystalizace, teplota skelného přechodu či oxidační stabilita. Kvůli rozdílnosti kompenzace tepla na studovaném a referenčním vzorku rozlišujeme dvě metody:

1) **Výkonově kompenzovaná DSC** - Měřenou veličinou je elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Energie je dodávána ze dvou nezávislých topných členů. Tento typ DSC zařízení umožňuje zaznamenat velmi citlivé změny teploty a je vhodný ke sledování izotermních dějů.

2) **DSC s tepelným tokem tzv. heat flux DSC** - Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot analyzovaného a referenčního vzorku, které jsou spojeny tepelným mostem. Výhodami heat flux DSC jsou vysoká citlivost, značný teplotní rozsah a oproti výkonově kompenzované DSC také možnost práce s větším množstvím vzorku. Nevýhodou může být pomalejší rychlost ohřevu kvůli velikosti pece. [1- 3, 10]

1.4 Termomechanická analýza

V této metodě se sleduje deformace vzorku při konstantním zatížení v závislosti na teplotě či čase při vystaveném řízeném teplotním režimu. Je zde potřeba velice přesné a citlivé zařízení pro měření změn rozměrů vzorků. Nejčastěji se používá zařízení založené na indukčním principu sledování polohy. TMA je velice progresivní a je s ní možné získat spoustu důležitých vlastností materiálů. Nejdůležitější z nich jsou: koeficient tepelné roztažnosti v daném teplotním intervalu, průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě, bod měknutí a tání materiálu, teplota skelného přechodu, viskozita tuhých látek, objemová relaxace nekystalických materiálů (smrštění) a moduly pružnosti. U této metody lze použít více možných sond pro měření, které se liší ve tvaru konce sondy a uložením vzorku. Jde např. o sondy expanzní, makroexpanzní, penetrační, pro třibodový ohyb,

hemisférické a tahové. Jejich využití se liší podle hledané vlastnosti a povahy zkoumaného vzorku. Nevýhody této metody spočívají převážně v rušení okolí při měření. Jde o okolní vibrace a tento negativní jev vzrůstá se zmenšující se velikostí vzorku a se zmenšující se přitlačnou silou, která na vzorek působí. Tento jev se projeví na výsledné termomechanické křivce, kde budou patrné zlomy. Z této metody vychází i DMA, které se věnuje tato bakalářská práce a více o ní v kapitole 2. [1- 3, 10- 12]

2 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza je nezbytným prostředkem při studiu materiálů. Vzorek materiálu je vystaven mechanickému namáhání, nejčastěji ve formě vibrací o volitelné frekvenci a volitelné amplitudě způsobujících deformaci zkoumaného materiálu. Takové namáhání vytvoří v materiálu časově proměnné napětí, dokonale pružnou deformaci, plastické změny tvaru nebo také křehký nebo plastický lom. Vše souvisí s fázovou a molekulární strukturou zkoumaného materiálu. Je-li vnější namáhání malé, může zobecněný Hookův zákon sloužit k výpočtu změn délky a příčného zkrácení v dostatečně lineárním přiblížení. U polymerních materiálů je klasická teorie pružnosti použitelná jen pro malá, velmi krátkodobě působící napětí. U orientovaných polymerů se také uplatňují účinky anizotropie. Záznam mezi napětím a protažením nazýváme tahovou křivkou. Obvykle se tato křivka získává na trhacím stroji, který umožňuje vyvození konstantní rychlosti deformace. Podobně můžeme zaznamenat i křivku při klesající deformaci. Liší-li se zatěžovací křivka od křivky odtěžovací, hovoříme o hysterezi. DMA tedy testuje viskoelastické vlastnosti materiálů při řízeném teplotním režimu. Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena uložená na speciálních čepech umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálních čelistí (blíže viz kapitola 2.2) upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření, tak měření při změně teploty. Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek. [3, 13- 15]

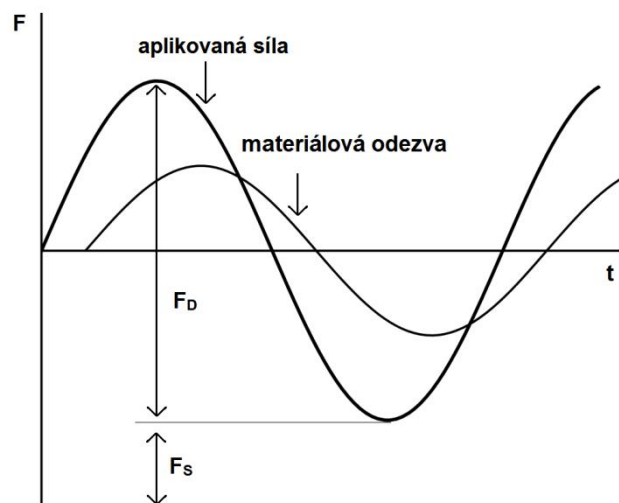
Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiál závislostí modulů a ztrátového úhlu na teplotě, popřípadě na čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metoda DMA je považována za jednu z nejpřesnějších metod v určování skelného přechodu i dalších sekundárních přechodů v polymerech. [3]

DMA lze použít k určení [1]:

- teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- tečení metodou krípu (postupná změna rozměrů materiálu při konstantním zatížení)
- stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesílení
- dlouhodobou teplotní stabilitu (stárnutí materiálu)

2.1 Princip dynamické mechanické analýzy

DMA lze jednoduše popsat jako aplikování kmitavé síly na vzorku a analyzování odezvy materiálu vůči této síle (Obr. 1). F_D je dynamická-oscilační síla, zatímco F_S je statická-upínací síla. Z toho lze vyvodit vlastnosti jako jsou tendence k toku (nazýváme viskozita), fázové zpoždění a tuhost (modul pružnosti). Tyto vlastnosti jsou často popisovány jako schopnost ztráty energie v podobě tepla (tlumení) a schopnost zotavit se z deformace (pružnost). [16]



Obr. 1 Působící síla v závislosti s materiálovou odezvou [16]

Z pružnosti (D) a tuhosti (K) se vypočítá elastický a ztrátový modul. Jak se materiál stává pružnější, fázový úhel δ se zmenšuje a E^* se přibližuje E' . Díky fázovému úhlu a zároveň ztrátovému faktoru ($\tan\delta$), který lze vypočítat podle rovnice 2.2, lze určit, o jaký materiál se jedná. Elastické materiály mají ztrátový faktor 0, zatímco zcela viskózní materiály mají ztrátový faktor nekonečně velký ($\delta = 90^\circ$).

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.1)$$

$$\tan\delta = E''/E' \quad (2.2)$$

Pro konkrétní popis dynamických vlastností se obvykle používá komplexního dynamického modulu pružnosti, pro který platí vztah:

$$E(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega). \quad (2.3)$$

Reálná složka komplexního modulu E' se nazývá elastický (soufázový) dynamický modul pružnosti, který je ve fázi s deformací a lze jej vyjádřit vztahem:

$$E(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos\delta = E_0 \cos\delta, \quad (2.4)$$

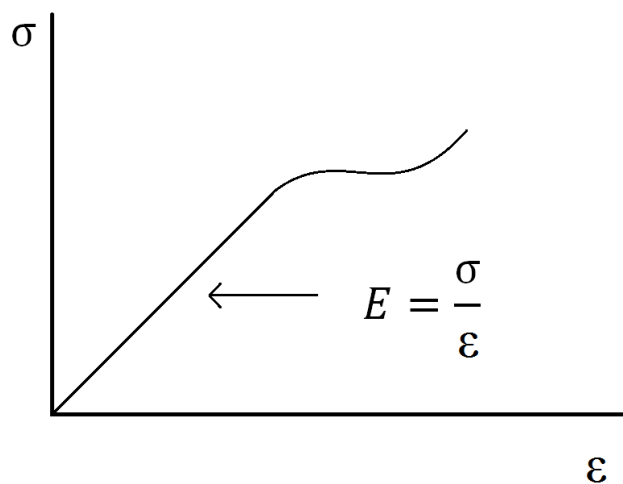
tato reálná složka komplexního dynamického modulu je mírou zdánlivé tuhosti základních jednotek. To znamená, že představuje míru ideálně elastického odporu materiálu proti pružnému dynamickému napětí za daných frekvenčních a teplotních podmínek. Určuje hodnotu energie akumulované a uvolněné v jednotce objemu. [17, 18]

Imaginární složka komplexního modulu E'' je označována jako ztrátový dynamický modul, je zpožděn o úhel δ a platí pro něj vztah:

$$E'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin\delta = E_0 \sin\delta. \quad (2.5)$$

Ztrátový modul vyjadřuje míru přenosu energie mezi molekulami. Je úměrný množství energie mezi molekulami. Charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, které se přemění v teplo v průběhu jedné periody deformace. Pro vysoké frekvence a velmi nízké teploty se jeho hodnota blíží k nule. [17, 18]

Poměr napětí a jím vyvolané deformace je modul pružnosti (E), což je měření tuhosti materiálu nebo jeho odolnosti proti deformaci. Youngův modul (modul pružnosti v tahu), sklon počáteční lineární části křivky napětí-deformace viz Obr. 2, se používá jako indikátor chování materiálů v mnoha průmyslových odvětvích. A i přesto, že měření Youngovo modulu je jedním z nejjednodušších testů tuhosti, poskytuje užitečné hodnocení chování materiálů. [16]



Obr. 2 Graf závislosti napětí a deformace [16]

Působící sílu nazýváme napětím a je označována řeckým písmenem delta σ . Když materiál podrobíme namáhání, začne vykazovat deformace ϵ viz Obr. 2. Tyto údaje byly získané z běžné mechanické zkoušky v tahu při konstantní teplotě. Sklon přímky udává vztah namáhání k napětí a je výsledkem měření tuhosti materiálu (modul pružnosti). Získáme s ním přehled jak se materiál bude chovat v různých aplikacích v závislosti na teplotě a na aplikovaném namáhání. Například zahřejeme-li polymer k blízkosti teploty skelného přechodu³, bude často modul pružnosti klesat několik řádů. Tento pokles může vést k vážným problémům, pokud nastane při teplotě odlišné od očekávané. Jednou z výhod DMA je, že můžeme dosáhnout modulu každého použitého sinusového průběhu, což nám umožňuje překročit přes teplotu nebo frekvenční rozsah. Takže pokud budeme měřit s frekvencí 1 Hz, neboli 1 cyklus za sekundu, budeme moci zaznamenat hodnotu modulu každou sekundu. To může být provedeno při teplotě měnící se do maximální odchytky například 10°C/min, potom tato změna teploty během cyklu není důležitá. Díky tomu můžeme s DMA zaznamenat modul materiálu v rozmezí teploty přes 200 °C za přibližně 20 minut. [16]

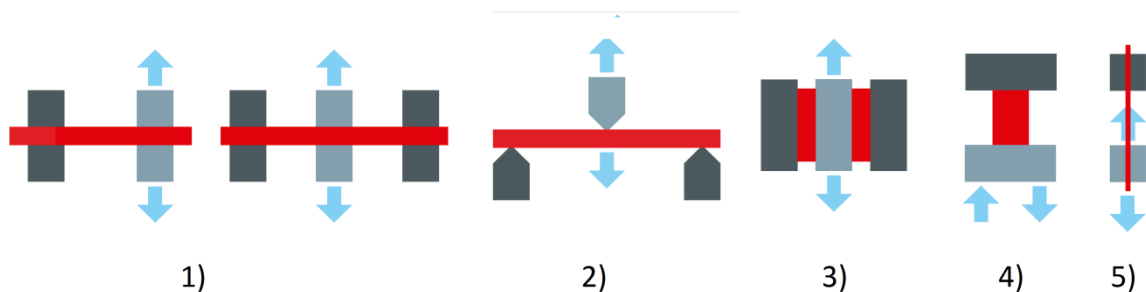
Stejně tak můžeme skenovat široký frekvenční rozsah (0,01 až 200 Hz) za méně než 2 hodiny. Běžným způsobem bychom museli měřit každou teplotu a rychlost deformace zvlášť, abychom dosáhli stejných výsledků. Pro získání modulu nebo viskozity v závislosti na teplotě by to vyžadovalo zahřátí vzorku na zrovna měřenou teplotu. Po odměření bychom

³Hranice mezi stavem sklovitým (tuhým) a kaučkovitým je nejdůležitější veličinou ve vztahu k chování polymerů. Skelný přechod se také vyjadřuje pomocí viskozity (hodnota T_G odpovídá hodnotě viskozity $10^{13,3}$ dPa/s⁻¹). [16]

museli zavést nový vzorek materiálu a opakovat pro další zjišťovanou teplotu. Sbírat data pro stejný rozsah (200 °C) by tímto způsobem vyžadovalo několik dní práce. [16]

2.2 Formy deformace

Pro rozdílnost materiálu a určitých požadavků na výsledky, které chceme měřením získat, je možné vybrat z různých druhů deformace působících na testovaný vzorek. Tyto geometrie lze jednoduše externě měnit a po každé výměně je nutná jejich kalibrace. Například u TA Instruments DMA Q800, používaného pro měření v této bakalářské práci, je možné použít čelisti pro tlak, tah a tříbodový ohyb v tzv. ponořeném režimu (měření probíhá na vzorku ponořeném v kapalině). Rozměry testovaných vzorků jsou pro různé formy deformace pevně dané výrobcem. [1, 19]



Obr. 3 Ukázka čelistí pro různé deformační režimy (převzato z [20])

1. Jednoduchý/dvojitý vetknutý nosník (*Single/Dual Cantilever*). V tomto uspořádání je vzorek uchycen na obou koncích a ohyb probíhá buď uprostřed (dvojitý vetknutý nosník), nebo na jednom z konců (jednoduchý vetknutý nosník). Toto je základní uspořádání pro zjištění poměrné tuhosti u termoplastů a elastomerů.

2. Tříbodový ohyb (*3-Point Bend*). Zde je zkoumaný vzorek podepřen po obou koncích, není však pevně uchycen, a síla se aplikuje uprostřed. Ideální pro materiály s vysokým modulem pružnosti.

3. Smyk v sendvičovém uspořádání (*Shear Sandwich*). V této metodě uchycení umístíme dva stejně velké vzorky materiálu do horizontální nebo vertikální polohy, které jsou následovně smykově namáhány mezi dvěma pohyblivými pláty. Používá se pro měření gelů, adhezivních a vysoce viskózních materiálů.

4. Měření v tlaku (*Compression*). Uspořádání pro měření vzorků v tlaku se skládá z horizontálních destiček, mezi které umisťujeme zkoumaný materiál, přičemž horní destičkou aplikujeme malé periodické napětí. Toto nastavení je vhodné pro měkké materiály.

5. Měření v tahu (*Tension*). Při měření v tahu je vzorek napnutý mezi pevnou a pohyblivou svorku. Při kmitavém namáhání musí být aplikováno předpětí kvůli zabránění kroucení materiálu. Svorky je možné připnout pásky či vlákna. [1, 19]

2.2.1 Praktické ukázky využití čelistí pro různé deformace

Na základě provedené rešerše měření získaných z elektronických informačních zdrojů je možné podle četnosti použití a důležitosti jednotlivých čelistí dynamických mechanických analyzátorů seřadit od nejpoužívanějších: tříbodový ohyb, jednoduchý/dvojitý nosník, měření v tahu, měření v tlaku a měření smyku v sendvičovém uspořádání. Možností využití pro měření je velké množství, zde jsou některé ukázky postupů a výsledků již zpracovaných prací:

1) Pevnost epoxidů používaných v izolacích ve statorech generátorů. U zkoumaných vzorků bylo důležité zjistit teplotu skelného přechodu, která je důležitá pro výběr materiálu pro generátory pracující v různých teplotních rozsazích. K tomuto měření se použily čelisti pro tříbodový ohyb. Nesprávné zvolení izolace měděných tyčí ve statoru by způsobilo její poškození a následný zkrat. Pevnost a bod měknutí by šly měřit i tzv. cyklickým ohříváním, ale na rozdíl od DMA by toto testování bylo velice zdlouhavé. [21]

2) Mechanické chování polymerních optických vláken. Stále častěji se používají optická vlákna vyrobená z polymerů a je důležité zjistit jejich viskoelastické vlastnosti, které jsou proměnlivé spolu s namáháním a rostoucí frekvencí. Pro toto měření je vhodné použít čelisti pro měření v tahu a tím pádem zjišťovat modul pružnosti v tahu (tzv. Youngův modul) v závislosti na frekvenci. [22]

3) Dynamická mechanická analýza nano-SiO₂. Tento speciální materiál je používán jako plnivo pro polymerní kompozity díky jeho vynikajícím tepelným vlastnostem. DMA analyzátořem proběhlo měření nejdříve na kompozitním materiálu C/BMI (Karbon s přidaným Bismaleinimidem) a následně C/BMI s přidaným plnivem nano-SiO₂ v určitých

poměrech obsahu a výsledky jednotlivých měření se porovnávaly. Měření probíhalo na čelisti dvojitého vetknutého nosníku. Provádělo se zjišťování elastického a ztrátového modulu pružnosti při konstantní frekvenci a rostoucí teplotě. [23]

4) Polyamidové vlákno ve vodě. Mechanické vlastnosti materiálů se mohou změnit při kontaktu s kapalinami. Polymery v některých kapalinách tvrdnou a křehnou, zatímco jiné kapaliny působí jako změkčovadla. DMA analyzátoři často umožňují měření mechanického chování vzorků při plném ponoření v kapalině. Po měření polyamidového vlákna ve vodě při teplotách 20 °C a 40 °C je možné vyvodit závěr, že teplota skelného přechodu klesá díky absorpci vody. [20]

5) Silikonová pryž. Vulkanizační proces přeměňuje viskózní kapalinu na kaučukovitou pevnou látku s nízkým modulem. Tuto změnu v materiálových vlastnostech lze získat měřením modulu a $\tan\delta$ silikonové pryže měřené ve smyku v sendvičovém uspořádání při dvou rozdílných konstantních frekvencích. Z výsledných křivek je možné určit, že modul pružnosti během vulkanizace stoupá, zatímco $\tan\delta$ vykazuje značný pokles, to znamená, že materiál je daleko více elastický po vulkanizaci, než před ní. [20]

3 Rešerše výsledků DMA zástupců polymerních materiálů

Měření probíhalo na přístroji Q800 DMA od TA Instruments. Měření bylo provedeno na třech vzorcích. Jednalo se o akrylátová skla, tzv. plexiskla. Dva ze vzorků byly polymethylmethakryláty (PMMA) a šlo o čiré a modré plexisklo a u třetího vzorku se jednalo o polyvinylchlorid (PVC) a bylo to tzv. lehčené plexisklo. Více informací viz materiálové listy v příloze.

3.1 Příprava vzorků

Precizní příprava vzorků je velice důležitá. Hrany vzorků musí být čisté a bez otřepů. Daná čelist umožňuje měřit vzorky různých velikostí s určitým rozmezím. Pro správnou funkci a vyhodnocení je důležité dodržet výrobcem dané limity.

Vzorky musely být ručně vyříznuty ze získané desky plexiskla a poté zabroušeny. Tloušťka jednotlivých vzorků nebyla totožná a z toho důvodu bylo nutné upravit požadovanou šířku tak, aby bylo možné vzorek správně odměřit. Zvolená délka vzorku byly 4 cm, aby bylo zajištěno jeho bezproblémové uchycení mezi čelisti jednoduchého vetknutého nosníku.

Tabulka 1 Rozměry měřených vzorků

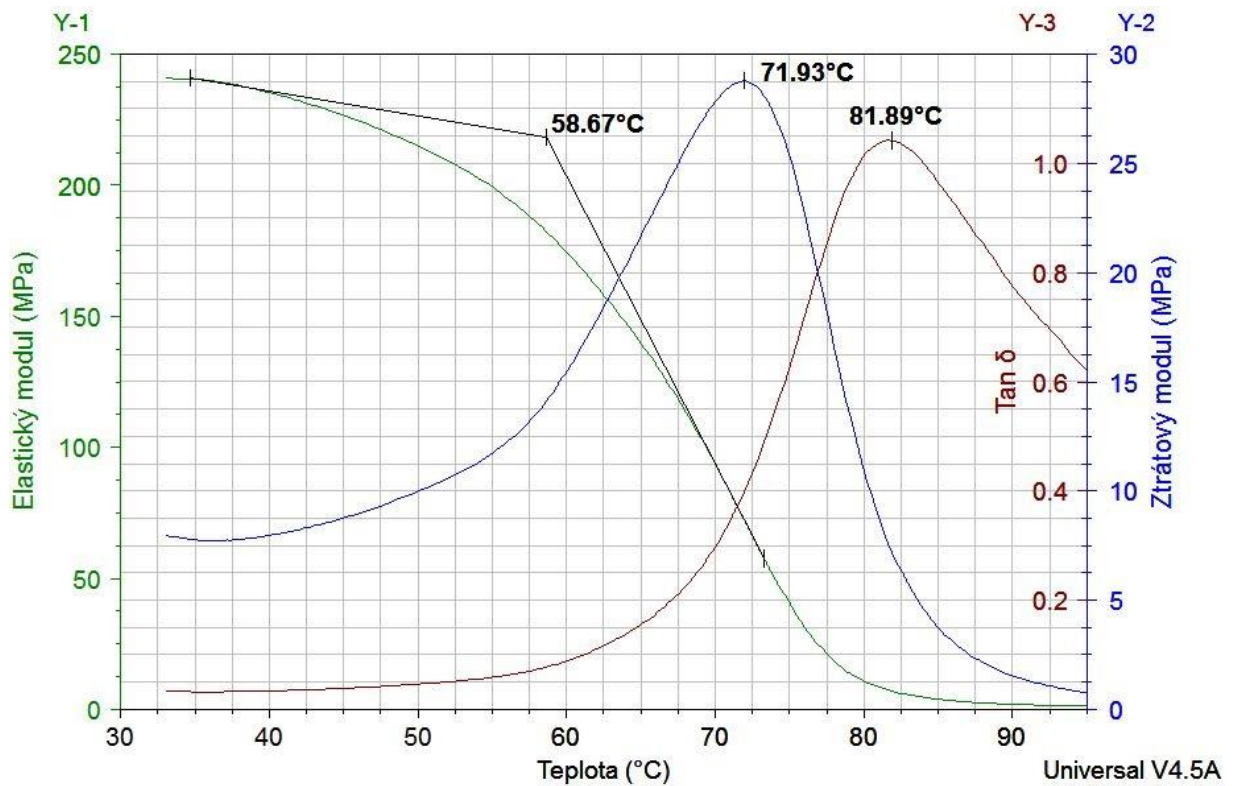
	Vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3
šířka	9,82 mm	10,21 mm	10,27 mm
tloušťka	3,86 mm	2,93 mm	5,11 mm

3.2 Postup měření

Byl použit jednoduchý vetknutý nosník, který byl před měřením kalibrován. Poté byl upevněn měřený vzorek. K utažení přitlačných šroubků bylo nutné použít momentový šroubovák pro zachování totožné přitlačné síly. Před uzavřením pece se kolem čelistí nasazuje klec, která umožňuje lepší rozložení teplotního pole v okolí testovaného vzorku. Měření probíhalo při rychlosti ohřevu 5 °C/min za vzduchové atmosféry v teplotním rozmezí 30 °C až 140 °C. Stálá amplituda byla 30 μm a frekvence 1 Hz.

3.3 Vyhodnocení

Na Obr. 4 je vidět typický výsledek měření DMA obsahující závislost elastického modulu, ztrátového modulu a $\tan \delta$ na teplotě pro vzorek lehčeného PVC plexiskla.



Obr. 4 Graf závislosti modulů a $\tan \delta$ na teplotě PVC lehčeného plexiskla

Metoda DMA bývá považována jako jedna z nejcitlivějších na měření teploty skelného přechodu T_G [24]. Teplota skelného přechodu určuje moment, kdy se tuhý materiál dostává do stavu kaučukovitého. Čím vyšší je tato teplota, tím je daný materiál teplotně stálější.

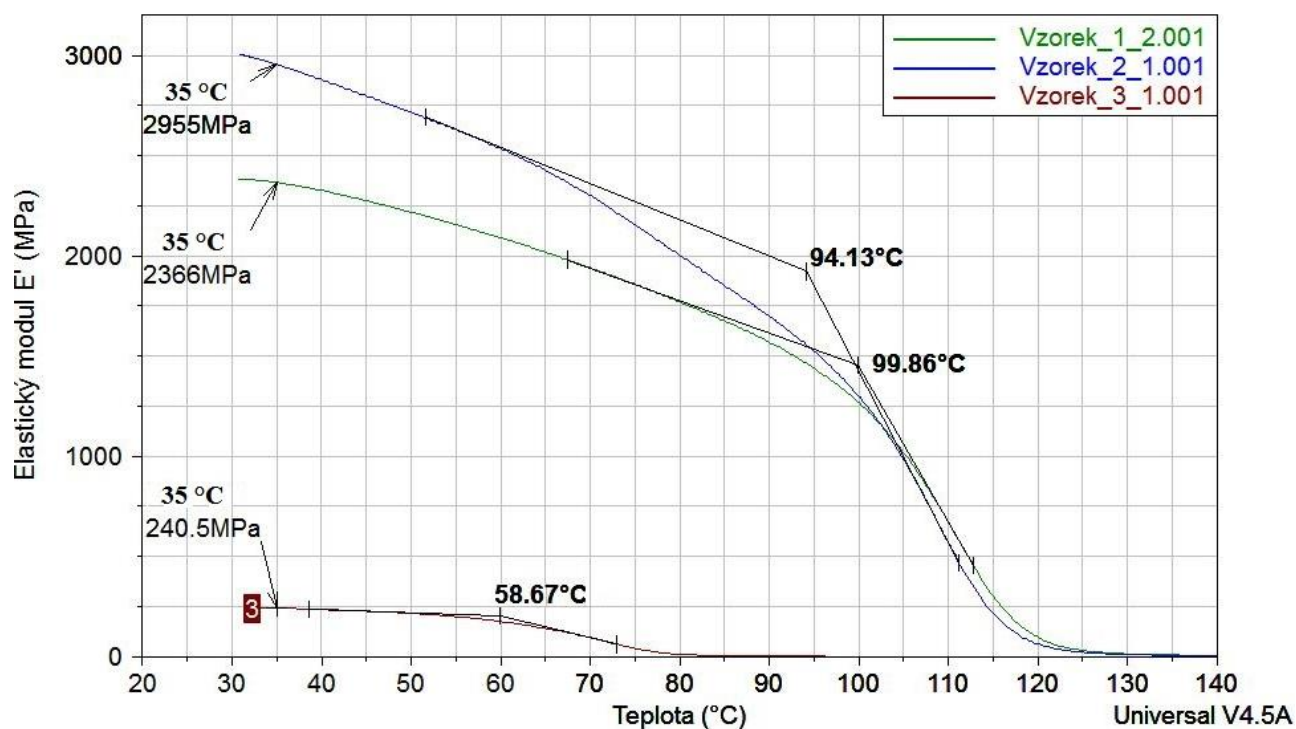
Jak vidíme na výsledném grafu viz Obr. 4, jsou zde tři teploty skelného přechodu. Tyto hodnoty jsou správné a jsou rozdílné, jelikož každá má svojí fyzikální podstatu. U elastického modulu E' jde o teplotu, kdy materiál začíná ztrácet svojí pevnost, tzn. že materiál již není schopen vydržet zatížení, aniž by se neprojevila jeho deformace. Tato hodnota se určuje z inflexního bodu výsledné křivky a zde má hodnotu 58,67 °C. Z maximální hodnoty ztrátového modulu E'' je možné vyvodit teplotu, kdy polymerní materiál podstupuje maximální změnu v pohyblivosti polymerních řetězců. Teplota skelného přechodu určená ze ztrátového činitele $\tan \delta$ je 81,89 °C. Tato teplota nám určuje tlumící vlastnosti materiálu a v mnoha měřeních je nejčastější kvůli svému historickému významu, jelikož byla první měřenou veličinou u metod DMA. T_G ostatních vzorků určené ze všech

měřených křivek jsou znázorněny v tabulce č. 2. [25- 27]

Tabulka 2 Hodnoty T_G všech měřených vzorků

	vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3
T_G z E'	99,86 °C	94,13 °C	58,67 °C
T_G z E''	111,21 °C	108,99 °C	71,93 °C
T_G z $\tan \delta$	125,44 °C	125 °C	81,89 °C

Pro porovnání materiálů z hlediska mechanické pevnosti je hodnocen elastický modul v závislosti na teplotě (viz Obr. 5). Tento parametr byl hodnocen při 35°C, což v letních měsících může odpovídat provozní teplotě plexiskel, která jsou aplikována pro venkovní použití.



Obr. 5 Závislost elastického modulu E' na teplotě u všech měřených vzorků

Na Obr. 5 je znázorněné T_G v inflexním bodě křivek a absolutní hodnota E' při teplotě 35°C. Lze z toho vyvodit, že 3. vzorek je opravdu lehčené plexisklo, jelikož předpokládaná pevnost tohoto materiálu byla výrazně nižší, než u ostatních materiálů (viz materiálové listy v příloze). První a druhý vzorek byla plexiskla z PMMA a výrazně se v tuhosti i T_G od sebe neliší (viz tabulka č. 2). Hlavní rozdíl u těchto dvou vzorků byl v barvě, která by mohla způsobit právě jeho větší tuhost. [25, 26, 28]

4 Zhodnocení konstrukčních řešení aparatur pro DMA

Na trhu je několik výrobců přístrojů pro DMA. Většina z těchto výrobců se zaměřuje na výrobu aparatur nejen pro DMA, ale i pro ostatní strukturální analýzy. To je výhodou pro pracoviště s více strukturálními analýzami, protože po výběru přístrojů od jednoho výrobce odpadá problém s učením se v jiném softwaru, jelikož jednotlivé metody mají stejný či kompatibilní program a pro všechny přístroje je možné mít např. jednoho servisního technika atd. Všechny tyto DMA přístroje lze rozlišit podle jejich specifikací, jako jsou široké možnosti použitých sil, frekvence či teplotní rozmezí a samozřejmě různých možných čelistí pro deformační režimy. V následujících kapitolách přiblížím jejich přední vlastnosti, které by mohly ovlivnit případný výběr.

4.1 TA Instruments Q800 DMA



Obr. 6 Měřicí přístroj TA Instruments Q800

Tento přístroj pracuje s teplotním rozsahem od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ve všech již výše zmíněných režimech deformace. Přístroj obsahuje speciálně vyvinutou technologii optických snímačů pro zajištění vysoké citlivosti (1 nanometr) a měření i nepatrných amplitud pro nalezení základních vlastností materiálů. Pro zajištění teplot do $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se používá chlazení pomocí kapalného dusíku. Mechanické namáhání dodává tzv. direkt drive motor, bezkontaktní s přímým pohonem, který zajišťuje stabilní rozsah aplikované síly. Přístroj rovněž pracuje v režimu tlakové relaxace a krípu. Přístroj je také schopen provádět měření vzorků, které jsou ponořeny v kapalně lázni, a to na čelistech třibodového ohybu, tlaku a tahu. Rozsah modulu pružnosti (viz tabulka č. 3) je velký a proto lze měřit i velice tvrdé materiály. [1, 19]

Tabulka 3 Parametry přístroje TA Instruments Q800

teplotní rozsah	-150 až 600 °C
rozsah aplikované síly	0,0001 až 18 N
frekvenční rozsah	0,01 až 200 Hz
rychlost ohřevu	0,1 až 20°C/min
rychlost chlazení	0.1 až 10°C/min
rozsah modulu pružnosti (E)	10 ³ až 3x10 ¹² Pa
přesnost modulu pružnosti (E)	± 1%
rozsah tan δ	0,0001 až 10

4.2 Mettler Toledo DMA/SDTA861



Obr. 7 Měřicí přístroj Mettler Toledo DMA/SDTA861 (převzato z [20])

Přístroj je dodáván v různých verzích s rozdílnými maximálními silami (12, 18, nebo 40 N), dvěma maximálními možnými frekvencemi (200 Hz a 1000 Hz) a s rozsahem tuhostí buď o 4, nebo 6 dekad. Nejnižší možná frekvence je 0,001 Hz. Stejně jako u ostatních zařízení pro měření DMA lze měřit vzorky odlišnou deformací a to na zkušebních geometriích. Nastavitelné je zde i volitelné ponoření při použití měření v ponorném režimu, či regulace vlhkosti a plynu. Dokáže zchladit vzorek z pokojové teploty až na -190 °C za dobu menší než 10 minut při mimořádně nízké spotřebě kapalného dusíku (méně než 1 litr pro 3 chladicí cykly na -100 °C). Přístroj pracuje jako TA Instruments Q800 v režimu tlakové relaxace a měření efektů krípu. [1, 20]

Tabulka 4 Parametry přístroje Mettler Toledo DMA/SDTA861

teplotní rozsah	-190 až 600 °C
rozsah aplikované síly	0,001 až 40 N
frekvenční rozsah	0,001 až 1000 Hz
rychlost ohřevu	-
rychlost chlazení	-
rozsah modulu pružnosti (E)	-
přesnost modulu pružnosti (E)	-
rozsah tan δ	0,0001 až 5000

4.3 PerkinElmer DMA 8000



Obr. 8 Měřicí přístroj PerkinElmer DMA 8000 (převzato z [29])

Tento dynamický mechanický analyzátor je určen jak pro výzkum, tak pro běžné testování polymerů a kompozitů. Měřicí hlavou lze otáčet o 180° pro různé typy zkušebních vzorků a geometrií. Kromě dynamického mechanického režimu testování může DMA 8000 pracovat při konstantní síle v závislosti na čase nebo teplotě. Toho lze využít pro sledování tepelné roztažnosti, změkčování a penetrace, roztahování nebo smršťování v tahovém uspořádání. Chladicí systém pracuje tak, že pro teplotu -190 °C v intervalu 15 min využije okolo jednoho litru kapalného dusíku. Přístroj také umožňuje testování dynamických mechanických vlastností ponornými zkouškami ve vybraných kapalinách. Při měření vzorků lze i nastavovat a ovládat vlhkost prostředí v měřicí komoře pomocí kontroléru a generátoru vlhkosti, který do komory může vhnět buď suchý, nebo vlhký vzduch. Pro vizuální kontrolu stavu měřených vzorků a umístění geometrií bez přerušování testu, změny teploty a dalších experimentálních podmínek je komora opatřena okénkem. [1, 29]

Tabulka 5 Parametry přístroje PerkinElmer DMA 8000

teplotní rozsah	-190 až 600 °C
rozsah aplikované síly	0,002 až 10 N
frekvenční rozsah	0 až 600 Hz
rychlost ohřevu	až 20 °C/min
rychlost chlazení	až 40 °C/min
rozsah modulu pružnosti (E)	10 ³ až 10 ¹⁶ Pa
přesnost modulu pružnosti (E)	-
rozsah tan δ	-

4.4 Netzsch DMA 242 E Artemis



Obr. 9 Měřicí přístroj Netzsch 242 E Artemis (převzato z [30])

Netzsch 242 E Artemis je určený pro měření viskoelastických vlastností materiálů s širokým modulovým rozsahem, využívá geometrie pro běžné formy deformace, jako předchozí DMA analyzátoři, viz kapitola 2.2, avšak navíc nabízí speciální držáky pro extrémně tuhé kompozitní materiály a kovy. Nerezová komora je uzpůsobena k měření vzorků v různých mediích, například v kapalinách. Maximální rozsah síly pro měření velice tuhých vzorků je 24 N (12 N staticky a 12 N dynamicky). Pro měření v režimu vysokého rozlišení výsledků je tento rozsah 8 N. Chladicí systém se skládá z dvou režimů: chlazení pomocí stlačeného vzduchu ve vírové trubici (vortex tube) a chlazení tekutým dusíkem. Prvním způsobem lze komoru ochladit do -50 °C. Pro ochlazení na minimální teplotu při měření se používá kapalný dusík. [1, 30]

Tabulka 6 Parametry přístroje Netzsch DMA 242 E Artemis

teplotní rozsah	-170 až 600 °C
rozsah aplikované síly	až 24 N
frekvenční rozsah	0,01 až 100 Hz
rychlost ohřevu	-
rychlost chlazení	10 min z 20 °C na -150 °C
rozsah modulu pružnosti (E)	10 ⁻³ až 10 ⁶ MPa
přesnost modulu pružnosti (E)	-
rozsah tan δ	0,005 až 10

4.5 RT Instruments DMA7100



Obr. 10 Měřicí přístroj RT Instruments DMA 7100 (převzato z [31])

RT Instrument se zabývá výrobou měřicích přístrojů pro téměř všechny termické analýzy. Řada DMA7100 je již několikátá, a proto lze říci, že i přes menší známost výrobce oproti předchozím, jde o kvalitní analyzátor. Jako u všech předchozích aparatur je možné měřit na základních čelistech. Díky chladičímu systému založenému na kapalném dusíku lze dosáhnout teplot od -150 °C do 600 °C. Výrobce uvádí, že od minulé série měřicího přístroje (DMA7000) zlepšil využitelnost kapalného dusíku o 30% při stejných podmínkách chlazení či ohřevu. Přístroj má odlišnou přesnost měření modulu pružnosti pro různá měření, její rozsah je uveden v následující tabulce. [31, 32]

Tabulka 7 Parametry přístroje RT Instruments DMA7100

teplotní rozsah	-150 až 600 °C
rozsah aplikované síly	-
frekvenční rozsah	0,01 až 200 Hz
rychlost ohřevu	až 20 °C/min
rychlost chlazení	-
rozsah modulu pružnosti (E)	10^3 až 10^{13} Pa
přesnost modulu pružnosti (E)	-
rozsah $\tan \delta$	-

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo seznámení se s principem dynamické mechanické analýzy včetně základního měření a průzkumu trhu v oblasti aparatur DMA.

Měření proběhlo na třech vzorcích polymerů, přesněji na PMMA a PVC akrylových sklech, tzv. plexisklech. Všechny vzorky se povedlo správně změřit a z výsledných grafů bylo možné v programu TA Universal Analysis určit hledané hodnoty a to teplotu skelného přechodu a absolutní hodnotu elastického modulu pružnosti. Práce s programem, který výrobce nabízí zdarma ke stažení, byla poměrně jednoduchá, převážně díky jeho přehlednosti.

Výsledky teploty skelného přechodu jsou tři, jelikož je lze vyvodit ze ztrátového modulu, elastického modulu i ztrátového činitele. Je to dáno tím, že každý z těchto výsledků má svojí fyzikální podstatu. V materiálových listech se přímo neuvádí teplota skelného přechodu, avšak mohli bychom brát maximální tepelnou odolnost jako hodnotu T_G z elastického modulu E' , která nám určuje, kdy materiál začíná ztrácet svojí pevnost. Zatímco teplotu nutnou pro tepelné tváření je teoreticky možné brát jako hodnotu T_G a vyšší ze ztrátového činitele $\tan\delta$. Absolutní hodnota elastického modulu při 35 °C se u všech vzorků oproti materiálovým listům odlišuje. Může to být způsobeno vyšší teplotou při měření oproti testu provedeným výrobcem, jinou možnou metodou měření této hodnoty, nebo dřívějším nesprávným zacházením s měřenými vzorky a jejich strukturálnímu narušení. Pokud však pozorujeme tyto výsledky, můžeme jednoznačně říct, že třetí vzorek (lehčené PVC plexisklo) je opravdu nejméně mechanicky odolný a to až 10x méně než předchozí dva vzorky PMMA plexiskla.

Termické analýzy, včetně DMA, jsou velice perspektivní a většina výrobců se zabývá nejenom jednou z nich a nabízí mnohdy celou řadu strukturálních analýz. Rozdíly vlastností přístrojů, jako jsou rozsahy teplot, aplikovaných sil či frekvencí, jsou při porovnání jednotlivých aparatur velmi obdobné a mohou ovlivňovat případný výběr jen podle toho, zda máme jednoznačně deklarováno, na jaké materiály se budeme soustředit. Při výběru vhodné aparatury je pravděpodobné, že výběr bude ovlivňovat výrobce, který už je v dané laboratoři zastoupen. Dalším nezbytným parametrem je cena, která je v současnosti také do značné míry určující. Nicméně dle uvedené rešerše je v dnešní době na trhu několik výrobců a je tedy určitá možnost výběru.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MENCZEL J. D., PRIME R. B., *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, 2009, ISBN 0471769177.
- [2] KLOUŽKOVÁ A., ZEMENOVÁ P., KLOUŽEK J., PABST W., *Termická analýza*, VŠCHT Praha, 2012
- [3] VANÍČEK, J., *Metody termické analýzy*, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec 2007, Dostupné z:
http://www.kmi.tul.cz/index.cgi?sou=studijni_materialy/text.htm
- [4] HAINES, P. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002
- [5] Termické analýzy. *Kontrolní a zkušební metody* [online]. [cit. 2015-05-30]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [6] JIANG, Zhenhai, Qun WEI a Hongguang JIA. *Thermal analysis on supersonic ellipsoidal dome*. In: *2011 International Conference on Multimedia Technology* [online]. 2011 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/icmt.2011.6001681.
- [7] SKÁCEL, Dalibor. Co to je entropie?. *Alternativní energie* [online]. 2002-03-21. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/925-co-to-je-entropie>
- [8] BROWN M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. [online], Elsevier B.V., 1998
- [9] CHEMPOINT. KUČERÍK, Jiří. *Termická analýza – termogravimetrie (TGA)* [online]. 2011 [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [10] PIKNEROVÁ, M, POLANSKÝ R.. *Analysis of thermal and mechanical properties of cable insulations designed for operation under emergency conditions* [online]. Vienna: DAAAM International, 2012 [cit. 2015-04-24]. ISBN 978-3-901509-91-9.]
- [11] MENTLÍK, V, R POLANSKÝ a R PROSR. *Termomechanická analýza velmi tenkých vzorků*. [online]. [cit. 2015-04-24]. Dostupné z:
<http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce3/64.pdf>
- [12] POLANSKÝ, R. Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy. *Elektrorevue*, 2008, roč. 2008, č. 15, s. 1-15. ISSN: 1213-1539

- [13] KUČERÍK J., *Termická analýza – dynamická mechanická analýza (DMA)*, Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-3>
- [14] Dr. D. A. Savin, “Dynamic Mechanical Analysis”, Electronic Handout @2008 D. A. Savin, Techniques PSC34L/720.
- [15] KUMBHAR, S. R., S. MAJI a B. KUMAR. Dynamic mechanical analysis of Magnetorheological Elastomer. In: *2013 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability* [online]. 2013 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/iceets.2013.6533500.
- [16] MENARD, Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. Boca Raton: CRC Press, 1999, 208 s. ISBN 0-8493-8688-8.
- [17] MILITKÝ J., VANÍČEK J., *Vlastnosti vláken*, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec 2013, Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/index.cgi?sou=studijni_materialy/text.htm
- [18] JIANCHENG, Song, Xie HENGKUN, Li HAIYING a Hao JUNFANG. *Dynamic mechanical analysis of degradation of rotating machine composite insulation* [online]. In: . [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/iseim.2001.973777.
- [19] Q800. *TA instruments* [online]. 2014 [cit. 2015-02-21]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=25&n=1&siteid=11>
- [20] DMA/SDTA861e - Dynamic Mechanical Analyzer. *Mettler Toledo* [online]. 2014 [cit. 2015-02-23]. Dostupné z: http://us.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA_SDTA.tabs.documents.html
- [21] BRAUN, J.M., G.C. STONE a H.G. SEDDING. Application of dynamic mechanical analysis to endurance testing of generator stator bars. In: *Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation* [online]. 1992 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/elinsl.1992.246956.]
- [22] STEFANI, Alessio, Søren ANDRESEN, Wu YUAN a Ole BANG. Dynamic Characterization of Polymer Optical Fibers. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2012, vol. 12, issue 10, s. 3047-3053 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/jsen.2012.2208951.]
- [23] GENG, Dongbing, Liming ZENG, Bing HU, Yi LI a Yi ZHANG. Dynamic mechanical analysis of nano-SiO₂ /bismaleimide composite. In: *2008 3rd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems* [online]. 2008 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/nems.2008.4484410.

- [24] Foreman J., Sauerbrunn, S.R., Marcozzi, C.L. Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition. TA Instrument: Applications Library Search [online]. 2006 [cit. 2015-20-4]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TA082.PDF.
- [25] HSW Signall. *FOREX Classic* [online]. 2010 [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: <http://www.hsw.cz/katalog/forex-classic/>
- [26] Axom. *Lehčené PVC desky* [online]. 2012 [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: <http://www.axom.cz/clanek/Lehcene-PVC-desky>
- [27] MENTLÍK, Václav. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2008, 439 s. ISBN 9788073002329.
- [28] Zenit. *Divize plexi* [online]. 2012 [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: <http://www.zenit.cz/divize-plexi/>
- [29] DMA 8000. *PerkinElmer* [online]. 2014 [cit. 2015-03-06]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74431BRO_DMA8000.pdf
- [30] DMA 242 E Artemis - Dynamic Mechanical Analyzer. *Netzsch* [online]. 2013 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/dynamic-mechanical-thermal-analysis/dma-242-eartemis.html#!tabs/general>
- [31] RT Instruments, Inc. *Hitachi High-Tech Sciences DMA7100 Dynamic Mechanical Analyzer* [online]. 2013 [cit. 2015-05-26]. Dostupné z: <http://www.rtinstruments.com/products/new-instruments/exstar-dms7100/>
- [32] Hitachi. *Dynamic Mechanical Spectrophotometers (DMS) DMA 7100* [online]. 2014 [cit. 2015-05-26]. Dostupné z: http://www.hitachi-hightech.com/global/product_detail/?pn=ana-dma7100

Přílohy

Příloha A - Materiálový list PMMA bílého plexiskla (označeno jako XT).

Tepelné tváření: tvářecí teplota pro Plexiglas XT 150–160 °C, pro Plexiglas GS 160–175 °C. Jako tepelný zdroj pro bodový ohřev slouží topná spirála, pro celkový ohřev desky tepelná pícka, trouba. Čas ohřevu je závislý na síle materiálu. Tvářecí nástroje chránit jemnou látkou, aby nedošlo k otisku nástroje do materiálu. U komplikovaných tvarových změn je zapotřebí použít formu s pozitivní i negativní částí.

ZÁKLADNÍ TECHNICKÉ ÚDAJE

	GS	XT	
Propustnost světla	92	92	%
Modul pružnosti	3200	3200	MPa
Mez pevnosti v tahu	80	72	MPa
Rázová houževnatost	15	15	KJ/m ²
Poměr prodl. při přetrh.	5,5	4,5	%
Koef. tepelné roztažnosti	0,07	0,07	mm/m °C
Měrná hmotnost	1,19	1,19	g/cm ³
Tepelná odolnost	80	70	°C
Elektrická odolnost	30	30	KV/mm
Tepelně izolační vlastnosti	1 mm -	5,8	W/m ² K
	3 mm -	5,6	
	5 mm -	5,3	
	10 mm -	4,4	
Index vzduchové neprůzvučnosti	1 mm -	23 dB	dB
	4 mm -	27 dB	
	6 mm -	29 dB	
	10 mm -	31 dB	
	15 mm -	34 dB	
	20 mm -	36 dB	

Příloha B - Materiálový list lehčeného PVC plexiskla.

Technical data sheet for FOREX[®] classic

FOREX[®] classic is a white, slightly expanded closed-cell rigid PVC sheet material with a particularly fine and homogeneous cell structure and silky matt surfaces.

Product characteristics

			1 – 3 mm	4 – 19 mm
Apparent density (nominal)	DIN EN ISO 1183-1	kg/m ³	700	500
Tensile strength	DIN EN ISO 527-1/2	MPa	16	8
E-Modulus (in tension)	DIN EN ISO 527-1/2	MPa	800	500
Flexural strength	EN ISO 178	MPa	22	18
E-Modulus (in flexure)	EN ISO 178	MPa	1100	650
Compressive strength	ISO 844	MPa	---	4
Surface hardness	DIN 53 505	Shore D	44	40
Max. service temperature		°C	55	
Coefficient of linear expansion	DIN EN ISO 75-2	mm/(m·K)	0.07	
Water absorption (23°C – 24 h)	EN ISO 62	%	<1	
Behaviour in fire (Great Britain)	BS 476, Part 7	3 – 19 mm	Class 1	
Behaviour in fire (Europe)	EN 13501-1	1 – 19 mm	C – s3 – d0	

1.1 Sváření teplým vzduchem

K sváření FOREX[®] u teplým vzduchem musí být dodržována stejná kritéria jako při svařování jiných termoplastických materiálů, totiž příprava svarové plochy a správná volba svářecí teploty.

Důležité je, aby byl materiál rovnoměrně prohřátý a nebyl lokálně přehříván. Mohou být použity běžné kvality svářecího drátu jako pro tvrdý PVC. Aby bylo zabráněno přehřátí desek FOREX[®], doporučujeme předeřtít svářecích drátů na teplotu 70 – 80 °C.

