

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Využití dynamické mechanické analýzy při charakterizaci
elektroizolačních materiálů**

Michal Bříza

Plzeň 2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal BŘÍZA**
Osobní číslo: **E15N0009P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Využití dynamické mechanické analýzy při charakterizaci elektroizolačních materiálů**
Zadávací 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. Vypracujte teoretický úvod zabývající se dynamickou mechanickou analýzou (DMA).
2. Popište význam jednotlivých způsobů měření pomocí DMA včetně analýzy TTS (Time-Temperature Superposition).
3. Dle pokynů vedoucího práce proveďte na dodaných vzorcích sérii měření demonstrujících možnosti DMA.
4. Pomocí odborné literatury interpretujte naměřená data.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. MENTLÍK, V.; PIHERA, J.; POLANSKÝ, R.; PROSR, P.; TRNKA, P. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
2. MENARD, Kevin P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. Boca Raton: CRC Press, 1999, 208 s. ISBN 08-493-8688-8.
3. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Scopus, Interscience-Wiley apod.)

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**


Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **14. října 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **19. května 2017**


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




Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2016

Abstrakt

Tato předkládaná diplomová práce se zaměřuje na využití dynamické mechanické analýzy při analýze elektroizolačních materiálů. V teoretické části se práce zabývá popisem dynamické mechanické analýzy a podrobněji pak jednou z metod analýzy. V experimentální části se práce věnuje měření provedenému na dvou vybraných elektroizolačních materiálech. Jsou v ní prezentovány a analyzovány výsledky získané zadanou metodou a oba materiály jsou porovnány.

Klíčová slova

Dynamická mechanická analýza, časově teplotní superpozice, teplota skelného přechodu, Sklotextit, polykarbonát

Abstract

This diploma thesis focuses on the use of dynamic mechanical analysis in the analysis of electro insulating materials. In the theoretical part, the thesis deals with the description of dynamic mechanical analysis and with one of the methods of analysis in detail. In the experimental part, the thesis is devoted to measurements made on two selected electrical insulating materials. Results obtained by the given method are presented and analysed and both materials are compared.

Key words

Dynamic mechanical analysis, Time-Temperature Superposition, glass transition temperature, Sklotextit, polycarbonate

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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 diplomové práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 17.5.2017

Michal Bříza

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval doc. Ing. Radku Polanskému Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, se kterou se mi během zpracovávání práce věnoval.

Tato diplomová práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607. Dále byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2015-020 „Technologické a materiálové systémy v elektrotechnice“.

Obsah

OBSAH	8
ÚVOD	9
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
1 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	11
1.1 REOLOGIE.....	12
1.2 PRINCIP DMA.....	14
1.3 DRŽÁKY VZORKŮ - GEOMETRIE.....	17
1.4 TYPY MĚŘENÍ.....	19
1.4.1 Analýza teploty skelného přechodu.....	19
1.4.2 Napěťové uvolňování.....	21
1.4.3 Zotavení materiálu.....	21
1.4.4 Testy vlhkosti.....	21
1.4.5 Testy ponořením.....	21
1.5 POUŽITÍ.....	22
1.6 PŘEHLED VÝROBCŮ.....	23
1.6.1 TA Instruments.....	23
1.6.2 PerkinElmer.....	24
1.6.3 NETZSCH.....	26
1.6.4 Mettler Toledo.....	27
1.6.5 HITACHI.....	28
2 METODA TTS	30
2.1 PRINCIP TTS.....	31
2.2 TEORETICKÝ ZÁKLAD METODY TTS.....	32
2.3 MATERIÁLY PRO TTS.....	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1 TESTOVANÉ MATERIÁLY.....	35
3.1.1 Sklotextit FR4.....	35
3.1.2 Polykarbonát.....	37
3.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA MĚŘENÍ.....	37
3.3 NAMĚŘENÉ HODNOTY A JEJICH INTERPRETACE.....	38
3.3.1 Úvodní měření na Sklotextitu FR4.....	38
3.3.2 Sklotextit FR4 metoda TTS krok 10°C.....	39
3.3.3 Sklotextit FR4 metoda TTS krok 2,5°C.....	42
3.3.4 Úvodní měření na Polykarbonátu.....	49
3.3.5 Polykarbonát - metoda TTS.....	50
3.3.6 Porovnání obou měřených materiálů.....	55
ZÁVĚR	59
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	61
PŘÍLOHA	63

Úvod

V současné době rychlého rozmachu elektroniky všemožného druhu, jejího neustálého zmenšování a nových aplikací je potřeba znát dokonale materiály, které se v elektrotechnice používají nutností. Jedním z druhů takových materiálů jsou izolanty. U elektroizolačních materiálů nás dnes nezajímají jen elektrické vlastnosti, ale například také mechanické, tepelné a jiné.

Tato diplomová práce je zaměřena na dynamickou mechanickou analýzu. Ta se, jak již název napovídá, zabývá mechanickými vlastnostmi materiálu. Při této analýze bývá materiál umístěn do analyzátoru, ve kterém je silově a tepelně namáhán. Analyzátor pak vyhodnocuje odezvu materiálu na toto namáhání. Mezi nejčastěji měřené veličiny patří například elastický modul E' , který popisuje pevnostní vlastnosti a ztrátový modul E'' , který popisuje tlumící vlastnosti materiálu.

Jednou z metod měření dynamické mechanické analýzy, která má být dle zadání práce prozkoumána je *Časově teplotní superpozice*¹ (dále uváděna pod zkratkou tvořenou prvními písmeny anglického názvu metody TTS). Tato metoda bude podrobněji popsána v jedné z následujících kapitol.

V poslední části se práce bude zabývat experimentálním měřením na vzorcích vybraných materiálů a jeho vyhodnocením.

¹ Z angl. „Time-Temperature Superposition”

Seznam symbolů a zkratk

A	Plocha [m ²]
a	Zrychlení [m/s ²]
a _T	Faktor posunu
D	Tlumičí konstanta
DMA	Dynamická mechanická analýza
E	Aktivační energie [kJ/mol]
E	Youngův modul pružnosti [Pa]
E*	Komplexní modul pružnosti
E′	Elastický modul pružnosti [Pa]
E′′	Ztrátový modul pružnosti [Pa]
F	Síla [N]
F _d	Dynamická (oscilační) síla [N]
F _s	Statická (upínací) síla [N]
K	Tuhost [N/m]
m	Hmotnost [kg]
R	Plynová konstanta
T _g	Teplota skelného přechodu [°C]
T ₀	Referenční teplota [°C]
tan δ	Ztrátový faktor
TMA	Termomechanická analýza
TTS	Časově teplotní superpozice
δ	Fázový úhel [°]
σ	Napětí/namáhání [Pa]
ε	Deformace [%]

1 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza, často označovaná jen zkratkou DMA je technika, při které je vzorek materiálu podroben malé cyklicky se opakující deformaci (např. ve formě vibrací o dané frekvenci). Toto nám umožňuje studovat odezvu materiálu na mechanické namáhání, teplotu, frekvenci opakující se deformace a další veličiny. Pro tuto techniku se můžeme také setkat s jinými názvy, než je již zmiňovaná dynamická mechanická analýza a to například *nucené oscilátorové měření*², dynamická mechanická teplotní analýza (DMTA), dynamická termomechanická analýza a dynamická reologie. Označení DMA může být použito také jako název pro samotný analyzátor, který test provádí. Můžeme se také setkat s tvrzením, že „DMA je pouze propracovanější termomechanická analýza (TMA).“ [1] Rozdíl mezi těmito dvěma analýzami spočívá v tom, že na rozdíl od DMA, při které je na vzorek aplikována oscilační síla, tak při TMA je aplikovaná síla statická a jsou sledovány změny teplotních nebo časových proměnných. [1]–[4]

DMA byla odvozena z reologie, což je obor mechaniky spojitých prostředí. A přestože DMA v současnosti získává uplatnění jako nástroj v analytických laboratořích a není již jen vědeckou kuriozitou, je k ní stále přistupováno s obezřetností hlavně kvůli jejímu původu (reologie se vyznačuje značnou matematickou propracovaností). Nicméně charakterizace materiálu pomocí DMA je v dnešní době již poměrně jednoduchá. [1], [3]

Jak již bylo zmíněno, DMA je odvozena z reologie. První pokusy o provedení oscilačních experimentů pro měření elasticity materiálu byly provedeny roku 1909 Poyntingem³. Další rané práce přinesly metody aplikace oscilačních deformací pro studium kovů. Raná komerční zařízení se objevila již počátkem padesátých let minulého století, například Weissenbergův reogoniometr či Reovibron. Ovšem až do druhé poloviny let šedesátých zůstávaly tyto přístroje specializované a nebyly příliš uživatelsky přívětivé. Za počátek moderního období DMA se dá pokládat polovina šedesátých let, kdy byl J. Gilhamem sestaven analyzátor, který na rozdíl od svých předchůdců již nevyžadoval specializovanou obsluhu. Následně byl v roce 1971 J. Staritanem a C. Macoskem postaven vylepšený analyzátor, který měřil normálové síly. A v roce 1976 byl Bohlinem vyvinut další komerční analyzátor. Oba tyto posledně jmenované přístroje užívaly torzní geometrii. Nicméně všechny přístroje z této doby se vyznačovaly složitým ovládním, také byly

² Z angl. forced oscillatory measurements

³ Článek v *Proceedings of the Royal Society* [36]

pomalé a limitované ve schopnosti zpracovat data. Neustálé soupeření mezi výrobci spolu s vývojem počítačů však způsobilo, že všechny typy analyzátorů se staly snadno ovladatelné. [3]

1.1 Reologie

Před tím, než se začneme zabývat dynamickou mechanickou analýzou, přiblížíme si více teorii, ze které vzešla, tedy reologii.

Pojem reologie byl poprvé použit profesorem E. C. Binghamem roku 1920 s cílem popsat děje probíhající v materiálu při jeho vystavení teplotě nebo vnější síle. Důvodem zavedení tohoto pojmu byla Binghamova obava, že pojem „mechanika kontinua“, který se pro toto odvětví fyziky běžně používal, by odradil chemiky. [3], [5]

Reologické vlastnosti je možné měřit u všech materiálů, od tekutin, přes „polopevné“ látky jako jsou polymery nebo dokonce i asfalt. Mnoho běžně používaných materiálů se projevuje komplexními reologickými vlastnostmi, které se mohou měnit v závislosti na vnějších podmínkách (síla, napětí, deformace, teplota...). Dalšími faktory, které ovlivňují reologické vlastnosti materiálu, jsou vnitřní změny vzorků, jako je například koncentrace proteinu. [6]

V reologii máme několik základních fyzikálních veličin, které slouží k popisu chování daného materiálu a ovlivňují jeho vlastnosti. Patří mezi ně [3]:

- **Síla**

Pokud na vzorek působí síla, dojde k jeho deformaci.

$$F = m \cdot a, \quad (1.1.1)$$

kde $F [N]$ je síla vyvinutá sondou, $m [kg]$ je hmotnost sondy a $a [m/s^2]$ je zrychlení sondy.

- **Napětí**

Napětí je důsledkem síly F [N] působící na plochu A [m²]. Namáhání je nejčastěji vyjádřeno v Pascalech **Pa** nebo v librách na čtvereční palec **PSI**.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1.2)$$

- **Deformace**

Aplikované napětí na materiál způsobí jeho deformaci. Ta se značí ε a vypočte se z tohoto vztahu:

$$\varepsilon = \frac{\Delta Y}{Y}, \quad (1.1.3)$$

kde Y vyjadřuje původní rozměry materiálu a ΔY vyjadřuje změnu těchto rozměrů po aplikování napětí. Výsledná hodnota bývá často násobena 100 a vyjádřena v procentech.

Použitý typ reometru potřebný pro měření výše zmíněných reologických vlastností je závislý na smykových rychlostech, časové náročnosti měření, na velikosti vzorku a viskozitě.

Nejčastěji prováděná reologická měření jsou [6]:

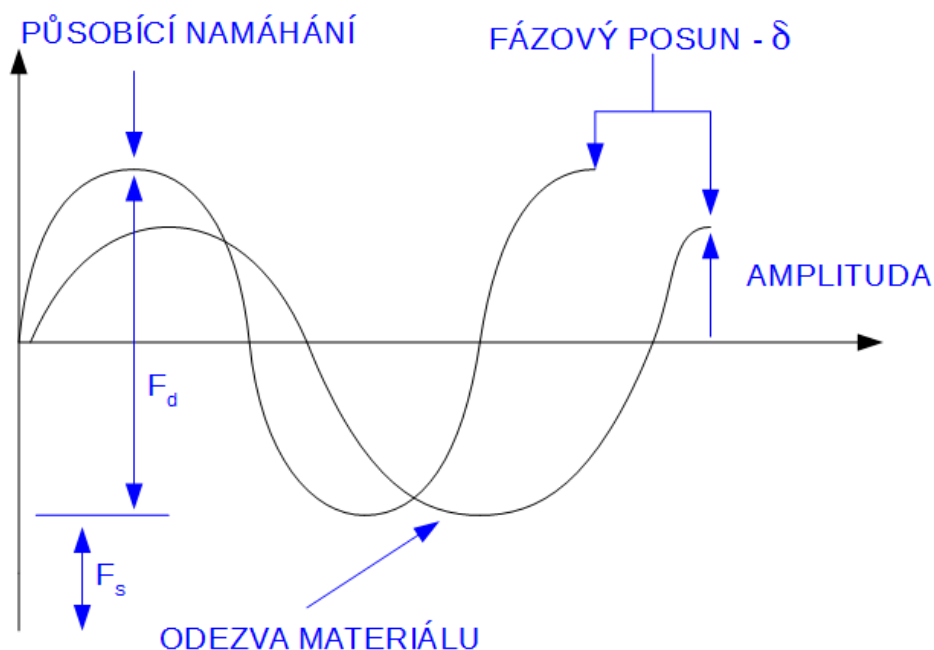
- Profilování viskozity pro newtonovské na smyku závislé, chování při simulování zpracování nebo užívání materiálu.
- Viskoelastickou identifikací⁴ při klasifikaci materiálu pro stanovení míry jeho tuhosti nebo kapalnosti.
- Optimalizování a posuzování stability disperze.
- Dopad molekulární architektury polymeru na jeho visko-elasticitu při zpracování a konečném využití.
- Testování schopnosti jídla a produktů osobní potřeby šířit se pumpováním jako kapalina

⁴ Z angl. fingerprinting

1.2 Princip DMA

Zjednodušeně řečeno, DMA můžeme popsat jako aplikování oscilační síly na vzorek a následné sledování odezvy vzorku na tuto sílu.

Analyzátor produkuje sinusové namáhání, které generuje sinusové napětí. Měřením amplitudy deformace a fázového posunu mezi vrcholy obou sinusových průběhů můžeme získat veličiny jako je viskozita nebo tlumení. F_d je dynamická nebo také oscilační síla a F_s je statická či upínací síla (viz Obr. 1.2.1). Působící síla se nazývá namáhání a je značena řeckým písmenem σ . Pokud je materiál vystaven namáhání projeví se to patřičnou silou odezvou, tedy deformací, která je obvykle značena jako ε . Tyto veličiny se získávají ze zkoušek mechanické pevnosti, které se provádí při konstantní teplotě. Jejich závislost bývá znázorněna pomocí křivky závislosti napětí na deformaci (viz Obr. 1.2.2). Jedná se o tzv. *Hookův zákon*.⁵ [3]

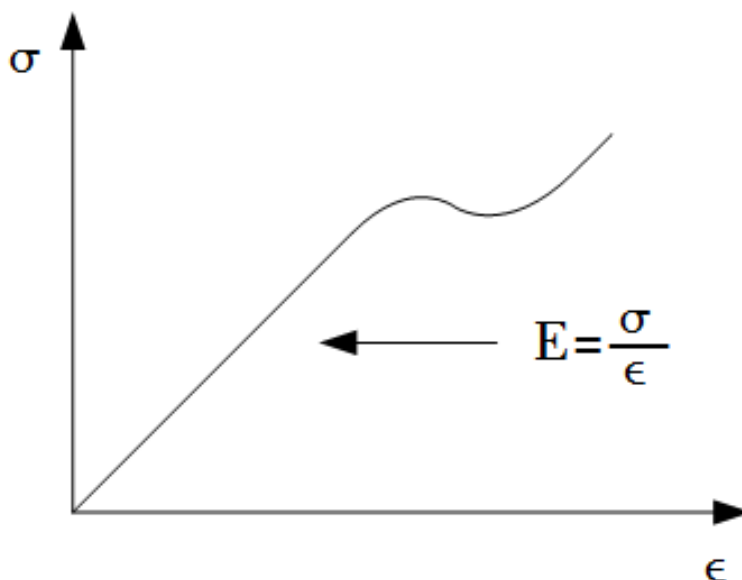


Obr. 1.2.1 Princip DMA (překresleno z [3])

⁵ „**Hookův zákon** popisuje pružnou deformaci materiálu působením síly, za předpokladu malých sil a malých deformací, které po odlehčení zmizí.“[37]

Vzorek bývá podroben řízenému namáhání oscilující silou, která při své změně sleduje funkci sinus. Míra deformace vzorku je dána jeho tuhostí. Můžeme z ní vypočítat vlastnosti jako je například viskozita materiálu, Zjistíme ji z tuhosti a fázového posunu mezi oscilující silou, kterou je vzorek namáhán a jeho materiálovou odezvou (viz Obr. 1.2.1). Tyto vlastnosti jsou často označovány jako schopnost ztratit energii formou tepla (**tlumení**) a schopnost zotavit se z deformace (**elasticita**). [2], [3]

Tlumení je rozptyl energie v materiálu při cyklickém zatížení. Je měřítkem toho, jak dobře je materiál schopen zbavit se energie a je udáváno jako tangens fázového úhlu. Tlumení nám říká, jak je materiál dobrý při absorbování energie. Mění se v závislosti na stavu materiálu, tedy v závislosti na teplotě a na frekvenci. [4]



Obr. 1.2.2 Závislost napětí na deformaci (překresleno z [3])

Sklon křivky (viz Obr. 1.2.2) udává vztah mezi deformací a napětím a je dán mírou tuhosti materiálu – **modulem**. Modul je závislý na teplotě, aplikovaném napětí a udává nám, jak se bude materiál v konkrétní aplikaci chovat. Například při zahřívání polymeru v blízkosti jeho teploty skelného přechodu⁶ bude tento modul klesat i o několik dekád. Tento pokles tuhosti materiálu může vést k problémům, pokud nastane při jiné teplotě, než je teplota očekávaná. Výhodou použití DMA je schopnost dosáhnout modulu při každé sinusové vlně, což dovoluje překročení jak teplotního, tak frekvenčního rozsahu. Pokud tedy budeme provádět experiment při frekvenci 1 Hz, dokážeme zaznamenat hodnotu

⁶ Polymer přechází ze sklovitého do kaučkovitého stavu.

modulu pro každou sekundu. [3]

Tento experiment můžeme provádět pouze při změnách teploty za určité rychlosti (např. 10 °C za minutu), tak aby změna teploty za cyklus byla nevýznamná. Pak můžeme s pomocí DMA zaznamenávat modul jako funkci teploty po dobu např. 20 minut a v teplotním rozsahu přes 200°C. Podobně můžeme například skenovat i široký frekvenční rozsah, kdy méně než dvě hodiny můžeme zaznamenat modul pro frekvenční rozsah od 0,01 do 100 Hz. To je značné zrychlení oproti tradičním metodám, kdy bychom pro získání stejných dat museli opakovat měření pro každou teplotu a rychlost deformace. [3]

V DMA zavádíme veličiny jako je komplexní modul pružnosti E^* , elastický modul pružnosti E' , a ztrátový modul pružnosti E'' . Tyto hodnoty získáme z materiálové odezvy na sinusovou vlnu mechanického namáhání. Tyto rozdílné moduly umožňují lepší charakterizaci materiálu, protože můžeme pozorovat schopnost materiálu vrátit nebo uchovat energii (E') a schopnost tuto energii ztratit (E'') a také poměr mezi nimi ($\tan \delta$), který se nazývá ztrátový faktor. [3]

Nicméně, modul, který měříme pomocí DMA není tentýž jako Youngův modul pružnosti⁷ E (viz Obr. 1.2.2), kterého se využívá u jiných měření. Youngův modul pružnosti se mění s druhou mocninou rezonanční frekvence. Pokud máme pružný vzorek vibrující na určitém rozsahu frekvencí a měříme amplitudu těchto vibrací, je rezonanční frekvence ta, při které je dosaženo největší amplitudy.[7]

DMA používá fázový úhel a amplitudu signálu k výpočtu **tlumicí konstanty D** a **tuhosti K**. Z těchto hodnot se pak dopočte elastický a ztrátový modul (rovnice 1.2.2).

$$E^* = E' + iE'' \quad (1.2.2)$$

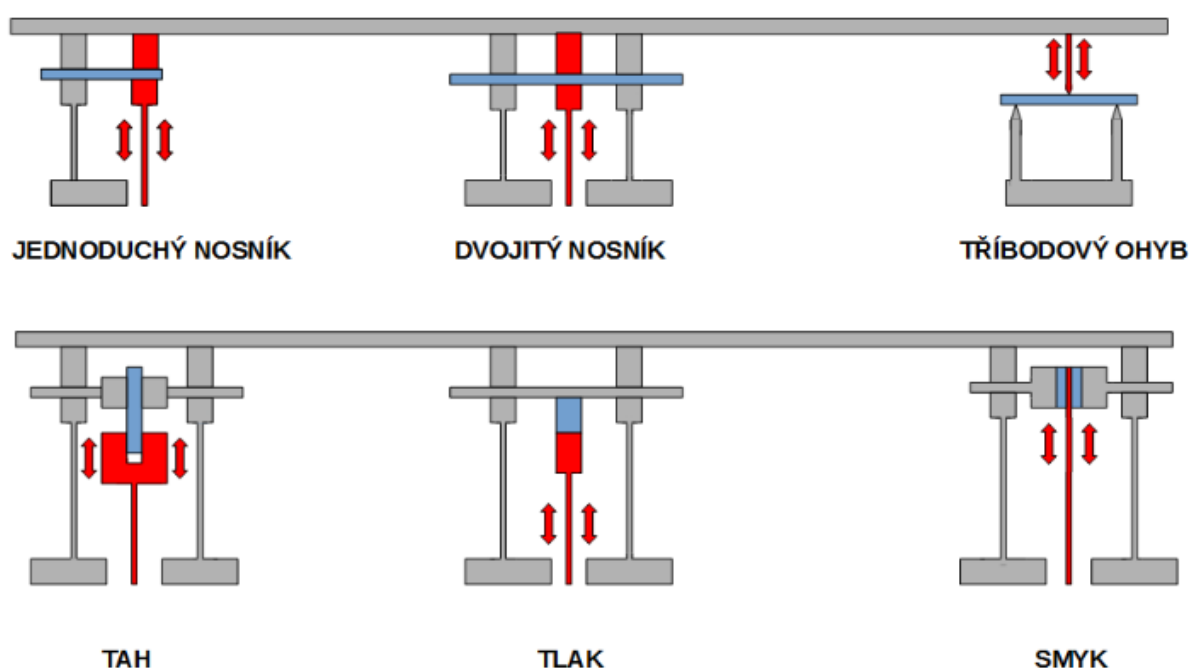
Čím se materiál stává pružnější, tím se fázový úhel δ zmenšuje a E^* se přibližuje E' (rovnice 1.2.3). Velikost tohoto úhlu nám udává, jestli se jedná o materiál elastický ($\delta=0^\circ$) nebo o materiál viskozitní ($\delta=90^\circ$).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.2.3)$$

⁷ Materiálová konstanta, která vypovídá o pevnosti materiálu a možnostech jeho deformace.

1.3 Držáky vzorků - geometrie

Výběr správného držáku vzorku, tzv. geometrie (viz Obr. 1.3.1) je spolu s řádně kalibrovaným analyzátozem a řádně připraveným vzorkem jedním ze základních předpokladů k naměření relevantních dat. Je závislý na fyzickém stavu vzorku na začátku experimentu, obtížemi při zatížení a na samotném druhu experimentu. Například pro tuhou polymerovou tyč může být použito všech ohybných deformací, ale nejčastěji je používáno jednoduchého nosníku. Volba geometrie je také dána velikostí vzorku (viz Tab. 1). [4]



Obr. 1.3.1 Typy deformací (překresleno z [8])

Nosníkové ohýbání je dobré pro všeobecné použití při vyhodnocování termoplastů, reaktoplastů a elastomerů. Rozlišujeme dva druhy nosníkového ohýbání [9]:

- **Jednoduchý nosník** – je režim deformace, kdy je vzorek uchycen na obou koncích a na jednom z konců je ohýbán.
- **Dvojitý nosník** – tento režim je podobný předchozímu, s tím rozdílem, že ohyb probíhá uprostřed vzorku.

Tříbodové ohýbání je považováno za „čistý“ druh deformace, protože jsou eliminovány efekty upínání. Vzorek není upevněn, na obou koncích je posazen na do špičky tvarované podstavce a silou se působí na střed. [9]

Při **měření v tahu** je vzorek umístěn mezi pevnou a pohyblivou svorku. Tento druh geometrie se používá i při oscilačních pokusech, kdy je na vzorek aplikována malá statická síla. [9]

Měření v tlaku je vhodné pro měření materiálů s nízkým až středním modulem (např. pěny nebo elastomery) a to za předpokladu, že má materiál alespoň nějakou elasticitu. Mírnou úpravou lze také pomocí statické síly měřit na vzorku jeho rozšíření nebo proniknutí sondy do vzorku. V tomto režimu je vzorek umístěn na pevnou, rovnou plochu a síla je aplikována pomocí oscilující horní desky. [9]

Měření ve smyku je vhodné pro měření gelů, lepidel, vysoko viskózní pryskyřice. Při tomto druhu deformace je použito dvou stejně velkých vzorků ze stejného materiálu umístěných na vnějších pevných plátech. Mezi vzorky je plát pohyblivý. [9]

Tab. 1 Doporučená geometrie v závislosti na rozměrech vzorku [2]

Modul vzorku [Pa]	Doporučená geometrie	Tloušťka vzorku [mm]	Délka vzorku [mm]	Ideální rychlost ohřevu/chlazení [°C/min]
10^{10} - 10^6	Měření v tahu	< 0,02	2	5
10^{10} - 10^5	Měření v tahu	0,02-1	2-10	5
10^{10} - 10^6	Jednoduchý nosník	1-2	5-10	3
10^{10} - 10^6	Jednoduchý nosník	2-4	10-15	2
10^{10} - 10^6	Jednoduchý nosník	> 4	15-20	1
10^{10} - 10^6	Dvojitý nosník⁸	2-4	10-15	2
10^{12} - 10^8	Tříbodové ohýbání	1-3	10-20	3
10^{11} - 10^7	Tříbodové ohýbání	> 4	15-20	2
10^7 - 10^2	Měření ve smyku	0,5-2	5-10	≤ 2
10^7 - 10^2	Měření v tlaku⁹	0,5-10	5-10	≤ 2

V předešlé tabulce je možné vidět jaký druh geometrie je doporučen pro dané rozměry vzorku. V tabulce není uvedena šířka vzorku, to je z toho důvodu, že při výběru druhu geometrie není důležitá. Obecně bývá doporučena šířka 5 mm, protože širší vzorek by nemusel být uchycen ve svorkách rovnoměrně. Pro měření tuhých vzorků v tahu by měla být zvolena šířka nižší (cca 1-2mm). [2]

⁸ Pro vysoce orientované vzorky.

⁹ Dobrá volba pro vzorky s nepravidelným tvarem a pro vzorky, které se hůře upínají.

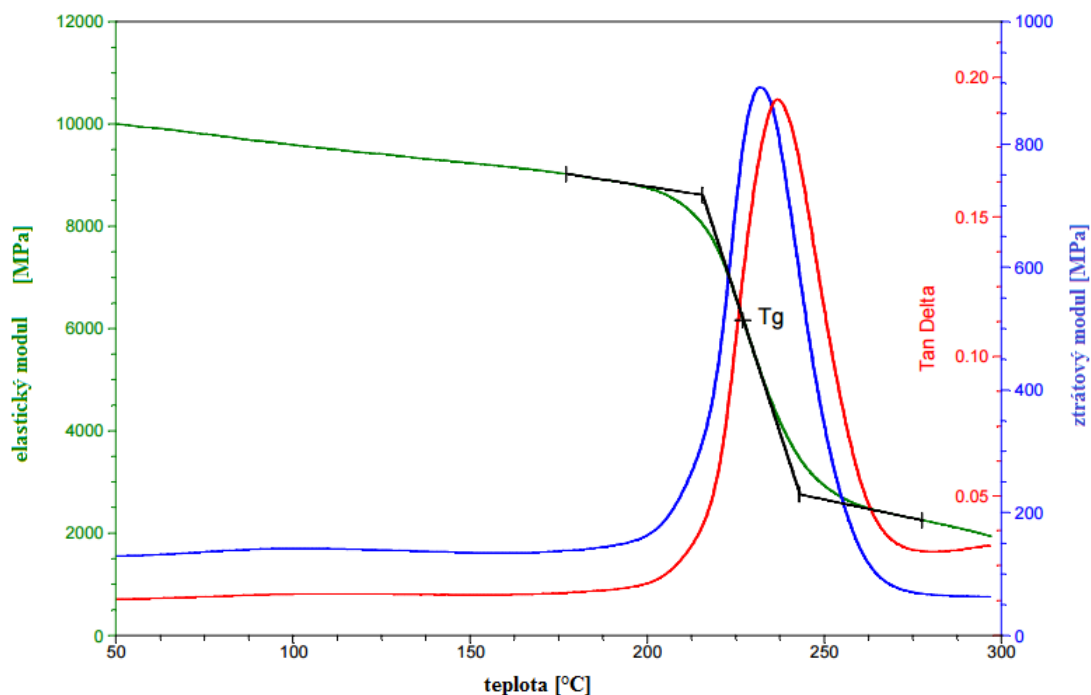
1.4 Typy měření

Pomocí DMA lze zjistit o materiálu mnohé. Existuje několik různých druhů měření, které budou zmíněny v následující kapitole zabývající se použitím DMA. Nicméně v několika následujících podkapitolách budou ty nejběžnější popsány blíže a metoda TTS bude popsána podrobně ve vlastní kapitole.

1.4.1 Analýza teploty skelného přechodu

Analýza teploty skelného přechodu, dále označovaná jen jako T_g analýza se zabývá měřením teploty takzvaného skelného přechodu T_g , což je teplota, při které dochází ke změně chování materiálu z tuhého „skelného“ stavu do fyzicky měkčího „kaučukovitého“ stavu. Fyzikálně je to teplota, při které polymerní řetězce získají dostatek energie, aby zvýšily svoji mobilitu v rámci polymerní struktury, a to se odráží v prudké změně flexibility materiálu a ve zvýšení jeho tepelné kapacity. Teplota skelného přechodu je proto klíčovou vlastností materiálů jako jsou např. polymery a často definuje teplotní rozsah, při kterém mohou být použity. Mezi parametry, které ovlivňují velikost této teploty u epoxidů, patří například stupeň vytvrzení nebo obsah vlhkosti. [10]

Ke zjištění velikosti teploty skelného přechodu, tedy k T_g analýze slouží několik metod měření. Mezi tyto běžně používané metody patří i DMA. V tomto testu je vzorek materiálu podroben oscilačnímu namáhání a měří se odezva materiálu. Povaha této odezvy může být použita k určení jeho elastických a viskozitních vlastností (elastický a ztrátový modul). Třetí parametr $\tan \delta$ je, jak již bylo zmíněno poměrem mezi těmito dvěma moduly a představuje relativní přínos viskozitních vlastností oproti elastickým. Teplota vzorku je tedy pozvolna sledována a jsou měřeny oba moduly spolu s $\tan \delta$ (viz Obr. 1.4.1). Při dosažení teploty skelného přechodu elastický modul prudce klesá a u zbylých dvou parametrů jsou sledována lokální maxima. [10]



Obr. 1.4.1 Výstup z DMA (elastický modul, ztrátový modul, $\tan \delta$) s určenou teplotou skelného přechodu T_g [11]

Teplota skelného přechodu nezávisí jen na teplotě ale i na frekvenci. Technika určení teploty skelného přechodu se liší dle zvolené normy a metody určení T_g . Nejčastěji se používá vrchol křivky $\tan \delta$ nebo počátek poklesu elastického modulu. Z analytického hlediska se T_g nachází na průsečíku přímky, která vyjadřuje pokles elastického modulu a $\tan \delta$. [11]

Přestože je teplota skelného přechodu pomocí DMA poměrně dobře definována objevují se obavy o přesnosti získaných teplot. To je způsobeno několika faktory [11]:

- Konstrukcí většiny komerčně dostupných přístrojů obsahujících senzor, který měří teplotu v okolí vzorku spíše než teplotu vzorku samotného. To vede k problémům způsobeným teplotnímu zpoždění mezi vzorkem a okolím.
- Širokým rozsahem analytických bodů při označení T_g . Rozdíl mezi počátkem poklesu elastického modulu a vrcholem $\tan \delta$ může být až 40 °C.
- Volbou testovacích parametrů (rychlost ohřevu, frekvence, režim deformace).
- Nedostatkem standardizovaných metod kalibrace teploty.

1.4.2 Napět'ové uvolňování

Jedná se o relativně specializovaný test, při kterém je materiál rychle deformován a následně je v tomto deformovaném stavu udržován. Při tom je měřena aplikovaná síla nutná k udržení materiálu v tomto deformovaném tvaru. U polymerního materiálu se bude tato síla s časem zmenšovat (materiál se přizpůsobí změně tvaru). [12]

1.4.3 Zotavení materiálu

Lze říci, že tento test je opakem testu předcházejícího. U předchozího testu jsme zkoumali materiál, než se ustálí v novém tvaru. U tohoto testu je materiál také deformován, ale není již v tomto stavu udržován. Při testu se tedy sleduje chování materiálu při deformaci a následně jeho chování při obnově do původního tvaru.

Pokud je nějaká součástka namáhána po určitý časový okamžik může dojít ke změně jejích vlastností nebo dokonce i k jejímu zničení. Tento test poskytuje představu o tom, kdy bude materiál třeba vyměnit nebo zda je vůbec vhodný pro dané použití. [12]

1.4.4 Testy vlhkosti

Citlivost materiálů na vlhkost je poměrně běžná, a proto pokud není přesně pochopeno jejich chování v závislosti právě na změnách vlhkosti, může to snadno vést k problémům při praktické aplikaci. Tyto změny ve vlhkosti mohou způsobit fázové přechody, ztuhlost, bobtnání nebo smršťování materiálu. Tyto testy jsou prováděny jak při určité vlhkosti tak i při měnících se podmínkách během testu. [12]

1.4.5 Testy ponořením

Pokud bude materiál vystaven kapalinám je potřeba uvážit, jak bude reagovat a jestli se nebude časem rozkládat. Jednoduché ponoření materiálu do kapaliny je nedostatečné, neboť nebere v potaz současné působení namáhání a napětí. Při ponoření materiálu v kapalině je ale možné provádět běžné testy DMA. Potom je možné znázornit podstatné změny v materiálu izotermicky nebo při zahřívání. [12]

1.5 Použití

DMA bývá používána převážně pro dvě hlavní aplikace a to pro návrh materiálů a pro jejich charakterizaci. Při běžné DMA se získají některá velmi užitečná data, ze kterých lze odvodit vlastnosti materiálu. [13]

Obecně se při DMA měří modul a tlumení. Tato měření poskytují kvantitativní a kvalitativní informace o materiálu. Obzvláště užitečná je pak DMA při vyhodnocování polymerních materiálů, které se projevují časovou, frekvenční a teplotní závislostí mechanických vlastností kvůli jejich viskoelastické povaze. [13]

Běžně prováděné testy se zabývají [13]:

- Charakterizací práškových materiálů, zmrzlých tekutin, povlaků
- Charakterizací reakcí polymerů: zotavování
- Mechanickými vlastnosti plastů
- Testy TTS
- Zotavením materiálu – určení bodu gelace a bodu skelnatění termosetických materiálů
- Tg analýzu
- Napětovým uvolňováním
- Testy napětí-deformace
- Detekcí tepelné historie
- Viskoelastickým chováním materiálů

1.6 Přehled výrobců

Tato podkapitola se zabývá stručným přehledem hlavních výrobců analyzátorů. Rovněž zde budou zmíněny jejich nejběžněji prodávané typy.

1.6.1 TA Instruments

Společnost TA Instruments má hlavní sídlo ve městě New Castle v USA. Společnost si zakládá na pověsti svých high-tech výrobků, kvalitě jejich provedení a bezkonkurenční poprodejní podpoře. [14]

Společnost vznikla v roce 1963 jako divize výroby nástrojů společnosti DuPont, od které se odtrhla v roce 1990 a vznikla tak samostatná společnost. V roce 1996 byla koupena korporací Waters. Společnost se rychle stala světovým lídrem na poli termální analýzy. V průběhu své existence se společnost rozrostla do více oblastí včetně reologie, mikrokalorimetrie, tepelné vodivosti a difuzivity, dilatometrie, dynamické mechanické charakterizace atd. [14]

DMA Q800

DMA Q800 je světově nejprodávanější analyzátor. Využívá nejmodernější, bezkontaktní, lineární pohon, umožňující přesné ovládání namáhání a vzduchová ložiska pro co nejnižší tření. Namáhání je měřeno pomocí optického snímače, který poskytuje bezkonkurenční citlivost a rozlišení. Je vhodný pro aplikace, kde se projevuje vysoká tuhost, včetně kompozitů. [15]



Obr. 1.6.1 DMA Q800 od TA Instruments [15]

Tab. 2 Technické parametry DMA Q800 [15]

Maximální síla	18 N
Minimální síla	0,0001 N
Silové rozlišení	0,0001 N
Rozlišení namáhání	1 nanometr
Rozsah modulu	10^3 až 3×10^{12} Pa
Přesnost modulu	$\pm 1\%$
Citlivost tan δ	0,0001
Rozlišení tan δ	0,00001
Frekvenční rozsah	0,01 až 200 Hz
Rozsah dynamické deformace vzorku	$\pm 0,5$ až 10000 μm
Teplotní rozsah	-150 až 600 °C
Rychlost ohřevu	0,1 až 20 °C/min
Rychlost ochlazování	0,1 až 10 °C/min
Izotermická stabilita	$\pm 0,1$ °C
TTS	Ano
DMA-RH¹⁰	volitelné

K samotnému analyzátoru je možné připojit řadu dalšího příslušenství, jako je [15]:

- Vzduchový chladič systém
- Příslušenství pro plynové chlazení
- Příslušenství pro chlazení dusíkem
- Příslušenství pro DMA-RH
- Upínací soupravy
- Ponořitelné upínací soupravy

1.6.2 PerkinElmer

Společnost PerkinElmer je americká nadnárodní společnost, zaměřující se převážně na lidské zdraví, životní prostředí, bezpečnosti potravin a spotřebního zboží, lékařského zobrazování, výzkum léků, diagnostiku, biotechnologie a průmyslové aplikace vědeckého výzkumu. Mezi hlavní produkty společnosti patří analytické nástroje, generické testování a diagnostické nástroje, lékařské zobrazovací komponenty atd. [16]

Společnost byla založena v roce 1937 Richardem Perkinem a Charlesem Elmerem jako společnost zabývající se optickým designem a poradenstvím. V roce 1944 společnost vstoupila do oblasti analytických nástrojů. [16]

¹⁰ DMA-RH je příslušenství, které umožňuje analyzovat mechanické vlastnosti vzorku za řízených a měnících se podmínek jak relativní vlhkosti, tak teploty.

DMA 8000

Tento analyzátor se dle tvrzení výrobce vyznačuje flexibilitou a cenovou výhodností. Jeho inovativní design, vysoká funkcionalita a flexibilita provozu ho činí ideálním

pro pokročilý výzkum i rutinní testování kvality polymerů, kompozitů, farmaceutik a potravin. U analyzátoru je možné použít celou řadu geometrií. [17], [18]



Obr. 1.6.2 DMA 8000 od PerkinElmer [17]

Jak je vidět na obrázku analyzátor je na rozdíl od jiných vybaven otočnou analyzační hlavou. Ta může být otáčena v úhlu 180°. Výhodou otočné hlavy je [18]:

- Snadný přístup ke vzorku a jeho snazší montáž
- Rychlá výměna vzorků a svorek (obvykle méně než 2 minuty)
- Ponorné experimenty mohou být prováděny při jakékoli geometrii

Tab. 3 Technické parametry DMA 8000 [17], [18]

Maximální síla	10 N
Minimální síla	0,002 N
Silové rozlišení	0,002 N
Rozlišení namáhání	1 nanometr
Rozsah modulu	10^3 až 10^{16} Pa
Přesnost modulu	0,00001 Pa
Rozlišení tan δ	0,00001
Frekvenční rozsah	0 až 600 Hz
Rozsah dynamické deformace vzorku	0 až 1000 μm
Teplotní rozsah	-190 až 400 °C ¹¹

¹¹ Při užití standartní pece, vysokoteplotní pec má rozsah -190 až 600 °C a u ponorné lázně je výrobcem

1.6.3 NETZSCH

Jedná se o rodinnou společnost z Německa, zaměřující se na výrobu strojního zařízení a přístrojového vybavení. Skupinu NETZSCH tvoří tři samostatné obchodní jednotky (NETZSCH Analyzing & Testing, NETZSCH Grinding & Dispersing a NETZSCH Pumps & Systems). [19], [20]

Společnost byla založena bratry Thomase a Christianem Netzschovými v Selbu (Německo) roku 1873. V roce 1931 bylo sídlo společnosti přesunuto do Aše. V roce 1946 došlo k rekonstrukci areálu v Selbu, v roce 1969 byla otevřena pobočka v USA a v roce 1973 v Brazílii. [20]

DMA 242 E Artemis

Podle výrobce tento analyzátor spojuje jednoduchou manipulaci s uživatelsky přívětivým měřicím a vyhodnocovacím softwarem. To umožňuje rychlou charakterizaci dynamických mechanických vlastností a jejich následné zobrazení jako funkce frekvence, teploty a času. Design analyzátoru je modulární, je tedy možné připojit různé druhy držáků pro vzorky, chladicích systémů, generátor vlhkosti atd. [21]



Obr. 1.6.3 DMA 242 E Artemis od NETZSCH [21]

Tab. 4 Technické parametry DMA 242 E Artemis [22]

Teplotní rozsah	-170 až 600°C
Rychlost ohřevu	0,01 K/min až 20 K/min
Frekvenční rozsah	0,01 až 100 Hz
Maximální síla	24 N ¹²
Maximální amplituda řízené deformace	± 240 μm
Statická deformace	Do 20 mm
Rozsah modulu	10 ⁻³ až 10 ⁶ Pa
Rozsah tan δ	0,005 až 100
Chladicí zařízení	Tekutý dusík Stlačený vzduch

1.6.4 Mettler Toledo

Tato nadnárodní společnost se zabývá výrobou vah a analytických přístrojů. Je to patrně největší výrobce váhových systémů na světě. Společnost byla založena roku 1945 Dr. Erhardem Mettlerem, který vynalezl váhu s jednou vážicí miskou. Společnost byla v roce 1980 prodána společnosti Ciba-Geigy AG. V roce 1989 se součástí společnosti Mettler stala americká společnost Toledo Scale Corporation. Koncem devadesátých let odkoupila společnost od Ciba-Geigy AG newyorská investiční skupina AEA Investors Inc.. [23]

DMA 1

Dle informací uváděných výrobcem se jedná o víceúčelový analyzátor. Jeho pomocí lze měřit všechny standartní deformace, a to i v kapalinách nebo při definované relativní vlhkosti. Je vybaven otočnou měřicí hlavou. Zvládá i TMA měření. Výhodou je dle údajů výrobce extrémně efektivní a ekonomické chlazení, které ušetří měřicí čas a zmenší spotřebu tekutého dusíku. K analyzátoru je možné doinstalovat speciální vlhkostní komoru, která spolu s cirkulující tepelnou lázní a generátorem vlhkosti umožní provádět měření za optimálních podmínek. Dalším příslušenstvím je například kapalná lázeň pro měření vzorků v kapalině. V takovém případě je celý držák vzorku i se vzorkem zcela ponořen v kapalině. Ke kapalně lázni je rovněž potřeba cirkulující teplotní lázeň pro vnější kontrolu teploty nebo chladič. [24]

¹² Pouze pokud se analyzátor nastaví pro vysoké síly, při nastavení pro vysoké rozlišení je maximální síla 8 N.



Obr. 1.6.4 DMA 1 od Mettler Toledo [24]

Tab. 5 Technické parametry DMA 1 [24]

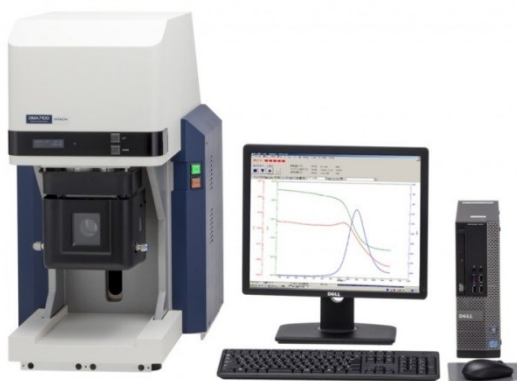
Teplotní rozsah	-190 až 600°C
Rychlost ohřevu	0,1 K/min až 20 K/min
Rychlost ochlazování	0,1 K/min až 30 K/min
Frekvenční rozsah	0,001 až 300 Hz
Frekvenční rozlišení	0,0001 Hz
Frekvenční přesnost	0,001 Hz
Silový rozsah	± 0,001 až ± 10 N
Silová citlivost	1 mN
Rozsah tan δ	0,0001 až 50
Citlivost tan δ	0,0001

1.6.5 HITACHI

Tento japonský nadnárodní konglomerát se sídlem v Tokiu byl založen roku 1910. V rámci konglomerátu existuje řada různě zaměřených společností. Mezi segmenty těchto společností patří například informatika a telekomunikační systémy, sociální infrastruktura, vysoce funkční materiály a komponenty, finanční služby, napájecí soustavy, elektronické systémy a vybavení, automatizační systémy, železniční systémy, digitální média, konstrukční zařízení atd. [25]

DMA 7100

Tento analyzátor se od ostatních liší tím, že obsahuje vestavěnou kameru pro sledování vzorku během testování. Dle informací uvedených výrobcem je také jednoduše a intuitivně ovladatelný. Analyzátor dále umí zobrazit Lissajousovy obrazce pro sledování vztahu mezi napětím a namáháním během měření. Díky tomu může být ověřena deformace vzorku v reálném čase v každém bodu měření. [26]



Obr. 1.6.5 DMA7100 od HITACHI [26]

Tab. 6 Technické parametry DMA7100 od HITACHI [26]

Teplotní rozsah	-150 až 600°C
Rychlost ohřevu	0,01 až 20 °C/min
Frekvenční rozsah	0,01 až 200 Hz
Maximální síla	± 18 N
Rozsah modulu	od 10 ³ do 10 ¹² Pa ¹³

¹³ Měřitelný rozsah modulu se mění v závislosti na zvolené geometrii.

2 Metoda TTS

Časově teplotní superpozice je empirická metoda, která umožňuje měřit viskoelastické vlastnosti materiálu i při jinak neměřitelných frekvencích. Metoda vychází z pozorování, že pohyb molekul polymeru v čase je ovlivněn jeho teplotou. Při vysokých teplotách dochází k pohybu nebo relaxaci molekul v kratších časových intervalech. Je tedy možno pozorovat dlouhodobé změny vlastností materiálu pouhou změnou teploty a to za předpokladu, že celé relaxační spektrum polymeru je ovlivněno zvyšující se teplotou. [27]

Z experimentálního hlediska mohou být data z experimentů prováděných při různých teplotách izotermicky superponována na referenční teplotu. Tyto testy lze provádět u pevných polymerních vzorků pomocí DMA nebo u tavenin pomocí rheometru. [27]

K tomu, aby bylo možno plně rozumět vlastnostem materiálu, potřebujeme jak krátkodobá (vysoká frekvence), tak dlouhodobá (nízká frekvence) data. To ale není tak jednoduché. Změny v materiálu, které nastanou za méně, než jednu sekundu se špatně měří a naopak změny které nastanou v řádu dní nebo týdnů jsou nepatrné. Z tohoto důvodu se používá právě TTS, protože jak bylo již uvedeno výše, metoda TTS umožňuje sledovat dlouhodobě (velmi nízké frekvence) například po měsíci nebo po roce změny viskoelastických vlastností. Také nám umožňuje změření viskoelastických vlastností krátkodobě (při vysokých frekvencích). [28], [29]

Kdy nepoužívat TTS [28]:

- Pokud je materiál semikrystalický s vysokou krystalinitou¹⁴, zvláště pokud k tavení dochází ve zkoumaném teplotním rozsahu.
- Pokud se struktura mění s teplotou (sítování, rozklad...)
- Materiál je blokový kopolymer (v tomto případě může TTS fungovat, ale jen v omezeném teplotním rozsahu).
- Materiál se skládá z různých polymerů.
- Pokud se v materiálu vyskytují jiné viskoelastické mechanismy, než mechanismy konformačních změn hlavního řetězce polymeru.

¹⁴ „*Krystalinita neboli obsah krystalického podílu v materiálu je definována jako poměr vhodné fyzikální vlastnosti reálného polymeru a jeho hodnoty vypočtené pro ideální, dokonale krystalický polymer.*“ [38]

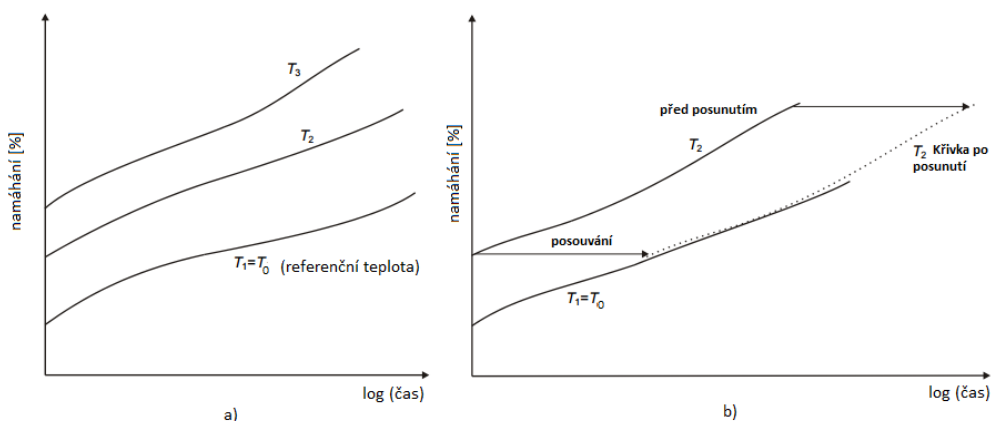
2.1 Princip TTS

V případě, že polymer je vhodný pro TTS, pak viskoelastické vlastnosti měřené při různých teplotách po určitou dobu (na pevném frekvenčním rozsahu) mají podobný tvar výsledných křivek a mohou být přesně superponovány horizontálním posunutím podél časové (frekvenční) osy. Fakticky změnou teploty jsme schopni změnit měřítko časové osy. [29]

Data získaná měřením při různých teplotách superponována na referenční teplotu tvoří tzv. **Hlavní křivku**¹⁵. [29]

Při vytváření hlavní křivky musí být dodrženy tyto kroky [30]:

- Vzorek materiálu je stejně jako u klasických testů tečení materiálu neustále zatížen na určité teplotě. Obměna tečení vzorku je pozorována v závislosti na čase (viz Obr. 2.1.1a).
- Pomocí podobných experimentů prováděných pro různé vzorky na různých teplotách získáme příslušné křivky tečení materiálu.
- Je zvolena libovolná referenční teplota (T_0)
- Všechny jednotlivé křivky tečení odpovídající různým teplotám se posunou podél logaritmické (časové) osy tak, aby překrývaly hlavní křivku.



Obr. 2.1.1 a) Idealizované křivky tečení b) Proces posouvání [30]

¹⁵ Z angl. „Master Curve“

Ilustraci procesu posouvání křivky o dané teplotě na křivku s teplotou referenční je znázorněna na obrázku (viz Obr. 2.1.1b). Stejný proces je opakován i pro ostatní křivky při odlišných teplotách. Jedním z důležitých hledisek je „hladkost“ překrytu křivek. Pro platnost TTS je nutné, aby hlavní křivka představovala skutečné chování dlouhodobého testu na referenční teplotě. Protože se očekává, že průběh křivky je hladký, měla by být hladká i vytvořená hlavní křivka. [30]

Obecně je obtížné získat hladkou shodu překrývajících se oblastí křivek. Nicméně je možné dosáhnout jejich částečného sladění. Malá změna překrytu může mít za následek velkou chybu při předpovědi, kdy dojde ke zničení či poškození materiálu (např. k dosažení teploty skelného přechodu). Protože k posunu dochází podél logaritmické osy, může se velikost chyby pohybovat v řádu desítek. Navíc pokud jde o vícenásobné testy, dochází k hromadění těchto chyb. [30]

Hlavní křivka by měla být nezávislá na vybraném testovacím režimu TTS. Z toho tedy vyplývá, že stejné křivky by měly být získány při testech provedených na různých teplotách a při různé době trvání těchto testů. [30]

I přesto, že TTS se používá již nějakou dobu, neexistují žádná pevně daná pravidla pro získání hlavní křivky. Přesnost hlavní křivky je závislá na těchto faktorech [30]:

- Kolísání faktoru posunu v závislosti na teplotě.
- Existence stejného mechanismu tečení za různých teplot.
- Počáteční rychlost deformace aplikovaná na vzorek materiálu při testech tečení.
- Kolísání vlhkosti.
- Stav polymerního materiálu (skelný, kaučukový nebo v přechodu mezi nimi)
- Počáteční příprava vzorků (typ upínacího systému, typ měřicího zařízení...)
- Rychlosti aplikace tepla potřebná pro dosažení izotermické úrovně.

2.2 Teoretický základ metody TTS

Viskoelastická data mohou být shromažďována pomocí statického měření za izotermických podmínek nebo provedením experimentů s frekvenčním multiplexováním, kdy je materiál vzorku měřen při řadě různých frekvencí. Výběrem referenční křivky a následným posunem ostatních dat v závislosti na čase (nebo frekvenci) je generována **hlavní křivka**. Její význam spočívá v tom, že znázorňuje

časový nebo frekvenční průběh dalece mimo rozsah měřitelný pomocí běžných experimentů. [29]

Míra horizontálního posunu (tj. čas) potřebná k posunu dané sady dat na referenční, může být popsána matematicky se vztahem k teplotě. K tomu jsou používány dva modely. První ze vztahů je známá **Williams-Landel-Ferriova rovnice** (zkráceně WLF):

$$\log(a_T) = \frac{-c_1 \cdot (T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)}, \quad (2.2.1)$$

kde T_0 je referenční teplota (typicky se jako T_0 bere teplota skelného přechodu T_g), C_1 a C_2 jsou konstanty dané materiálem (pro většinu amorfních polymerů je za předpokladu že $T_0=T_g$ hodnota $C_1=17,4$ a $C_2=51,6$), T je změřená teplota a a_T je faktor posunu. Teploty se dosazují ve stupních Kelvina. [29], [31]

Rovnice WLF se nejčastěji používá k popisu časového/teplotního chování polymerů v oblasti skelného přechodu. [29], [31]

Za určitých okolností by se neměla rovnice WLF používat, a to i přes to, že na první pohled funguje. Tyto okolnosti jsou následující [28]:

- Pokud $T > T_g + 100^\circ$
- Pokud $T < T_g$ a polymer není elastomerní
- Pokud je malý teplotní rozsah, C_1 a C_2 nemohou být přesně spočteny.

Pokud tedy není možno použít WLF, použijeme druhý model pro popis závislosti faktoru posunu na teplotě, který se nazývá **Arrheniův vztah**:

$$\log(a_T) = \frac{E}{R \cdot (T - T_0)}, \quad (2.2.2)$$

kde E je aktivační energie, R je plynová konstanta ($8,314 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$), T je změřená teplota, T_0 je referenční teplota a_T je faktor posunu. [29], [31]

Implementováním experimentálně stanovených faktorů posunu do matematického modelu umožní, aby byla hlavní křivka posunuta na požadovanou teplotu. To znamená, že data získaná při vysokých teplotách mohou být posunuta na nižší a naopak. [29]

2.3 Materiály pro TTS

Metoda se nedá použít pro všechny materiály. Může být použita pro amorfni¹⁶, nemodifikované polymery. Materiál musí být jednoduchý z hlediska reologie a bez mnoha přechodů. [28]

¹⁶ „*Amorfni látky* jsou látky v pevném skupenství, které nemají pravidelnou (krystalickou) strukturu. Uspořádání částic je v těchto látkách náhodné, určité zákonitosti existují pouze v polohách navzájem sousedících atomů.“ [39]

3 Experimentální část

3.1 Testované materiály

V rámci experimentální části byly zvoleny dva různé materiály pro měření metodou TTS. Prvním materiálem byl SKLOTEXTIT FR4 a druhým polykarbonát.

3.1.1 Sklotextit FR4

Sklotextit FR4 je vrstvený materiál vyrobený z nealkalické skelné tkaniny a epoxidové pryskyřice. Označení FR4 znamená „flame resistant“, tedy nehořlavý a samozhášivý. Použitý model Lamplex FR4 byl vyráběn dnes již zaniklou společností Lamitec Czechisolit s.r.o z Pardubic. Používá se při výrobě zařízení a součástek s dobrými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi (viz Tab. 7) a to hlavně v zařízeních, které jsou provozovány při vyšších teplotách nebo ve vlhkém prostředí. Je vhodný pro používání při teplotách do 135°C. [32], [33]

SKLOTEXTIT FR4 je jeden z nejběžnějších elektroizolačních materiálů používaných pro výrobu desek plošných spojů. Z tohoto důvodu byl vybrán jako jeden z materiálů pro experimentální měření, problém avšak může nastat při měření metodou TTS v tom, že SKLOTEXTIT FR4 není zcela amorfní materiál.

Epoxid

Epoxid je nejběžněji používán jako pojivo u desek plošných spojů a to ve formě epoxidové pryskyřice, což je syntetický polymerní materiál, patřící mezi reaktoplasty. Vyniká velmi dobrou adhezí, také má lepší mechanické, chemické i teplotní vlastnosti než například pryskyřice fenolformaldehydová. Výhodou epoxidové pryskyřice je, že přidáním aditiva lze vylepšit její vlastnosti jako je například teplota skelného přechodu.

U desek plošných spojů se používá v kombinaci s několika různými materiály pro výtzuž, jako je například papír nebo skelná tkanina.

Tab. 7 Sklotextit FR4 [32]

Typ dle DIN-EN:60893	EPGC 202
Typ dle DIN 7735	Hgw 2372.1
Typ dle NEMA	FR-4
Nosná matrice	skelná tkanina
Prskyřice	epoxidová
Použití	elektroizolační, konstrukční
Mechanické vlastnosti	
Pevnost v ohybu při porušení kolmo na vrstvy (při 20°C)	560 MPa
Modul pružnosti v ohybu	24×10^3 MPa
Pevnost v tahu	430 MPa
Pevnost v tlaku kolmo na vrstvy	520 MPa
Rázová houževnatost (Charpy) rovnoběžně s vrstvami	80 KJ/m ²
Pevnost ve smyku rovnoběžně s vrstvami	55 MPa
Dielektrické vlastnosti	
Průrazné napětí v oleji při 90°C	16,7 kV/mm
Průrazné napětí rovnoběžně k vrstvám	60 kV
Ztrátový činitel tan δ při 50 Hz	0,01
při 1 MHz	0,05
Permitivita při 1 MHz	5,5
Odolnost proti plazivým proudům (CTI)	200
Izolační odpor při ponoření do vody	27×10^6 M Ω
Fyzikální vlastnosti	
Měrná hmotnost	1,7-2,0 g/cm ³
Teplotní index (TI)	130
Nasákavost (pro tloušťku 3 mm)	10 mg
Hořlavost (kategorie)	V0

3.1.2 Polykarbonát

Polykarbonát je průhledný amorfni materiál. Má vynikající konstrukční vlastnosti jako je například pevnost. Dále nepodléhá tečení jako například sklo. Je vysoce odolný proti nárazům, úderům a lomům způsobeným jeho ohybem. Do jisté míry lze za studena ohýbat a za tepla lze tvarovat. Používá se jako materiál pro výrobu elektronických přístrojů, displejů, osvětlení, skel ochranných brýlí apod. Dále se používá při výrobě kompaktních disků a plastových lahví. [34], [35]

Polykarbonát se vyrábí v několika různých provedeních. Tato provedení se liší ve svých vlastnostech, převážně v mechanických, teplotních. Polykarbonát se vyrábí v řadě barevných provedení, nejen čirý a ne všechny varianty jsou průhledné.

3.2 Příprava vzorků na měření

Před samotným měřením, byly v případě prvního materiálu, tedy SKLOTEXTITU FR4 nařezáním z desky vytvořeny vzorky o velikosti normálu, který je součástí příslušenství analyzátoru. V případě druhého materiálu, tedy polykarbonátu byly využity již hotové vzorky dodané spolu s analyzátozem. Rozměry vzorků uvedené v tabulce (viz. Tab. 8) byly použity při nastavování parametrů měření. Délka vzorků 35 mm je dána vzdáleností mezi krajními svorkami (viz. Obr. A3), ve kterých je materiál upnut a to bez prostředního úchyty.

Tab. 8 Vzorky

SKLOTEXTIT FR4			
Číslo měření	Druh měření	Rozměry vzorku [mm]	Podrobnosti
1	DMA	1,44 × 13,04 × 35	
2	TTS	1,45 × 12,85 × 35	Teplotní krok 10 °C
3	TTS	1,45 × 13 × 35	Teplotní krok 2,5 °C
Polykarbonát			
4	TTS	1,55 × 12,73 × 35	Teplotní krok 2,5 °C

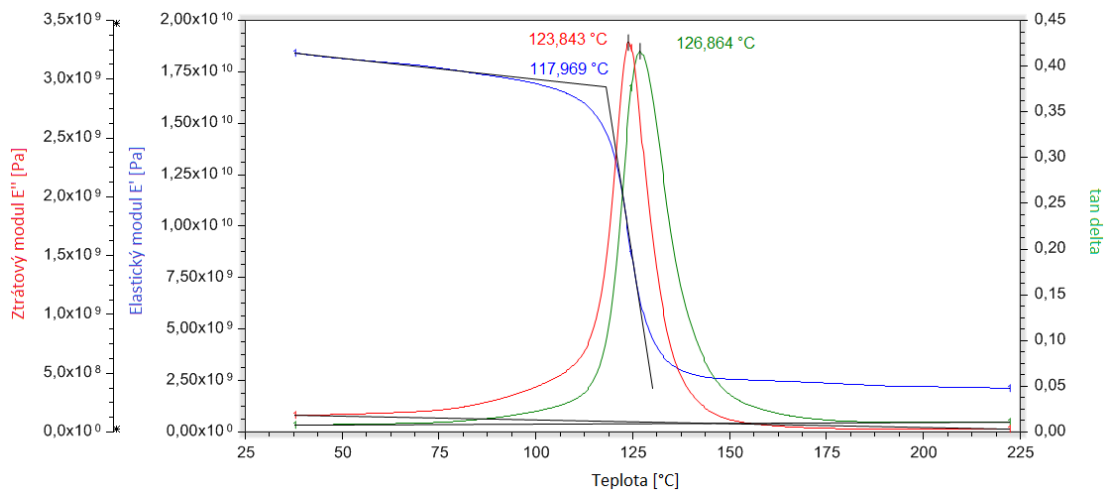
3.3 Naměřené hodnoty a jejich interpretace

Měření bylo prováděno na analyzátoru DMA od společnosti TA Instruments Q800 (viz podkapitola 1.6 Přehled výrobců). Měřené vzorky byly upnuty do dvojitého nosníku (viz Obr. A4). Před začátkem měření byla provedena kalibrace analyzátoru. K vyhodnocení dat měření byl použit volně stažitelný software TRIOS od společnosti TA Instruments.

3.3.1 Úvodní měření na Sklotextitu FR4

Před provedením samotného měření TTS jsme provedli standartní DMA měření na vybraném materiálu. Důvodem tohoto měření bylo zjištění teploty skelného přechodu. Znalost této teploty je totiž klíčová při nastavování měření metodou TTS, hlavně při volbě teplotního rozsahu.

Na Obr. 3.3.1 je možné vidět výstup DMA měření (závislost ztrátového modulu, elastického modulu a $\tan \delta$ na teplotě). Z obrázku je možné vyčíst teplotu skelného přechodu T_g (viz podkapitola 1.4 Druhy měření).



Obr. 3.3.1 Změřené hodnoty teplot skelného přechodu materiálu sklotextit FR4

V grafu na Obr. 3.3.1 jsou uvedeny hned tři teploty. Všechny tyto teploty jsou běžně vydávány za teplotu skelného přechodu. Nejnížší z těchto teplot je dána bodem, ve kterém začne docházet k prudkému poklesu křivky, v našem případě je hodnota teploty v tomto bodě 117,969 °C a udává nám teplotu, při které začíná materiál ztrácet pevnost. Druhá z těchto teplot je dána vrcholem křivky ztrátového modulu, v našem případě je

hodnota teploty v tomto bodě 123,843 °C a udává nám teplotu, při které dochází v materiálu k maximální změně pohyblivosti polymerních řetězců. Poslední teplota je dána vrcholem křivky vyznačující průběh $\tan \delta$ a vyjadřuje nám tlumící vlastnosti materiálu. Námí změřená hodnota v tom to bodě je 126,864 °C.

3.3.2 Sklotextit FR4 metoda TTS krok 10°C

Po úvodním měření na materiálu Sklotextit FR4 byl další vzorek tohoto materiálu podroben měření metodou TTS. Data z předchozího měření posloužila při stanovení parametrů pro metodu TTS.

Tab. 9 Zvolené parametry pro metodu TTS při prvním měření

Teplotní rozsah	75 až 175 °C
Teplotní skok	10 °C
Čas pro stabilizaci teploty v pícce	5 min
Amplituda	20 μm
Frekvenční rozsah¹⁷	0,01 až 1 Hz

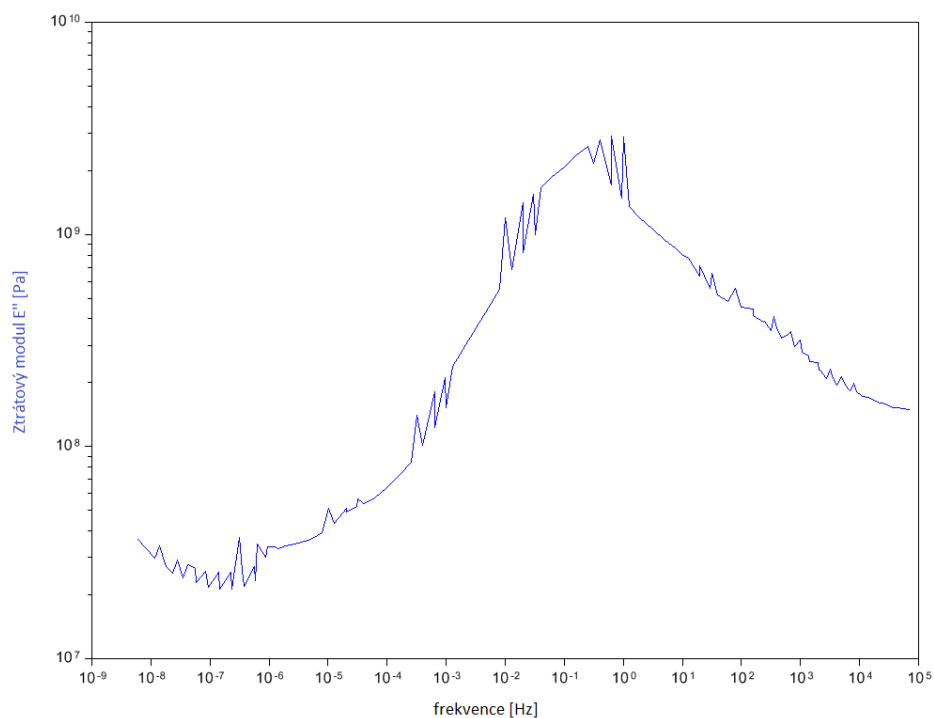
Jako referenční byla zvolena teplota 125 °C, důvodem pro tuto volbu je, že při metodě TTS se obvykle volí taková referenční teplota, která odpovídá teplotě skelného přechodu. Na takto zvolené referenční teplotě získáme nejlepší data. Pokud není mezi teplotami, které byly naměřeny pomocí TTS přesně teplota skelného přechodu, tak se volí nejbližší možná. Pokud máme tedy hodnotu teploty skelného přechodu danou vrcholem křivky ztrátového modulu, kde je hodnota 123,843 °C (viz Obr. 3.3.1) pak je při zvoleném teplotním kroku 10 °C nejbliže právě zvolených 125 °C.

Již na první pohled (viz Obr. 3.3.2 a Obr. 3.3.3) je možné si všimnout, že výsledné hlavní křivky jsou poměrně „zubaté“. Tato „zubatost“ je způsobena příliš velkým teplotním krokem. Pro přesné měření je tedy nutné zvolit časově náročnější měření s menším teplotním krokem.

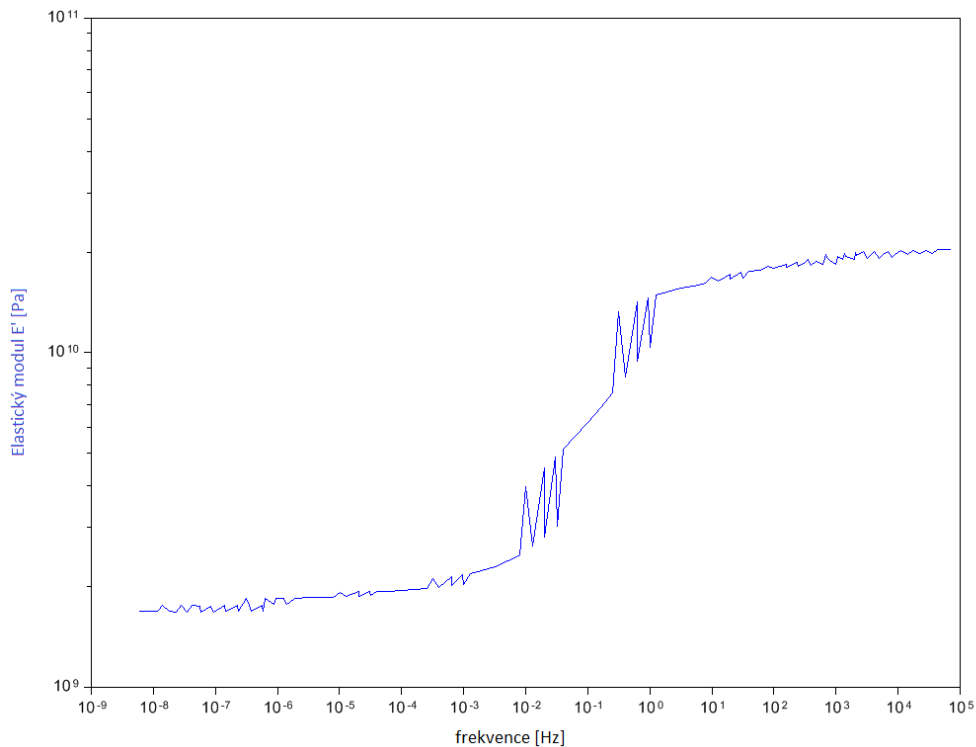
Na obrázku (viz Obr. 3.3.2) je vidět jak dochází ke ztrátě vlastností SKLOTEXTITU v závislosti na frekvenci. K maximálnímu rozptylu energie dochází při frekvenci 0,63 Hz.

Obrázek 3.3.3 udává vliv frekvence na modul. Na velmi nízkých frekvencích zhruba do 0,008 Hz má SKLOTEXTIT velmi nízký modul a chová se podobně jako guma. Při vyšších frekvencích zhruba od 0,155 Hz má vysoký modul a chová se jako pevná látka.

¹⁷ V tomto frekvenčním rozsahu bylo provedeno měření na 11ti logaritmičticky odstupňovaných frekvencích.



Obr. 3.3.2 Hlavní křivka znázorňující závislost ztrátového modulu na frekvenci (při referenční teplotě 125 °C a teplotním kroku 10 °C)



Obr. 3.3.3 Hlavní křivka znázorňující závislost elastického modulu na frekvenci (při referenční teplotě 125 °C a teplotním kroku 10 °C)

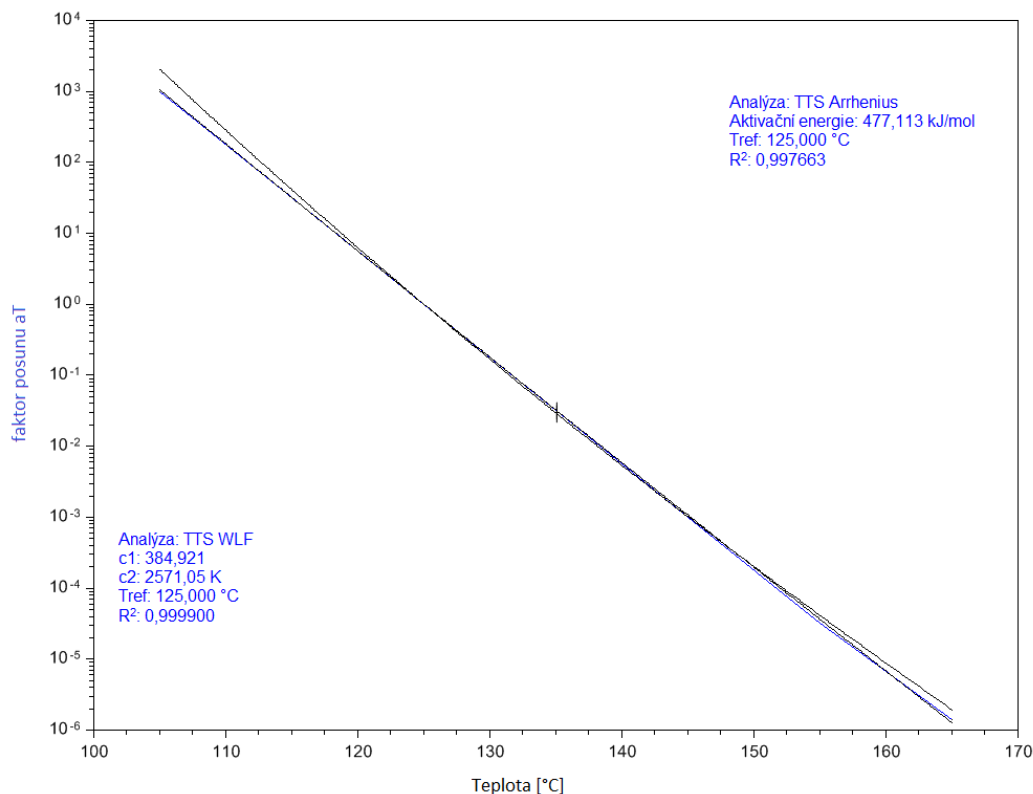
Na Obr. 3.3.4 je znázorněna závislost faktoru posunu na teplotě. Vzhledem k tomu, že byl při tomto měření užit teplotní krok 10 °C, který, jak již u výše uvedeného vyplývá je moc velký a způsobuje nepřesnosti, je nutné brát data získaná z této charakteristiky s rezervou.

Pro získání co možná nejpřesnějších dat z této charakteristiky, byl teplotní rozsah zmenšen na rozmezí od 105 do 165 °C. Důvodem tohoto zmenšení rozsahu je tvar výsledné křivky při teplotách mimo takto zvolený rozsah (graf zobrazující průběh závislosti v celém měřeném teplotním rozsahu je uveden na Obr. A10 v příloze). Tvar výsledné křivky v celém měřeném rozsahu totiž způsobuje velkou nepřesnost analýzy podle Arrhenia i podle WLF. Omezením teplotního rozsahu tedy získáme přesnější data.

V závislosti na obrázku (viz. Obr. 3.3.4) je možno vidět oba druhy analýz, dle rovnic pro výpočet faktoru posunu. WLF analýza udává hodnoty konstant materiálu $C_1=384,921$ a $C_2=2571,05$. Tyto zjištěné hodnoty konstant materiálu naprosto neodpovídají teoreticky očekávaným hodnotám uvedeným v předchozí kapitole. Tato několik řádů velká chyba je pravděpodobně způsobena volbou vysokého teplotního kroku, jak již bylo uvedeno výše.

Znalost správné velikosti konstant umožňuje jejich dosazení spolu s referenční teplotou do rovnice WLF (rovnice 2.2.1) a dopočíst tak velikost faktoru posunu. Znalost faktoru posunu nám umožňuje posunout hlavní křivku na jakoukoli zvolenou teplotu. Doporučuje se, aby tato teplota byla v měřeném teplotním rozsahu.

Při zvolení analýzy podle Arrhenia lze také spočítat faktor posunu pro libovolnou teplotu v daném teplotním rozsahu. Rozdíl je takový, že místo konstant materiálu zde máme aktivační energii $E=477,133$ kJ/mol a pro výpočet se použije Arrheniova rovnice (rovnice 2.2.2).



Obr. 3.3.4 Závislost faktoru posunu na teplotě s Arrheniovou a WLF analýzou při kroku 10 °C

Z výše uvedeného je patrné, že výsledky, získanými tímto konkrétním měřením je zbytečné se do hloubky zabývat. Volba velkého teplotního kroku měla za následek, že výsledné hodnoty a grafy nám toho o materiálu moc nevypoví. Přesto nám toto měření poskytlo důležité poznatky pro další měření, zvláště co se nastavení jeho parametrů týče.

3.3.3 Sklotextit FR4 metoda TTS krok 2,5°C

Po zjištění, že krok 10 °C je moc velký bylo provedeno časově náročnější, ale přesnější měření s teplotním krokem 2,5 °C. Doba trvání měření se zvýšila z cca 10 hodin (při teplotním kroku 10 °C) na cca 26 hodin.

Tab. 10 Zvolené parametry pro metodu TTS při druhém měření

Teplotní rozsah	75 až 175 °C
Teplotní skok	2,5 °C
Čas pro stabilizaci teploty v pícce	5 min
Amplituda	20 μm
Frekvenční rozsah¹⁸	0,01 až 1 Hz

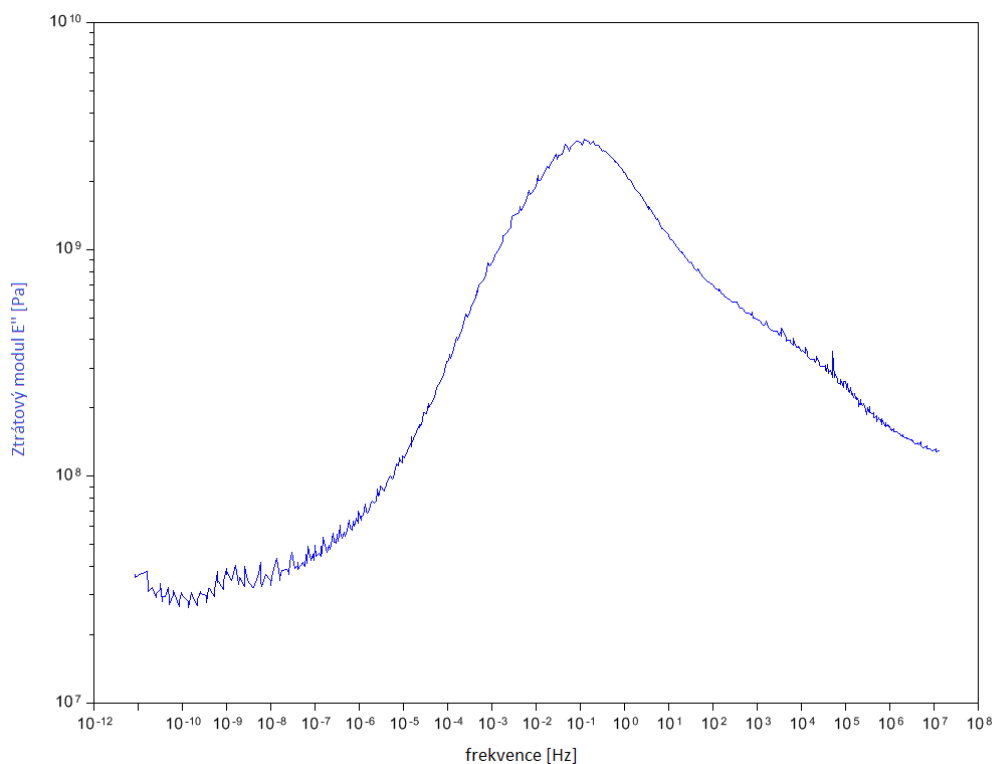
¹⁸ V tomto frekvenčním rozsahu bylo provedeno měření na 11 logaritmičticky odstupňovaných frekvencích.

Stejně jako u předchozího měření i zde byla zvolena referenční teplota 125 °C, protože i přes menší teplotní krok je to stále nejbližší změřená teplota vzhledem k teplotě skelného přechodu.

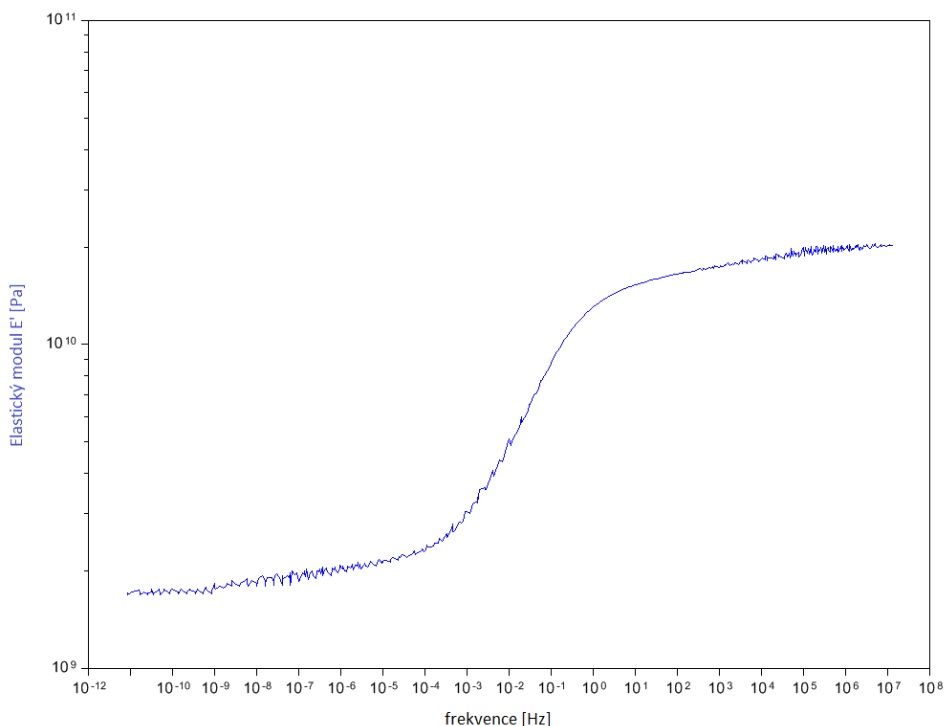
Již na první pohled (viz. Obr. 3.3.5 a Obr. 3.3.6) je evidentní, že volba menšího teplotního kroku se i přes větší časovou náročnost měření ukázala správná. Výsledný průběh je „hladší“ a získaná data lze pokládat za přesnější.

Z obrázku (viz Obr. 3.3.5) je patrné, že k maximálnímu rozptylu energie dochází při frekvenci 0,126152 Hz. Vzhledem k tomu, že byl zvolen nižší teplotní krok a výsledná hlavní křivka je „hladší“ potvrdil se předpoklad, že frekvence změřená v přechodím měření s teplotním krokem 10 °C byla tímto krokem poznamenána. Za přesnější hodnotu lze tedy pokládat právě frekvenci změřenou při kroku 2,5 °C.

Obr. 3.3.6 nám udává závislost elastického modulu na frekvenci podstatně přesněji než obdobný graf s větším teplotním krokem. Malý modul, kdy se SKLOTEXTIT chová podobně, jako guma jsou zhruba do 0,0002 Hz, což je o řád méně než při předchozím měření s krokem 10 °C. I frekvence, od které je modul vysoký se oproti předchozímu měření změnila a to na 1,484 Hz.



Obr. 3.3.5 Hlavní křivka znázorňující závislost ztrátového modulu na frekvenci (při referenční teplotě 125 °C a teplotním kroku 2,5 °C)

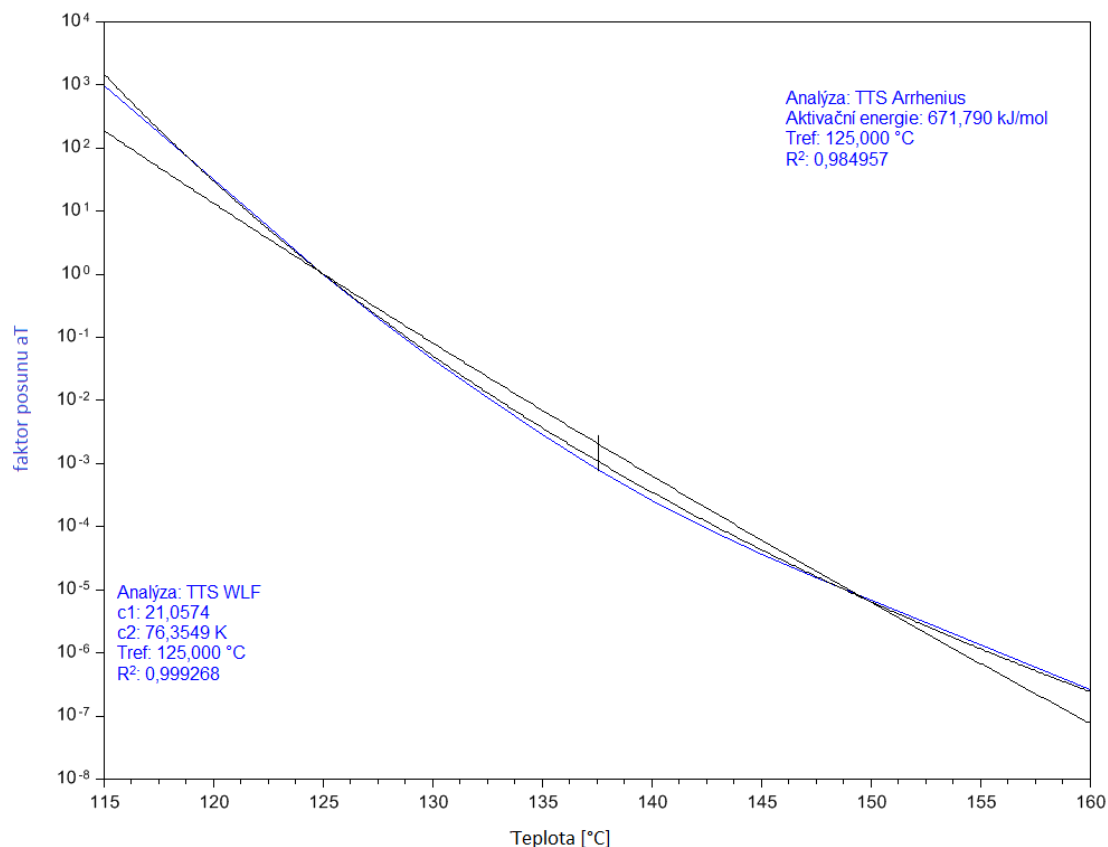


Obr. 3.3.6 Hlavní křivka znázorňující závislost elastického modulu na frekvenci (při referenční teplotě 125 °C a teplotním kroku 2,5 °C)

Závislost faktoru posunu na teplotě, která je uvedena na obrázku (viz. Obr. 3.3.7) byla i pro toto měření vykreslena v omezeném teplotním rozsahu. Jak již bylo uvedeno u předchozího měření, průběh výsledné křivky mimo zvolený teplotní rozsah (v tomto případě byl zvolen rozsah od 115 do 160 °C) není právě ideální. Neideální tvar křivek mimo tento zvolený rozsah je pravděpodobně způsoben materiálem. Zvolený materiál, tedy SKLOTEXTIT FR4 není pro metodu TTS zcela vhodný (viz. Podkapitola 3.3.1 Sklotextit FR4)

Jak je vidět z grafu (viz Obr. 3.3.7) tak analýza WLF skoro přesně kopíruje průběh závislosti faktoru posunu. Zjištěné hodnoty konstant materiálu $C_1=21,0574$ a $C_2=76,3549$ na rozdíl od hodnot v měření s vyšším teplotním krokem již řádově odpovídají teoretickým hodnotám uvedeným v předchozí kapitole, lze je považovat za správné.

Analýza podle Arrhenia určila hodnotu změřené aktivační energii $E= 671,790$ kJ/mol.



Obr. 3.3.7 Závislost faktoru posunu na teplotě s Arrheniovou a WLF analýzou při kroku 2,5 °C

Jak ukazují obrázky (viz Obr. 3.3.8 a Obr. 3.3.9), tak průběh hlavní křivky je silně ovlivněn zvolenou referenční teplotou. Vykreslené průběhy elastického a ztrátového modulu pro zvolené referenční teploty v teplotním rozsahu 100 až 140 °C nám především demonstrují frekvenční závislost obou modulů. Z těchto průběhů vyplývá frekvenční závislost teploty skelného přechodu T_g . V následující tabulce (viz Tab. 11) je uvedena teplota skelného přechodu a k ní odpovídající frekvence získaná jako vrcholová hodnota ztrátového modulu a počátek poklesu elastického modulu a vrchol $\tan \delta$.

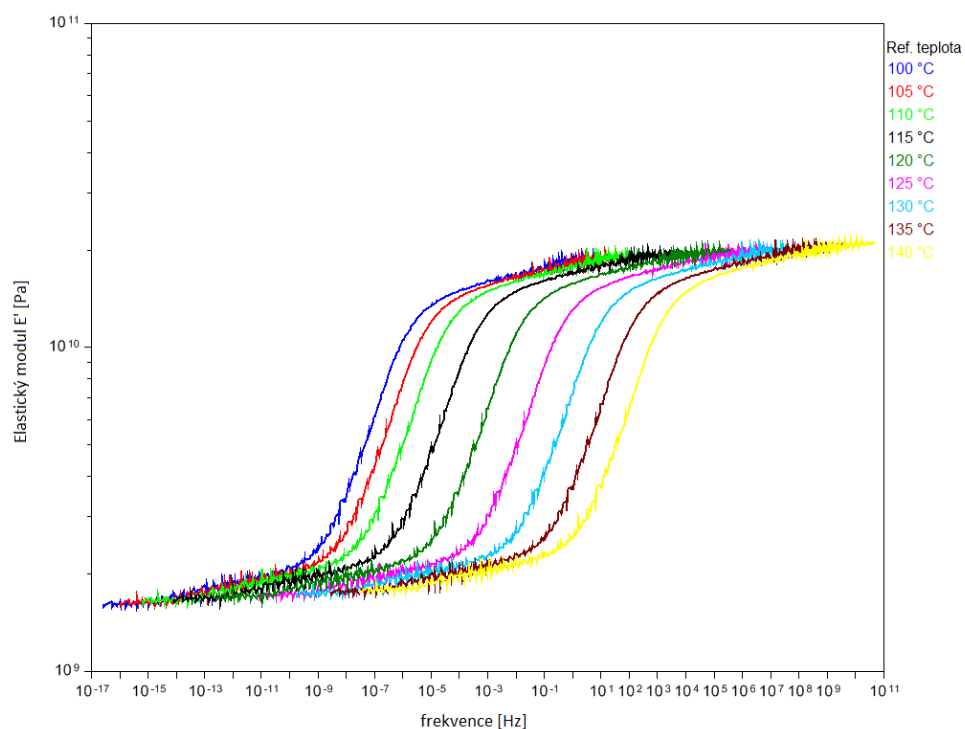
Tab. 11 Závislost velikosti teploty skelného přechodu na frekvenci (SKLOTEXTIT)

Teplota skelného přechodu [°C]	Frekvence [Hz] (modul E')	Frekvence [Hz] (modul E'')	Frekvence [Hz] (tan δ)
100	$4,662 \times 10^{-6}$	$3,972 \times 10^{-7}$	$3,446 \times 10^{-8}$
105	$2,001 \times 10^{-5}$	$1,693 \times 10^{-6}$	$1,469 \times 10^{-7}$
110	$1,130 \times 10^{-4}$	$9,523 \times 10^{-6}$	$8,261 \times 10^{-7}$
115	$1,541 \times 10^{-3}$	$1,307 \times 10^{-4}$	$1,333 \times 10^{-5}$
120	0,047	$4,005 \times 10^{-3}$	$3,474 \times 10^{-4}$
125	1,638	0,126	$8,334 \times 10^{-3}$
130	40,996	2,850	0,217
135	813,172	43,472	4,248
140	11447,1	461,463	59,98

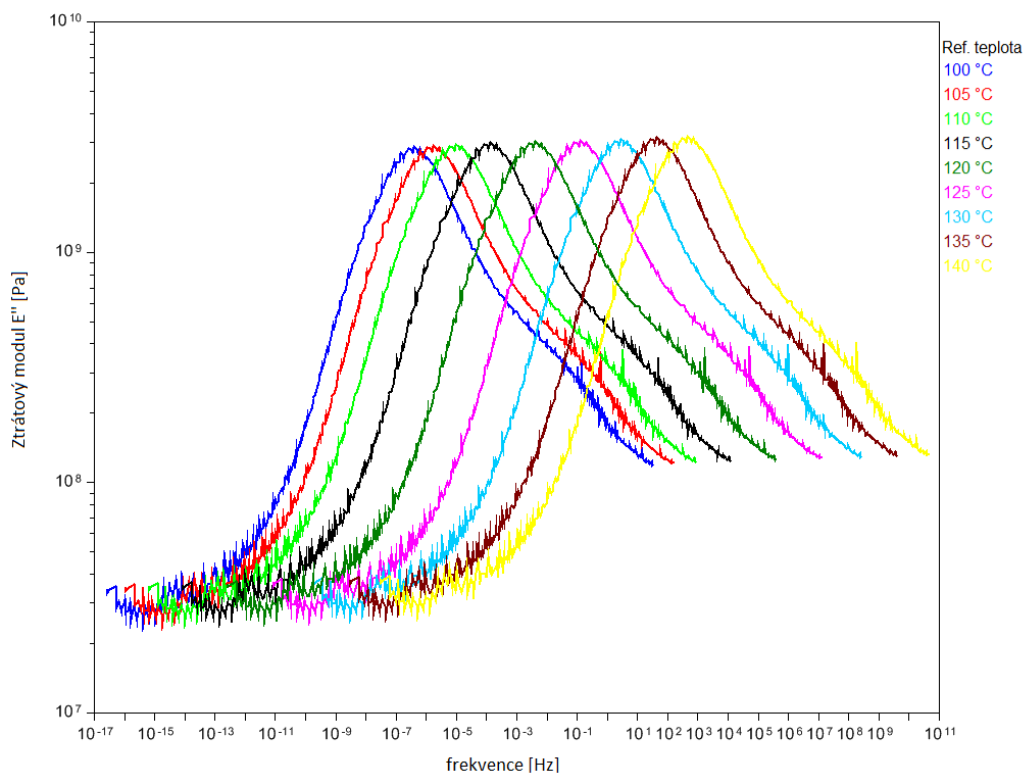
Jak znázorňuje tabulka, čím nižší frekvence působí na vzorek, tím je také nižší teplota skelného přechodu T_g . Z toho je tedy jasné, že teploty skelného přechodu T_g lze dosáhnout nejen zvyšováním teploty, ale i mechanicky. Pokud chci tedy materiál užívat v prostředí, kde bude jak frekvenčně (například vibracemi) tak tepelně namáhán je potřeba brát v potaz, že toto frekvenční namáhání má za následek změnu teploty skelného přechodu T_g . Pokud změříme frekvenci, která bude na materiál působit, a víme, jakým teplotám bude vystaven, můžeme pak na základě dat z TTS jednoznačně určit, jestli je vhodné daný materiál použít. Vyhnete se tím tak použití materiálů v nevhodném prostředí, což by mohlo zapříčinit zničení zařízení, jehož jsou součástí.

Z obrázků (viz Obr. 3.3.8 a Obr. 3.3.9) je vidět, že při stejné frekvenci dosáhneme nižších hodnot jak elastického tak ztrátového modulu pro vyšší teploty a naopak pro nižší teploty dosáhneme vyššího modulu.

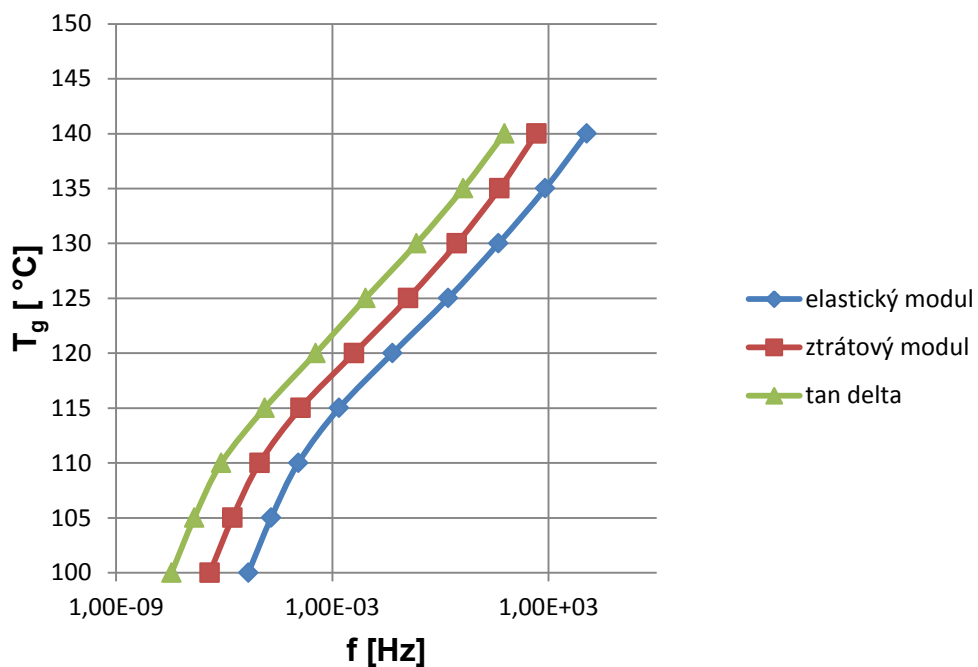
Na obrázku (viz Obr. 3.4.0) je znázorněna již dříve zmiňovaná závislost teploty skelného přechodu T_g na frekvenci, získaná z $\tan \delta$, elastického a ztrátového modulu. Protože rozsah frekvencí pro zvolené teploty se pohybuje v řádech od 10^{-8} až 10^4 Hz je vzhledem k měřítku grafu nemožné zobrazit rozdíly mezi jednotlivými průběhy. Graf tedy jen slouží k potvrzení již dříve zmiňovaného tvrzení, že velikost teploty skelného přechodu T_g roste s frekvencí.



Obr. 3.3.8 Závislost elastického modulu na frekvenci pro různé referenční teploty (SKLOTEXTIT)



Obr. 3.3.9 Závislost ztrátového modulu na frekvenci pro různé referenční teploty (SKLOTEXTIT)

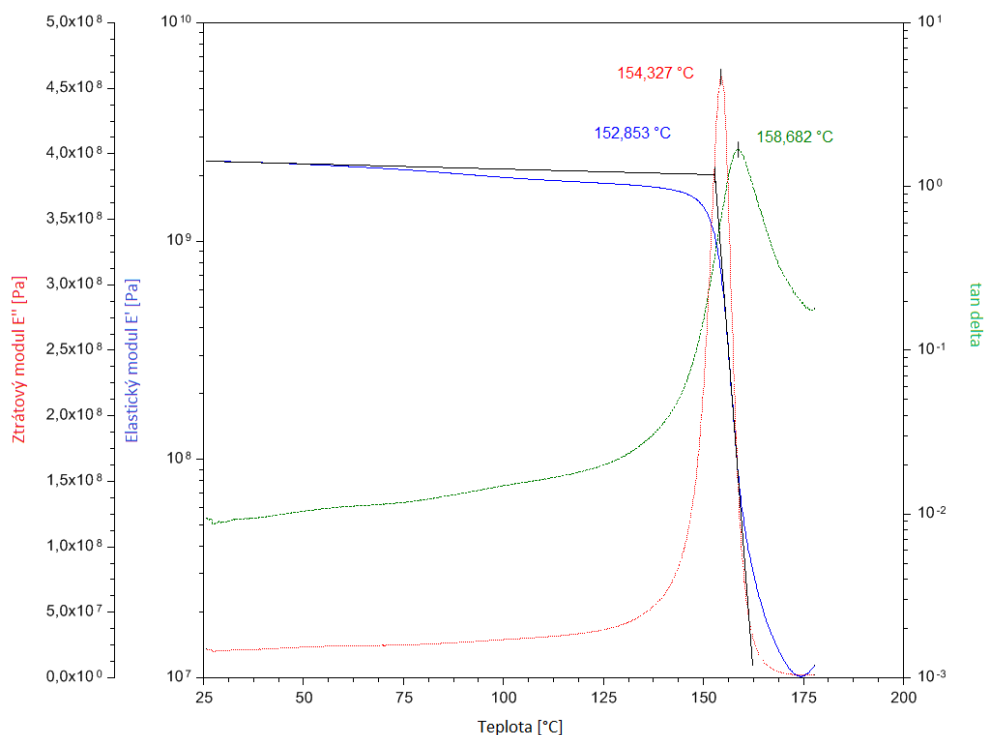


Obr. 3.4.0 Závislost teploty skelného přechodu na frekvenci (SKLOTEXTIT)

3.3.4 Úvodní měření na Polykarbonátu

Protože vzorky Polykarbonátu byly součástí příslušenství analyzátoru nebylo již nutno provádět DMA analýzu pro zjištění teploty skelného přechodu, neboť tento test již byl proveden a proto byly v rámci zrychlení měření použita již naměřená data.

Tato data byla vyhodnocena a byla z nich určena teplota skelného přechodu T_g (viz Obr. 3.4.1).



Obr. 3.4.1 Získané hodnoty teplot skelného přechodu Polykarbonátu

Z dostupných dat jsme opět získaly tři hodnoty teplot skelného přechodu T_g . První daná počátkem prudkého poklesu elastického modulu je 152,853 °C. Druhá teplota daná jako špičková hodnota průběhu ztrátového modulu je 154,327 °C. Poslední získaná teplota je dána špičkovou hodnotou průběhu $\tan \delta$ a má hodnotu 158,682 °C.

3.3.5 Polykarbonát - metoda TTS

Vzhledem ke zjištění z předchozího měření materiálu, kdy se ukázala jako nesprávná volba vysokého teplotního kroku a získané průběhy a data byla vyhodnocena jako nepřesná, bylo nové měření prováděné na polykarbonátu, prováděno rovnou s teplotním krokem 2,5 °C.

Tab. 12 Zvolené parametry pro metodu TTS pro polykarbonát

Teplotní rozsah	110 až 180 °C
Teplotní skok	2,5 °C
Čas pro stabilizaci teploty v pícce	5 min
Amplituda	20 μm
Frekvenční rozsah¹⁹	0,01 až 1 Hz

Jak je uvedeno v tabulce (viz Tab. 12) rozsah měřených teplot byl nastaven od 110 do 180 °C. Měření ovšem neproběhlo až do konce nastaveného rozsahu, neboť byl v průběhu testu překročen dovolený průhyb vzorku (čelisti analyzátoru dosáhly svého maxima). Z toho důvodu bylo měření přerušeno na teplotě 170 °C a posledních několik hodnot je třeba brát s rezervou. Proto byl pro účely vyhodnocení zúžen teplotní rozsah na 130 až 160 °C. Průhyb vzorku po konci měření je vidět na obrázcích v příloze (viz Obr. A8 a Obr. A9).

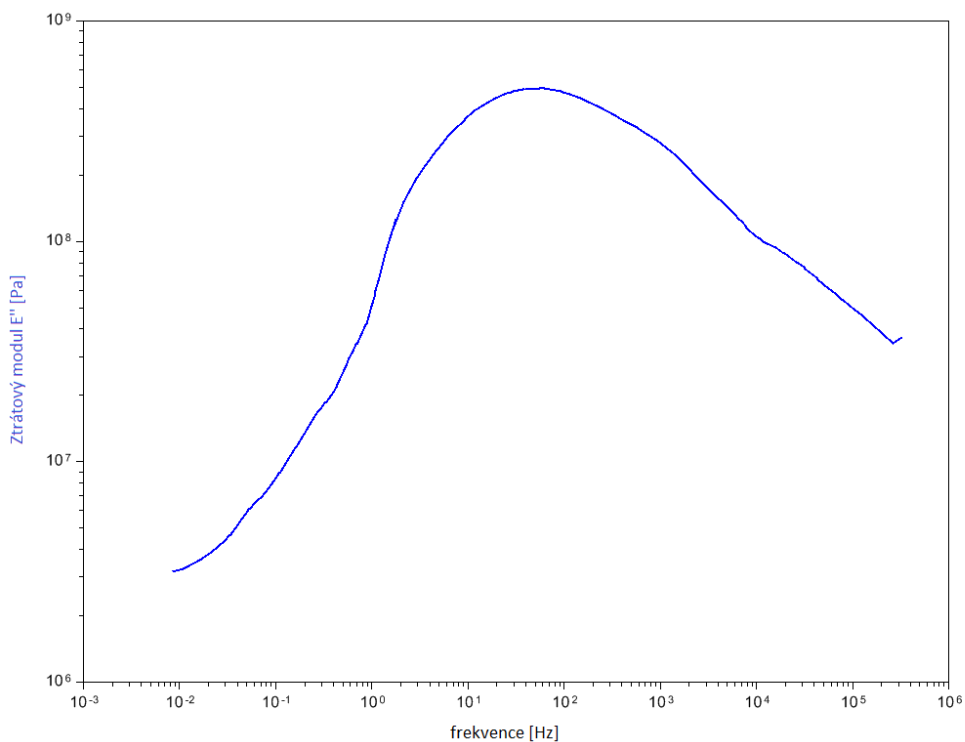
Referenční teplota pro polykarbonát byla stejně jako v případě SKLOTEXTITU volena s ohledem na teplotu skelného přechodu T_g . Opět byla zvolena podle teploty určené z vrcholu průběhu ztrátového modulu, která byla stanovena na 154,327 °C. Byla tedy zvolena referenční teplota 155 °C, která byla nejbližší k teplotě skelného přechodu.

Výsledné průběhy hlavních křivek byly hlavně v oblasti nižších frekvencích značně „kostrbaté“. Z tohoto důvodu byly křivky v softwaru Trios vyhlazeny.

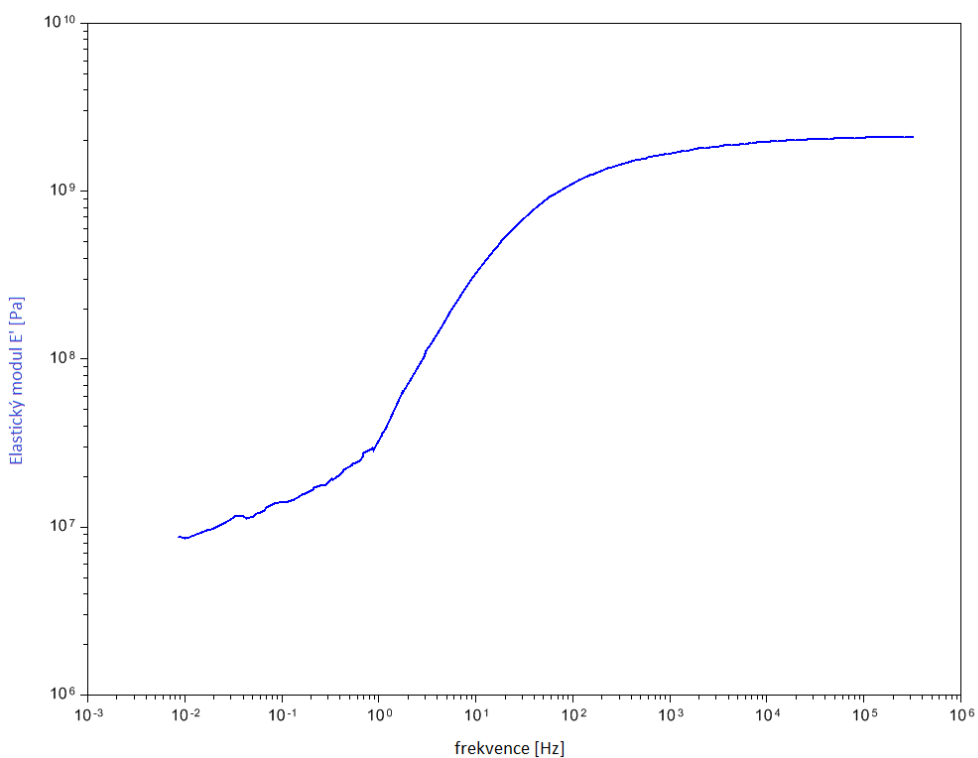
K maximálnímu rozptylu energie, určenému z obrázku (viz Obr. 3.4.2) dochází při frekvenci 55,691 Hz.

Z obrázku znázorňujícího frekvenční závislost elastického modulu (viz Obr. 3.4.3) se dá určit, že polykarbonát se chová jako guma (kaučukovitý stav) při frekvencích do 0,649 Hz. Naopak jako pevná látka s vysokým elastickým modulem se chová od 33,038 Hz. Tyto udané frekvence samozřejmě platí jen pro zvolenou referenční teplotu 155 °C. Pokud se zvolí referenční teplota jiná, změní se i tyto frekvence.

¹⁹ V tomto frekvenčním rozsahu bylo provedeno měření na 11 logaritmičticky odstupňovaných frekvencích.



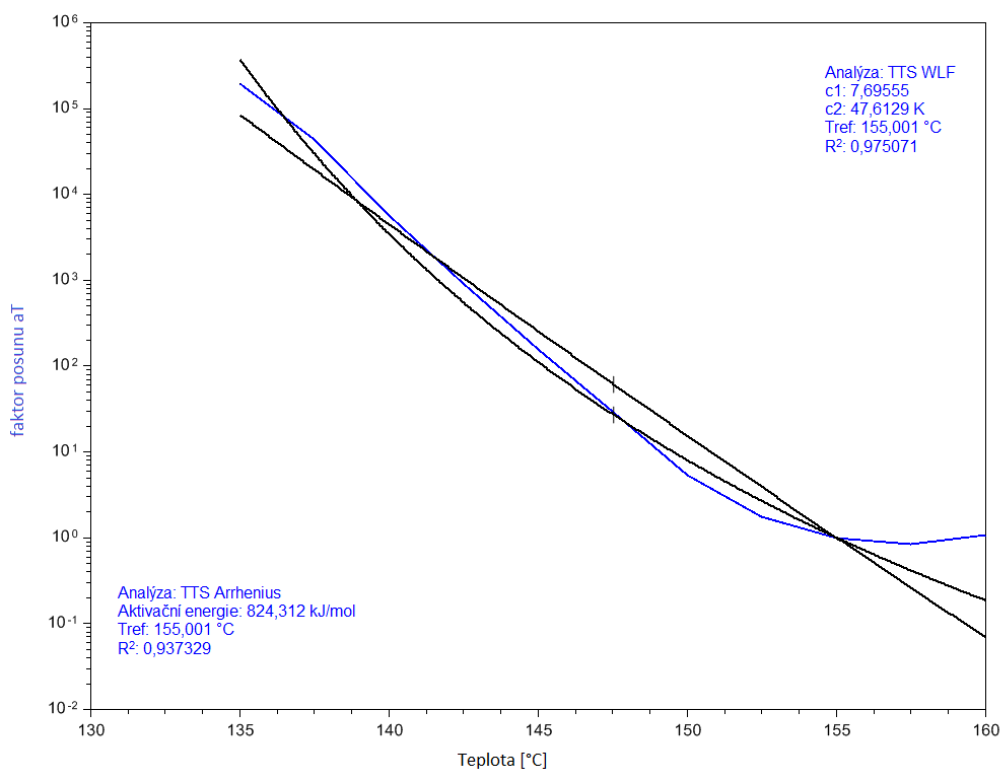
Obr. 3.4.2 Hlavní křivka znázorňující závislost ztrátového modulu na frekvenci (při referenční teplotě 155 °C)



Obr. 3.4.3 Hlavní křivka znázorňující závislost ztrátového modulu na frekvenci (při referenční teplotě 155 °C)

Jak je vidět z grafu (viz Obr. 3.4.4) tak analýza WLF přesně kopíruje průběh závislosti faktoru posunu. Zjištěné hodnoty konstant materiálu jsou $C_1=7,6956$ a $C_2=47,6129$.

Analýza podle Arrhenia určila hodnotu změřené aktivační energii $E= 824,312$ kJ/mol.



Obr. 3.4.4 Závislost faktoru posunu na teplotě s Arrheniovou a WLF analýzou

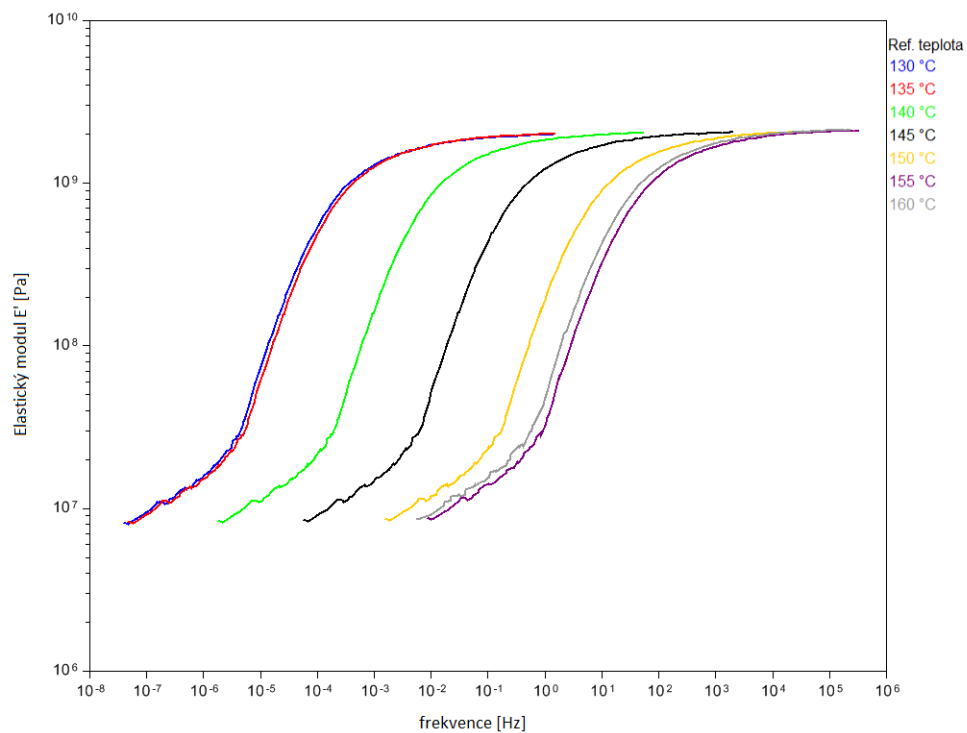
Na obrázcích (viz Obr. 3.4.5 a Obr. 3.4.6) je možné pozorovat průběhy elastického a ztrátového modulu pro zvolené referenční teploty v teplotním rozsahu 130 až 140 $^\circ\text{C}$ v závislosti na frekvenci. V Tab. 13 je uvedena teplota skelného přechodu a jí odpovídající frekvence získaná jako vrcholová hodnota ztrátového modulu a počátek poklesu elastického modulu a vrchol $\tan \delta$.

Tab. 13 Závislost velikosti teploty skelného přechodu na frekvenci (Polykarbonát)

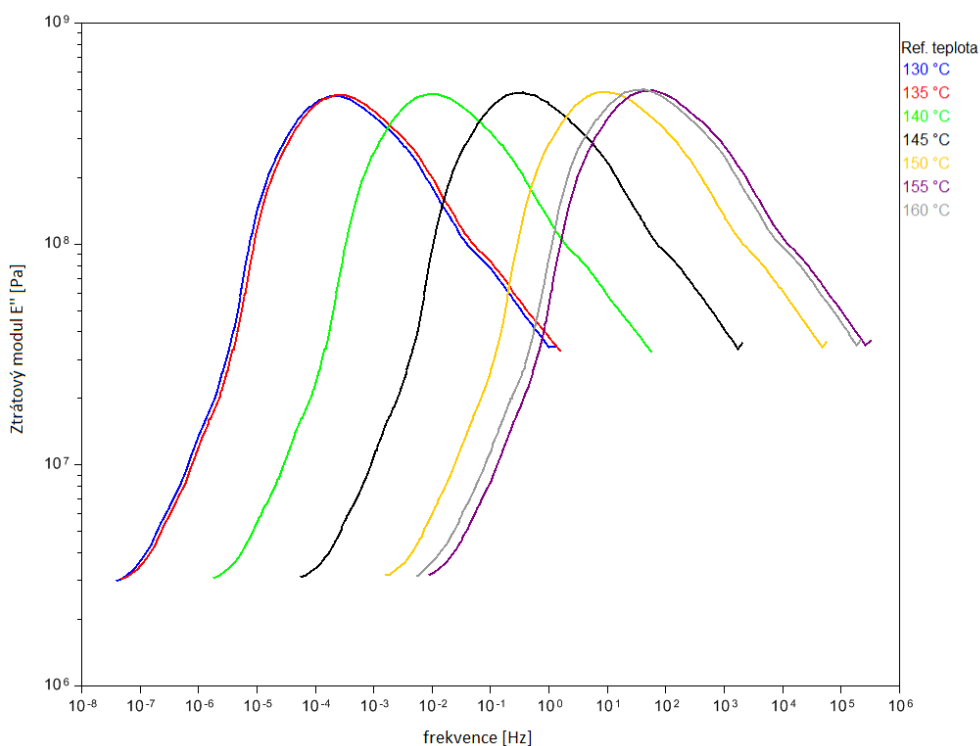
Teplota skelného přechodu [°C]	Frekvence [Hz] (modul E')	Frekvence [Hz] (modul E'')	Frekvence [Hz] (tan δ)
130	$1,496 \times 10^{-4}$	$2,213 \times 10^{-4}$	$1,016 \times 10^{-5}$
135	$1,803 \times 10^{-4}$	$2,669 \times 10^{-4}$	$1,226 \times 10^{-5}$
140	$6,780 \times 10^{-3}$	0,010	$4,592 \times 10^{-4}$
145	0,213	0,352	0,015
150	5,807	9,896	0,400
155	33,038	55,691	2,170
160	24,762	39,046	1,489

Z tabulky vyplývá, že čím vyšší frekvencí působil na vzorek, tím větší je i teplota skelného přechodu T_g . Ovšem to platí jen do určité teploty skelného přechodu. Po dosažení této teploty (cca 155 °C) jejím dalším zvyšováním, naopak frekvence potřebná pro dosažení teploty skelného přechodu klesá. Na obrázcích (viz Obr. 3.4.5 a Obr. 3.4.6) jsou vidět průběhy elastického a ztrátového modulu pro několik zvolených referenčních teplot.

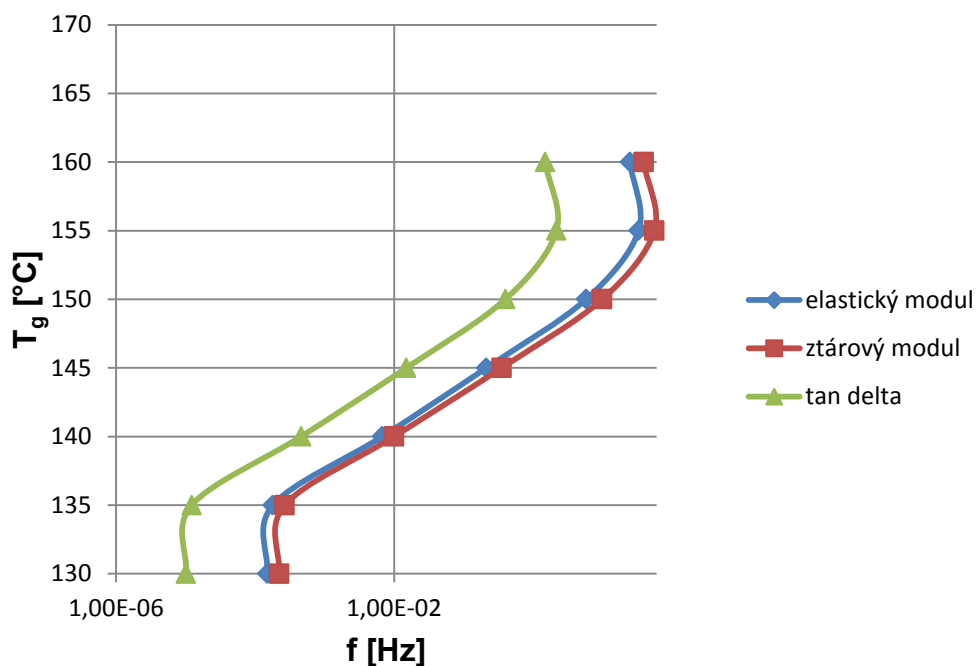
Na obrázku (viz Obr. 3.4.7) je pak znázorněna závislost teploty skelného přechodu T_g na frekvenci, získaná z tan δ, elastického a ztrátového modulu. Na rozdíl od obdobného grafu pro SKLOTEXTIT je na tomto průběhu již vidět rozdíly mezi jednotlivými frekvencemi podle způsobu jejich získání (tan δ, elastický a ztrátový modul). To je dáno tím, že k navození teploty skelného přechodu T_g mechanicky není u polykarbonátu potřeba tak velký rozsah frekvencí jako u SKLOTEXTITU.



Obr. 3.4.5 Závislost elastického modulu na frekvenci pro různé referenční teploty (polykarbonát)



Obr. 3.4.6 Závislost ztrátového modulu na frekvenci pro různé referenční teploty (polykarbonát)

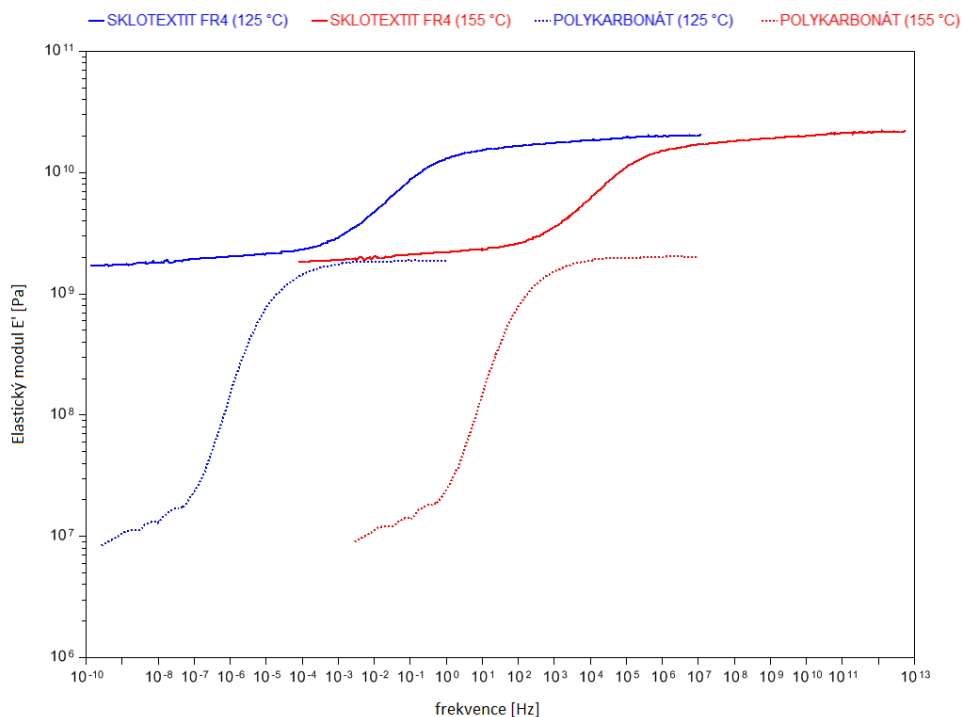


Obr. 3.4.7 Závislost teploty skelného přechodu na frekvenci (polykarbonát)

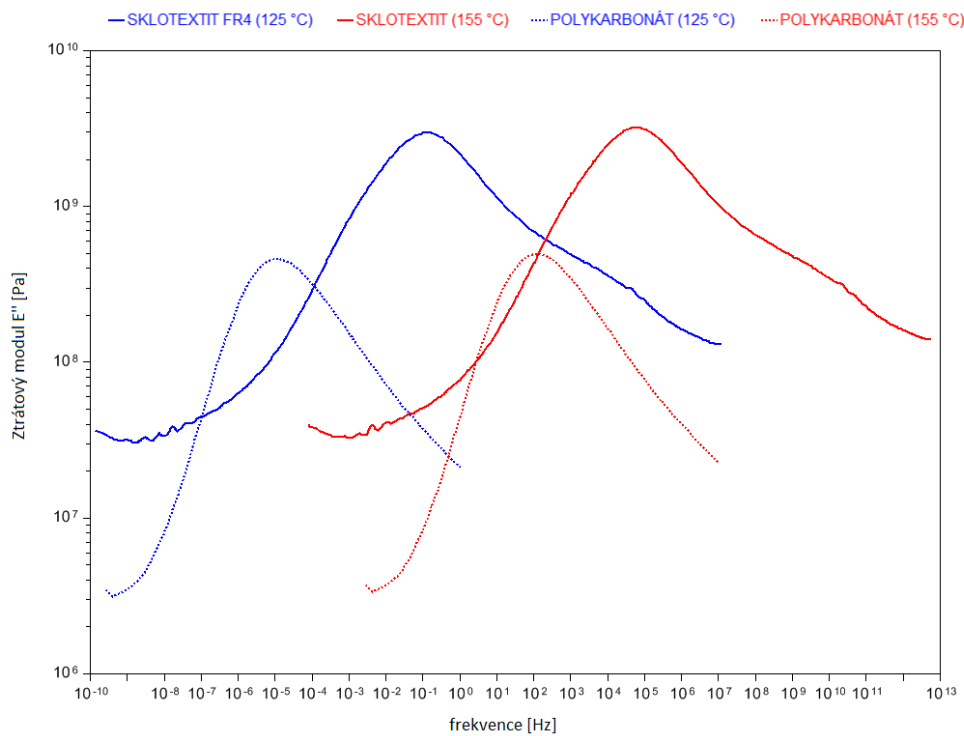
3.3.6 Porovnání obou měřených materiálů

Přestože jde v případě obou měřených materiálů o dva odlišné elektroizolační materiály, není na škodu si je porovnat. Při porovnávání obou materiálů, tedy SKLOTEXTITU a polykarbonátu budeme brát v úvahu data získaná při měření s teplotním krokem 2,5 °C. U obou těchto měření byl nastaven stejný frekvenční rozsah, amplituda, teplotní krok a čas pro stabilizaci teploty v píce. Naopak rozsah měřených teplot byl zvolen pro každý materiál různý s ohledem na odlišné hodnoty teploty skelného přechodu T_g . Naštěstí teploty skelného přechodu obou materiálů byly natolik blízké, že se nastavené teplotní rozsahy překrývaly, a proto nic nebrání v jejich porovnání.

Na obrázcích (viz Obr. 3.4.8 a Obr. 3.4.9) jsou zobrazeny průběhy elastického a ztrátového modulu na frekvenci pro referenční teploty 125 °C (teplota skelného přechodu SKLOTEXTITU) a 155 °C (teplota skelného přechodu polykarbonátu).



Obr. 3.4.8 Průběhy elastických modulů obou měřených materiálů (pro referenční teploty 125 a 155 °C)



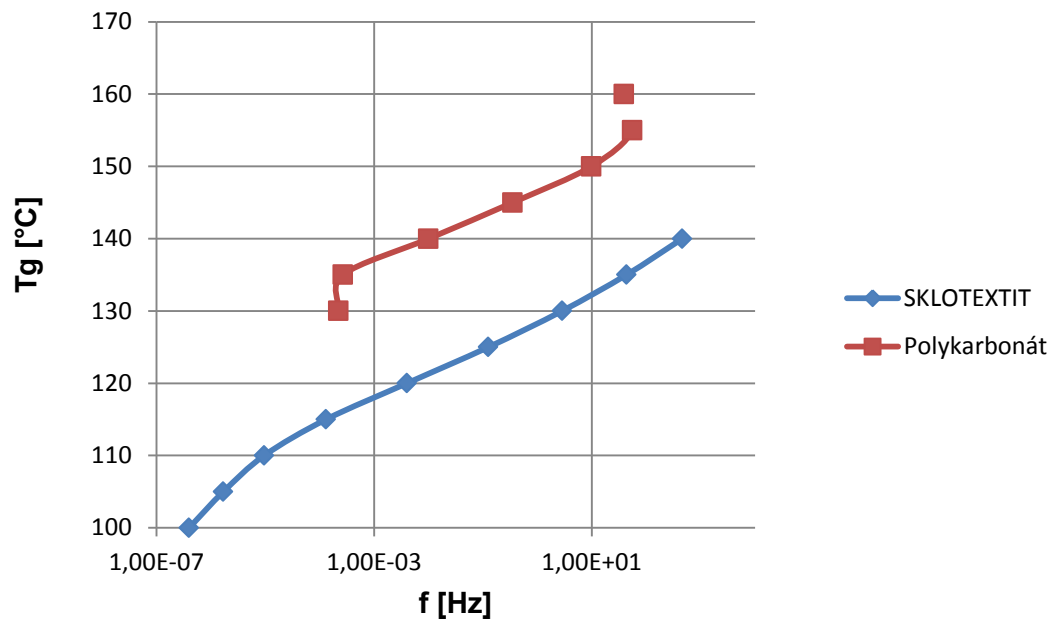
Obr. 3.4.9 Průběhy ztrátových modulů obou měřených materiálů (pro referenční teploty 125 a 155 °C)

Pokud se podíváme na průběh elastického modulu u obou materiálů, můžeme si na první pohled všimnout dvou věcí. Za prvé, frekvenční rozsah oblasti skelného přechodu (oblast kde dochází k prudkému nárůstu modulu) u SKLOTEXTITU je oproti polykarbonátu větší pohybuje se v řádu 10^3 Hz. Naproti tomu u polykarbonátu je tento rozsah „pouze“ v řádu 10^2 Hz. A za druhé, nárůst elastického modulu u SKLOTEXTITU je znatelně menší než u polykarbonátu. U SKLOTEXTITU je tento nárůst řádově 10^1 Pa a u polykarbonátu o řád vyšší, tedy 10^2 Pa. Přesto se ale u SKLOTEXTITU pohybujeme ve vyšších řádech elastického modulu.

Při bližším pohledu na průběh ztrátového modulu obou materiálů je vidět, že pro dosažení teploty skelného přechodu mechanicky (u obou zvolených referenčních teplot) vyžaduje polykarbonát zhruba o dva řády nižší frekvenci. Polykarbonát také dosahuje zhruba o řád nižších hodnot ztrátového modulu.

Jak bylo v předchozích měřeních zjištěno, velikost teploty skelného přechodu T_g je silně frekvenčně závislá, neboli lze ji dosáhnout mechanicky. Zatímco u prvního z měřených materiálů SKLOTEXTITU má zvyšování frekvence za následek také zvyšování teploty skelného přechodu. Tak u druhého materiálu, tedy polykarbonátu zvyšování frekvence vedlo ke zvyšování teploty skelného přechodu jen do určité teploty (resp. frekvence), po dosažení této teploty (cca $155\text{ }^\circ\text{C}$), což je teplota skelného přechodu zjištěná běžnou analýzou, došlo k tomu, že volbou vyšší referenční teploty se naopak frekvence potřebná k jejímu dosažení mechanicky naopak začala snižovat (viz Obr. 3.5.0).

V předchozím odstavci popsany rozdíl v chování obou materiálů je patrně způsoben rozdílným charakterem obou testovaných materiálů. V případě SKLOTEXTITU jde o reaktoplast, který zůstane pevný i po dosažení teploty skelného přechodu. Zatímco polykarbonát je termoplast, přesněji řečeno amorfní termoplast (existují také semikrystalické termoplasty, které mají tak malý podíl amorfní složky, že oblastí skelného přechodu vůbec nedisponují), který po dosažení teploty skelného přechodu teče.



Obr. 3.5.0. Porovnání frekvenční závislosti teplot skelného přechodu SKLOTEXTITU a polykarbonátu (ze ztrátového modulu E'')

Závěr

První kapitola této práce byla věnována dynamické mechanické analýze. Bylo vysvětleno, jak tento druh analýzy vznikl, v čem spočívá, jaké má použití atd. V jedné z podkapitol byly uvedeny typy držáků vzorků, tedy jaké geometrie lze pro měření zvolit. V další z podkapitol byly uvedeny příklady konkrétních měření, která je pomocí DMA možno provést. Dále byl součástí této kapitoly stručný přehled nejznámějších výrobců DMA. U každého z těchto výrobců byl uveden a stručně popsán jejich nejběžnější model analyzátoru.

Druhá kapitola se zabývala konkrétním druhem měření uvedeným v zadání práce, tedy metodou TTS. Metoda byla v této kapitole vysvětlena, byl uveden teoretický princip, na kterém pracuje a stručně bylo nastíněno pro jaké materiály je vhodná.

Třetí a patrně nejrozsáhlejší kapitola byla věnována experimentálnímu měření. Nejprve zde byly uvedeny zvolené materiály. Byly zvoleny dva materiály, z kterých byly vyrobeny vzorky o požadovaných rozměrech. Prvním zvoleným materiálem byl SKLOTEXTIT FR4. Na tomto materiálu byla provedena tři samostatná měření. V případě prvního měření šlo o změření teploty skelného přechodu T_g , abychom pak mohli zvolit nejvhodnější referenční teplotu pro měření metodou TTS. Při prvním měření metodou TTS na materiálu SKLOTEXTIT FR4 bylo zjištěno, že pro získání přesných dat je třeba věnovat značnou pozornost volbě teplotního kroku. Volba velkého teplotního kroku (v případě tohoto měření byl teplotní krok 10 °C) měla totiž za následek značnou nepřesnost naměřených dat. Z tohoto důvodu bylo na materiálu provedeno druhé měření. Po zkušenostech získaných při prvním a dalo by se říci orientačním měření metodou TTS, byla věnována zvýšená pozornost nastavení parametrů měření. Proto byl zvolen menší teplotní krok (2,5 °C), což mělo sice za následek nárůst doby měření z cca 10 hodin na 26 hodin, ale získaná data byla o mnoho přesnější. Druhým vybraným materiálem byl polykarbonát, na němž bylo provedeno pouze jedno měření metodou TTS.

Při analýze naměřených dat byla ověřena schopnost metody charakterizovat materiál i mimo frekvenční rozsah analyzátoru (DMA Q800 má udáván frekvenční rozsah 0,01 až 200 Hz). Získané hlavní křivky zobrazují chování materiálu v daleko větším rozsahu frekvencí. Při porovnání průběhů pro různé referenční teploty u obou materiálů bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu materiálu T_g je frekvenčně závislá. A lze ji tedy dosáhnout nejen pomocí teploty, ale také mechanicky.

V případě SKLOTEXTITU docházelo k růstu teploty skelného přechodu spolu s růstem frekvence. Zatímco u polykarbonátu docházelo k růstu frekvence jen do určité teploty (cca 155 °C), poté při růstu teploty docházelo naopak ke zmenšování frekvence. Znalost frekvenční závislosti teploty skelného přechodu materiálu lze v praxi využít při návrhu různých zařízení, popřípadě umožňuje vyhnout se instalaci zařízení v prostředí, které je vzhledem k materiálům, z nichž je sestaveno nevhodné.

Experimentální část práce sloužila k několika účelům. Za prvé bylo vyzkoušeno měření metodou TTS, při tom bylo zjištěno, na co si je třeba dávat pozor při nastavování měření. Z naměřených dat obou materiálů byla získána frekvenční závislost teploty skelného přechodu. S porovnání materiálů bylo zjištěno, že frekvenční závislost obou materiálů se liší nejen v rozsazích ale i v reakci na změnu teploty. Ze získaných dat se dá usuzovat, že by bylo zajímavé provést další měření metodou TTS pro různě staré vzorky téhož materiálu a sledovat jak se budou měnit sledované veličiny.

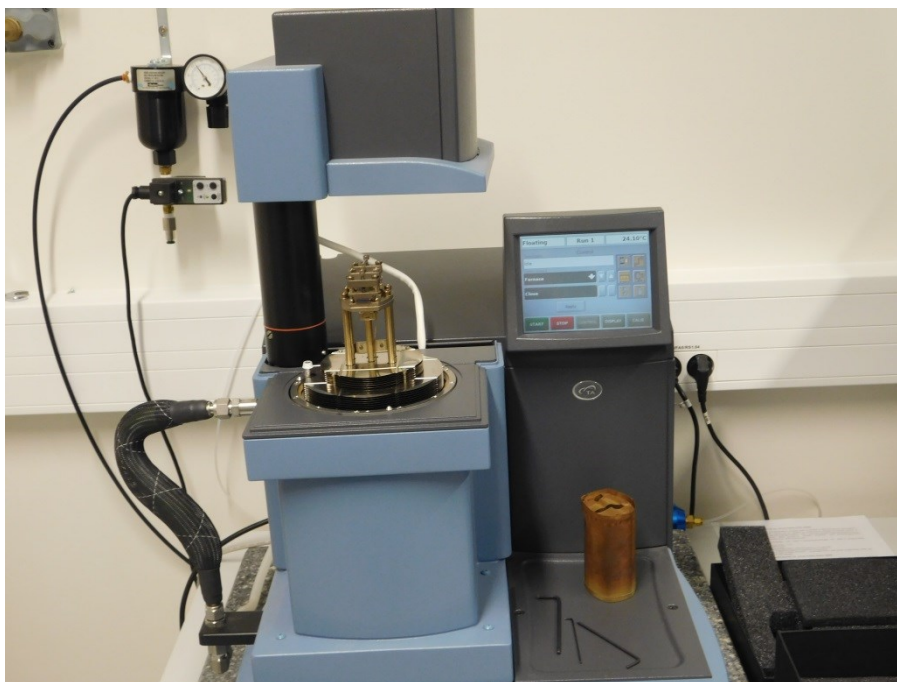
S rychlostí jakou se dnes rozvíjí technika, je výběr vhodného materiálu pro danou aplikaci snad ještě důležitější než dříve. Vzhledem k tomu jakou roli dnes při vývoji různých elektrických zařízení hrají peníze, může nedostatečná znalost elektroizolačních materiálů použitých v zařízení způsobit výrobci značné ztráty. Je proto nasnadě prozkoumat důkladně vlastnosti použitého materiálu již při návrhu zařízení, například právě pomocí dynamické mechanické analýzy.

Seznam literatury a informačních zdrojů

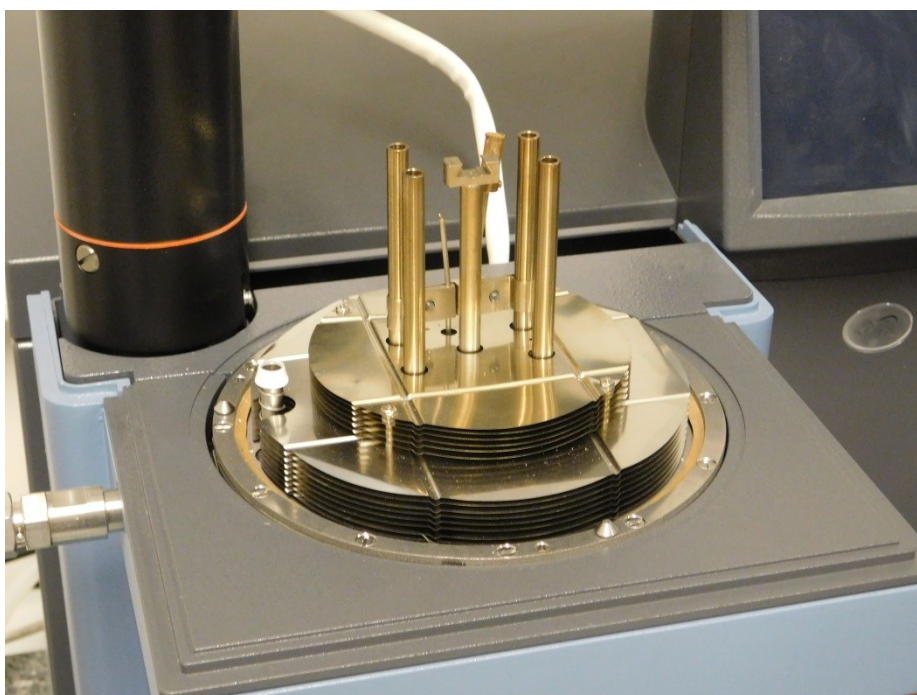
- [1] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, 2005.
- [2] PerkinElmer Inc, "Introduction to Dynamic Mechanical Analysis," *PerkinElmer Inc*, p. 24, 2008.
- [3] K. P. Menard, *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. CRC Press, 1999.
- [4] PerkinElmer Inc, "Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - A Beginner's Guide," *Introd. to DMA*, pp. 1–23, 2008.
- [5] Wikipedia, "Rheology." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Rheology>. [Accessed: 08-Nov-2016].
- [6] Malvern, "Rheology and Viscosity." [Online]. Available: <http://www.malvern.com/en/products/measurement-type/rheology-viscosity/>. [Accessed: 29-Mar-2017].
- [7] M. E. Brown, "Introduction To Thermal Analysis Techniques And Applications 2d ed - Michael E. Brown.pdf," *Mineral. Mag.*, vol. 53, no. 373, pp. 662–662, 2001.
- [8] N. Aslam, "Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)," p. 13, 2016.
- [9] TA Instruments, "TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer."
- [10] Cambridge Polymer Group, "Glass Transition Determination by DMA," 2013.
- [11] G. D. Sims and S. J. P. Gnaniah, "Improved Procedures for the Determination of Tg by Dynamic Mechanical Analysis," 2009.
- [12] Veritas, "Dynamical Mechanical Analysis (DMA)." [Online]. Available: <http://www.veritaslab.com/services/analytical-techniques/dma/>. [Accessed: 03-Dec-2016].
- [13] A. Tetik, "What are some common applications of dynamic mechanical analysis?," *Quora*, 2016. [Online]. Available: <https://www.quora.com/What-are-some-common-applications-of-dynamic-mechanical-analysis>. [Accessed: 21-Nov-2016].
- [14] T. Instruments, "About TA Instruments." [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/about-ta-instruments/>. [Accessed: 16-Feb-2017].
- [15] TA Instruments, "DMA Q800 specifications."
- [16] Wikipedia, "PerkinElmer." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/PerkinElmer>. [Accessed: 16-Feb-2016].
- [17] PerkinElmer Inc, "DMA 8000." [Online]. Available: <https://www.perkinelmer.com/product/dma-8000-analyzer-qtz-window-ssti-clamp-n5330101>. [Accessed: 01-Mar-2017].
- [18] PerkinElmer Inc, "DMA 8000 Dynamic Mechanical Analyzer," 2014. [Online]. Available: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_DMA8000.pdf. [Accessed: 01-Mar-2017].
- [19] N. Group, "NETZSCH Group." [Online]. Available: <https://www.netzsch.com/en/header/company/netzsch-group/>. [Accessed: 16-Feb-2017].
- [20] Wikipedia, "Netzsch Group." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Netzsch_Group. [Accessed: 16-Feb-2017].
- [21] N. Group, "DMA 242 E Artemis." [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/dynamic-mechanical-thermal-analysis/dma-242-e-artemis/>. [Accessed: 01-Mar-2017].
- [22] N. Group, "DMA 242 E Artemis brochure," p. 24.
- [23] Wikipedia, "Mettler Toledo." [Online]. Available: https://cs.wikipedia.org/wiki/Mettler_Toledo. [Accessed: 10-Apr-2017].
- [24] M. Toledo, "DMA 1." [Online]. Available: http://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA/DMA1.html. [Accessed: 10-Apr-2017].
- [25] Wikipedia, "Hitachi." [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hitachi>. [Accessed: 21-Mar-2017].
- [26] R. Instruments, "DMA7100." [Online]. Available: <http://www.rtinstruments.com/products/hitachi-high-tech/exstar-dms7100/>. [Accessed: 21-Mar-2017].
- [27] S. E. Bin Wadud, "Time-Temperature Superposition Using DMA Creep Data," pp. 8–11.
- [28] TA Instruments, "DMA Training Course."
- [29] TA Instruments, "DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer Time-Temperature Superposition," pp. 1–18.
- [30] C. J. B. K.G.N.C. Alwis, "Time-Temperature Superposition to determine the Stress- Rupture of Aramid Fibres," pp. 1–19.
- [31] TA Instruments, "Rheology applications note: Application of Time-Temperature Superposition Principles to Rheology," vol. i.

- [32] Sklotextit.cz, “Sklotextit FR4.” [Online]. Available: http://www.sklotextit.cz/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=41&Itemid=59. [Accessed: 08-Mar-2017].
- [33] R. Polanský, V. Mentlík, P. Prosr, and J. Sušir, “Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate,” *Polym. Test.*, vol. 28, pp. 428–436, 2009.
- [34] TechPlasty, “Polykarbonát.” [Online]. Available: <http://www.techplasty.sk/material/polykarbonat/pc-ciry-polykarbonat>. [Accessed: 14-Apr-2017].
- [35] Wikipedia, “Polykarbonát.” [Online]. Available: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polykarbonát>. [Accessed: 14-Apr-2017].
- [36] J. H. Poynting, “On Pressure Perpendicular to the Shear Planes in Finite Pure Shears, and on the Lengthening of Loaded Wires When Twisted,” 1909. [Online]. Available: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/82/557/546>. [Accessed: 12-Dec-2016].
- [37] Wikipedia, “Hookův zákon.” [Online]. Available: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hookův_zákon. [Accessed: 28-Oct-2016].
- [38] I. L. VILČ, “VLIV TEPLoty A ČASU NA PODÍL KRYSTALICKÉ A AMORFNÍ FÁZE V POLYPROPYLENU,” VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2010.
- [39] Wikipedia, “Amorfní látka.” [Online]. Available: https://cs.wikipedia.org/wiki/Amorfní_látka. [Accessed: 14-Apr-2017].

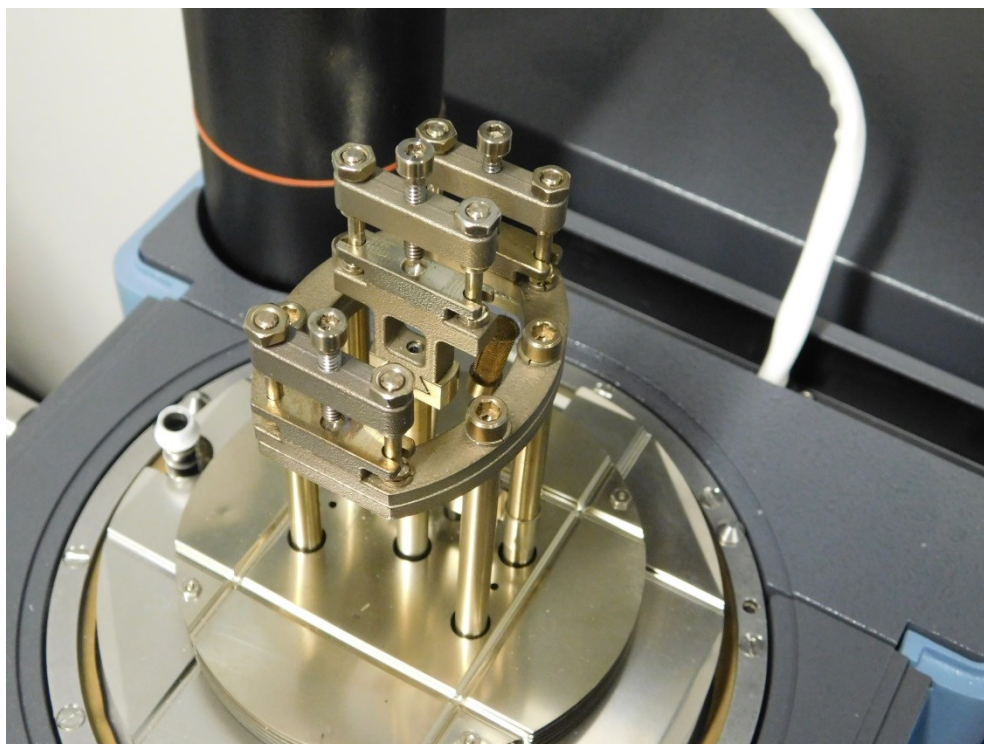
Příloha



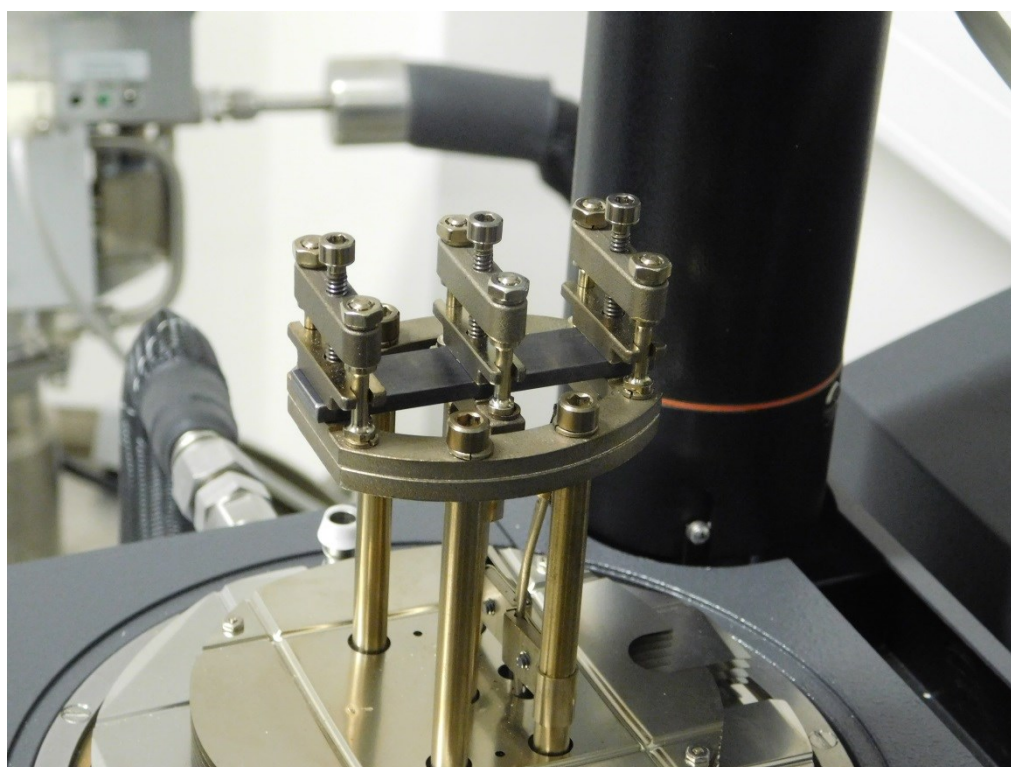
Obr. A1 Analyzátor používaný pro měření (DMA Q800 od TA Instruments)



Obr. A2 Detail na upínací část analyzátoru (bez svorek)



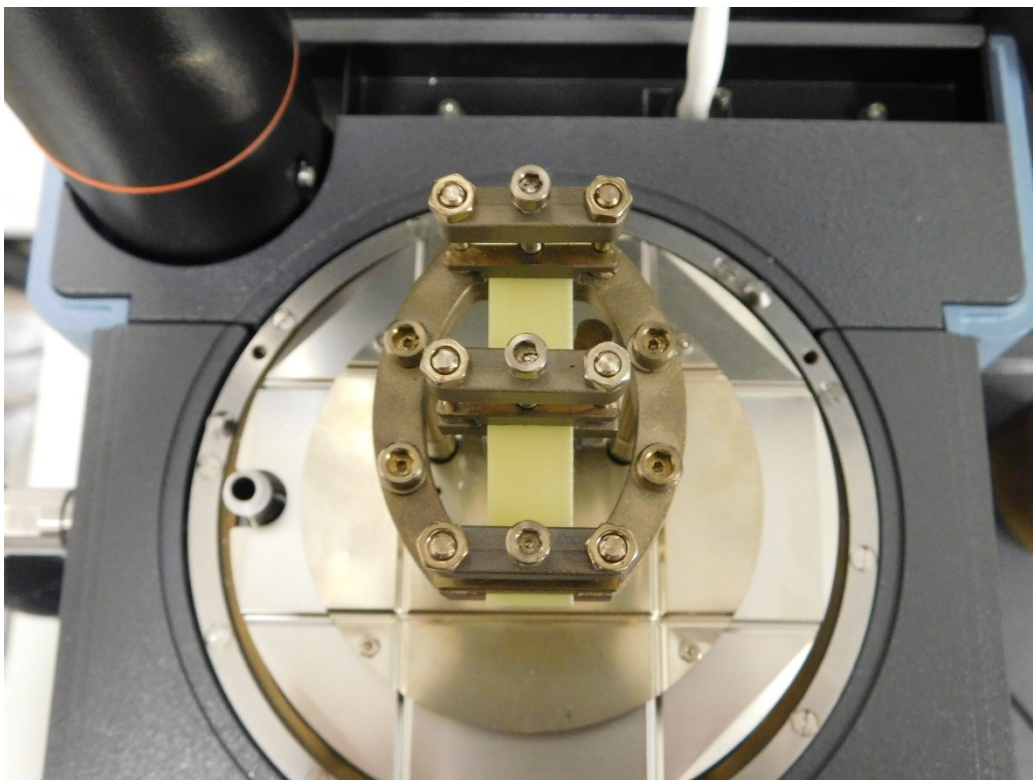
Obr. A3 Detail upínací části analyzátoru se svorkami pro upnutí vzorku (dvojitý nosník)



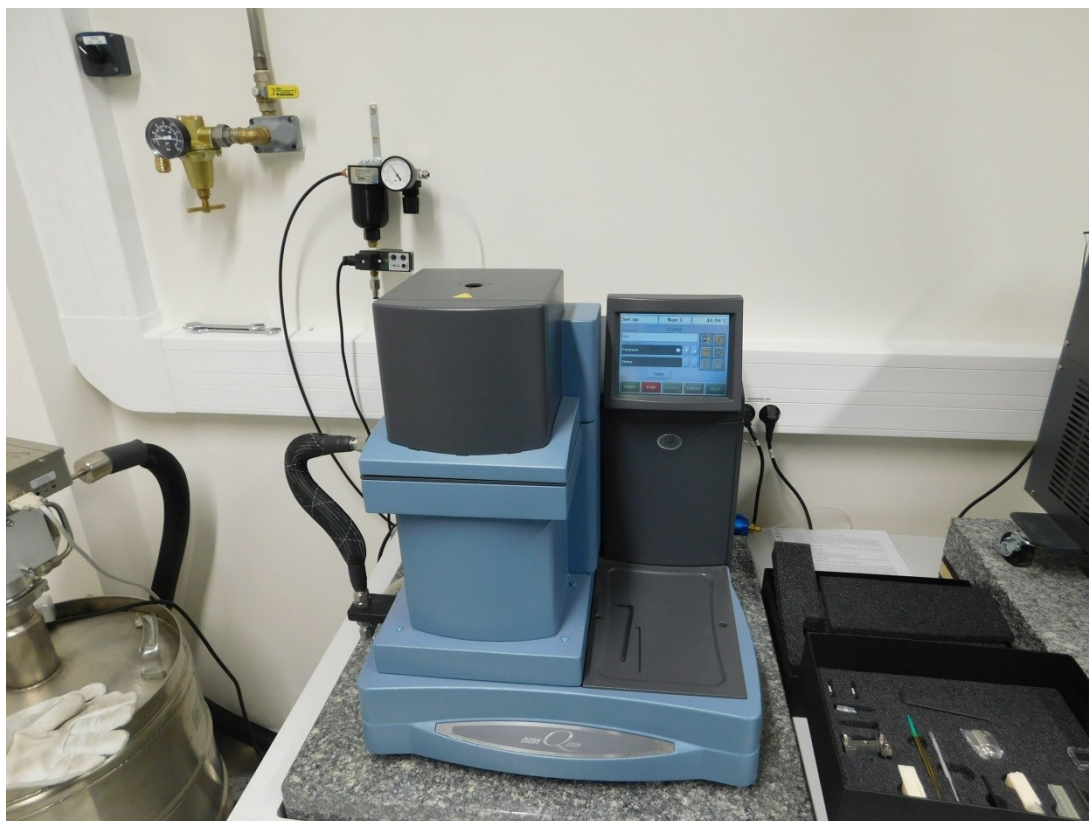
Obr. A4 Analyzátor s upnutým normálem pro kalibraci



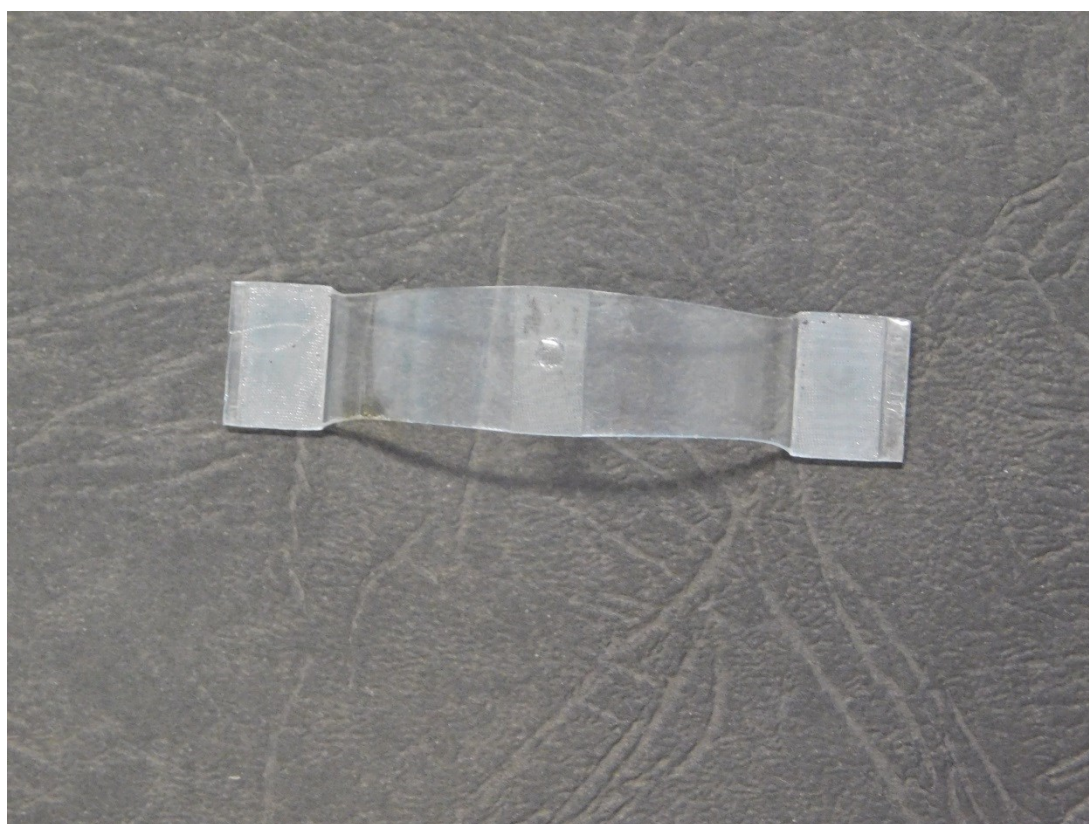
Obr. A5 Vzorek materiálu SKLOTEXTIT FR-4 po skončení měření



Obr. A6 SKLOTEXTIT FR-4 upnutý v dvojitém nosníku



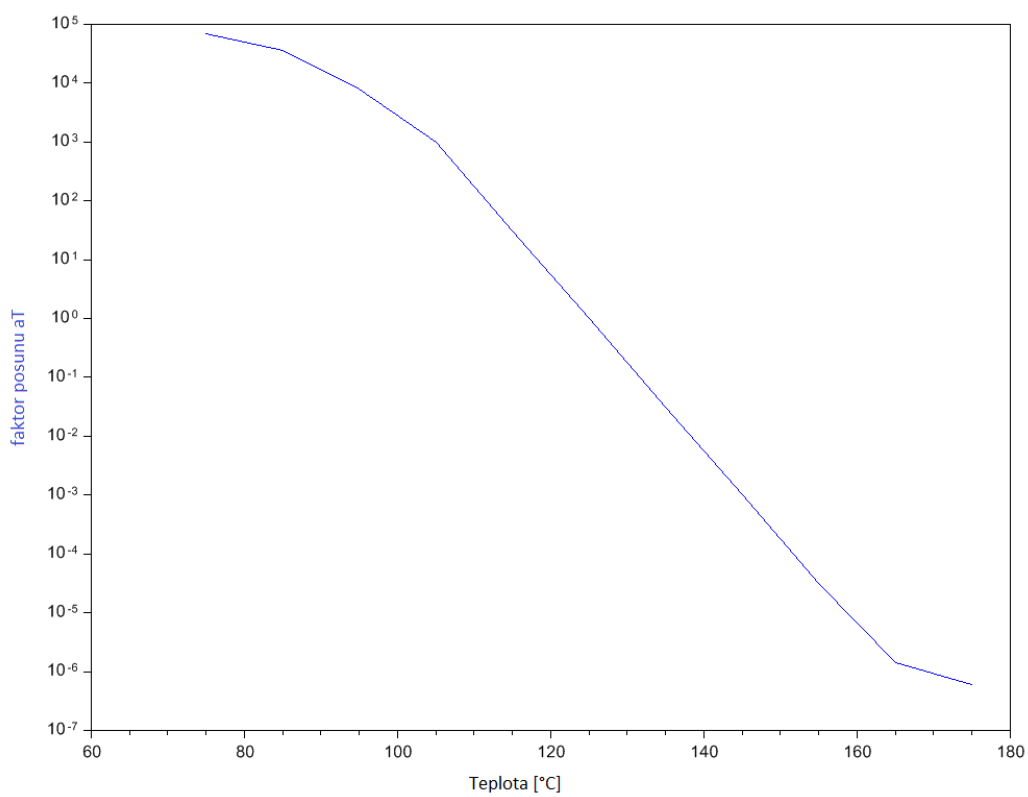
Obr. A7 Analyzátor se zavřenou pískou



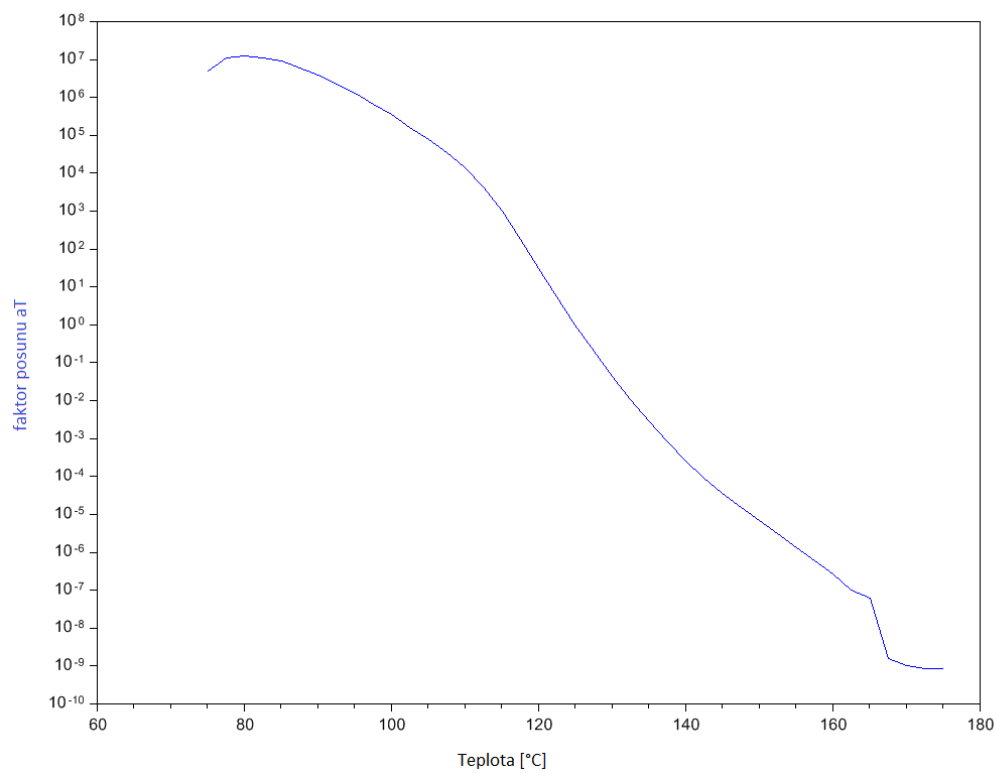
Obr. A8 Vzorek polykarbonátu po skončení měření (pohled shora)



Obr. A9 Vzorek polykarbonátu po skončení měření (pohled z boku)



Obr. A10 Závislost faktoru posunu na teplotě v celém měřeném teplotním rozsahu při kroku 10 °C



Obr. A11 Závislost faktoru posunu na teplotě v celém měřeném teplotním rozsahu při kroku 2,5 °C