

Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů

Jitka Babíková

Bakalářská práce
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka BABÍKOVÁ**

Osobní číslo: **T06466**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Využití metod dynamické mechanické analýzy pro studium polymerních materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární rešerši na dané téma.
2. Charakterizovat možnosti DMA přístrojů.
3. Změřit DMA na vybraných materiálech.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Meissner B., Zilvar V.: Fyzika polymerů, SNTL/ALFA Praha 1987.
2. Sperling L.H.: Physical polymer science, John Wiley 2001.
3. Havránek Antonín: Úvod do Bioreologie, Karolinum Praha 2007.
4. Kevin P. Menard: Dynamic mechanical analysis, CRC Press 2008.
5. John D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, John Willey 1970.

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Marta Sližová, CSc.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

14. února 2011


Termín odevzdání bakalářské práce:

19. srpna 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ...Babíková Jitka..... Obor:CHTM/MI.....

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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 Zlíně22.8.2011.....


.....

²⁾ 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 rigorázní 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.

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

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

³⁾ 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). Odírá-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá dynamickými mechanickými vlastnostmi polymerních materiálů. V teoretické části jsou popsány teoretické vztahy, měřicí metody, komerční přístroje a aplikace DMA při studiu struktury a vlastností polymerů. Experimentální část se věnuje měření dynamických charakteristik fólií PET, PVC a orientovaných pásků PP.

Klíčová slova: DMA, polymerní materiály, dynamické vlastnosti

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on dynamic mechanical properties of polymers. Theoretical relations, measuring methods, commercial DMA devices and DMA applications for study of structure and properties of polymers are described in its theoretical part. The practical part deals with dynamic mechanical characteristics of PET films, PVC films and oriented PP sheets.

Keywords: DMA, polymer materials, dynamic properties

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své bakalářské práce paní RNDr. Martě Sližové, Csc.za rady, podněty a odborné vedení, které mi poskytovala během období vzniku této práce. Ráda bych také poděkovala paní RNDr. Heleně Valentové za odborné vedení při měření vzorků.

Nakonec bych chtěla poděkovat také rodinným příslušníkům za podporu, kterou mi poskytlí, a dále za trpělivost, se kterou byli ochotni mě poslouchat.

Bez jejich přispění by tato práce nikdy nemohla vzniknout.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	13
1.1 TYPY MECHANICKÉHO CHOVÁNÍ	13
1.1.1 Ideálně elastická pevná látka.....	14
1.1.2 Ideální kapalina	14
1.1.3 Viskoelastické materiály	15
1.1.4 Základní reologické modely pro viskoelastické materiály	16
2 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	18
2.1 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA POLYMERŮ	20
2.2 CHARAKTERISTIKA KOMPLEXNÍCH MODULŮ	22
2.2.1 Komplexní dynamický modul pružnosti.....	22
2.2.2 Ztrátový činitel a útlum.....	23
2.2.3 Relaxační primární a sekundární přechody v polymerních strukturách	24
2.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ DYNAMICKÉ MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	24
2.3.1 Teplota.....	24
2.3.2 Frekvence	24
2.3.3 Doba zatěžování	25
2.3.4 Krystalinita.....	25
2.3.5 Orientace a její vliv	25
3 APLIKACE A VYUŽITÍ DYNAMICKÉ MECHANICKÉ ANALÝZY	27
3.1 MĚŘENÍ TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU	27
3.2 ZJIŠŤOVÁNÍ VISKOZITNÍ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI POLYMERŮ	28
3.3 VLIV PLNIV A PŘÍRAD NA VLASTNOSTI ELASTOMERŮ	28
3.4 MĚŘENÍ SEKUNDÁRNÍCH PŘECHODŮ	29
4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ PRO MĚŘENÍ DMA	30
4.1 JEDNODUCHÝ SYSTÉM TORZNÍHO KYVADLA.....	30
4.2 KOMERČNÍ PŘÍSTROJE PRO MĚŘENÍ DMA	31
4.2.1 TA Instruments Q 800 DMA	32
4.2.2 Netzsch DMA 242 C	33
4.2.3 Mettler Toledo DMA SDTA 861	33
4.2.4 Perkin-Elmer DMA 8000 (Tritec 2000 DMA)	35
4.2.5 0,1dB-Metravib Instrument.....	38
4.2.6 TT-DMA	39
5 APLIKAČNÍ VYUŽITÍ PŘÍSTROJŮ	40
5.1 PERKIN-ELMER DMA 8000.....	40
5.2 METTLER TOLEDO DMA SDTA	42
II PRAKTICKÁ ČÁST	44
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45

6.1	CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ	45
6.1.1	Polyethyltereftalát (PET).....	45
6.1.2	Polyvinylchlorid (PVC)	46
6.1.3	Polypropylen (PP)	47
6.2	EXPERIMENTÁLNÍ METODY	47
6.3	PODMÍNKY EXPERIMENTU	48
6.3.1	Polyethyltereftalát (PET).....	49
6.3.2	Polyvinylchlorid (PVC)	52
6.3.3	Polypropylen (PP) dloužený při teplotě 100°C (PP 100).....	54
6.3.4	Polypropylen (PP) dloužený při teplotě 150°C (PP 150).....	56
ZÁVĚR.....		58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		59
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		61
SEZNAM OBRÁZKŮ		62
SEZNAM TABULEK.....		64
SEZNAM PŘÍLOH.....		65

ÚVOD

Trendem poslední doby je zvyšování podílu termoanalytických metod ve vstupní kontrole, kontrole jakosti, poruchové analýze i ve výzkumu a vývoji. Jednoduchost používání těchto metod se zvyšuje se zvyšujícím se stupněm automatizace analytických přístrojů. Důsledkem je rozvíjení standardizace analytických metod.

Termoanalytické metody mají jako analytický nástroj již dlouhou tradici. Během posledních šedesáti let získaly celou řadu zajímavých funkcí. Na jednu stranu se zvýšil počet dodavatelů, ovšem na druhé straně se zvýšil i počet aplikací. Obzvláště ve výzkumu a výrobě polymerů jsou termické analyzátoři používány stále více. V minulosti bylo hlavní použití ve výzkumu a vývoji, v současné době pomáhají termoanalytické metody získávat důležitá data při vstupních kontrolách, kontrole kvality, optimalizaci procesu nebo poruchové analýze.

Termická analýza je velmi důležitá pro materiálové vědy a je širším pojmem pro skupinu experimentálních analytických metod, při nichž se měří fyzikální a chemické vlastnosti látky nebo směsi látek (i reakční směsi) jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu. Kromě toho může být vzorek při teplotním měření vystaven i jiným vlivům, např. reaktivní atmosféře nebo statické či dynamické mechanické zátěži. Oblast pro využití termické analýzy je velmi široká. Pro polymery a vlákna jsou nejdůležitější následující metody:

- Diferenciální termická analýza (DTA)
- Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)
- Derivační termogravimetrie (DTG)
- Termická mechanická analýza (TMA)
- Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je nedílnou součástí termických analýz. Jedná se o metodu měření, která umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na

které jsou jiné metodiky málo citlivé a odráží změny ve struktuře a složení. Principem metody DMA je sledování odezvy materiálu na vybuzené kmity.

Dynamická mechanická analýza polymerů je velmi užitečnou metodou, protože nám odhaluje souvislosti dynamických mechanických charakteristik a strukturních parametrů jako je krystalinita, molekulová orientace, síťování, kopolymerace, charakter fázového rozhraní směsí, přítomnost plniv, plastifikace. Testování vzorků touto metodou je obvykle nedestruktivní, protože hodnoty přikládaných napětí jsou podstatně menší než hodnoty napětí při statické zkoušce.

Cílem mé bakalářské práce je zaměřit se na dynamickou mechanickou analýzu a její využití v praxi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Mechanické vlastnosti polymerů lze vykládat dvěma rozdílnými způsoby. Prvním z nich je dostatečně přesný fenomenologický popis chování polymerů. Druhý vysvětluje chování polymerů z hlediska molekulárních parametrů, kdy charakter chemické sloučeniny ovlivňuje fyzikální vlastnosti. [9]

1.1 Typy mechanického chování

Je velmi obtížné zařadit polymery mezi tak vyhraněné materiály jako jsou skla nebo viskózní kapaliny, protože jejich mechanické vlastnosti závisí na podmínkách zkoušek, to znamená na rychlosti zatěžování, teplotě a velikosti deformace, což je způsobeno tím, že polymery jsou složeny z dlouhých makromolekul a veškeré děje v nich jsou závislé na čase. [9]

Při měřeních v závislosti na teplotě se polymery chovají jako skla, křehké pevné látky, elastické kaučukovité látky, nebo jako viskózní kapaliny. O polymerech se říká, že mají „viskoelastické“ chování, čímž se charakterizují jejich vlastnosti, které jsou mezi kapalinami a pružnými pevnými tvrdými látkami. Při nízkých teplotách nebo při vysokých frekvencích měření je polymer sklovitý a s Youngovým modulem 10^3 - 10^4 MPa a bude se trhat nebo téct při deformacích do 5%. Při vysokých teplotách nebo nízkých frekvencích měření bude tentýž polymer kaučukovitý s modulem 1-10MPa s rovnovázným protažením (okolo 100%), aniž by došlo k trvalé deformaci. Při ještě vyšší teplotě zatížení vyvolá v materiálu trvalou deformaci a polymer se chová jako vysoce viskózní kapalina. [9]

Při středních teplotách nebo frekvencích v oblasti skelného přechodu polymer není ani zesklenný, ani kaučukovitý. Má střední hodnoty modulu, je viskoelastický a při protažení disipuje velké množství energie. Skelný přechod se však projevuje změnou ještě dalších fyzikálních veličin, např. změnou koeficientu objemové roztažnosti. Teplota skelného přechodu je důležitá při studiu mechanického chování polymerů ze dvou důvodů. Za prvé se využívá při studiu viskoelastických vlastností materiálu na principu superpozice teplota-čas. Za druhé zesklňování může být určeno na molekulární úrovni nukleární magnetickou rezonancí nebo dielektrickou relaxací, a tak je možné udělat si představu o molekulární podstatě viskoelastivity. [9]

1.1.1 Ideálně elastická pevná látka

Elasticita je schopnost materiálu akumulovat deformační energii.

Pro ideálně elastickou pevnou látku platí:

Hookův zákon pro tah, tlak a ohyb:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

kde: E je Youngův modul pružnosti pro tah nebo tlak a ε je poměrné přetvoření

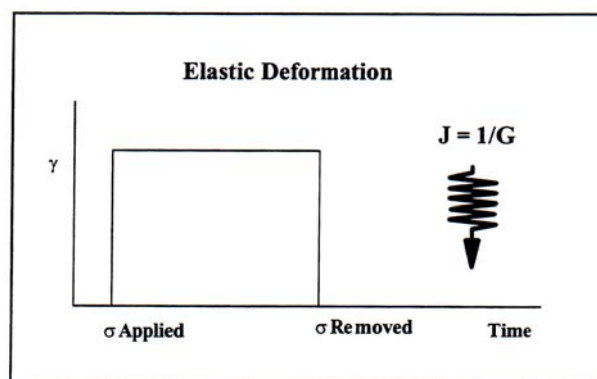
Hookův zákon pro smyk:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2)$$

kde: G je Youngův modul pružnosti ve smyku a γ je zkos

Hookovský materiál je takový, u kterého se s měnící deformací nemění modul (obr. 1). Příkladem je ocelová pružina.

Modul je mírou tuhosti materiálu a tuhost je schopnost materiálu odolávat deformaci.



Obr. 1 Elastická deformace

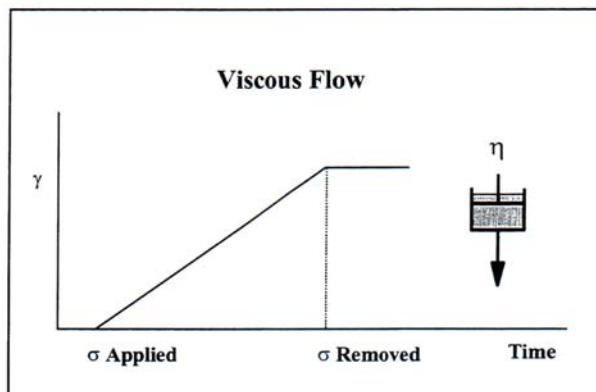
1.1.2 Ideální kapalina

Ideální Newtonská kapalina nekumuluje žádnou deformační energii. Příkladem je voda ve sklenici. Jestliže ji rozlijeme, voda nenajde cestu zpět do sklenice. Toto chování se nazývá viskózní tok a popisuje ho *Newtonův zákon*:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (3)$$

kde: η je koeficient viskozity

Newtonský materiál je takový, jehož viskozita je nezávislá na velikosti aplikované smykové deformace (rychlosti). Přestane-li působit deformační napětí, je deformace funkcí času (obr. 2).



Obr. 2 Viskózní tok

1.1.3 Viskoelastické materiály

Viskoelastické materiály, jako jsou například polymery, vykazují chování, které je přechodem mezi ideální pevnou látkou a ideální kapalinou.

Většina reálných látek vykazuje při napět'ovém namáhání jak elasticitu (termodynamicky vratnou deformaci), tak viskozitu (termodynamicky nevratnou deformaci). Látky s tímto chováním se hojně vyskytují mezi přírodními i technickými materiály. Patří mezi ně většina biologických materiálů, polymery jak v pevném stavu, tak jejich taveniny a roztoky, dále asfalty, vysoce viskózní látky, suspenze apod. [9]

Typickými jevy, kterými se viskoelastické materiály odlišují od klasických materiálů, jsou relaxace napětí, tečení, při toku vykazují ne-newtonskou viskozitu a vznik normálových napětí závislých na $\dot{\gamma}$. Zatímco mechanické chování klasických materiálů je určeno jednou nebo více konstantami (viskozita, modul ve smyku a objemová stlačitelnost), je třeba k popisu mechanických vlastností viskoelastických látek zadat funkce na nekonečném oboru nezávisle proměnné (času nebo frekvence). [9]

Ke zkoumání mechanických vlastností viskoelastických látek se používá řada experimentálních postupů, z nichž jen ty, které probíhají za zjednodušených geometrických situací a podmínek namáhání, dávají užitečné a přehledné výsledky. [9]

1.1.4 Základní reologické modely pro viskoelastické materiály

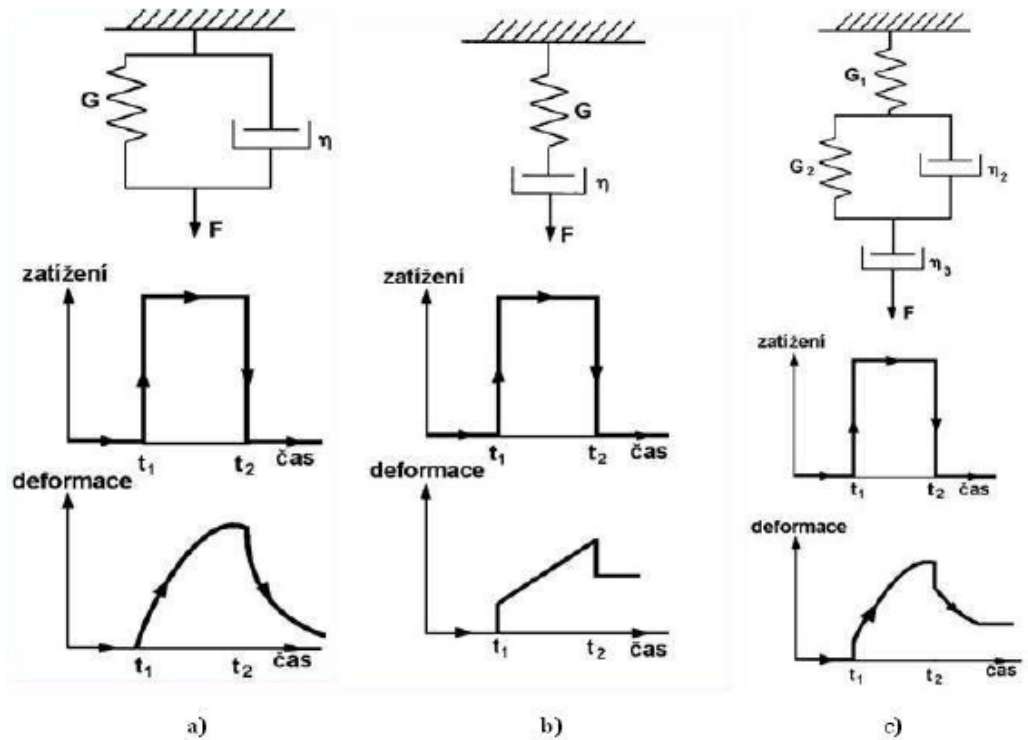
Mezi tři základní „učebnicové“ reologické modely patří paralelní spojení pružného a viskózního členu – Kelvinův model (obrázek 3a), sériové spojení těchto základních členů je Maxwellův model (obrázek 3b) a sériové spojení obou jmenovaných modelů je model Tuckettův (obrázek 3c).

Pro paralelní spojení elementárních modelových jednotek je z obrázků vidět, že průběh deformace po přiložení konstantního napětí (obvyklé označení deformační odezvy pro takové namáhání je kríp) je exponenciální náběhovou, respektive po odtížení, při tzv. zpětném krípu, exponenciálně sestupnou funkcí času (obrázek 3a). Jde o viskózně brzděnou elastickou odezvu deformace na změnu napětí. Pro brzdění nárůstu deformace lze jako charakteristiku stanovit tzv. retardační dobu, která je v případě modelu totožná s charakteristickou dobou τ v exponentu časové závislosti odeznívajícího zotavení deformace po odtížení. Při označení ustálené deformace γ_∞

$$\gamma(t) = \gamma_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (4)$$

$$\gamma(t) = \gamma_\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

U skutečných materiálů je ovšem tato „jednoduchost“ komplikována závislostí na velikosti deformace, případně rychlosti deformace. Protože skutečné efekty nelze v rámci jednoduchého modelu postihnout, používají se modely složené, respektive vícenásobné. [13]



Obř. 3 Zákładní reologické modely pro viskoelastické materiály a) Kelvinův, b) Maxwellův, c) Tuckettův

Vystavíme-li viskoelastickou látku naopak skokové deformaci, bude v rámci uvažovaných modelů jako odezva na deformaci relaxovat (odeznívat) s časem hodnota napětí pro sériové řazení základních modelových členů, tj. pro Maxwellův model. Matematickým řešením je opět exponenciální pokles počátečního napětí σ_0 vzniklého v okamžiku skokového nárůstu deformace s časem [13]

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (6)$$

kde časová konstanta τ (relaxační doba) je stejně jako v případě křípu Kelvinova modelu dána podílem viskozity a modulu obou základních modelových jednotek $\tau = \eta/G$. [13]

V podstatě existují 3 základní metody, které charakterizují viskoelastické chování polymerů. Jedná se podle [3] o:

- měření křípu (deformace tečením)
- měření tlakové relaxace napětí
- dynamickou mechanickou analýzu

2 DYNAMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Sledování mechanických vlastností polymerních materiálů nám umožňuje získávat cenné informace o jejich molekulární a nadmolekulární struktuře. Metody stanovení viskoelastických vlastností polymerů v tuhé fázi můžeme rozdělit do dvou skupin, na metody statické a dynamické.

Statické postupy zjišťování viskoelastických charakteristik polymerů zahrnují měření relaxace napětí a krípu. K nevýhodám statických metod charakterizace viskoelastických vlastností polymerů patří jejich časová náročnost, výhodou je nenáročná experimentální technika.[1]

Celá řada polymerních materiálů je v praxi namáhána opakovanými deformacemi (např. pneumatiky při jízdě nebo v zatáčkách, ozubená kola při opakovaných záběrech apod.). Bylo prokázáno, že většina prasklin na konstrukčních hmotách jsou únavové lomy způsobené vibracemi a že pouze staticky namáhané konstrukce se v praxi téměř nevyskytují. [12]

Dynamické metody zahrnují postupy, při nichž je sledovaný polymerní materiál podroben cyklicky opakované deformaci, během níž je zaznamenáván průběh napětí a deformace. Můžeme také mluvit o cyklických zkouškách. [1]

Závislosti viskoelastických charakteristik zjištěných zejména dynamickými cyklickými metodami na teplotě nebo frekvenci cyklického namáhání, poskytují informace o složení, molekulární i nadmolekulární struktuře sledovaného polymerního materiálu. Teplotní a frekvenční závislosti dynamických mechanických vlastností jsou schopny indikovat skelné přechody, stupeň krystalinity, stupeň síťování, separaci fází, molekulární agregaci a mnoho dalších znaků molekulární struktury polymerních řetězců a morfologie polymerních materiálů. Dynamické zkoušky jsou také užitečné při analýze chemického složení kopolymerů a směsí polymerů. [1]

V podstatě existují dva typy dynamického (cyklického) pohybu, z nichž jsou odvozeny dvě základní skupiny metod mechanické spektrometrie:

-volné kmity, kdy je zkušební těleso přivedeno do stavu oscilace a dále kmitá volně, zatímco amplituda oscilace klesá následkem tlumení ve sledovaném materiálu

- Jednoduchý systém torzního kyvadla

- Kombinovaný systém torzního kyvadla

-nucené kmity, kdy je kmitání udržováno během celé doby zkoušky vnějšími silami [1]

Nucené kmity můžeme dále rozdělit na metody:

- Rezonančního kmitání
- Nerezonančního kmitání

Další metody, které umožňují stanovit dynamické vlastnosti, jsou:

-metody založené na šíření vln a impulsů

- Metoda osamělého afinity pulsu
- Metoda měření rychlosti zvuku

-metody odrazové pružnosti:

- Metoda rotujícího nosníku [5]

Interpretace dynamických mechanických vlastností na molekulární úrovni má velký vědecký i praktický význam pro pochopení mechanického chování polymerů. Dynamické vlastnosti jsou ve velké míře závislé na struktuře polymerní molekuly. Jejich vzájemný vztah je omezen citlivostí měřící metody k pohyblivosti řetězců a jejich částí. Dynamicko-mechanická měření mohou indikovat uvolnění pohybu řetězců, jenž může přispívat k eliminaci napětí vyvolaných vnějšími silami. [9,6]

Dynamické mechanické vlastnosti jsou velmi citlivé k přechodovým jevům, síťování, počtu fází přítomných látek, strukturní morfologii a k jiným jevům, které souvisí s molekulární a nadmolekulární strukturou. Obvykle používané dynamicko-mechanické přístroje měří deformaci materiálu jako odezvu na vibrační síly. Z těchto měření se určí modul a mechanické tlumení (vnitřní tření). [6]

Jednou z nejcitlivějších technik schopných charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálů je dynamická mechanická analýza (DMA). Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí.

2.1 Dynamická mechanická analýza polymerů

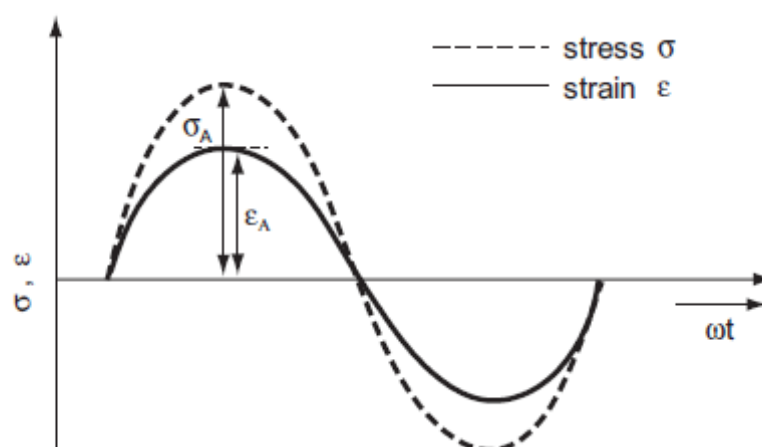
Dynamická mechanická analýza je vedle krípu a relaxace třetím nejčastěji využívaným typem zatěžování vzorku při zkoumání viskoelastického chování polymerů. Studium dynamických mechanických charakteristik polymerů doplňuje poznatky o viskoelasticitě polymerních systémů a současně přispívá k hlubšímu pochopení souvislostí mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi. Dlouhodobé účinky dynamického působení jsou přitom odlišné od účinků zatěžování statického, a proto je problematika dynamického namáhání významná také při aplikacích vhodného materiálu v praxi. [10]

V dynamickém experimentu je vzorek cyklicky namáhán měnícím se napětím nebo je cyklicky deformován na určitý stupeň deformace. Podobně jako u statických zkoušek lze vzorek zatěžovat v tahu, tlaku, ohybu nebo smyku. Průběh napětí a deformace může být zcela obecný. Pro jednoduchost vyhodnocení materiálové odezvy je vhodné volit takový zkušební systém, ve kterém se napětí nebo deformace dají popsat jednoduchou periodickou funkcí o dané frekvenci. [10]

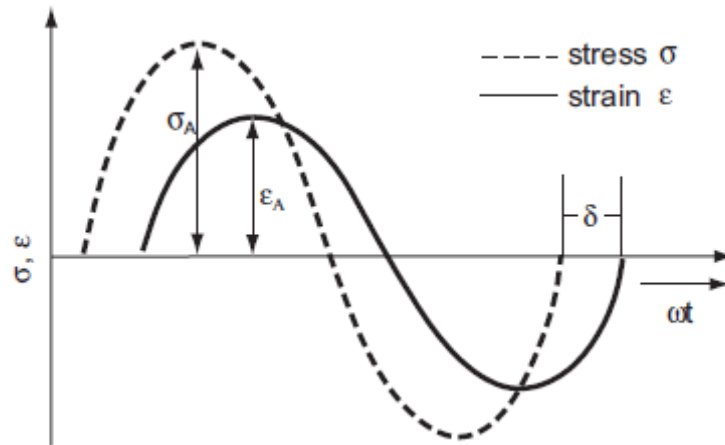
Předpokládejme, že je zkušební těleso namáháno vnějším periodickým napětím podle vztahu:

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

kde: $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence, τ_0 amplituda napětí a δ počáteční fáze



Obr. 4 Napětíová odezva pro čistě elastický materiál



Obr. 5 Napěťová odezva pro lineární viskoelastický materiál

Toto střídavé harmonické napětí by mělo vyvolat odezvu-deformaci γ , která je po dostatečně dlouhé době od počátku působení napětí také harmonická. [10]

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (8)$$

kde: γ_0 je amplituda deformace

Uvedený vztah (8) by platil pouze pro ideálně elastické těleso, u něhož je deformace na daný podnět okamžitá (obr. 4). V případě viskoelastické látky se část mechanické energie dodané při jednotlivých cyklech ztrácí v materiálu a deformace se za napětím opožďuje o úhel δ (obr. 5).

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (9)$$

Rovnici (7) pro střídavé harmonické napětí lze upravit a rozdělit na složku s deformací ve fázi a složku předbíhající deformaci o $\pi/2$ [10]

$$\tau = \tau_0 \cdot \cos \delta \sin \omega t + \tau_0 \cdot \sin \delta \cos \omega t \quad (10)$$

a odtud

$$\tau = \tau' \cdot \sin \omega t + \tau'' \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (11)$$

kde: $\tau' = \tau_0 \cdot \cos \delta$ je tzv. činná složka napětí a $\tau'' = \tau_0 \cdot \sin \delta$ je ztrátová složka napětí.

Potom můžeme definovat viskoelastickou charakteristiku danou podílem napětí a deformace τ/γ jako **komplexní dynamický modul pružnosti**. [10]

2.2 Charakteristika komplexních modulů

2.2.1 Komplexní dynamický modul pružnosti

Pro konkrétní popis dynamických vlastností se obvykle používá komplexního dynamického modulu pružnosti. V případě smykového namáhání hovoříme o komplexním modulu pružnosti ve smyku, který má analogicky k rovnici (11) reálnou a imaginární složku, pro který platí vztah:

$$G(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (12)$$

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

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta = G_0 \cos \delta \quad (13)$$

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. [6] Určuje hodnotu energie akumulované a uvolněné v jednotce objemu.

Imaginární složka komplexního modulu G'' je označována jako ztrátový dynamický modul, je zpožděn o úhel δ a platí pro něj podle [11] vztah:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta = G_0 \sin \delta \quad (14)$$

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. Za těchto podmínek jsou segmenty makromolekul nepohyblivé, takže nejsou schopny reakce na vnější zatížení. Při zvyšující se teplotě a klesající frekvenci dochází k absorpci energie a její následné přeměně v teplo. Po dosažení oblasti vysokých teplot při nízkých frekvencích jsou segmenty schopné reagovat na zatěžující napětí bez zpoždění. [5]

Ztráty energie lze vysvětlit z molekulárního hlediska: Segmenty makromolekul reagují na střídavé napětí a mění uspořádání (konformaci). Změna konformace segmentu

nastane až za určitý čas t . Jestliže se napětí mění s vysokou frekvencí a v čase cyklu $t \ll t$ dosáhne řady kladných a záporných hodnot, segment makromolekuly nestačí reagovat a ztráty budou nízké. Naopak jestliže se napětí mění s velmi nízkou frekvencí, zpožděná reakce segmentu je zanedbatelná vzhledem k času proběhnutí jednoho cyklu $t \gg t$ a ztráty budou rovněž nízké. Je-li doba cyklu srovnatelná s dobou potřebnou k pohybu segmentu, segment reaguje s časovým zpožděním, které je maximální, pokud $t = t$. [10]

2.2.2 Ztrátový činitel a útlum

K charakterizaci tlumících schopností můžeme definovat ztrátový činitel $\tan \delta$ poměrem energie disipované v cyklu k maximální energii akumulované v průběhu cyklu. Ztrátový činitel $\tan \delta$ je vyjádřením vnitřního tření segmentů makromolekul. [4] Mechanické tlumení namáhaného vzorku můžeme rovněž charakterizovat podílem ztrátového a soufázového modulu:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (15)$$

kde: G' je soufázový modul a G'' je ztrátový dynamický modul

Principy DMA jsou srovnatelně použitelné také v reologii, kde platí vztah mezi viskozitou a komplexním smykovým modulem:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (16)$$

kde: η^* je komplexní viskozita, η' je reálná složka komplexní viskozity a η'' je imaginární složka komplexní viskozity

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (17)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (18)$$

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (19)$$

2.2.3 Relaxační primární a sekundární přechody v polymerních strukturách

Sledování relaxačních přechodů v polymerních strukturách lze provádět pomocí studia dynamických mechanických vlastností. Základní rozdělení polymerních materiálů na amorfni a semikrystalické se projeví také v závislosti $\log(G'')$ na teplotě (viz. obr. 7). Jednotlivá maxima se obvykle označují řeckými písmeny, přičemž u amorfni polymerů alfa (α) relaxační přechod se nazývá primární disperzí. Příčinou α relaxačního přechodu je mikro-Brownovský pohyb, který je spojen s difuzním pohybem hlavního řetězce (T_g). Pohyb zapříčiňuje působící napětí na zamrzlý segment. Segment se stává volným k pohybu a přebytek energie disipuje ve formě tepla. [5]

Další relaxační přechody se nazývají sekundárními disperzemi. Hodnoty aktivačních energií sekundárních disperzí jsou poměrně nižší. Sekundární disperze jsou dány vibračním a rotačním pohybem bočních skupin a konců řetězců. [5]

U semikrystalických polymerů se α relaxace projevuje v krystalických oblastech a β relaxace v okolí skelného přechodu amorfni fáze. Také u semikrystalických polymerů se objevují sekundární disperze.

2.3 Faktory ovlivňující dynamické mechanické vlastnosti polymerů

2.3.1 Teplota

Teplota má výrazný vliv na chování polymerů. Při pokojových teplotách se polymery chovají jako pevné (tuhé) látky, které mají určitý modul a pevnost. Se zvyšující se teplotou polymer měkne a přechází do kaučukovitého stavu a dochází k poklesu souřazového modulu, zatímco ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu v oblasti teploty skelného přechodu, a ztrátový činitel s rostoucí teplotou výrazně roste. Z toho vyplývá, že moduly (dynamický, relaxační, Youngův) polymerů se mění se změnou teploty. Důležitou oblastí, ve které dochází ke změnám mechanických a fyzikálních vlastností polymerů je oblast teploty skelného přechodu.

2.3.2 Frekvence

Dynamická měření se obecně provádějí při konstantní teplotě na rozsahu několika frekvencí, nebo jako teplotní závislost při konstantní frekvenci. Při nízkých frekvencích se polymer chová jako kaučukovitý. V oblasti vysokých frekvencí se nachází ve sklovitém

stavu. Ztrátový modul vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která odpovídá inflexnímu bodu na křivce soufázového modulu. Ztrátový činitel vykazuje maximální hodnotu při frekvenci, která je nižší než pro ztrátový modul.

V případě, že aplikujeme superpozici teplota-čas na viskoelastické chování polymerů, potom bude mít zvyšování teploty stejný účinek na měřené chování jako vzestup času nebo pokles frekvence.

2.3.3 Doba zatěžování

Z relaxačního chování polymerů vyplývá, že pro krátké doby zatížení dostaneme hodnoty komplexního dynamického modulu vyšší než při dlouhodobém zatížení. [8]

2.3.4 Krystalinita

Při navození vhodných termodynamických podmínek (zejména teploty) bude velké množství polymerů krystalizovat, pokud jsou ochlazeny z taveniny. Strukturní změny, které v polymerech při tomto procesu probíhají, mají velký vliv na dynamické mechanické vlastnosti. Soufázový modul se zvyšujícím se stupněm krystalinity obecně stoupá. Tento efekt je jasně vidět v okolí skelného přechodu. Šířka maxima ztrátového modulu obecně stoupá s krystalinitou, i když při vysokých teplotách poněkud klesá. Zvětšující se šířka je brána jako důkaz zvyšujícího se stupně uspořádání.

2.3.5 Orientace a její vliv

Při orientaci polymerních materiálů dochází k podstatným změnám strukturního uspořádání. Stav orientovaného materiálu závisí na morfologii původního materiálu, tepelné historii, ale také na podmínkách, při kterých byla orientace prováděna. Proces orientace můžeme rozdělit do dvou skupin:

1. Orientace kapalných krystalů
2. Orientace polymerů s ohebnými řetězci

Mezi vlivy, které působí na výslednou strukturu a vlastnosti materiálu, lze zahrnout především teplotu dlužení, krystalinitu, molekulovou hmotnost a její distribuci. [5]

Dalším velmi důležitým faktorem je rovněž teplota dlužení T_D . Podle této teploty můžeme dlužení rozdělit na studené dlužení a na dlužení, které je prováděno za horka.

Při vyšších teplotách je orientace mnohem účinnější než orientace prováděná při teplotách nízkých. Proces dloužení se projeví buď vytvořením krčku na vzorku při nehomogenním dloužení, nebo žádný krček nevzniká, a v tomto případě se jedná o dloužení homogenní. V semikrystalických polymerech dochází v krčku ke strukturní transformaci lamela-fibrila. [7] U orientovaných materiálů má modul řádově vyšší hodnotu ve směru orientace v porovnání s neorientovanými materiály. Relaxační maximum v okolí skelného přechodu s orientací klesá a naopak relaxace v krystalických oblastech fibril je výraznější. [17]

Vliv orientace na vlastnosti vydloženého polymeru je závažný a z těchto uvedených skutečností vyplývá nutnost a potřeba orientaci měřit a vyhodnocovat. [7]

3 APLIKACE A VYUŽITÍ DYNAMICKÉ MECHANICKÉ ANALÝZY

Pomocí DMA lze charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a mechanického tlumení na teplotě (případně na čase). Z těchto mechanických spekter můžeme zjišťovat T_g , krystalinitu, síťování, nebo také např. přítomnost plniv a přísad v polymerních materiálech. DMA tak poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech polymerních materiálů, které mají přímý vliv k jejich zpracování.

DMA tedy lze využít k určení :

1. Teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
2. Mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
3. Tečení metodou krípu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
4. Stupně krystalizace, míry orientace, bodu sesíťování
5. Dlouhodobé teplotní stability (stárnutí materiálu) [2]
6. Složení směsí, kompozitů

3.1 Měření teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu je nejdůležitější veličinou ve vztahu k chování polymerů. Využívá se v zákonu korespondujících stavů (umožňujících vzájemné porovnání), kde je základní redukovanou proměnou ve formě T/T_g nebo $T-T_g$. V okolí T_g se mění řada fyzikálních vlastností. Modul pružnosti se mění v rozmezí několika stupňů až o 3 řády. Na molekulární úrovni se uvolňuje pohyb segmentů (20-50 řetězcových atomů). Pod T_g ve skelném stavu má amorfní polymer podobné vlastnosti jako krystalický, ale strukturu neuspořádanou jako kapalina. Proto zde hovoříme o podchlazené kapalině a zamrzlých molekulárních pohybech. [14]

Teplota, při které zamrzá pohyb segmentů, závisí na jejich geometrii, celkové ohebnosti řetězců a na úrovni mezimolekulárních sil. U velmi krátkých řetězců T_g závisí na jejich relativní molekulové hmotnosti (M_r), při vysokých M_r tato závislost zaniká. [14]

Velmi rozdílné T_g mají polymery s různým chemickým složením. Pro jednotlivé polymery jsou jejich T_g tabelovány: HDPE $\rightarrow T_g = -120^\circ\text{C}$, PVC $\rightarrow T_g = 80^\circ\text{C}$, PP $\rightarrow T_g = 0^\circ\text{C}$

Dále:

- Delší větve snižují T_g oddálením hlavních řetězců
- Nízkomolekulární látky typu změkčovadla také snižují T_g
- Molekulární symetrie snižuje T_g PVC → $T_g = 80^\circ\text{C}$, PP → $T_g = 0^\circ\text{C}$
- zvyšující polarita substituentu zvyšuje T_g PVC → $T_g = 80^\circ\text{C}$, PP → $T_g = 0^\circ\text{C}$
- H-můstky intenzivně zvyšují T_g

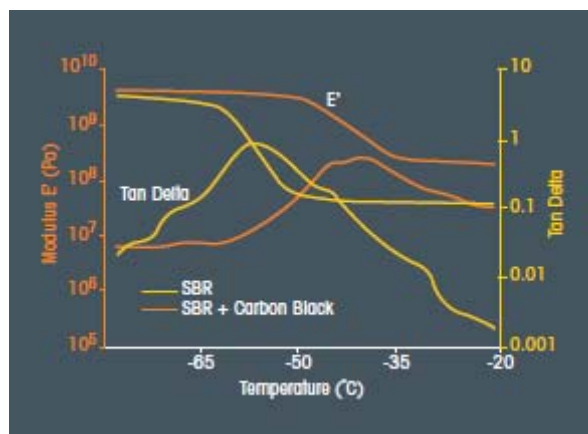
Teplota skelného přechodu může být měřena i dalšími technikami, nicméně dynamická mechanická analýza je oproti jiným metodám mnohem citlivější.

3.2 Zjišťování viskozitní molekulové hmotnosti polymerů

Měřením frekvenčních závislostí dynamické nebo komplexní viskozity můžeme zjistit průměrnou viskozitní molekulovou hmotnost daného polymerního materiálu [16].

3.3 Vliv plniv a přísad na vlastnosti elastomerů

Další velmi častou aplikací DMA je sledování účinku plniv a přísad na viskoelastické vlastnosti. Obrázek 6 nám ukazuje účinek na souřadný modul E' a $\tan \delta$ po přidání sazí do SBR kaučuku. Testování probíhalo pro geometrii dvojitého nosníku na přístroji RSA III. Z obrázku je patrné, že po přidání sazí se zvyšuje hodnota souřadného modulu a výrazně se také zvyšuje teplota skelného přechodu pro daný kaučuk. Pochopení působení plniv a přísad na materiálové vlastnosti má široké průmyslové uplatnění. [21]



Obr. 6 Vliv sazí na E' a $\tan \delta$ pro SBR

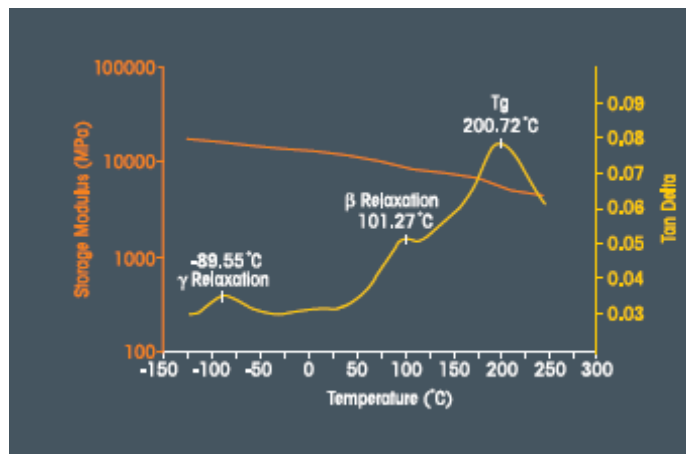
3.4 Měření sekundárních přechodů

Dynamická mechanická analýza je jednou z několika technik, která může měřit sekundární přechody β a γ . Sekundární přechody jsou dány vibračním a rotačním pohybem bočních skupin a konců řetězců. Tyto sekundární relaxace jsou trvalé, vědecky zajímavé a technicky velmi významné. Ovlivňují tuhost (houževnatost) technických termoplastů, rychlost difuze par a kapalin s malou molekulární hmotností, účinnost hnětení, atd..

Sekundární přechody v polymerech jsou ovlivněny různými faktory, např. vlhkostí, obsahem plniv a pigmentů. V sesítovaných polymerech má velmi výrazný vliv na sekundární přechody stupeň sesíťování a povaha sesíťovaného systému.

DMA tedy může být v tomto pohledu použita jako důležitý analytický nástroj, který nám umožňuje studovat varianty vlastností materiálů.

Na obr. 7 jsou znázorněny sekundární přechody pro vinylester. Data byla vytvořena pro geometrii třibodového ohybu. [21]



Obr. 7 Sekundární přechody pro vinylester

4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ PRO MĚŘENÍ DMA

4.1 Jednoduchý systém torzního kyvadla

Metoda měření volných torzních kmitů polymerů na torzním kyvadle představuje zajímavou možnost zkoumání lineárních viskoelastických látek při nízkých frekvencích. Laboratorní zařízení jsou konstrukčně relativně jednoduchá a měření mají vysokou vypovídací hodnotu i reprodukovatelnost při měření teplotních závislostí při konstantní frekvenci. Určitou nevýhodou metody je malý frekvenční rozsah metody, omezení použití pro vysoce tlumící materiály a také citlivost zařízení na vnější náhodné vibrace. [10]

Torzní kyvadlo patří k nejjednodušším přístrojům pro sledování dynamických mechanických vlastností polymerních materiálů. [1]

Princip torzního kyvadla je velmi prostý. Na obvykle páskový vzorek sledovaného materiálu, zavěšený do upínací svorky kyvadla, je dole připevněn setrvačný člen o relativně vysoké hmotnosti. [1]

Jako setrvačný člen soustavy torzního kyvadla se používá buď rameno se dvěma symetricky uloženými setrvačnými hmotami, jejichž vzdáleností od středu, případně změnou jejich hmotnosti, lze měnit setrvačný moment členu, nebo setrvačné kotouče různých hmotností. Při tomto uspořádání je třeba, aby setrvačný člen nezatěžoval vzorek polymerního materiálu tahovým napětím vyšším než 0,1 MPa. Obvyklý tvar vzorku je pásek o rozměrech 10 x 1 x 60 mm. [1]

Běžný rozsah frekvencí torzního kyvadla je poměrně úzký, pohybuje se od 0,1 do 10 Hz, přičemž frekvence závisí na velikosti setrvačných hmot. Za vhodnou velikost počáteční torzní výchylky se považuje 2,5°/cm délky vzorku, tedy pro vzorek výše uvedených rozměrů cca 15°. [1]

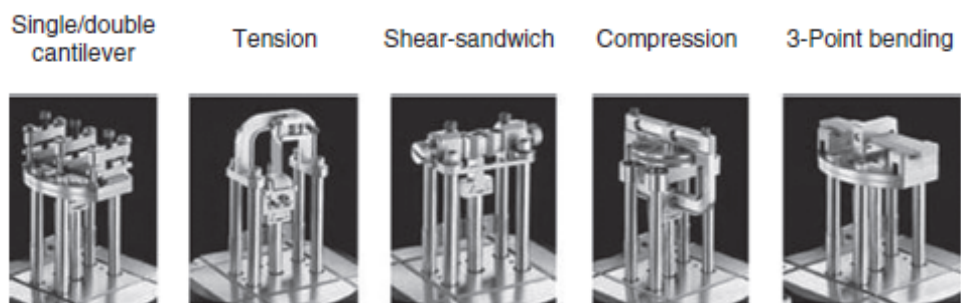
Výpočet charakteristických veličin dynamického chování polymerního vzorku se provádí vyhodnocováním záznamu tlumených kmitů podle vztahů uvedených v literatuře. [1].

V současnosti je metoda měření pomocí jednoduchého torzního kyvadla nahrazena komerčními přístroji.

4.2 Komerční přístroje pro měření DMA

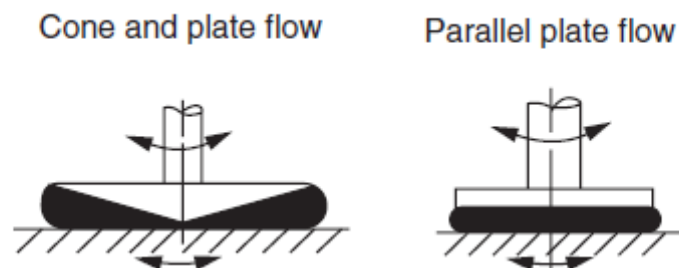
Měřící uspořádání DMA komerčních přístrojů pro vzorky v pevném stavu:

- Měření v tlaku
- Měření v tahu
- Smyk v sendvičovém uspořádání
- Dvojitý vetknutý nosník
- Tříbodový ohyb
- Jednoduché/dvojité rameno



Obr. 8 Měřící uspořádání DMA pro vzorky v pevném stavu

Měřící uspořádání komerčních přístrojů pro reologická měření



Obr. 9 Měřící uspořádání DMA pro reologická měření

4.2.1 TA Instruments Q 800 DMA



Obr. 10 TA Instruments Q 800 DMA

Popis zařízení:

Dynamický mechanický přístroj Q 800 pracuje s teplotním rozsahem od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ v rozmanitých režimech deformace, zahrnujících: jednoduché/dvojitě rameno a tříbodový ohyb, měření v tahu, tlaku a smyku. Přístroj obsahuje speciálně vyvinutou technologii pro zajišťování vysoké citlivosti měření základních funkcí. Přístroj rovněž pracuje v režimu tlakové relaxace a krípu. Pro získání přesných dat jsou upínací zařízení jednotlivě kalibrovány. Přístroj je také schopen provádět měření vzorků, které jsou ponořeny v kapalně lázni, všemi základními režimy (DMA, tlakovou relaxaci a kríp), které charakterizují viskoelastické chování polymerů. [3]

Tabulka 1: Základní parametry Q 800 DMA

Teplotní rozsahy	-150 - 600°C
Rychlost ohřevu	0,1-20°C/min
Rychlost chlazení	0,1-10°C/min
Rozsah frekvencí	0,01-200Hz
Velikosti vzorků	-
Rozsahy výchylek ($\tan \delta$)	-
Rozsahy modulů (E')	10^3 - 3×10^{12} Pa

4.2.2 Netzsch DMA 242 C

Popis zařízení:

Netzsch DMA 242 C může zjišťovat viskoelastické vlastnosti přes široký moduly rozah s běžnými typy deformačních geometrií: třibodový ohyb, jednoduché/dvojitě ohýbací rameno, měření v tlaku/penetrace, měření v tahu, smyk. Přístroj rovněž nabízí sérii speciálních držáků pro extrémně tuhé kompozitní materiály a kovy. [3]

Netzsch DMA 242 C pracuje v rozmezí teplot od -170°C do 600°C . Nízkoteplotní oblast je dosažena s nízkou spotřebou kapalného N_2 chladicího systému. Přístroj měří viskoelastické vlastnosti v rozmezí modulů od 10^{-3} do 10^6 MPa. [3]

Tabulka 2: Základní parametry Netzsch DMA 242C

Teplotní rozsahy	-170°C-600°C
Rychlost ohřevu	0,01-20 K/min
Rychlost chlazení	0,01-20 K/min
Rozsah frekvencí	0,01-100Hz
Velikosti vzorků	-
Rozsahy výchylek ($\tan \delta$)	0,00006-10
Rozsahy modulů (E')	10^{-3} - 10^6 MPa

4.2.3 Mettler Toledo DMA SDTA 861



Obr. 11 Mettler Toledo DMA SDTA 861

Popis zařízení:

Jedná se o stolní přístroj, který je dostupný v různých variantách s různým silovým rozsahem od 0,001 do 12, 18 nebo 40 N a s rozsahem tuhostí až 6 řádů. Maximální frekvenční rozsahy přístroje jsou 200 a 1000 Hz. Nejnižší frekvenční limit přístroje je 0,001Hz. Přístroj má teplotní senzor, který je velmi pevně připevněn ke vzorku. [3]

Přístroj můžeme použít pro zjišťování:

- Modulů v tahu
- Tlumících charakteristik DMA
- Relaxačních a tokových vlastností
- Polymerní struktury a morfologie

Výhodou přístroje je možnost použití větší síly 40N.

Tabulka 3: Základní parametry Mettler Toledo DMA SDTA 861

Teplotní rozsahy	-150°C – 500°C
Rychlost ohřevu	-
Rychlost chlazení	-
Rozsah frekvencí	0,001Hz-200Hz nebo 0,001-1000 Hz
Velikosti vzorků	-
Rozsahy výchylek	rozsah 0,001-100
Rozsahy modulů	-

4.2.4 Perkin-Elmer DMA 8000 (Tritec 2000 DMA)



Obr. 12 Perkin-Elmer DMA 8000



Obr. 13 Perkin-Elmer DMA 8000

Popis zařízení:

Úsporný, kompaktní dynamický mechanický analyzátor byl konstruován podle původní technologie Triton Technologies. Je doporučován jak pro výzkum, tak i pro běžné testování kvality různých typů vzorků jako jsou například polymery, kompozity, léčiva a potraviny. [3]

Měřicí komorou lze otáčet v rozmezí 180° pro různé typy testování a geometrií vzorku. DMA 8000 může pracovat také v konstantním silovém (TMA) režimu v závislosti na čase nebo teplotě, lze jej použít pro sledování tepelné roztažnosti, změkčování a penetrace, roztahování nebo smršťování v tahovém uspořádání. Výsledky jsou rovnocenné údajům, které jsou získávány mnoha samostatnými přístroji TMA. [3]

Chladicí systém zařízení pracuje s teplotami od -190°C v časovém intervalu 15 min s úsporným použitím kapalného N₂. Dynamické vlastnosti materiálů lze studovat ve vzduchu nebo imerzní kapalině. Při měření experimentu je také sledována relativní vlhkost vzduchu v měřicí komoře. Standardní komora DMA 8000 má průhled z křemenného skla, který nám umožňuje vizuální kontrolu vzorku, ozařování nebo změny uchycení vzorku během experimentu bez přerušení teploty a ostatních experimentálních podmínek. Součástí přístroje je také ocelové pouzdro, které slouží k měření speciálních materiálů, jako jsou například pudry, prášky, gely, potravinové produkty (čaj, káva, bylinky) a nízkoviskózní materiály. Tato ocelová pouzdra se používají pro geometrii ohybového režimu. [3]



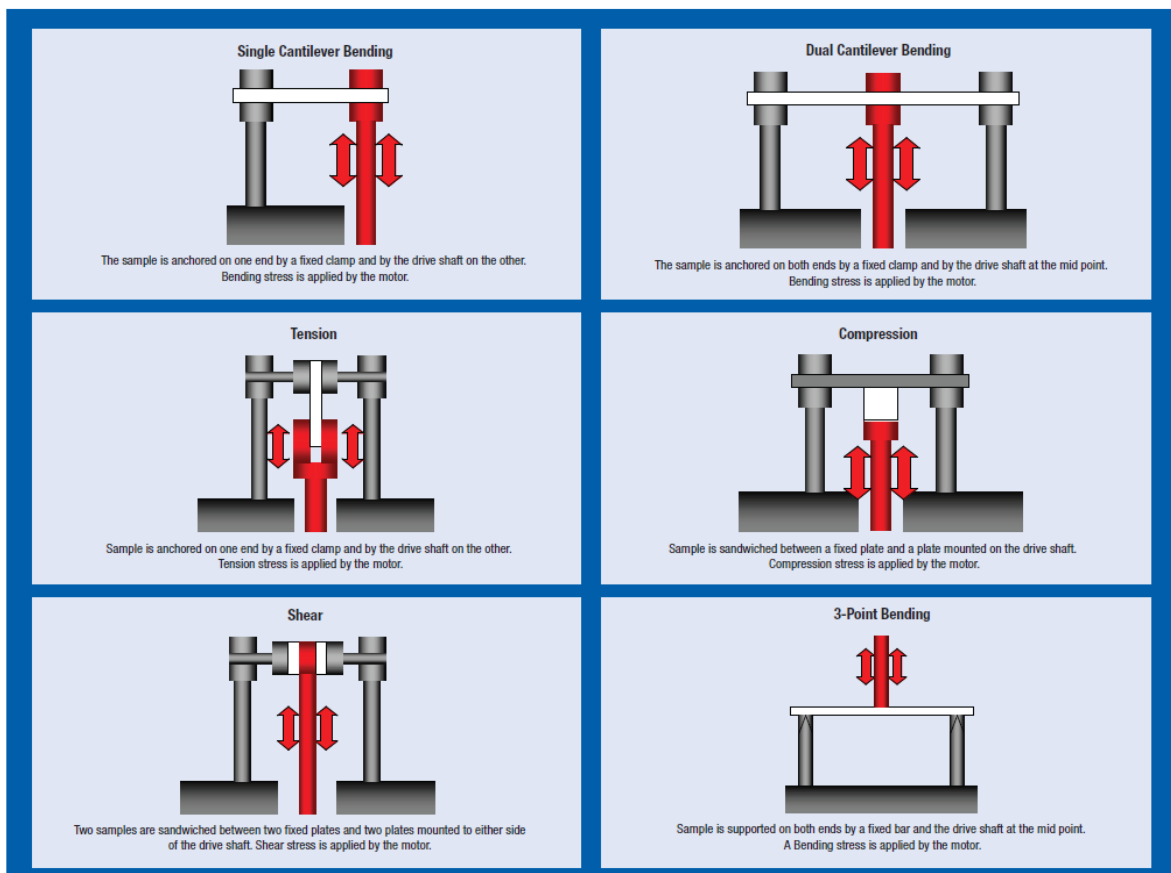
Obr. 14 Ocelové pouzdro pro speciální materiály

Tabulka 4: Základní parametry Perkin-Elmer DMA 8000

Teplotní rozsahy	-190-600 °C
Rychlost ohřevu	0-20°C/min
Rychlost chlazení	0-40°C

Rozsah frekvencí	0-300Hz
Velikosti vzorků	52,5 x 12,5 x 8,0 mm
Rozsahy výchylek	od 0 do $\pm 1000 \mu m$
Rozsahy modulů	$10^3 - 10^{16}$

Měřicí uspořádání přístroje DMA 8000:



Obr. 15 Měřicí uspořádání přístroje DMA 8000

- **Jednobodový ohyb**

Používá se pro měření obecných charakteristik vzorků, které mají tvar destiček nebo pásků. Tento typ uspořádání je vhodný pro ocelová pouzdra. [18]

- **Dvojbodový ohyb**

Tento typ uspořádání se používá pro vzorky s nižší tuhostí, jako jsou například tenké fólie. [18]

- **Měření v tahu**

Tahová geometrie se používá pro měření vláken, fólií, ale také pro vzorky ve tvaru pásků nebo hranolků v případě, že chceme měřit roztažnost. [18]

- **Měření v tlaku**

Tlaková geometrie může být použita pro konstantní silový režim. Mezi materiály, které jsou testovány touto geometrií, můžeme zařadit polymerní pěny, gely, ale i potravinové produkty jako jsou například: chlebové těsto, maso a cukrovinky. [18]

- **Měření ve smyku**

Smyková geometrie slouží pro měření materiálů s nízkou tuhostí. Mezi tyto materiály můžeme zařadit například: elastomery, asfalty, dehty. Geometrie se rovněž používá při studiu vulkanizace u epoxidových pryskyřic. [18]

- **Tříbodový ohyb**

Je velmi významnou geometrií používanou při měření modulů tuhých vzorků, jako například kompozitů nebo termoplastů pod jejich teplotou T_g a pro tvrzení termoseťů. [18]

4.2.5 0,1dB-Metravib Instrument

0,1 dB-Metravib vyrábí skupinu dynamických mechanických analyzátorů (DMAs) pro měření viskoelastických vlastností a ve větší míře měří mechanické vlastnosti materiálů a jejich závislost na teplotě. Různé přístroje mají široký rozsah aplikací, které zahrnují:

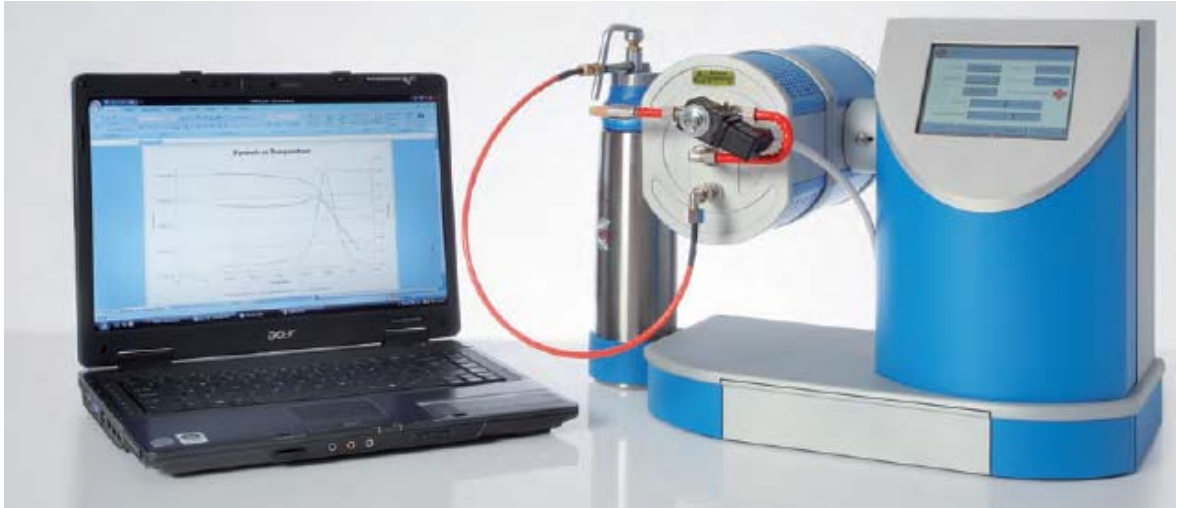
- Dynamickou mechanickou analýzu (DMA)
- Termickou mechanickou analýzu (TMA)
- Současně probíhající DMA/TMA analýzu
- Testy krípu a napět'ové relaxace
- Mechanické testování
- Robotické DMA a mechanické testování

0,1 dB-Metravib DMAs čelí rozmanitým požadavkům ve dvou hlavních oblastech využití:

- ***Základní výzkum***- slouží k pochopení vztahů mezi molekulární strukturou materiálů a jejich mechanickými vlastnostmi.

- *Průmyslový výzkum*- zabývá se hlavními charakteristikami vyráběných produktů. Zaručuje kvalitu produktů při jejich používání. [3]

4.2.6 TT-DMA



Obr. 16 Měřicí přístroj TT-DMA

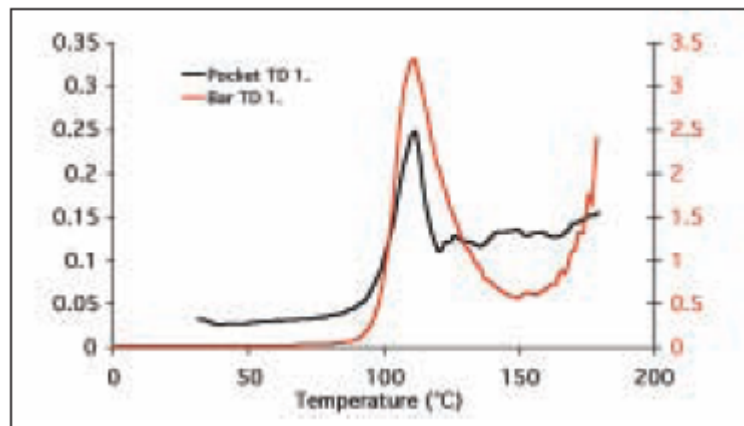
Popis zařízení:

Jedná se o nový výrobek Mettler Toledo roku 2011 technologie Triton. Zařízení je podobné přístroji technologie Triton. Přístroj je rovněž vybaven pouzdrem na měření malého množství materiálu a má okénko z křemenného skla, které nám umožňuje vizuální kontrolu vzorku, ozařování nebo změny uchycení vzorku během experimentu bez přerušení teploty a ostatních experimentálních podmínek. [20]

5 APLIKAČNÍ VYUŽITÍ PŘÍSTROJŮ

5.1 Perkin-Elmer DMA 8000

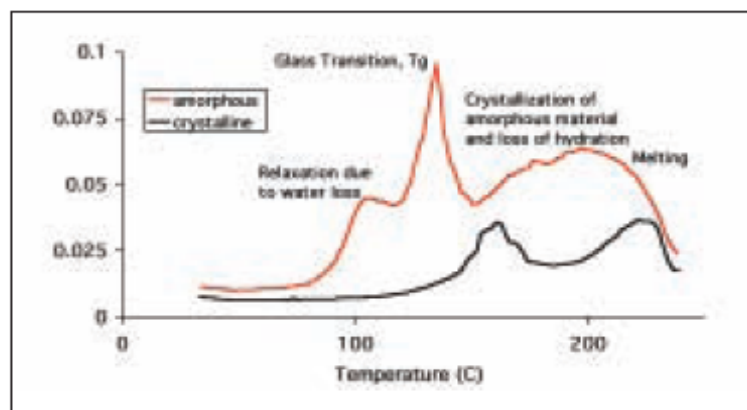
Určení $\tan \delta$ pro dva vzorky polystyren (PS)



Obr. 17 $\tan \delta$ pro polystyren

Graf znázorňuje údaje $\tan \delta$ ze dvou experimentů DMA prováděných s polystyrenem (PS) shodného složení. Červená křivka ukazuje experiment prováděný se vzorkem ve tvaru tyčinky v geometrii jednobodového ohybu, černá křivka průběh experimentu s mletým PS umístěným v ocelovém pouzdře. Oba experimenty probíhaly při shodné frekvenci 1 Hz. Je zřejmé, že skelný přechod je totožný pro oba experimenty. Maximum $\tan \delta$ je nižší pro ocelové pouzdro, což je způsobeno nižší hmotností vzorku. Experiment demonstruje možnost použití materiálového pouzdra k získání relaxačních dat pro vzorek. [18]

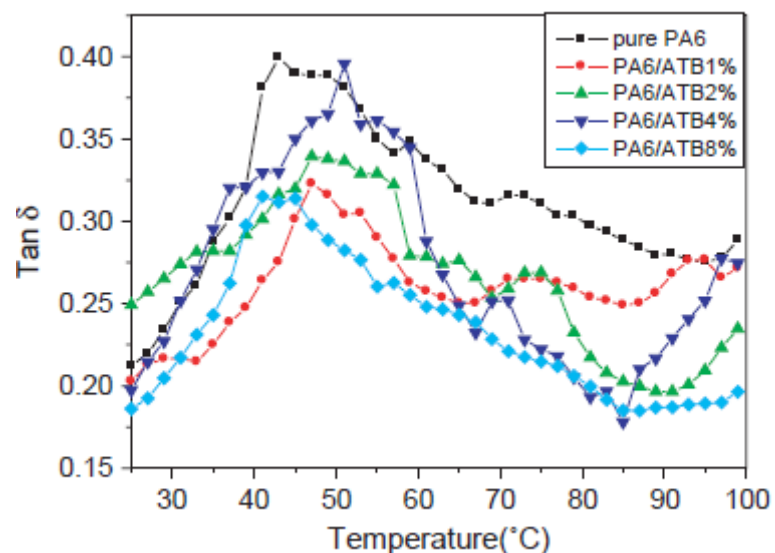
Určení $\tan \delta$ pro dva vzorky laktózy:



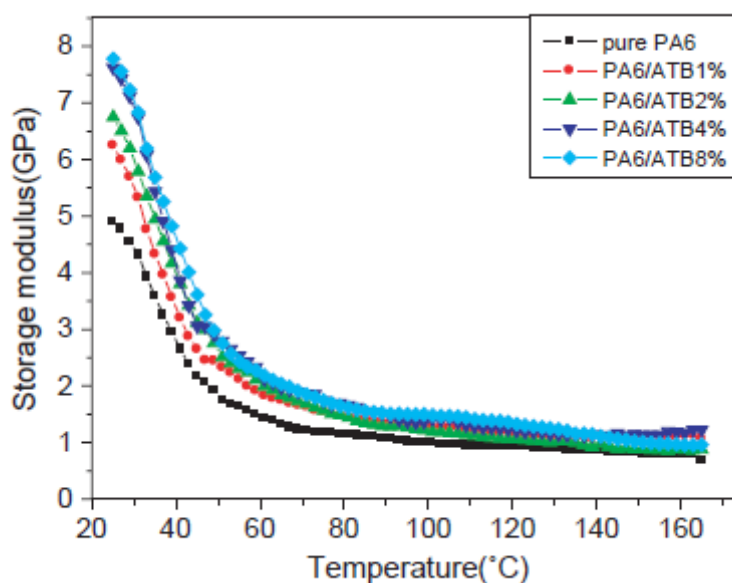
Obr. 18 $\tan \delta$ pro laktózu

Graf nám ukazuje naměřená data $\tan \delta$ pro dva vzorky laktózy. Červená křivka je pro laktózu se 100% podílem amorfní fáze a černá křivka je pro laktózu 100% krystalickou. Amorfni laktóza je hydroskopičtější než krystalická, a proto vrcholová hodnota v grafu kolem teploty 100°C odpovídá vázané vodě. Skelný přechod pozorovaný v amorfním vzorku souvisí s rekrystalizací amorfního materiálu. Pod tímto jevem je také zahrnuta ztráta vody, která je také v krystalickém vzorku. Protože dochází k dalšímu zvyšování teploty, vzorek se začíná tavit. [18]

tan δ a soufázový modul pro kompozit PA6/ATB:



Obr. 19 Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro kompozit PA6/ATB



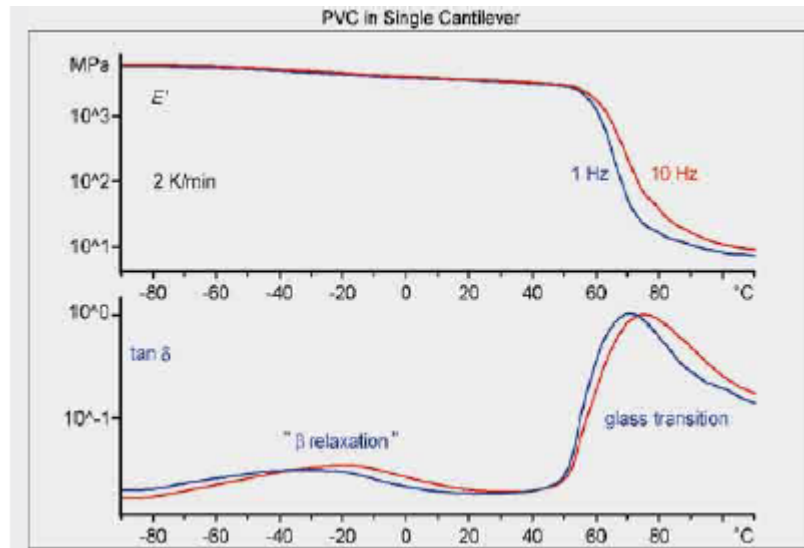
Obr. 20 Závislost souřazového modulu na teplotě pro PA6/ATB

Grafy 19 a 20 nám popisují vliv přidavku plniva ATB (při obsahu 1%, 2%, 4% a 6% hmot %) na teplotu skelného přechodu pro kompozit PA6. Měření vzorku bylo prováděno v geometrii třibodového ohybu při frekvenci 1 Hz. Měření probíhalo při ohřivací rychlosti 3°C/min. Obrázek 19 nám popisuje vliv přidavku plniva ATB (druh přírodního silikátového jílu) na teplotu skelného přechodu. Z obrázku je patrné, že teplota skelného přechodu rostla do obsahu 4 hm% ATB. Při vyšších koncentracích teplota skelného přechodu zase klesala. Dochází k posunutí teploty skelného přechodu, což je způsobeno tím, že přidavek ATB má velký vliv a mění krystalickou strukturu. [22]

5.2 Mettler Toledo DMA SDTA

Určení $\tan \delta$ pro vzorek Polyvinylchloridu (PVC):

Vzorek polyvinylchloridu (PVC) byl měřen v geometrii jednoduchého nosníku v rozmezí teplot -90°C do 110°C. Jsou zde pozorovány dvě frekvenční závislosti relaxační oblasti. Sekundární relaxace má široký vrchol $\tan \delta$ při -30°C a ukazuje malé zvýšení v hodnotě modulu E' . Tento efekt určuje mechanické chování při nízkých teplotách. Hlavní relaxace odpovídá teplotě skelného přechodu PVC. [19]



Obr. 21 $\tan \delta$ pro PVC

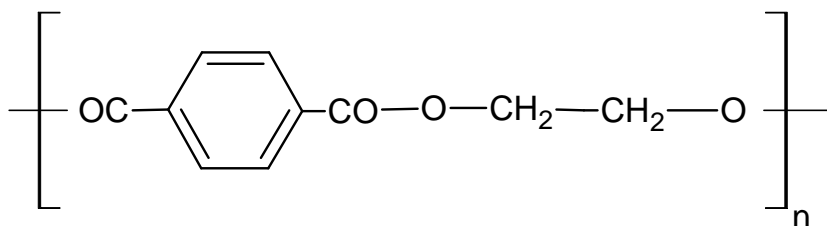
II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Charakteristika materiálů

Pro studium mechanických vlastností byly použity čtyři typy materiálů. Jednalo se o vzorky orientovaných fólií PET, PVC a PP dlouženého při teplotách 100°C a 150°C.

6.1.1 Polyethyltereftalát (PET)



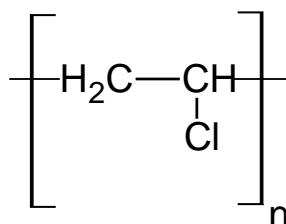
Nejvýznamnější z termoplastických polyesterů je v současné době polykondenzát kyseliny tereftalové a etylenglykolu, polyethyltereftalát. Vyrábí se dvoufázově. V první fázi se dimethyltereftalát tzv. transesterifikuje etylenglykolem za uvolnění metylalkoholu. V druhé pak teprve vzniká polymer za vydestilování přebytečného etylenglykolu. [15]

PET je surovinou hlavně pro výrobu vláken a pro výrobu fólií. Vlákna se zpracovávají na spotřební textilie, technické tkaniny a lana, používají se k oplétání vodičů elektrického proudu a jako jiné výztuže polymerních materiálů. Fólie se používají v elektrotechnice a jako podložky pro výrobu magnetofonových a VHS pásků a filmů. Ve formě lahví se s PET setkáváme při balení kapalného zboží, především nápojů. [15]

PET vlákno, vyráběné z taveniny, je méně mačkové než vlna, méně navlhá a rychleji schne než vlákno polyamidové (PA). Má také větší stálost na světle než PA, ale menší než polyakrylonitril (PAN). Velmi dobře odolává dlouhodobému zahřívání, i na vzduchu. Dostí stálé je v prostředí zředěných roztoků kyselin a hydroxidů, neodolává koncentrovaným roztokům amoniaku. Obtížně se však vybarvuje, protože nebotná ve vodě. [15]

PET fólie, vyráběné vytlačováním, předčí mechanickou pevností fólie ze všech ostatních termoplastů. Zachovávají si pružnost do velmi nízkých teplot (až -70°C) a odolávají i vyšším teplotám (až 130°C) a olejům. Jsou opticky čiré a mají vynikající elektroizolační vlastnosti. Málo propouštějí vlhkost a plyny, jsou výborně zpracovatelné. Nevýhodou je jejich poměrně vysoká cena. [15]

6.1.2 Polyvinylchlorid (PVC)



Polyvinylchlorid je nejvýznamnějším představitelem skupiny vinylových polymerů a společně s polyetylenem a polypropylenem je nejmasověji vyráběným syntetickým plastem. Příčinou jeho mimořádného rozšíření jsou poměrně levné způsoby výroby vinylchloridu a významné vlastnosti jeho polymeru, ať už jde o snadnou zpracovatelnost prakticky všemi základními postupy (válcováním, vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, atd.) nebo jeho schopnost želatinace s různými změkčovadly, či jeho značnou chemickou odolnost. [15]

Průmyslově se polyvinylchlorid vyrábí suspenzní, emulzní a blokovou polymerací. Poněvadž je nerozpustný v monomeru, je výsledkem jeho výroby jakýmkoliv způsobem více nebo méně porézní prášek. Převážná část světové produkce je založena na polymeraci suspenzní. [15]

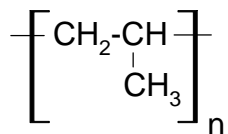
Polyvinylchlorid se zpracovává buď bez změkčovadel, pouze se stabilizátory, mazivy a modifikátory na tvrdé výrobky (trubky, desky, profily), nebo se změkčovadly na výrobky polotuhé až elastické (fólie, nádoby, hračky). [15]

Chemicky je polyvinylchlorid odolný především vůči neoxidujícím kyselinám, dobře však odolává i zásadám. Jeho odolnost klesá se vzrůstajícím stupněm změkčení polymeru a zvyšující se teplotou. [15]

Důležitým problémem je tepelná a světelná stabilizace PVC. Tepelná proto, že jej musíme zpracovávat při teplotách (kolem 180°C) blízkých se teplotě jeho rozkladu a světelná především proto, že polyvinylchloridové výrobky jsou běžně vystaveny účinku UV záření. [15]

PVC má podle způsobu výroby a zpracování do značné míry různé fyzikální a chemické vlastnosti. Souhrnně lze konstatovat, že z mechanických vlastností PVC vyniká zejména jeho značná pevnost v tahu, modifikované typy vykazují vysokou houževnatost. [15]

6.1.3 Polypropylen (PP)



Polypropylen je druhým nejvýznamnějším vyráběným polyolefinem. Jeho isotaktická struktura umožňuje vznik spirálového uspořádání a vysokého podílu krystalické fáze, která určuje některé jeho velmi dobré vlastnosti. Vedle výhodné isotaktické struktury obsahuje také ataktické podíly a stereobloky, které snižují pevnost v tahu a Youngův modul pružnosti, ale také částečně zlepšují jeho nízkou rázovou houževnatost (za nízkých teplot). [5]

Radikálovou nebo kationovou polymerací propylenu lze získat jen nízkomolekulární ataktický produkt měkkého parafinického až blátivého charakteru. Až v přítomnosti katalyzátorů Zieglerova typu vzniká z monomeru vysokomolekulární, vysoce krystalický izotaktický polypropylen. Dnešní výroba polypropylenu se podobá výrobě polyethylenu nízkotlakým způsobem. Výtěžek izotaktického polypropylenu je vždy větší než 90%. Ataktický podíl, zhoršující mechanické vlastnosti polypropylenu, se vypírá alifatickými uhlovodíky, jako např. hexanem. [15]

Podobně jako polyethylen má i polypropylen nepolární strukturu. Vzhledem ke stupni krystalinity dosahujícímu 60% až 75% je však neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je 176°C, obchodních produktů v rozmezí od 160°C do 170°C. Kromě vyšší teploty měknutí a tím i použitelnosti při vyšších teplotách se polypropylen liší od lineárního polyethylenu nižší hustotou, menší odolností proti mrazu, oxidaci, povětrnosti, ale na druhé straně větší pevností, tvrdostí a odolností vůči oděru. Je také méně propustný pro plyny a páry. [15]

Polypropylen se zpracovává podobně jako polyethylen, tj. vstřikováním a vyfukováním na menší duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily, výtlačným vyfukováním na fólie. [15]

6.2 Experimentální metody

Všechny experimenty DMA byly prováděny na přístroji Perkin-Elmer DMA 8000 v laboratořích MFFK UK v Praze. Zkušební tělesa PP byla dynamicky namáhána v jedno-

bodovém ohybu a zkušební tělesa PET a PVC byla namáhána v tahu při shodných frekvencích 0,316 Hz, 1,000 Hz, 3,160 Hz, 10,000 Hz a 31,600 Hz. Podrobnému popisu přístroje se věnuje kapitola 4.2.4.



Obr. 22 Perkin-Elmer DMA 8000

6.3 Podmínky experimentu

Fólie PVC a PET byly měřeny v tahu a orientované pásy PP byly měřeny v jednobodovém ohybu (viz. obr. 15)

Aplikovaná síla: 2,3 N

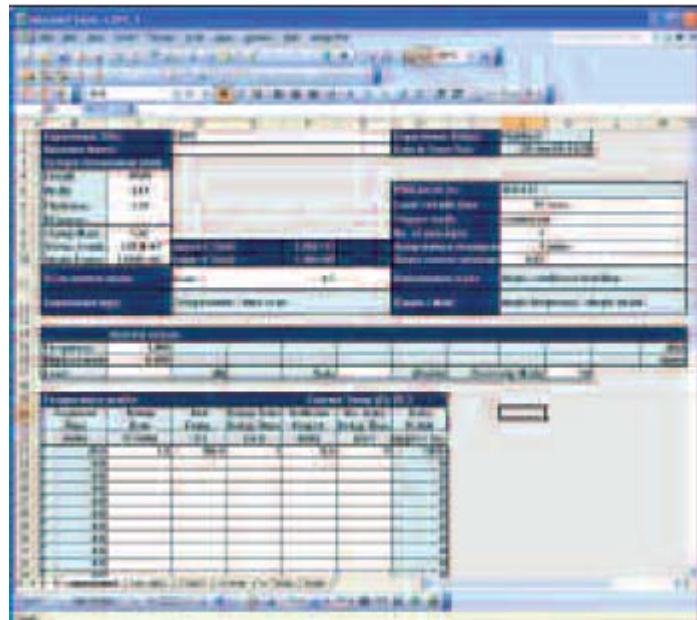
Výchylka (deformace): 0,43 mm

Pro všechny vzorky byly aplikovány frekvence:

- 0,316 Hz
- 1,000 Hz
- 3,160 Hz
- 10,000 Hz
- 31,600 Hz

Všechna měření byla zpracována v programu EXCEL.

Na obrázku 23 je programové vybavení se kterým přístroj Perkin-Elmer DMA 8000 pracoval.



Obr. 23 Programové vybavení

Doba trvání 1 experimentu byla 90 minut. Nárůst teploty při všech experimentech měl lineární charakter. Rychlost ohřevu $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, deformace 0,05%.

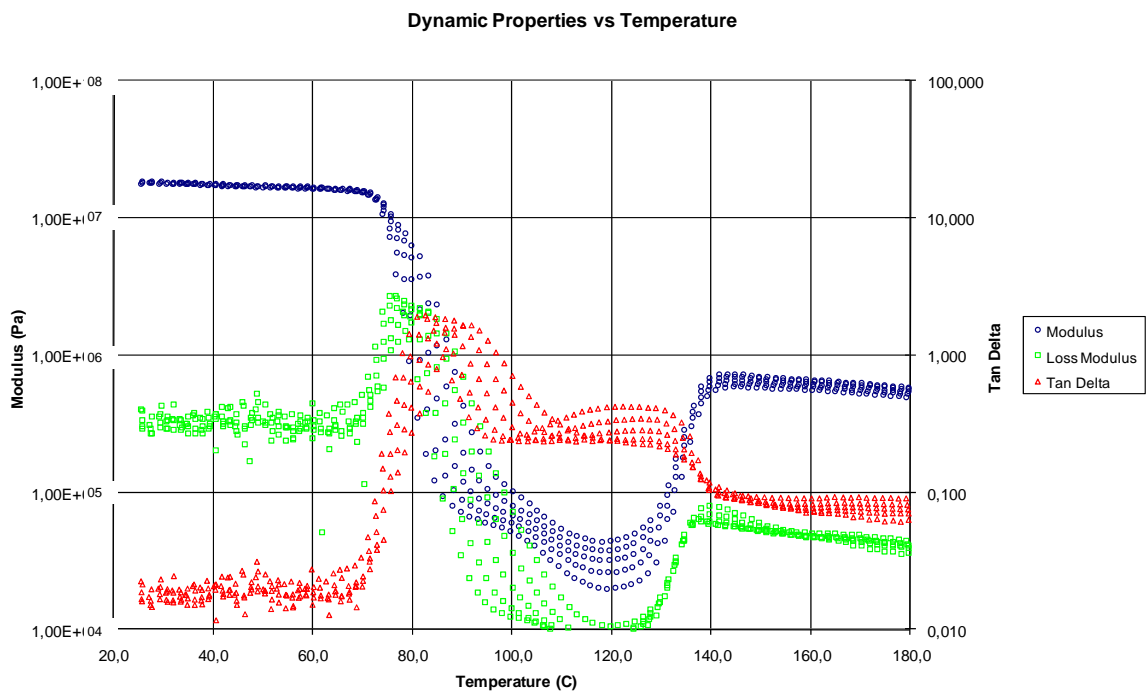
6.3.1 Polyethyltereftalát (PET)

Měřeným vzorkem byla orientovaná fólie Technoplast Chropyně.

Tloušťka měřeného vzorku: 0,36 mm

Šířka měřeného vzorku: 9,90mm

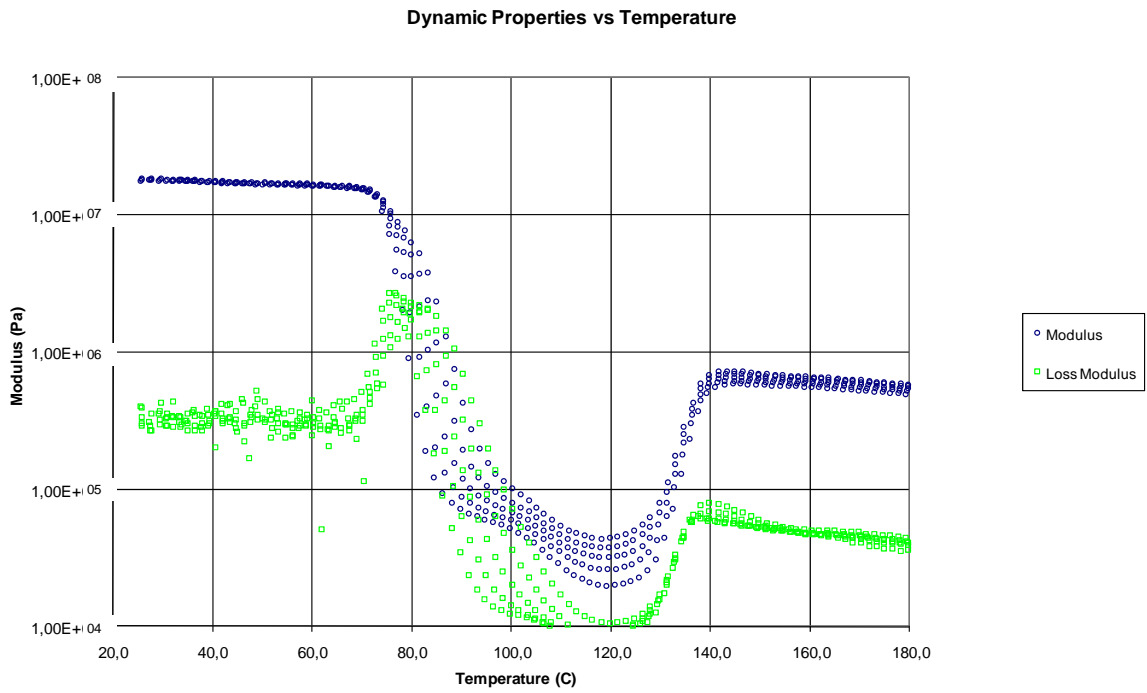
Délka vzorku: 20 mm



Obr. 24 Závislost modulů a $\tan \delta$ na teplotě pro PET

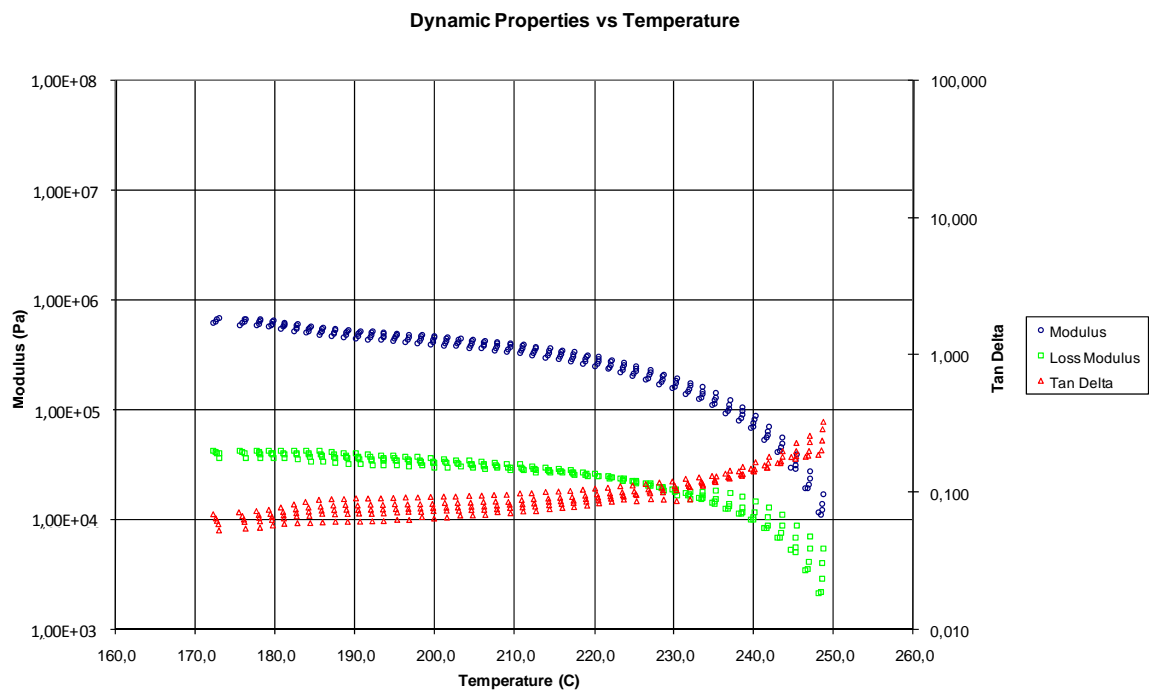
Obr. 24 a 25 nám znázorňují naměřená data soufázového, ztrátového modulu a $\tan \delta$ pro vzorek PET v závislosti na teplotě. Modrá křivka v grafu reprezentuje *soufázový modul G* , který je mírou zdánlivé tuhosti základních jednotek. Představuje míru ideálně elastického odporu materiálu proti pružnému dynamickému napětí za daných frekvenčních a teplotních podmínek. Zelená křivka v grafu znázorňuje *ztrátový modul G''* , který 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. Červená křivka znázorňuje ztrátový činitel *$\tan \delta$* , vyjadřující vnitřní tření segmentů makromolekul. Tento ztrátový činitel můžeme charakterizovat podílem ztrátového a soufázového modulu.

Relaxační maximum pro PET je v rozmezí 78°C-83 °C, což je skelný přechod PET. Z měření je výrazně viditelné, že oblast teploty skelného přechodu PET je výrazně frekvenčně závislá. Za vyšších teplot oba moduly klesají a při teplotách nad 120°C dochází ke krystalizaci fólie [16], což se projevuje zvýšením obou modulů a výrazným zakalením fólie.



Obr. 25 Závislost G' a G'' na teplotě pro PET (do 180°C)

Z obr. 25 je možno vyčíst, že v inflexním bodě souřazového modulu G' vykazuje ztrátový modul G'' maximum.



Obr. 26 Závislost G' , G'' a $\tan \delta$ na teplotě pro PET (> 180°C)

Obr. 26 ukazuje měření v rozmezí teplot od 173°C do 248°C. Z grafu je patrné, že při vyšších teplotách dochází k poklesu modulu souřazového i modulu ztrátového a mechanické tlumení naopak roste. Nad teplotou 240°C docházelo k postupnému tání vzorku.

6.3.2 Polyvinylchlorid (PVC)

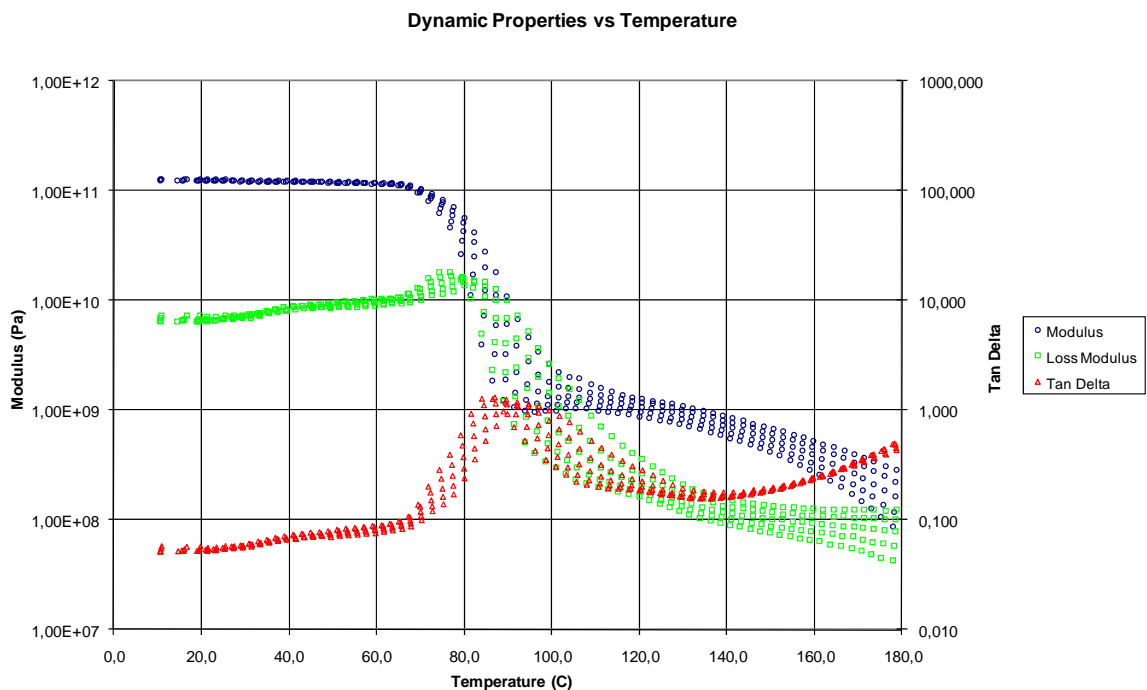
Měřeným vzorkem byla orientovaná fólie Technoplast Chropyně.

Tloušťka vzorku: 0,40 mm

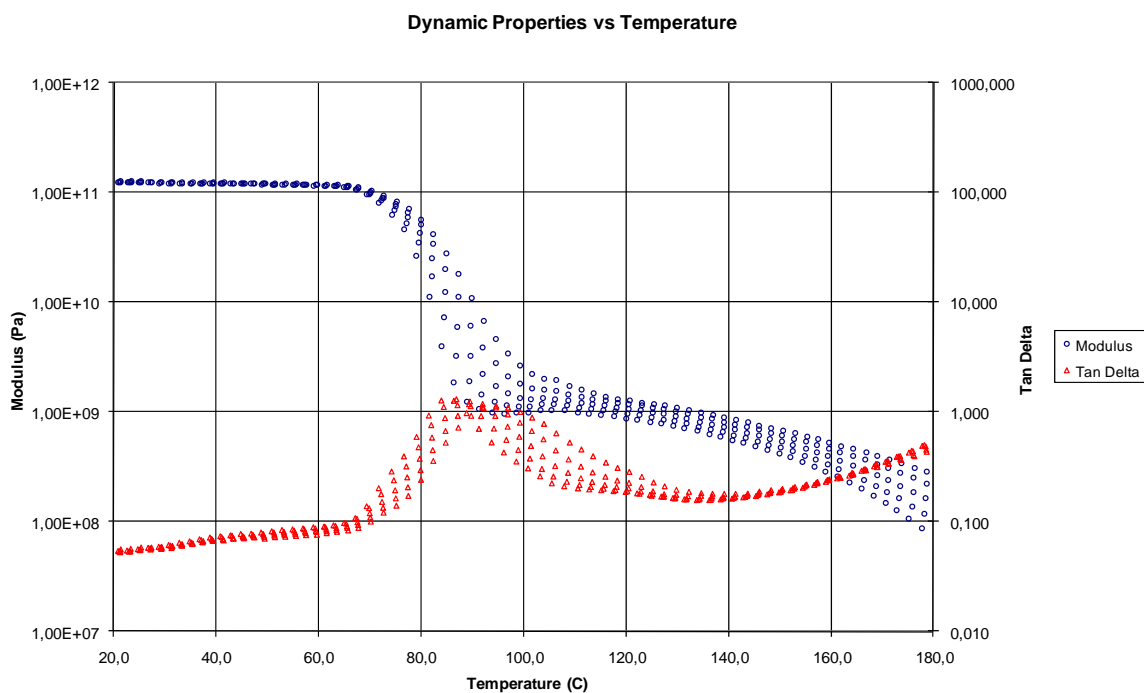
Šířka vzorku: 9,75 mm

Délka vzorku: 20 mm

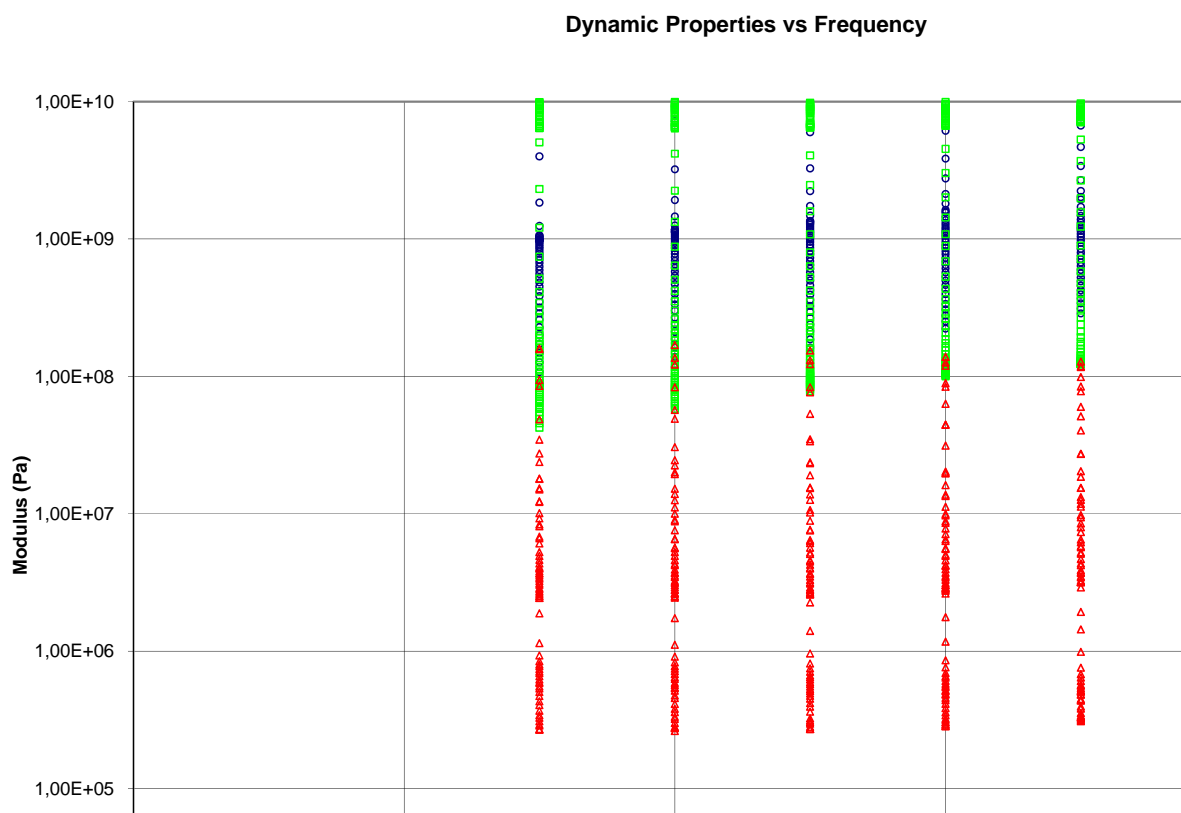
Experiment byl prováděn v teplotním rozmezí od 10°C do 180°C. Z obr. 27 a 28 je viditelné, že PVC má velmi výrazný skelný přechod, který je velmi výrazně teplotně závislý. Čím je aplikovaná frekvence nižší, tím je také nižší teplota skelného přechodu.



Obr. 27 Závislost modulů na teplotě pro fólii PVC



Obr. 28 Závislost souřazového a ztrátového modulu na teplotě pro PVC



Obr. 29 Frekvenční závislost modulů a tan δ pro PVC

6.3.3 Polypropylen (PP) dloužený při teplotě 100°C (PP 100)

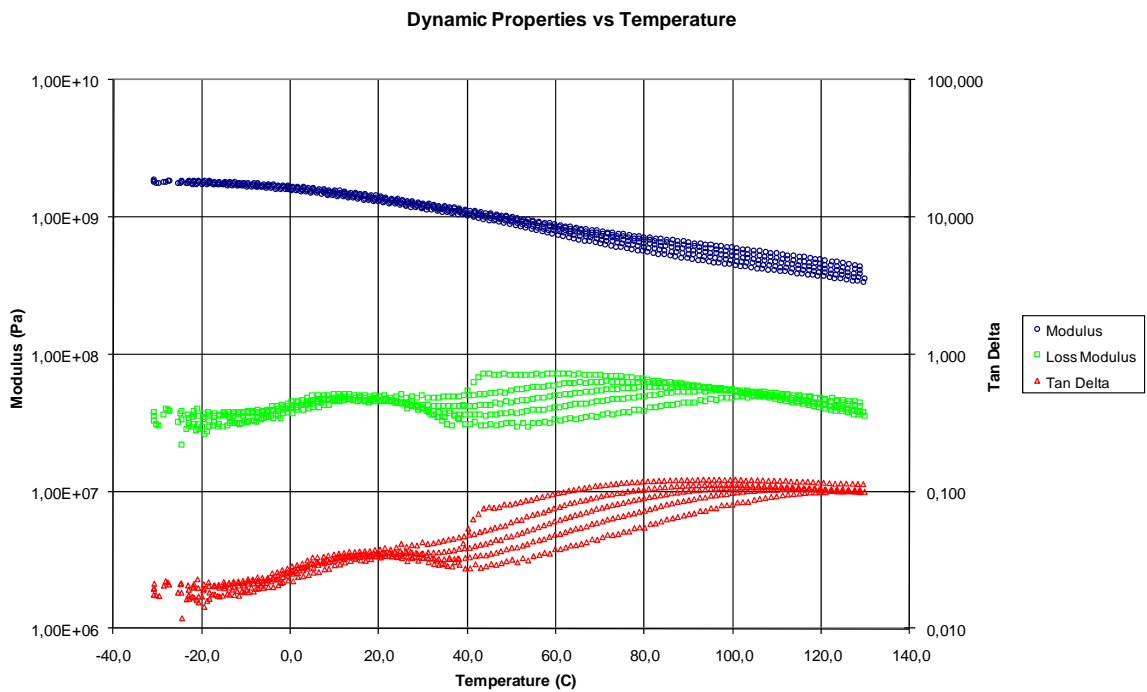
Měřeným vzorkem byl PP orientovaný při teplotě 100°C

Tloušťka vzorku: 1,68 mm

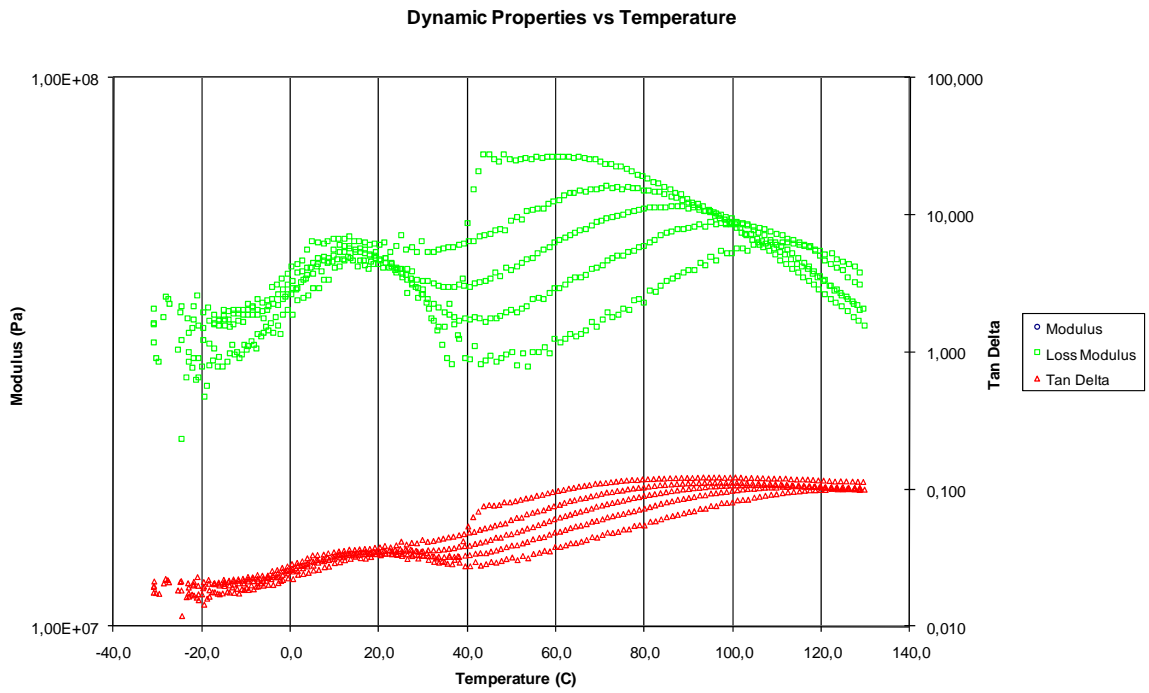
Šířka vzorku: 5,22 mm

Volná délka vzorku: 5 mm

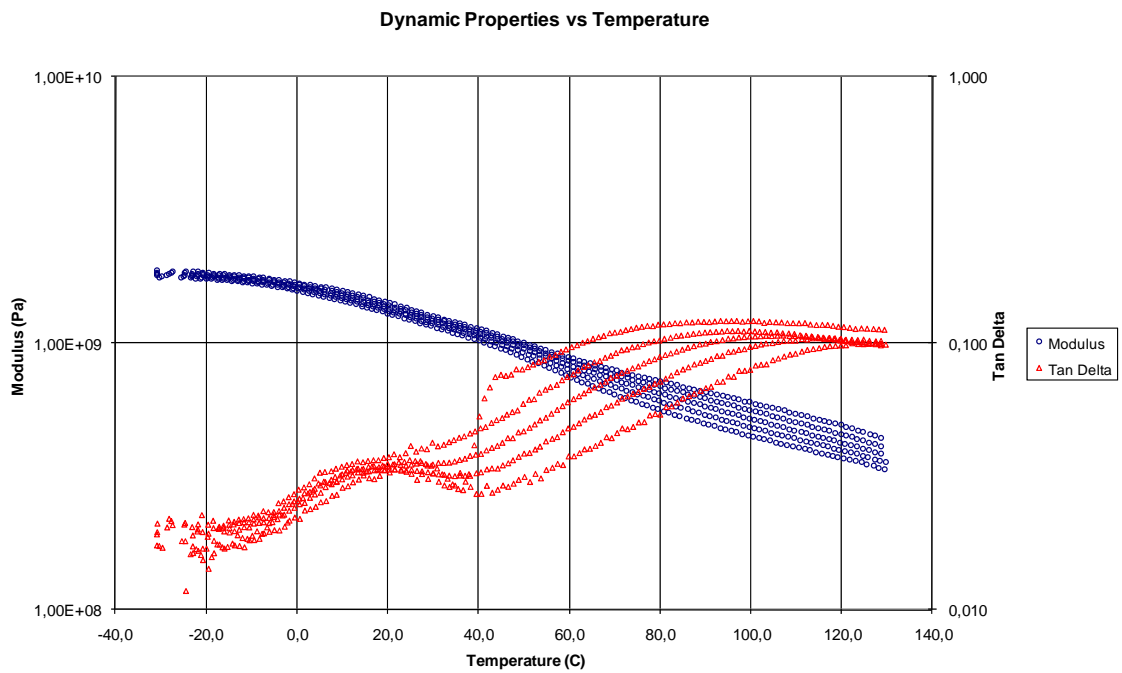
Vzorek PP dloužený při teplotě 100 °C je orientovaný [17], proto je maximum skelného přechodu málo výrazné, což je také patrné z naměřených dat v obrázcích 30, 31 a 32. Amorfni oblast vzorku je orientovaná a výrazně frekvenčně závislá je relaxace v krystalických oblastech při vyšších teplotách.



Obr. 30 Závislost modulů a tan δ na teplotě pro PP 100



Obr. 31 Závislost modulů a tan δ na teplotě pro PP 100



Obr. 32 Závislost souřazového modulu a tan δ na teplotě pro PP 100

6.3.4 Polypropylen (PP) dložený při teplotě 150°C (PP 150)

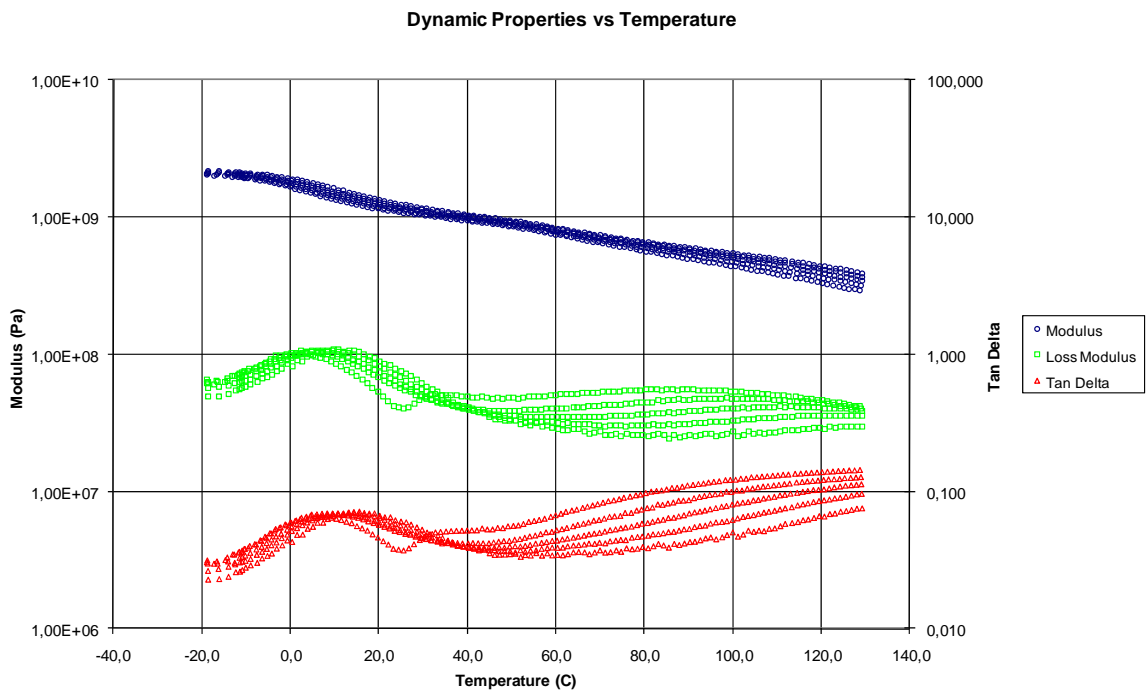
Měřeným vzorkem byl PP orientovaný při teplotě 150°C.

Tloušťka vzorku: 1,68 mm

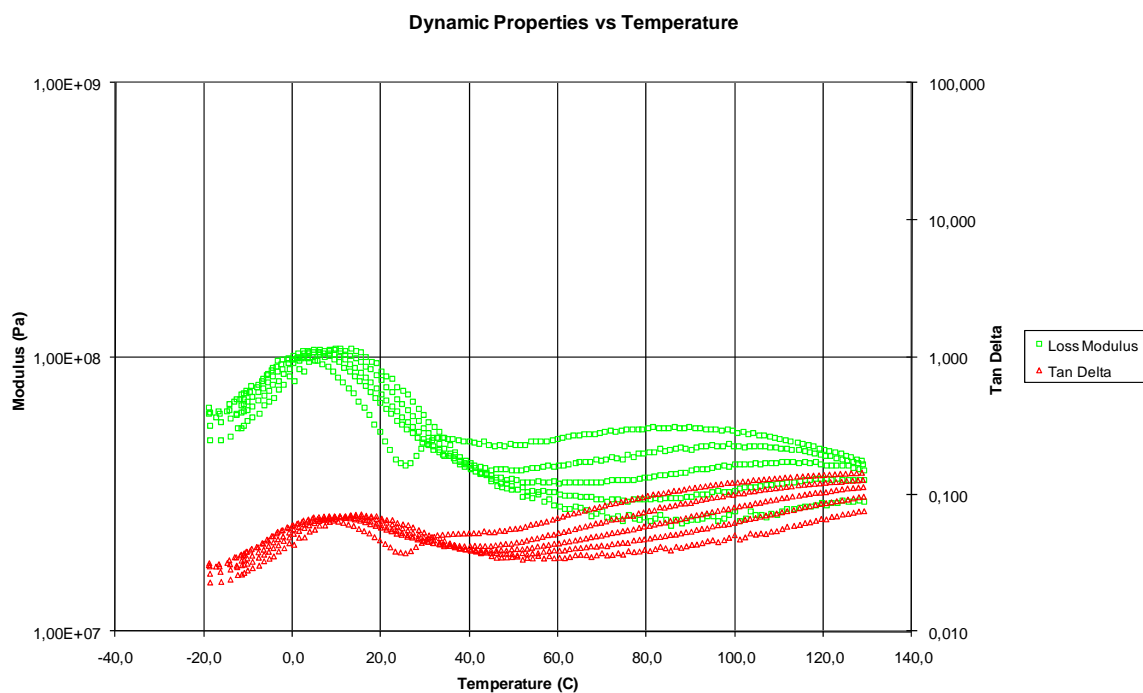
Šířka vzorku: 4,96 mm

Pracovní délka vzorku : 5 mm

Z naměřených údajů (obr. 33 a 34) je jasně viditelné, že pro PP, který je dložený při teplotě 150°C je maximum kolem teploty skelného přechodu výraznější, než pro vzorek polypropylenu, který byl dložený při teplotě 100°C. Maximum vykazuje výraznou frekvenční závislost.



Obr. 33 Závislost modulů a tan δ na teplotě pro PP 150



Obr. 34 Závislost ztrátového modulu a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 150

Na teplotní závislosti vzorků polypropylenu, dlužených při teplotách 100°C a 150°C lze pozorovat vliv podmínek dlužení (teploty dlužení). Maximum vzorku dluženého při teplotě 150°C je mnohem více výrazné než pro vzorek dlužený při teplotě 100°C.

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zaměřit se na dynamickou mechanickou analýzu a její praktické využití při studiu polymerních materiálů.

Jsou zde uvedeny základní teoretické principy, měřicí metody, komerční přístroje a základní aplikační využití této metody používané při studiu struktury a vlastností polymerních materiálů.

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jednou z nejcitlivějších technik, která je schopna charakterizovat a interpretovat mechanické chování velké škály materiálů. Jedná se o metodu, která má velmi široký rozsah uplatnění ve vstupní kontrole, výrobě i při kontrole kvality polymerů. Pomocí této metody můžeme zjišťovat např. T_g , krystalinitu, síťování, nebo také např. přítomnost plniv a přísad v polymerních materiálech, které mají přímý vliv na jejich zpracování.

V experimentální části byly měřeny na přístroji Perkin-Elmer DMA 8000 čtyři typy materiálů. Jednalo se o vzorky orientovaných fólií PET, PVC a PP dlouženého při teplotách 100°C a 150°C. Zkušební tělesa PP byla dynamicky namáhána v jednobodovém ohybu, zkušební tělesa PET a PVC byla namáhána v tahu při shodných frekvencích 0,316 Hz, 1,000 Hz, 3,160 Hz, 10,000 Hz a 31,600 Hz.

Pro PET bylo naměřeno relaxační maximum v rozmezí teplot 78°C-83 °C, což je skelný přechod PET. Z měření je patrné, že oblast teploty skelného přechodu PET výrazně závisí na frekvenci. Za vyšších teplot dochází k poklesu obou modulů, při teplotách nad 120°C dochází ke krystalizaci a zvyšování obou modulů. Zvýšení modulů se projevuje pozorovatelným zakalením fólie.

Experiment s fólií PVC probíhal v teplotním rozmezí od 10°C do 180°C. Z naměřených dat je patrné, že PVC má výrazný skelný přechod, který je výrazně frekvenčně závislý. Čím je aplikovaná frekvence nižší, tím je také nižší teplota skelného přechodu.

Při porovnání teplotních závislostí vzorků PP dloužených při teplotách 100°C a 150°C lze pozorovat vliv teploty dloužení. Maximum teploty skelného přechodu vzorku dlouženého při teplotě 150°C je mnohem výraznější, než pro vzorek dloužený při teplotě 100°C. To je způsobeno tím, že amorfní oblast PP dlouženého při teplotě 100°C je orientovaná, což se projevuje málo výraznou teplotou skelného přechodu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VONDRÁČEK, P., *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. 1. vydání, VŠCHT Praha, 1988
- [2] VANÍČEK, J., *Metody termické analýzy*, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec 2007, <http://www.ft.vslib.cz>
- [3] CHARTOFF, MENCZEL, DLLLMAN, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009
- [4] MACHÁČEK, L., *Plasty a kaučuk*, Brno, 1986
- [5] BARTONČÍK, P., *Studium dynamických vlastností orientovaného polypropylenu* (diplomová práce) VUT-FT Zlín, 1992
- [6] RÓZSA, J., *Dynamické vlastnosti plněného polypropylenu* (diplomová práce) VUT-FT Zlín, 1990
- [7] SLIŽOVÁ, M., *Procesy orientace v semikrystalických polymerech* VUT-FT Zlín, 1991
- [8] GREGOR, B., *Měření dynamických vlastností plněného polypropylenu metodou volných torzních kmitů* (diplomová práce) VUT-FT Zlín, 1989
- [9] MACHÁČEK, L., *Struktura a vlastnosti materiálů*. 2. vydání, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1986, ISBN 55-556-87
- [10] Laboratorní cvičení z předmětu Fyzika polymerů, http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab05.pdf
- [11] PLANDER, I., *Dynamické vlastnosti viskoelastických materiálů a ich meranie*, Bratislava, 1964
- [12] Praktikum ze struktury a vlastností polymerů, Ústav chemie materiálů
- [13] ZUBÍK, M., *Materiálové vlastnosti pryže pro výpočet modelování dynamiky pohonné jednotky* (bakalářská práce) VUT v Brně, 2011
- [14] STOKLASA, K., *Makromolekulární chemie I*, UTB Zlín, 2005
- [15] DUCHÁČEK, V., *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT Praha, 2005

-
- [16] MEINARD, K., P., *Dynamic mechanical analysis*, CRC Press 2008
- [17] SLIŽOVÁ, M., *Vliv podmínek dloužení na strukturu a mechanické vlastnosti polypropylenu a jeho kompozitů* VUT FT Zlín, 1994
- [18] Propagační materiály firmy Perkin-Elmer, www.perkinelmer.com
- [19] Propagační materiály firmy Mettler Toledo, www.mt.com
- [20] Propagační materiály firmy Triton Technology, www.triton-technology.co.uk
- [21] Propagační materiály firmy TA Instruments, www.tainstruments.com
- [22] Pan, B. et al, *A study on attapulgite reinforced PA6 composites*, 2006

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DTA	Diferenciální termická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DTG	Derivační termogravimetrie
TMA	Termická mechanická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
Ps	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PET	Polyethylentereftalát
PP	Polypropylen
T_g	Teplota skelného přechodu
G'	Soufázový modul
G''	Ztrátový modul
$\tan \delta$	Ztrátový činitel
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
ATB	Přírodní silikátový jíl (plnivo)
PA6	Polyamid 6

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Elastická deformace.....	14
Obr. 2 Viskózní tok.....	15
Obr. 3 Základní reologické modely pro viskoelastické materiály a) Kelvinův, b) Maxwellův, c) Tuckettův	17
Obr. 4 Napěťová odezva pro čistě elastický materiál.....	20
Obr. 5 Napěťová odezva pro lineární viskoelastický materiál	21
Obr. 6 Vliv sazít na E' a $\tan \delta$ pro SBR	28
Obr. 7 Sekundární přechody pro vinylester	29
Obr. 8 Měřící uspořádnání DMA pro vzorky v pevném stavu	31
Obr. 9 Měřící uspořádnání DMA pro reologická měření	31
Obr. 10 TA Instruments Q 800 DMA.....	32
Obr. 11 Mettler Toledo DMA SDTA 861	33
Obr. 12 Perkin-Elmer DMA 8000	35
Obr. 13 Perkin-Elmer DMA 8000	35
Obr. 14 Ocelové pouzdro pro speciální materiály	36
Obr. 15 Měřící uspořádnání přístroje DMA 8000	37
Obr. 16 Měřící přístroj TT-DMA	39
Obr. 17 $\tan \delta$ pro polystyren.....	40
Obr. 18 $\tan \delta$ pro laktózu.....	40
Obr. 19 Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro kompozit PA6/ATB	41
Obr. 20 Závislost souřázového modulu na teplotě pro PA6/ATB.....	42
Obr. 21 $\tan \delta$ pro PVC.....	43
Obr. 22 Perkin-Elmer DMA 8000	48
Obr. 23 Programové vybavení	49
Obr. 24 Závislost modulů a $\tan \delta$ na teplotě pro PET.....	50
Obr. 25 Závislost G' a G'' na teplotě pro PET (do 180°C).....	51
Obr. 26 Závislost G' , G'' a $\tan \delta$ na teplotě pro PET (> 180°C).....	51
Obr. 27 Závislost modulů na teplotě pro fólii PVC.....	52
Obr. 28 Závislost souřázového a ztrátového modulu na teplotě pro PVC.....	53
Obr. 29 Frekvenční závislost modulů a $\tan \delta$ pro PVC	53
Obr. 30 Závislost modulů a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 100	54

Obr. 31 Závislost modulů a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 100	55
Obr. 32 Závislost soufázového modulu a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 100	55
Obr. 33 Závislost modulů a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 150	56
Obr. 34 Závislost ztrátového modulu a $\tan \delta$ na teplotě pro PP 150	57

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Základní parametry Q 800 DMA.....	32
Tabulka 2: Základní parametry Netzsch DMA 242C.....	33
Tabulka 3: Základní parametry Mettler Toledo DMA SDTA 861.....	34
Tabulka 4: Základní parametry Perkin-Elmer DMA 8000.....	36

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY