

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

---

Fakulta elektrotechnická

Katedra elektroenergetiky

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Možnosti využití Dynamické mechanické analýzy pro testování  
materiálů

**Autor práce:**

**Bc. Petr Světlík**

**Vedoucí práce:**

**Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**

---

2023

---

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr SVĚTLÍK**  
Osobní číslo: **E21N0019K**  
Studijní program: **N0714A060017 Aplikovaná elektrotechnika**  
Téma práce: **Možnosti využití Dynamické mechanické analýzy pro testování materiálů**  
Zadávací katedra: **Katedra elektroenergetiky**

## Zásady pro vypracování

1. Formou literární rešerše stručně zpracujte popis termických a termomechanických způsobů měření vlastností polymerních materiálů.
  2. Popište základní princip funkce dynamické mechanické analýzy (DMA).
  3. Experimentálně stanovte vlastnosti vybraných materiálů při dynamickém namáhání v závislosti na teplotě a případně frekvenci.
  4. Naměřené výsledky zpracujte a proveďte zhodnocení dosažených výsledků.
-




Rozsah diplomové práce: **40 – 60**  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME, ed. *Thermal Analysis of Polymers* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2009 [cit. 2022-03-25]. ISBN 9780470423837. Dostupné z: doi:10.1002/9780470423837
2. MENTLÍK, Václav et al. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
3. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Scopus, Interscience-Wiley apod.).

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**  
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **7. října 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **26. května 2023**

  
  
  
**Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.**  
děkan  
**Doc. Ing. Karel Noháč, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Plzni dne 7. října 2022

## **Abstrakt**

Následující práce se zabývá teorií strukturálních analýz se zaměřením na dynamickou mechanickou analýzu. Teoretická část popisuje teorii důležitých termických analýz. Teorie dynamické mechanické analýzy je pak popsána podrobněji. V praktické části jsou pomocí této metody změřeny vlastnosti tří vybraných materiálů (Exolon UV, MYLAR A a Vetronit FR-5).

## **Klíčová slova**

Strukturální analýzy, termické analýzy, kalorimetrie, reologie, dynamická mechanická analýza, teplota skelného přechodu, polymery

## **Abstract**

This thesis deals with theory of structural analysis and it is deeply focused on dynamic mechanical analysis. Theoretical part describes theory of important thermal analysis. Theory of dynamical mechanical analysis is described more in detail. In practical part is this analysis used to measure properties of three chosen materials (Exolon UV, MYLAR A and Vetronit FR-5).

## **Key words**

Structural analysis, thermal analysis, calorimetry, rheology, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, polymers

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D. za cenné rady v průběhu psaní této práce, za zpřístupnění laboratoře s měřícím zařízením a za pomoc během měření.

# Obsah

ÚVOD .....	1
<b>1 TERMICKÉ ANALÝZY .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Diferenční termická analýza (DTA).....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Heat-flux DSC.....	6
1.2.2 Výkonově kompenzovaná DSC .....	6
1.2.3 Tepelně modulovaná DSC (TMDSC).....	8
<b>1.3 Termogravimetrie (TG) .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Termomechanická analýza (TMA).....</b>	<b>12</b>
<b>1.5 Termooptické analýzy (TOA).....</b>	<b>17</b>
1.5.1 Termomikroskopie.....	17
1.5.2 Termofotometrie .....	17
1.5.3 Termoluminiscence (TL) .....	18
<b>1.6 Analýza a detekce uvolněných plynů .....</b>	<b>18</b>
<b>1.7 Emanační termická analýza (ETA) .....</b>	<b>19</b>
<b>1.8 Termoelektrometrie (TEA) .....</b>	<b>19</b>
<b>2 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA) .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Historie DMA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Princip dynamické mechanické analýzy .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Vlastnosti vyšetřované dynamickou mechanickou analýzou .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Teplota skelného přechodu $T_g$ .....	24
2.3.2 Sekundární přechody.....	26
2.3.3 Doba a teplota vytvrzování reaktoplastů.....	27
2.3.4 Mechanické vlastnosti materiálů.....	27
<b>2.4 Instrumentace pro DMA .....</b>	<b>28</b>
2.4.1 Princip DMA analyzátorů .....	28
2.4.2 Držáky vzorků .....	29
<b>2.5 Metody měření pomocí DMA .....</b>	<b>32</b>
2.5.1 Dynamická deformační sweep analýza.....	32
2.5.2 Dynamická časová sweep analýza .....	32
2.5.3 Frekvenční sweep analýza .....	33
2.5.4 Dynamický nárůst teploty (teplotní rampa) .....	33
2.5.5 Tepelná Step&Hold analýza o jedné nebo více frekvencích .....	33
2.5.6 Iso-strain/Iso-stress teplotní rampa .....	33
2.5.7 Časově-teplotní superpozice (TTS) .....	34
2.5.8 Creep – recovery analýza.....	35
2.5.9 Napětově-deformační měření .....	36
<b>3 PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Postup měření .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Zkoumané materiály.....</b>	<b>40</b>
3.2.1 MYLAR® A .....	40
3.2.2 Exolon® UV .....	40
3.2.3 Vetronit FR-5 .....	40
<b>3.3 Měření Vetronitu FR-5.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Měření MYLARu A .....</b>	<b>45</b>
<b>3.5 Měření Exolonu UV.....</b>	<b>50</b>

ZÁVĚR.....	52
------------	----

## Seznam symbolů a zkratek

Zkratka	Český název	Anglický název
ICTAC	Mezinárodní konfederace pro termické analýzy a kalorimetrii	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
TA	Termické analýzy	Thermal Analysis
DMA	Dynamická mechanická analýza	Dynamic mechanical analysis
DTA	Diferenční termická analýza	Differential thermal analysis
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie	Differential scanning calorimetry
TMDSC	Tepelně modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie	Temperature modulated differential scanning calorimetry
TG	Termogravimetrie	Thermogravimetry
TMA	Termomechanická analýza	Thermomechanical analysis
LVDT	Indukční snímač polohy	Linear voltage differential transformer
mtTMA	Tepelně modulovaná termomechanická analýza	Temperature modulated thermomechanical analysis
TD	Termodilametrie	Thermodilatometry
TOA	Termooptometrie	Thermo-optical analysis
TL	Termoluminiscence	Thermoluminescence
EGD	Detekce uvolňovaných plynů	Evolved gas detection
EGA	Analýza uvolňovaných plynů	Evolved gas analysis
MS	Hmotnostní spektrometrie	Mass spectrometry
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací	Fourier transform infrared spectroscopy
GC	plynová chromatografie	Gas chromatography
ETA	Emanační termická analýza	Emanation thermal analysis
TEA	Termoelektrometrie	Thermoelectrometry
DETA	Dielektrická termická analýza	Dielectric thermal analysis
TTS	Časově-teplotní superpozice	Time-Temperature Superposition
BoPET	Biaxiálně orientovaný polyetylentereftalát	Biaxial-oriented polyethylene terephthalate



## Úvod

Termické analýzy, mezi které patří dynamická mechanická analýza, mají v elektrotechnice nezastupitelnou úlohu pro analýzu chování materiálů v různých zejména tepelně proměnných podmínkách. O významu termických analýz hovoří existence organizace s názvem *Mezinárodní konfederace pro termické analýzy a kalorimetrii*, anglicky *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) a jejího českého ekvivalentu s názvem *Odborná skupina termické analýzy*.

V následující práci budou formou rešerše popsány vybrané termické analýzy s důrazem na dynamickou mechanickou analýzu. V další části bude navržen a realizován experiment s využitím dynamické mechanické analýzy na konkrétních materiálech.

## 1 Termické analýzy

Dynamickou mechanickou analýzu (DMA) řadíme mezi termické analýzy, které patří do větší skupiny takzvaných strukturálních analýz. Strukturální přístup je takový, kdy jsou sledovány vnitřní vlastnosti zkoumaného materiálu. Opakem strukturální analýzy je fenomenologický přístup, kdy jsou u daného materiálu zkoumány pouze odezvy na vnější signály a děje uvnitř vzorku nejsou důležité. [1]

Podle definice ICTAC jsou termické analýzy takové, které sledují vlastnosti zkoumaného vzorku, zatímco je materiál podroben řízené změně teplot. Zkoumanými vlastnostmi vzorku mohou být například teplo a tepelný tok, změny rozměrů a objemu, elektrické i magnetické vlastnosti a další. Pro zjištění požadovaných vlastností je potřeba zvolit vhodnou metodu analýzy. [2]

V následujících odstavcích budou popsány vybrané termické analýzy. DMA bude následně věnována samostatná kapitola.

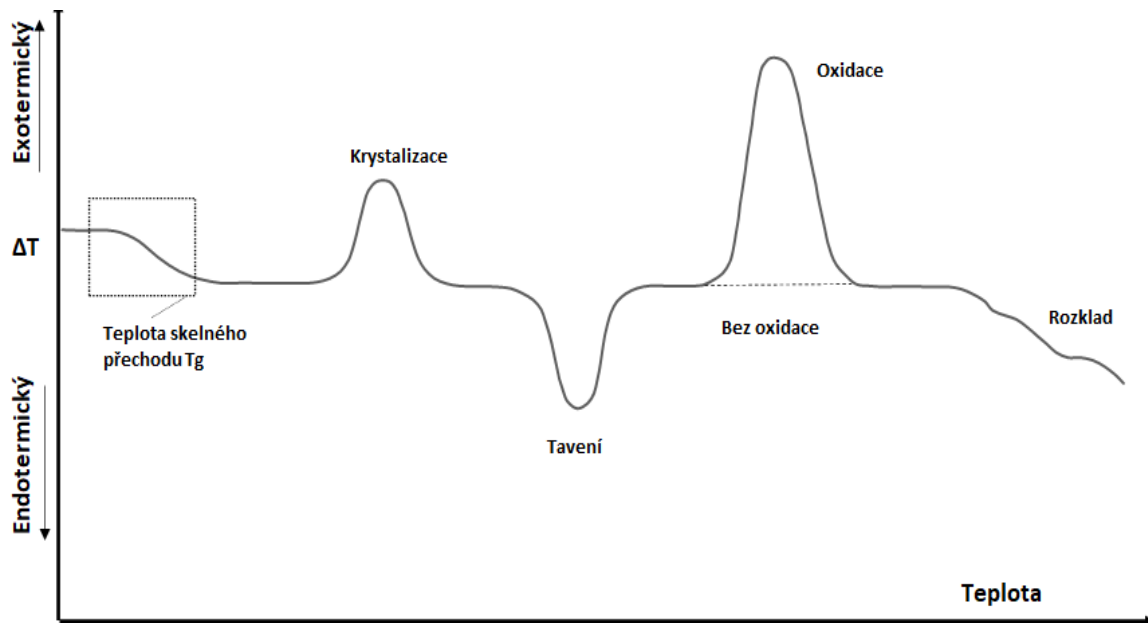
### 1.1 Diferenční termická analýza (DTA)

DTA patří mezi nejpoužívanější a nejjednodušší termické analýzy. Principem je měření rozdílu teplot mezi zkoumaným materiálem a referenčním vzorkem nazývaným teplotně inertní standard. Teplotně inertní standard je taková látka, která v teplotním rozsahu experimentu nemá žádné fázové přechody. Může se jednat například o oxid hlinitý žíhaný při teplotě 1000 °C. [1] [3]

Během zkoumání chování vzorku dochází k jeho řízenému lineárnímu ohřevu nebo ochlazování, shodně s ním se zahřívá nebo ochlazuje i referenční materiál. Výstupem

experimentu jsou rozdíly teplot zkoumané látky vůči inertnímu standardu. Tyto rozdíly jsou projevem dějů, které souvisí s výměnou tepla uvnitř vzorku. Jinými slovy během DTA dochází buď k uvolnění nebo pohlcení energie ve formě tepla (entalpie). Pohlcení tepla nazýváme endotermickou reakcí, vyzáření tepla je reakce exotermická. [1] [4]

Výstupem z analýzy je termogram, na kterém jsou dobře patrné lokální extrémy, takzvané píky, které zobrazují proběhlé energetické reakce. O síle reakce vypovídají plochy jednotlivých píků. Orientace píků vypovídá o povaze reakce – pokud je pík v podobě lokálního minima, jedná se endotermní reakci, v případě lokálního maxima jde o reakci exotermní. Termogram může být interpretován i opačně, tj. exotermické píky budou směřovány dolů tzv. exo down, jsou-li vykresleny směrem nahoru, jedná se verzi exo up. [1]



Obr. 1 Obecný termogram DTA zobrazující typy změn v průběhu experimentu [1]

Endotermní děje obecně znamenají zpoždění teploty vzorku za teplotou inertního standardu a jsou důsledkem například některých reakcí chemického rozkladu, dehydratace atd. Exotermní pík znamená, že teplota vzorku překonala teplotu reference a je způsoben například krystalizací, oxidací nebo polymorfními přeměnami. [4]

Na obr. 1 je vidět též teplota skelného přechodu ( $T_g$ ). Je to jeden z nejdůležitějších parametrů zjišťovaných termickými analýzami. Při dosažení teploty skelného přechodu se vyšetřovanému materiálu mění vlastnosti, v některých případech i velmi výrazně. Vnitřně se přeměna v okolí  $T_g$  projeví jako změna tepelné kapacity materiálu, ale nedochází ke změně entalpie. Při dosažení  $T_g$  dochází ke změně struktury materiálu ze sklovitého do kaučukovitého stavu. V okolí teploty skelného přechodu se mění například i koeficient

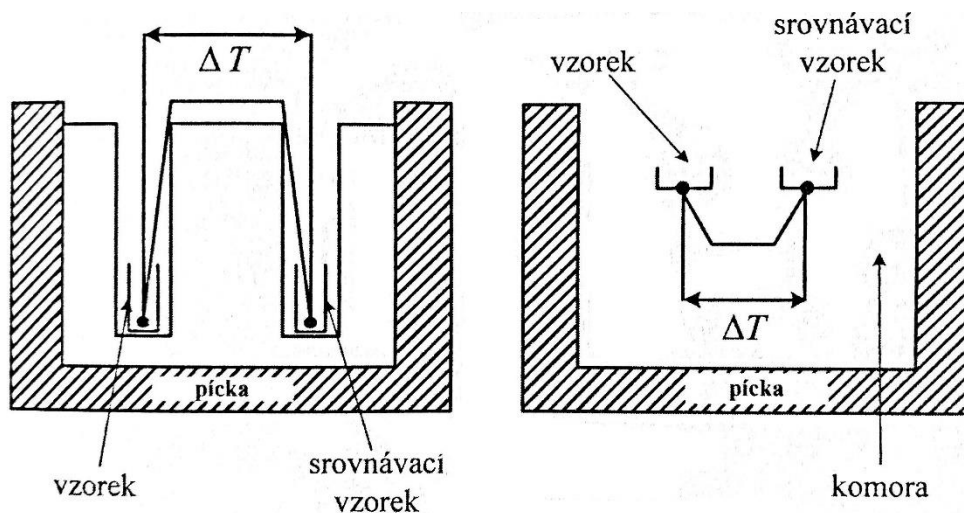
délkové tepelné roztažnosti  $\alpha$ , který je rozdílný před dosažením  $T_g$  ( $\alpha_1$ ) a po jeho dosažení ( $\alpha_2$ ). [3] [5]

Jak už bylo zmíněno, plocha píku vypovídá o mohutnosti dané reakce. Plochu píku je možné vypočítat podle vzorce:

$$\frac{M_a \cdot \Delta H}{g \cdot \lambda_{vz}} = \int_a^c \Delta T dt \quad (1.1)$$

Kde  $M_a$  je hmotnost aktivní části reagující látky [g],  $\Delta H$  je entalpie [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $g$  konstanta vyjadřující vliv geometrie vzorku a standardu na přenos tepla [-],  $\lambda_{vz}$  koeficient tepelné vodivosti vzorku,  $\Delta T$  je rozdíl okamžitých teplot standardu a vzorku [ $^{\circ}\text{C}$ ] a  $a$ ,  $c$  jsou limity integrálu diferenciální křivky [-]. [1]

Zařízení k provádění diferenční termické analýzy se skládá z pícky, regulátoru teploty a držáku vzorků, který obsahuje také kelímky se vzorky a termočlánky. V moderní koncepci je teplotně inertní standard a zkoumaný materiál vložen každý do vlastního kelímku, které jsou umístěny tak, aby byly co nejbližší k termočládkům. Kelímky jsou pak umístěny v píce, která zahřívá celý systém a musí být schopna rychlé regulace. [1]



Obr. 2 Realizace DTA. Vlevo je obecné provedení, vpravo moderní uspořádání [1]

Kelímky mohou mít různá konstrukční řešení – jsou například otevřené, uzavřené a pro některé druhy experimentů i hermeticky uzavřené. Materiál pro výrobu kelímků se liší podle požadované teploty analýzy. Může se jednat o materiály na bázi kovů (hliník, měď, platina, zlato) nebo například o keramiku. [1]

Součástí aparatury pro DTA jsou i držáky vzorků. Držáky se liší v konstrukčním provedení a jejich tepelné vlastnosti musí odpovídat charakteru plánované analýzy. Držáky jsou vyráběny například z grafitu, oxidu hlinitého, beryliové keramiky atd. Jejich teplotní rozsahy mohou být od  $-180\text{ °C}$  až po  $2800\text{ °C}$ . [1]

Podobně jako držáky, tak i termočlánky musejí být konstruovány pro celý teplotní rozsah experimentu. Pro nižší teploty (cca do  $250\text{ °C}$ ) se vyrábějí z kombinace mědi a konstantanu, pro teploty do  $1200\text{ °C}$  se používají články vyráběné z platiny a rhodia a pro velmi vysoké teploty jsou vhodné materiály z karbidu tantalu a grafitu. [1]

Vzhledem k malému rozměru vzorku jsou nároky na pícky poměrně velké. Pec musí být dokonale symetrická, teplo musí do vnitřního prostoru vyzařovat rovnoměrně ze všech stěn. Pícka může být uzpůsobena pro provozování v horizontální nebo ve vertikální poloze. Jako topná tělesa se používají topné spirály z kanthalu, tantalu, chromelu a dalších materiálů. [1] [4]

Vzorky se do pícky vkládají nejčastěji v podobě hutného prášku. Jelikož mají menší částice tendenci reagovat více než větší částice, je nutné, aby prášek měl co nejrovnoměrnější zrnitost. Alternativně lze použít vzorky v podobě malých vyražených disků. [1] [4]

Z popisu DTA je zřejmé její využití – používá se zejména pro určení teploty skelného přechodu, identifikaci a určení teplot fázových přechodů (krystalizace, tavení atd.), určování teplot tepelného rozkladu a dehydratace, optimalizaci vytvrzování teplem tvrditelných polymerů. [1]

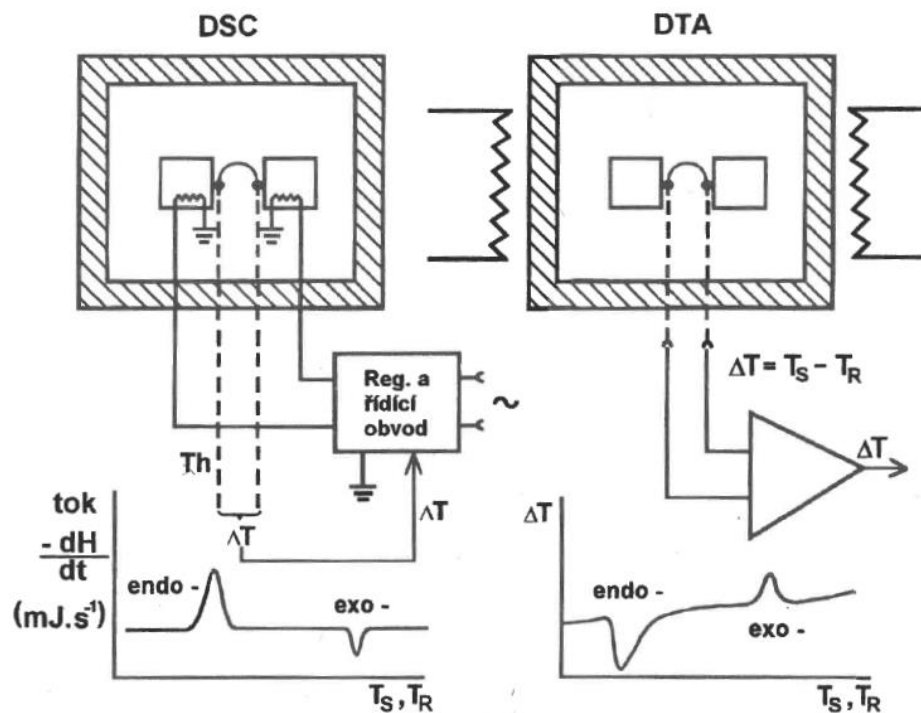
I přes jednoduchost DTA je nutné brát v potaz také nevýhody. Experiment může být ovlivněn spoustou faktorů jako například rychlost ohřevu, atmosféra a její proudění v pícce, tepelná vodivost vzorku, vlhkost materiálu, množství a zrnitost materiálu, umístění materiálu vzhledem k termočládkům a další. Všechny tyto faktory mohou výrazně ovlivnit tvar, počet i pozice píků. DTA dále nedokáže přímo určit množství dodané energie do vzorku. Pro přesné měření je nutné analyzátor kalibrovat pro každý typ vzorku. Kvůli těmto nevýhodám je DTA vytlačována diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). [1] [4]

Vylepšenou verzí diferenční termické analýzy je tzv. DTA dle Boersmy. Při této variantě jsou vzorek i standard umístěn každý na vlastním teplovodivém podstavci, ve kterém je zabudován termočlánek, který tím pádem není v přímém kontaktu se vzorky. Toto uspořádání není příliš závislé na teplotních vlastnostech vzorku, tím pádem je přesnější. Na druhou stranu odezva této zkoušky je pomalejší. Tato metoda je ovšem často považována za DSC. [1] [3]

## 1.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie je analytická metoda, při které se zkoumá rozdíl energie vstupující do testovaného vzorku a energie pohlcená teplotně inertním standardem, zatímco vzorek i standard jsou podrobena řízenému teplotnímu programu. Rozdíl teplot je vyjádřen jako funkce teploty. [1]

Z definice je vidět rozdíl mezi DTA a DSC – při DSC se neměří rozdíl teplot vzorku a reference, ale je měřena dodaná energie v podobě elektrického příkonu. Měření příkonu je velmi přesné, což vede i k větší přesnosti metody. Nevýhodou je možný tepelný rozsah metody, který se uvádí přibližně od  $-175\text{ °C}$  do cca  $750\text{ °C}$ , který je tím pádem oproti DTA menší. Na druhou stranu existují i speciální kalorimetry, které jsou schopny pracovat i při vysokých teplotách, jako například DSC8271 od firmy Rigaku, jenž dokáže pracovat až do  $1500\text{ °C}$ . [1] [3]



Obr. 3 Obecné porovnání DSC a DTA [4]

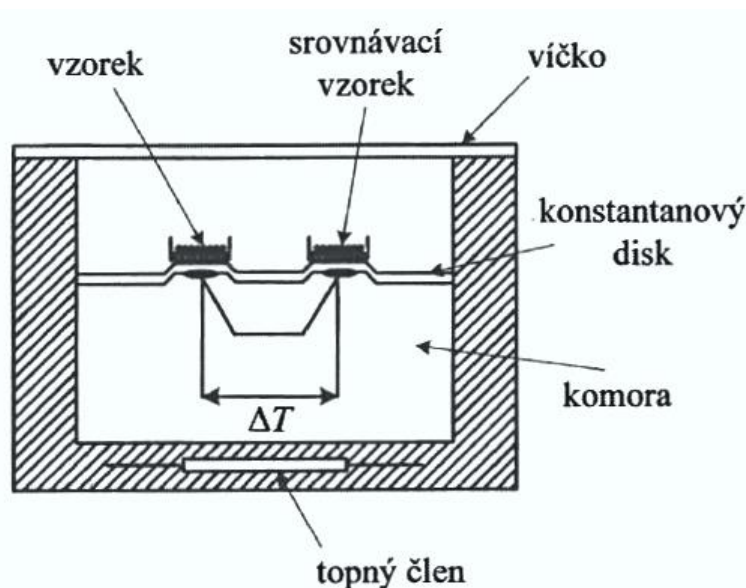
Použití DSC je velmi podobné jako u DTA. Pomocí ní je možné snadno a rychle zjistit například teplotu skelného přechodu, teplotu tání, fázové přechody, čistotu materiálu a další vlastnosti. Výhodou metody je, že pro analýzu stačí i velmi malý vzorek v řádu jednotek miligramů. Praktické uplatnění nachází metoda zejména při výzkumu vlastností polymerů a ve farmacii, ale i v potravinářském průmyslu a v dalších oborech. [6]

Diferenční skenovací kalorimetrie má několik modifikací.

### 1.2.1 Heat-flux DSC

Při této metodě se vzorek a reference podrobují řízenému tepelnému programu a měří se jejich tepelný rozdíl. Tento rozdíl je úměrný změně tepelného toku a vyjadřuje se jako funkce teploty nebo času. Výhodou této metody je vysoká citlivost a možnost měřit při vyšších teplotách (nad cca 827 °C). Nevýhodou je pomalý ohřev (3 až 10 °C/min) a nutnost kalibrace zařízení. [1]

Teplotně inertní standard a vzorek jsou umístěny v pídce každý na svém teplotním čidle a jsou vzájemně propojeny tepelným mostem (konstantanový disk). Endotermní nebo exotermní jevy na zkoumaném vzorku vedou k teplotnímu rozdílu mezi standardem a vzorkem. Měřicí zařízení pak tento rozdíl zaznamená jako tepelný tok mezi vzorky. Změna tohoto toku pak způsobí zvětšení tepelné difference mezi píčkou a mostem. Tato difference je měřitelná a reflektuje množství tepelného toku (heat-flux), který je nutné do aparatury dodat. [1] [7]

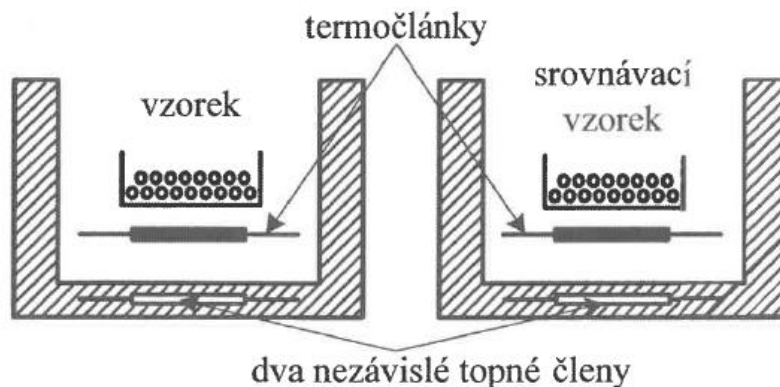


Obr. 4 Uspořádání Heat-flux DSC [1]

### 1.2.2 Výkonově kompenzovaná DSC

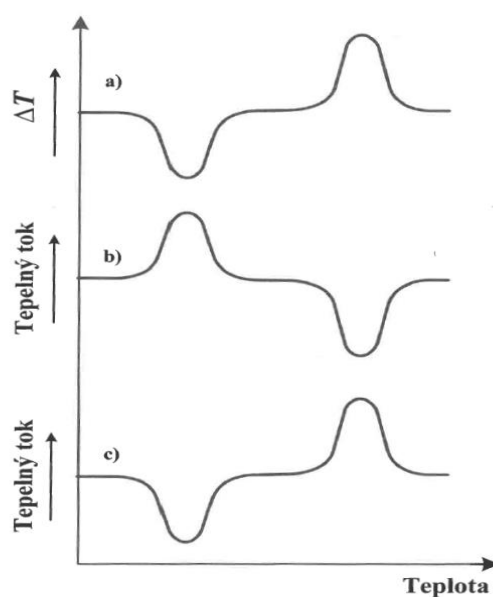
Na rozdíl od heat-flux se v tomto případě používají pícky dvě, jedna je pro tepelně inertní standard, druhá pro zkoumaný materiál. Při experimentu jsou oba vzorky zahřívány stejným tepelným programem až do okamžiku, kdy ve zkoumaném vzorku dojde k endotermickému nebo exotermickému ději, a tím pádem se změní teplota vzorku vůči standardu. Pokud dojde k ději endotermickému, dojde k poklesu teploty vzorku vůči standardu. Následně je zvýšen příkon do pícky se zkoumaným vzorkem, tak aby se teplota materiálu dorovнала teplotě standardu. V případě exotermní reakce dochází k opačnému postupu, kdy je příkon pícky

snižován a tím pádem dochází k poklesu teploty zkoumané látky na úroveň teploty standardu. Z uvedeného popisu vyplývá, že dochází k průběžné výkonové kompenzaci tak, aby se teploty vzorku a standardu udržovaly stejné. [7]



Obr. 5 Výkonově kompenzovaná DSC – uspořádání [1]

Píky výkonově kompenzované DSC mají na termogramu opačný charakter než u heat-flux DSC a DTA. To znamená, že endotermní pík směřuje nahoru a exotermní dolů. Je to způsobeno tím, že experiment pracuje na principu měření dodané energie. U předchozích metod se zaznamenává energie vyzářená. Porovnání křivek je na obr. 6. Z popisu os je také patrné, že na rozdíl od DTA, kde se zaznamenávají změny teplot, se u DSC metod zaznamenává změna tepelného toku. [1]



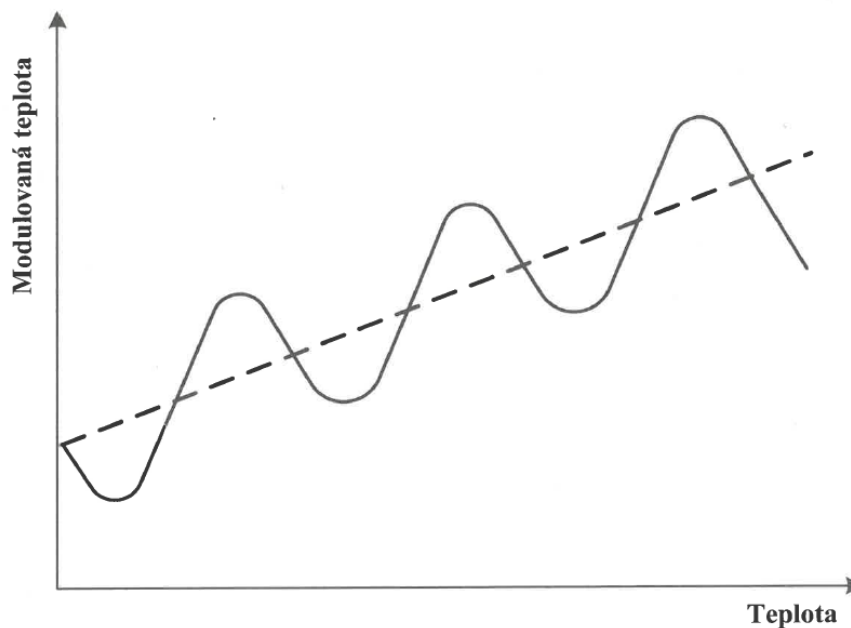
Obr. 6 Termogramy jednotlivých metod: a) DTA, b) výkonově kompenzovaná DSC, c) heat-flux DSC [1]

Výkonově kompenzovanou DSC je nutné řídit dvěma regulačními smyčkami. Jedna smyčka slouží jako smyčka průměrné teploty, která dodává energii do vzorku i reference tak, aby je oba držela na tzv. průměrné teplotě. Druhá smyčka je smyčka rozdílové teploty, která rozděluje teplo mezi vzorek a standard, aby byla udržena jejich průměrná teplota. První smyčka tvoří na termogramu osu x, druhá osu y. [1]

Výhodou této metody je velká rychlost ohřevu i ochlazení (až 500 °C/min) a aparatura nepotřebuje kalibraci. Nevýhodou je citlivost řídicího systému. [1]

### 1.2.3 Tepelně modulovaná DSC (TMDSC)

Při této metodě je lineární ohřev superponován vlnou například sinusového průběhu. Tím pádem během jedné periody vlny dojde k ohřevu a k ochlazení. [1]



Obr. 7 Superponovaný lineární ohřev TMDSC [1]

U DSC a TMDSC se tepelný tok skládá ze dvou částí – jedna část je ovlivněna ohřevem vzorku, druhá pak probíhajícím fázovým přechodem. U TMDSC je možné s výhodou tyto dvě složky rozdělit na tzv. reverzní a nereverzní část křivky. [1]

Tepelný tok je možné vyjádřit vztahem:

$$\frac{dq}{dt} = C_s \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1.2)$$



Kde  $q$  je teplo [J],  $C_s$  tepelná kapacita vzorku [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ],  $T$  teplota vzorku [ $^{\circ}\text{C}$ ] a  $f$  je modulační frekvence [Hz]. [1]

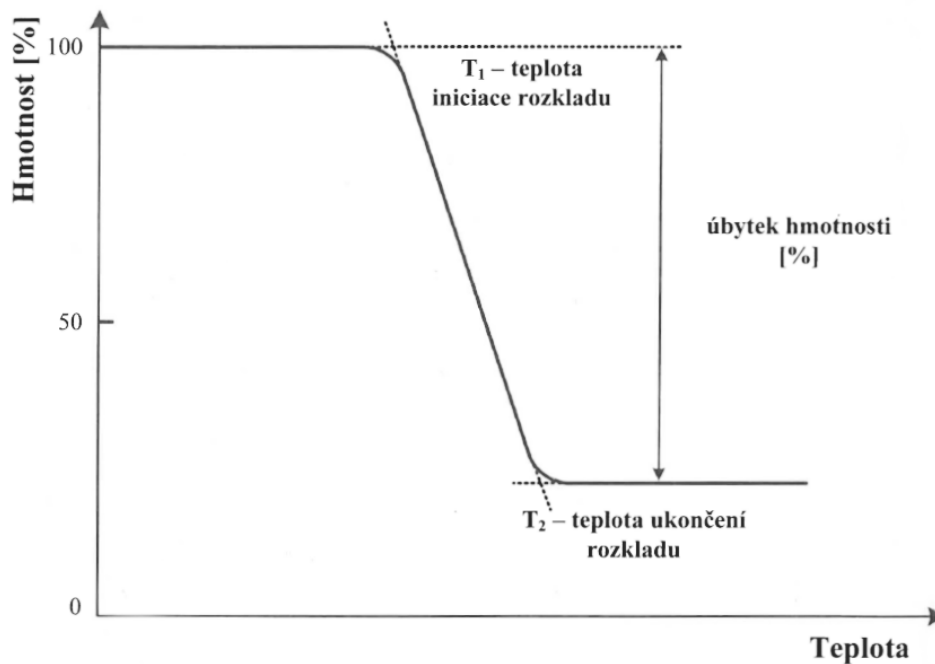
Rovnice (1.2) je složena ze dvou částí -  $C_s \frac{dT}{dt}$  je reverzní část křivky a  $f(T, t)$  je její nereverzní část. Každou složku je pak možné vykreslit do termogramu jednotlivě. Z reverzní složky je možné určit teplotu skelného přechodu a bod tání, z nereverzní složky se pak určuje například rozklad a krystalizace. [1]

Mezi výhody TMDSC patří vyšší přesnost měření, přesnější určení teploty skelného přechodu, možnost průběžně měřit změnu tepelné kapacity atd. Nevýhodami jsou maximální velikost testovaného vzorku (1 mg) a složité vyhodnocení naměřených křivek. [1]

### 1.3 Termogravimetrie (TG)

Na rozdíl od výše popsaných metod, kde se sledovaly změny energie, se u termogravimetrie zaznamenávají změny hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na tepelném programu. [1]

Průběh změn hmotnosti se projevuje na termogramu jako výrazná změna v hmotnosti vzorku. Dobře to demonstuje *obr. 8*, na kterém jsou vidět dvě teploty důležité pro popis dané rozkladné reakce,  $T_1$  je teplota počátku rozkladného děje (iniciace) a  $T_2$  značí konec děje. V reálném vzorku je těchto rozkladných reakcí zpravidla více a adekvátně k tomu vypadá i výsledná termogravimetrická křivka, na základě které je možné určit počet rozkladných procesů v materiálu, při jakých teplotách probíhají a jaká hmotnost při každé z nich ubývá nebo přibývá. Z křivky je poté možné vyčíst předpokládané chování materiálu v dané aplikaci, například jak bude podléhat stárnutí a externím vlivům. Při experimentu je ale nutné brát ohled na podmínky zkoušky, které mohou mít vliv na výsledné teploty ohraničující každý rozklad. [1] [5]



Obr. 8 Obecný příklad jednokrokového rozkladu [1]

Počet rozkladných procesů závisí na složení a příměsích daného vzorku. Při nižších teplotách (do cca 300 °C) může být rozklad způsoben například odpařováním vlhkosti nebo těkavých látek z materiálu, při teplotách nad 200 °C začíná rozpad molekulárních struktur u polymerů. [5]

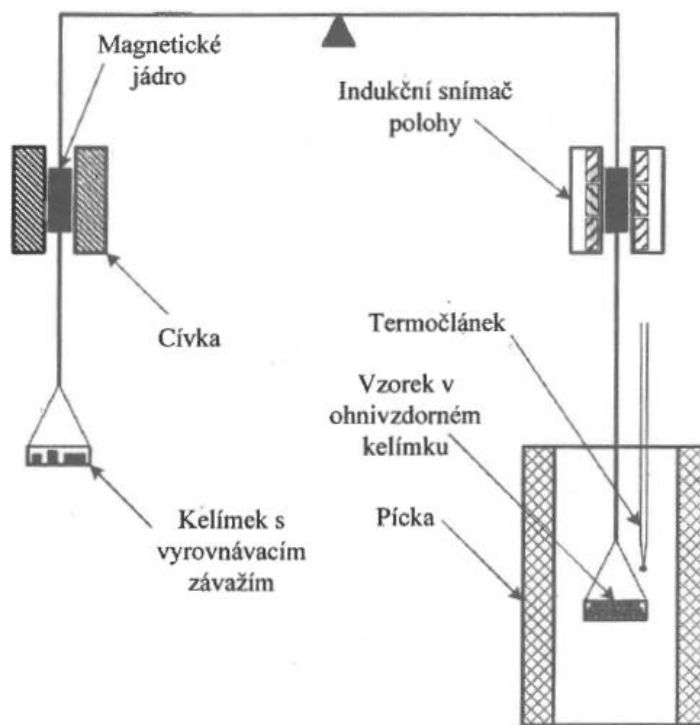
Hlavní nevýhodou TG je zejména to, že dokáže zaznamenat pouze chemické procesy, které se projevují úbytkem hmotnosti vzorku, což ale pro některá vyšetřování nemusí být dostačující. Proto se často používá kombinovaná analýza TG a dalších metod, například DSC nebo DTA. K takto kombinovanému experimentu je uzpůsobeno i vybavení, které dokáže použít více metod během jednoho testu. Termogravimetrie může být kombinována i s metodami, které detekují uvolňování plynů při tepelném rozkladu. [1]

Přístroje pro termogravimetrii se nazývají termováhy, které pracují na principu vyrovnávání hmotnosti vzorku při jeho změně v průběhu experimentu. Toto vyrovnání je elektromagnetické, probíhá automaticky a nazývá se kompenzační princip. Mimo kompenzačního principu se spíše historicky používala i výchylková metoda, která zaznamenávala výchylku vzorku v peci. Tato výchylka ale znamená různou polohu vzorku v peci a tím pádem mohl být vzorek v rámci jednoho experimentu vystaven různým teplotám v důsledku rozložení teploty v peci. Z toho vyplývá, že výhodnější je kompenzační metoda, kdy se vzorek udržuje na stejném místě. [1] [4]

Termováhy jsou velmi citlivé a jsou schopny zachytit změny řádově v desetinách mikrogramů. Uspořádání termovah bývá buď horizontální, častěji jsou však vertikální. Váhy mohou být například pákové, které jsou nejběžnější (obr. 9), dále existují pružinové (též spirálové) nebo torzní. [1] [4]

Instrumentace pro TG se zpravidla skládá z výše zmíněných termovah, pícky s nosičem vzorku, která dokáže vzorek ohřívat v potřebné rychlosti a v požadovaném rozsahu a s tím souvisejícími obvody pro regulaci ohřevu. Dále je přístroj vybaven pneumatickým systémem pro proplachování pícky a nezbytné je i zařízení pro zaznamenávání a zpracování dat. [1] [4]

Základní uspořádání experimentu pro kompenzační princip je na obr. 9. Při změně hmotnosti zkoumaného materiálu dojde k jejímu zaznamenání senzorem polohy a zároveň je vzorek obratem vrácen do výchozí polohy pomocí cívky, skrz kterou protéká proud úměrný velikosti změny hmotnosti vzorku v pícce. [1]



Obr. 9 Uspořádání termogravimetrického experimentu [1]

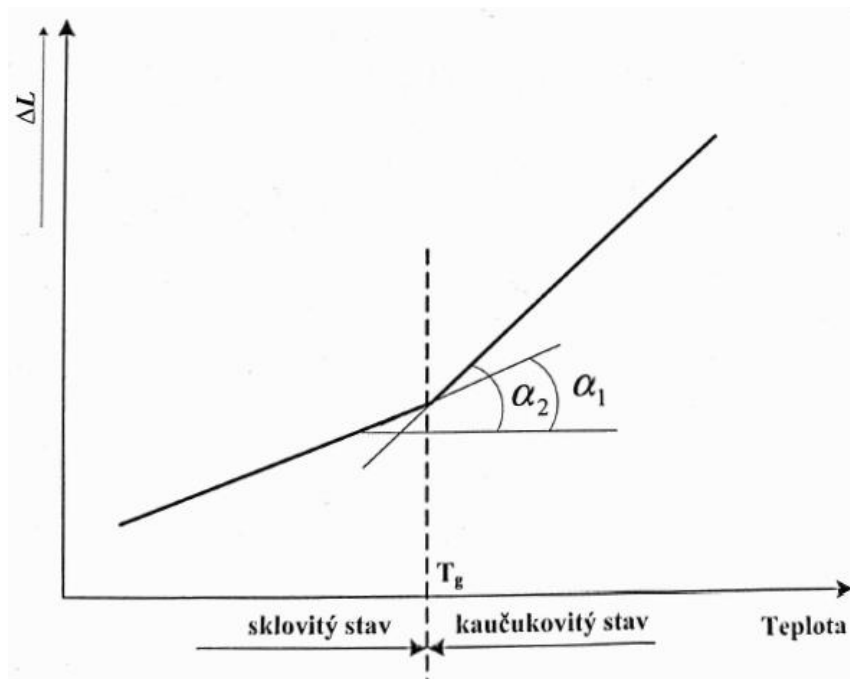
V elektrotechnice se termogravimetrie používá zejména pro posouzení vlastností polymerních izolačních materiálů, u nichž dokáže efektivně určit jejich typ a teplotní stabilitu. Dále je možné v polymerech identifikovat různá aditiva (UV stabilizátory, retardéry hoření atd.) a určit množství vlhkosti a těkavých látek uvnitř materiálu. Pomocí

TG lze i určit teplotu oxidace kovů a analyzovat kinetické děje probíhající chemických reakcí. Mimo elektrotechniku má TG využití například v biochemii, potravinářství, geologii, metalurgii a v dalších oborech. [1] [4]

#### 1.4 Termomechanická analýza (TMA)

Při termomechanické analýze je vzorek zatížen neoscilující silou a měří se změny jeho rozměrů (deformace) jako funkce teploty, zatímco je vzorek vystaven řízenému teplotnímu programu. TMA se považuje za velmi užitečnou metodu, protože je možné ji provádět i na reálných výrobcích nebo jejich komponentech za předpokladu, že se vejdou do testovací aparatury. [1] [6]

Výsledkem TMA analýzy je křivka, ze které je možné odvodit materiálovou přeměnu. Na obr. 10 je dobře patrná mez na zlomu křivky, kdy materiál přechází ze skelného stavu do kaučukovitého a ze které lze vyčíst teplotu skelného přechodu  $T_g$ . Teplotu skelného přechodu je ale možné určit i z první derivace TMA křivky. [1]



Obr. 10 Obecný výsledný průběh TMA [1]

Relativní změnu materiálu v každé z prostorových os ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) při analýze lze popsat rovnicí:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_T - L_0}{L_0} \quad (1.3)$$

Kde  $L_0$  je rozměr na počátku testu [mm], buď v čase  $T=0$  nebo při počáteční teplotě a  $L_T$  je délka při teplotě  $T$  [mm]. [6]

Bude-li při analýze použita vhodná sonda (např. expanzní) za použití velmi malé přitlačné síly, může být ze sklonu křivky odvozen lineární koeficient tepelné roztažnosti, který je možný vypočítat z rovnice:

$$\alpha_l = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1.4)$$

Kde  $\alpha_l$  je lineární koeficient tepelné roztažnosti [ppm·°C<sup>-1</sup>],  $L_0$  je rozměr před začátkem testu při teplotě 20 °C [mm] a poměr  $\Delta L/\Delta T$  je sklon křivky [mm·°C<sup>-1</sup>]. Z poměru  $\Delta L/\Delta T$  je člen  $\Delta L$  definován jako rozdíl délky vzorku při konečné a počáteční teplotě a  $\Delta T$  je rozdíl konečné a počáteční teploty na intervalu, při kterém se vyhodnocuje koeficient tepelné roztažnosti. Na obr. 10 jsou vidět dva koeficienty tepelné roztažnosti,  $\alpha_1$  je koeficient pro materiál ve sklovitém v tvaru a  $\alpha_2$  pro kaučukový stav. [1]

Kromě lineárního koeficientu tepelné roztažnosti je možné určit objemový koeficient tepelné roztažnosti. Rovnice pro jeho výpočet je:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1.5)$$

Kde  $\alpha_v$  je objemový koeficient tepelné roztažnosti [ppm·°C<sup>-1</sup>],  $V_0$  je objem testovaného materiálu před měřením [m<sup>3</sup>]. [1]

Pomocí TMA lze stanovit i Youngův modul pružnosti, což je materiálová konstanta, která popisuje pevnost materiálu a možnosti jeho deformace: [6] [8]

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.6)$$

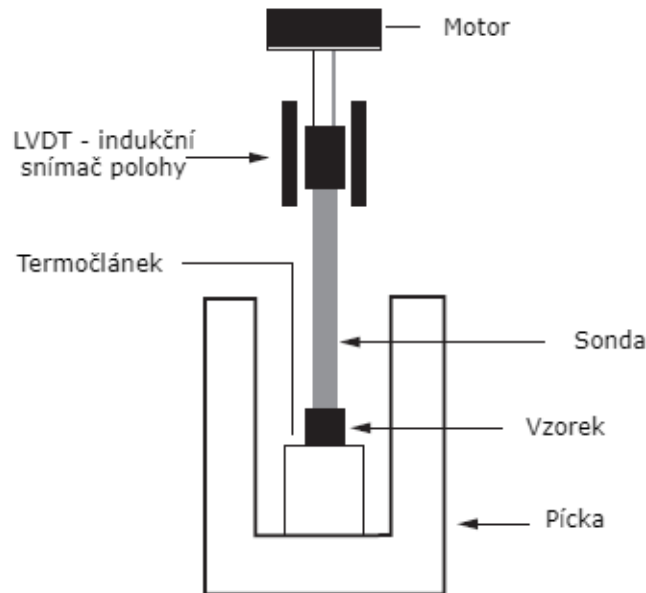
Kde  $E$  je modul pružnosti v tahu [Pa],  $\sigma$  napětí v tahu [Pa] a  $\epsilon$  je poměrná deformace, což je podíl prodloužení vzorku ku jeho základní délce [-]. [8]

Z Youngova modulu pak vyplyne tzv. Hookův zákon elasticity, který popisuje působení sil působících na těleso: [9]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.7)$$

Výsledkem těchto rovnic je tahový diagram, ze kterého lze vyčíst důležité mechanické parametry materiálu, jakými jsou například mez kluzu, mez pevnosti mez pružnosti a další. [9]

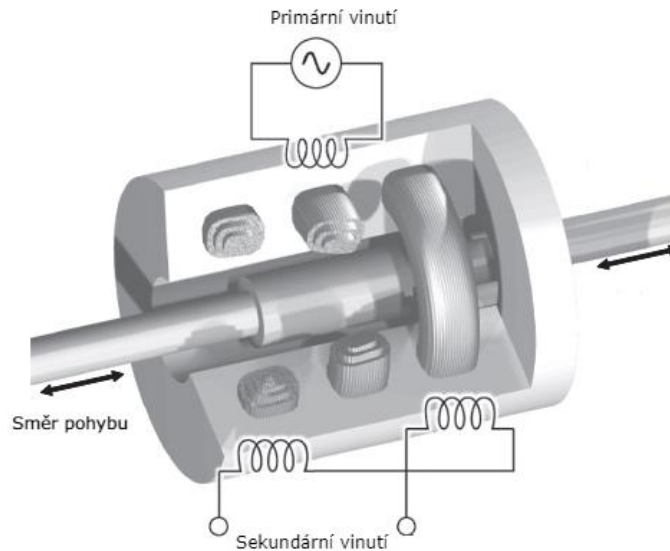
Obecné uspořádání termomechanického experimentu je na obr. 11



Obr. 11 Typické uspořádání TMA [6]

Aparatura se skládá z motoru, který se stará o udržení konstantní síly působící na vzorek, alternativně může být použito například závaží, ale pomocí motoru lze udržovat požadovanou sílu s velkou přesností. Teplota v blízkém okolí vzorku je snímána pomocí termočláneku. Velmi důležitou částí aparatury je indukční snímač polohy LVDT (z angl. linear voltage differential transformer), který velice citlivě dokáže vyhodnotit změnu v pozici sondy, a to v obou směrech vychýlení, jak při stlačení vzorku, tak při jeho expanzi. LVDT dokáže vyhodnotit změnu v rozměru vzorku menší než 0,01  $\mu\text{m}$ . LVDT se skládá ze tří toroidních cívek – jedna cívka je primární a sekundár je rozdělen mezi dvě zbylé cívky. Při pohybu feromagnetického jádra uvnitř LVDT, které je propojeno se sondou, dojde k nerovnoměrnému rozdělení napětí sekundárních cívek, což vede ke změně výstupního

napětí, fáze výstupního napětí pak určuje, jestli došlo ke kompresi nebo k roztažení zkoumaného materiálu. [1] [6]



Obr. 12 Indukční snímač polohy – LVDT [6]

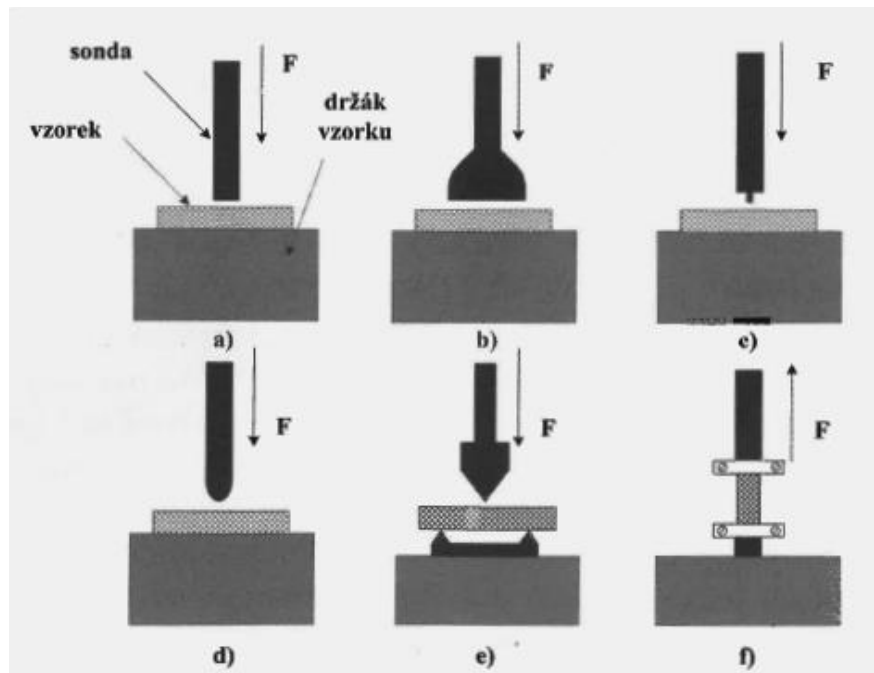
Protože je výstupní napětí LVDT velmi tepelně závislé na teplotě, jsou sondy a držák vzorku vyrobeny nejčastěji z křemenného skla. Jeho výhodou spočívá v tom, že má velmi malý a velmi přesný koeficient tepelné roztažnosti a velmi nízkou tepelnou vodivost, tím pádem nedochází k přenosu tepla z píčky na transformátor. Samotný vzorek se pak nachází v píčce, která zajišťuje požadovaný tepelný program. Analýza zpravidla probíhá v ochranné atmosféře, která má zlepšit ohřev vzorku, zabránit degradaci materiálů aparatury a oxidaci při vyšších teplotách. Ochrannou atmosféru tvoří zpravidla helium. [1] [6]

Sond pro termomechanickou analýzu rozlišujeme celou řadu v závislosti na jejich tvaru a využití. Potřebná sonda se volí na základě druhu materiálu a na vlastnostech, které je potřeba naměřit. Pro analýzu vlastností důležitých pro elektrotechniku se nejčastěji používají expanzní a penetrační sondy. Na obr. 12 jsou tvary běžně používaných sond. [1]

Expanzní sonda se používá pro určení křivky tepelné roztažnosti. Typický průběh při jejím použití je na obr. 10, výpočet koeficientu tepelné roztažnosti pak popisuje rovnice (1.4). [1] [6]

Penetrační sonda zatěžuje svým hrotem velmi malou část vzorku a při jejím použití se měří teplota, při které sonda vnikne do určité hloubky vzorku při konkrétní teplotě, která se nazývá teplota měknutí, jenž je pro polymery adekvátní teplotou k teplotě skelného přechodu  $T_g$ . Dále se pomocí této sondy zjišťuje teplota tavení  $T_m$ . Na rozdíl od expanzní sondy

penetrační sondou nelze změřit koeficient tepelné roztažnosti. Penetrační sonda se používá pro analýzu velmi tenkých materiálů, jako jsou například filmy, nátěry, folie a další. [1] [6]



Obr. 13 Sondy pro TMA: a) expanzní, b) makroexpanzní, c) penetrační, d) hemisférická, e) pro tříbodový ohyb, f) tahová [1]

Tahová sonda se používá pro analýzu tenkých materiálů a jejich vlastností v tahu a při mechanickém napětí. Sondou pro tříbodový ohyb se měří například mez pevnosti u kompozitních materiálů se skelnými vlákny. [6]

Podobně jako u DSC i pro TMA existuje tepelně modulovaná varianta (mtTMA). Tato metoda dokáže rozlišit tepelně vratné procesy v materiálu od nevratných. [6]

TMA bývá někdy nesprávně zaměňována s termodilametrií (TD). Jedná se o metodu podobnou, ale na rozdíl od TMA je vzorek zatížen pouze minimální silou, která zpravidla slouží jen k udržení vzorku v sondě. Z toho vyplývá, že pro termodilametrický experiment je někdy možné využít aparaturu primárně určenou pro TMA, vhodnější je ale použít specializované dilatometry. [1] [6]

Termomechanická analýza bývá občas zaměňována i s dynamickou mechanickou analýzou. Hlavní rozdíl je, že u DMA je vzorek zatížen oscilující silou, zatímco u TMA je síla pouze statická. [1]

Využití TMA je zjevné z popisu metody. Využívá se zejména pro výzkum vlastností polymerů, kompozitů a kabelových izolací. Mimo elektrotechniku se TMA využívá například ve farmacii, v automobilovém průmyslu, v potravinářství a v dalších odvětvích. [1] [6]

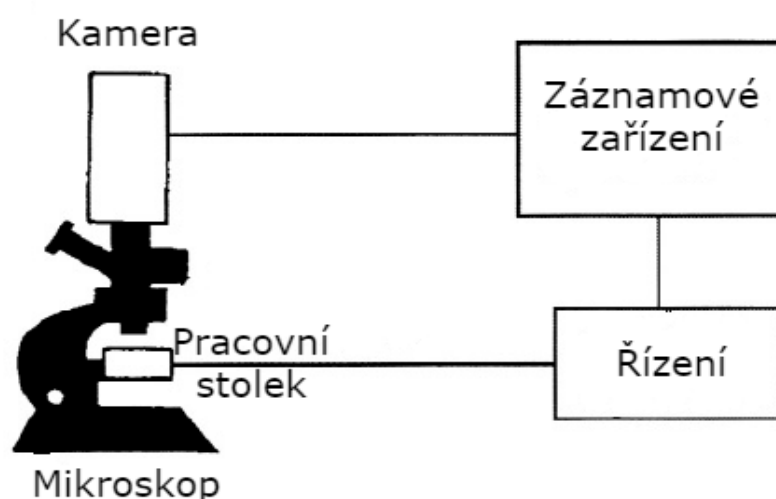


## 1.5 Termooptické analýzy (TOA)

Termooptické analýzy (též termooptometrie) jsou experimenty při nichž se sledují optické vlastnosti vzorku jako funkce teploty. TOA se využívají při studiu skelných přechodů, fázových přeměn, tekutých krystalů a při zkoumání současně probíhajících dějů, kterými mohou být například tání a tepelný rozklad. TOA se nezřídka kombinují s dalšími analytickými technikami (DTA, DSC, TG). [3] [7]

### 1.5.1 Termomikroskopie

Termomikroskopie je z TOA nejvyužívanější metodou a je založena na přímém sledování materiálu, kdy obsluha sleduje viditelné změny na vzorku při tepelném programu. Kromě přímého pozorování vzorku může být využito i záznamové zařízení pro pozdější vyhodnocení analýzy. [3]



Obr. 14 Schéma termomikroskopie [3]

Obecné schéma termomikroskopického experimentu je na obr. 14. Vzhledem k velkému rozsahu možných teplot (od  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je nutné, aby aparatura měla potřebnou odolnost, například je nutná velká tepelná odolnost čoček. Stolky musí být pohyblivé, aby bylo možno zkoumat celý vzorek a některé lze rozšířit o aparaturu kombinující experiment s DSC nebo TG. [3]

### 1.5.2 Termofotometrie

Termofotometrie měří celkové záření odražené nebo přenesené od vzorku. Princip spočívá v klesající intenzitě světelného záření při tavení nebo při formování izotropické

látky. Instrumentace vypadá obdobně jako na obr. 14, ale zařízení je navíc vybaveno vhodným fotometrem. Určitou alternativou může být termospektromie, pomocí které se vyhodnocuje odražené nebo přenesené záření o konkrétní vlnové délce [3] [7]

### 1.5.3 Termoluminiscence (TL)

Je to metoda, pomocí které se měří světlo odražené od vzorku. TL využívá poruch struktury vzorku, které vznikly jeho tepelným namáháním v průběhu životnosti nebo jiným druhem namáhání například radiačním ozařováním. Spíše, než v elektrotechnice má TL využití v geologii, archeologii atd. [3]

## 1.6 Analýza a detekce uvolněných plynů

Během termických analýz dochází během rozkladu materiálu také k uvolňování plynů. V některých případech je nutné znát i složení těchto uvolňovaných plynů, proto se analýza plynných složek používá jako doplněk k jiným termickým analýzám, které primárně složení nebo množství plynů nedetekují. Obdobně jako u jiných termických analýz je při analýze uvolňovaných plynů vzorek podroben řízenému teplenému programu a uvolněné plyny jsou zkoumány po celou dobu analýzy. [3] [4]

Plyny je možné analyzovat dvěma skupinami metod v závislosti na požadavku experimentu. Jedna skupina se nazývá Detekce uvolňovaných plynů EGD (z angl. Evolved gas detection) a druhá Analýza uvolňovaných plynů má zkratku EGA (z angl. Evolved gas analysis). Metody EGD detekují uvolňování plynů jako takových, zatímco při EGA se zkoumá i konkrétní složení uvolněných plynných složek. [3] [4]

Základem přístrojů pro EGA a EGD je detektor, který vyhodnocuje množství nebo složení analyzovaného plynu. Plyny vzniklé tepelným rozkladem jsou k detektoru vháněny za pomoci inertních plynů jako jsou například argon nebo dusík. Detektor používaný pro EGD se nazývá teplotně-vodivostní detektor (též katharometr), který zaznamenává píky indikující teplotní intervaly, při kterých se uvolňují konkrétní plyny. Detektor hustoty plynů je využíván při EGA a z hustoty analyzovaného plynu detekuje průměrnou molekulovou hmotnost uvolněných plynů. [4]

Při EGA se používají metody jako například hmotnostní spektrometrie (MS) nebo infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). V kombinaci s některou z těchto metod může být použita i plynová chromatografie (GC). [3]

## 1.7 Emanční termická analýza (ETA)

Emanční termická analýza patří mezi méně obvyklé metody analýz založených na tepelném ohřevu vzorku. Podle ICTAC princip ETA spočívá v analýze inertního plynu uvolněného z pevné látky, která je vystavena tepelnému programu. ETA je na první pohled podobná technika jako výše zmíněné analýzy uvolněných plynů, ale na rozdíl od nich dokáže zkoumat strukturu materiálu více do hloubky. [3] [4]

Inertními plyny jsou takové prvky, které se vzorkem nijak nereagují a na základě strukturálních změn se z ní uvolňují v důsledku difúze nebo odrazu. Inertními plyny jsou zpravidla izotopy radioaktivních prvků, jakými jsou například thorium (Th) nebo radon (Ra). Jelikož zkoumaný materiál tyto prvky zpravidla neobsahuje, je nutné je do materiálu zavést. [3] [4]

Zavedení inertního plynu lze v zásadě provést dvěma způsoby. První možnost je zavedení tzv. mateřských nuklidů plynu, z nichž následně samovolně vznikají radionuklidy jiné (radon) o velké počáteční energii. Tato energie vede k prudkému uvolnění radionuklidu z látky v důsledku jeho odrazu. Druhou možností je včlenění přímo inertního plynu jako takového. [3] [4]

Jako instrumentace pro ETA se používají speciální přístroje, které měří rychlost uvolňování inertního plynu. Jedná se o takzvanou emanční rychlost  $E$ , které je následně vynášena do grafu jako veličina závislá na teplotě. Z grafu lze pak vyčíst jednotlivé fázové přeměny v materiálu. [3] [4]

## 1.8 Termoelektrometrie (TEA)

Při řízené změně teploty materiálu lze vyhodnocovat strukturální změny i podle elektrických vlastností vzorku. Z elektrických vlastností se při termoelektrometrii vyhodnocuje například vodivost, kapacita nebo dielektrické vlastnosti. Při vyhodnocování dielektrických vlastností se hovoří o dielektrické termické analýze (DETA). [3] [4]

DETA slouží k vyhodnocení kapacity a vodivosti zkoumaného materiálu jako funkce času, teploty a frekvence. Výstupem z takového měření jsou pak veličiny jako permitivita, ztrátový modul, iontová vodivost a ztrátový činitel. [3]

Z naměřených hodnot lze pak vyhodnotit strukturální změny ve vzorku. Například na křivce rezistivity jako funkce teploty se oblast kolem teploty skelného přechodu projeví jako prudký propad průběhu křivky. [3]

TEA patří spíše mezi méně obvyklé techniky a slouží jako doplňková analýza k jiným, běžnějším technikám. S výhodou se dá použít například při analýze síťovaných polymerů. [3]

## 2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Vzhledem k zadání práce, tato kapitola popíše DMA ve větším detailu.

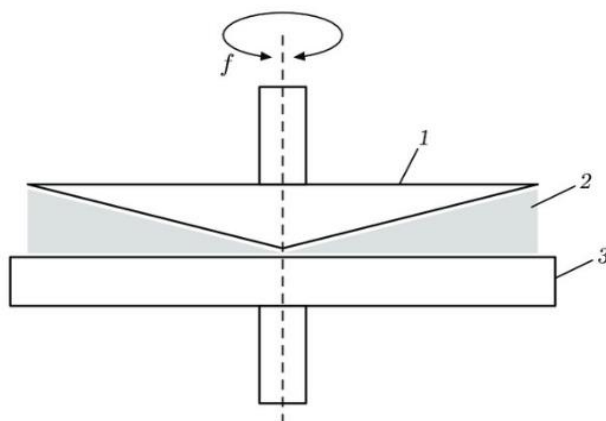
Dynamická mechanická analýza patří také do skupiny termických analýz. Při DMA je zkoumaný materiál vystaven oscilující síle jako funkci teploty, zatímco je vzorek vystaven řízenému tepelnému programu. Takovýmto způsobem se vyšetřuje viskoelastické chování materiálu. DMA patří mezi nejcitlivější metody a považuje se za jeden z nejpřesnějších postupů zejména při zjišťování teploty skelného přechodu. [1] [10]

DMA může být v literatuře a různých odborných kruzích nazývána odlišně jako například *dynamická mechanická termická analýza*, *dynamická termomechanická analýza* nebo též *dynamická reologie*. [10]

### 2.1 Historie DMA

Již na začátku dvacátého století prováděl J. H. Poynting první pokusy s měřením elasticity materiálů. První zařízení umožňující vyhodnocovat viskoelastické vlastnosti materiálů se objevily na trhu v padesátých letech dvacátého století. Z nich lze vyzdvihnout hlavně Weissenbergův reogoniometr (viskozimetr typu kužel – deska) z roku 1955. Weissenbergův reogoniometr je zobrazen na obr. 15 a skládá se z kužele, který zajišťuje rotační oscilaci (1), vzorku (2) a podložky, která měří moment (3). Tento typ přístroj se běžně používal více než dvacet let. Za start moderní éry DMA se považuje představení torzního analyzátoru od J. Gilhama v roce 1966. V návaznosti na tento aparát začal rychlý vývoj nových přístrojů, které bylo ze začátku obtížné obsluhovat, ale s rozvojem výpočetní techniky se DMA aparatury stávaly dostupnějšími z hlediska obsluhy i ceny. [1] [10] [11]

S vývojem metod vyhodnocování vlastností viskoelastických materiálů se objevují publikace zaměřené na vlastnosti polymerů (např. od M. L. Millera) nebo přímo zaměřené na dynamickou mechanickou analýzu (N. McCrum et al.). Tyto publikace jsou základem výzkumů a vědeckých prací do dnešních dnů. [10]



Obr. 15 Weissenbergův reoconometr [11]

## 2.2 Princip dynamické mechanické analýzy

Při DMA je zkoumaný materiál pevně připevněn v držáku a je vystaven oscilující síle zpravidla sinusového průběhu. Analýza pak zkoumá odezvu materiálu na oscilující sílu. V materiálu vlivem kmitů vzniká napětí  $\sigma$ , které lze popsat rovnicí:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.1)$$

Kde  $\sigma_0$  je maximální amplituda napětí,  $\omega$  je frekvence oscilujícího mechanického zatížení a  $\delta$  je fázové zpoždění způsobené napětím. [1] [10]

Fázové zpoždění vyjadřuje deformaci zkoumaného materiálu  $\varepsilon$ . Tato deformace se vyjadřuje rovnicí:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

Kde  $\varepsilon_0$  je maximální amplituda deformace. [1]

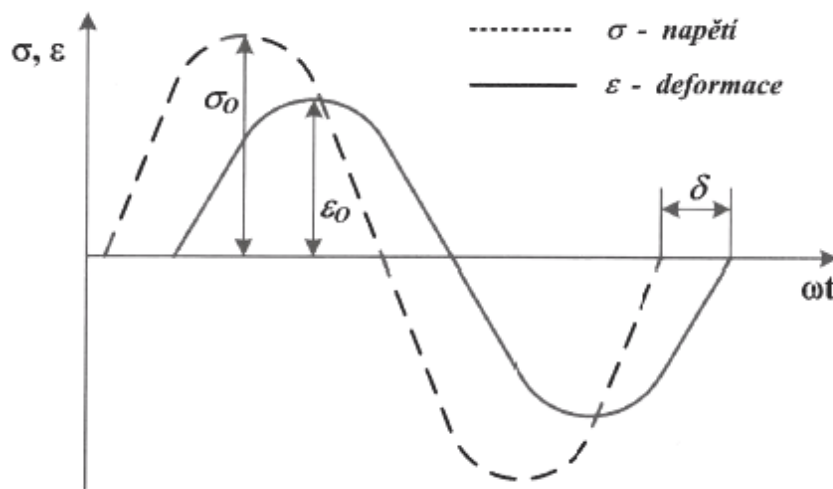
Vztah mezi deformací a napětím se následně může vyjádřit rovnicí: [1]

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \varepsilon(t) \quad (2.3)$$

$E^*$  se nazývá *dynamický modul*, který je popsán rovnicí: [1]

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.4)$$

Z této rovnice je vidět, že se dynamický modul skládá z reálné a imaginární části. Reálná část  $E'$  [MPa] se nazývá *elastický modul* a imaginární  $E''$  [MPa] se označuje jako *ztrátový modul*. Elastický modul popisuje elasticitu materiálu čili schopnost materiálu vrátit se do původního stavu po deformaci a současně schopnost akumulovat přijatou energii. Ztrátový modul popisuje viskozitu materiálu, což je vlastnost, která přijatou energii rozptýlí, energie se v tomto případě přemění v teplo. [1] [10]



Obr. 16 Průběhy napětí a deformace pro DMA [1]

Vztah mezi elastickým a ztrátovým modulem lze vyjádřit pomocí tzv. *ztrátového činitele*  $\tan \delta$  [-]<sup>1</sup>, který se vyjádří pomocí rovnice:

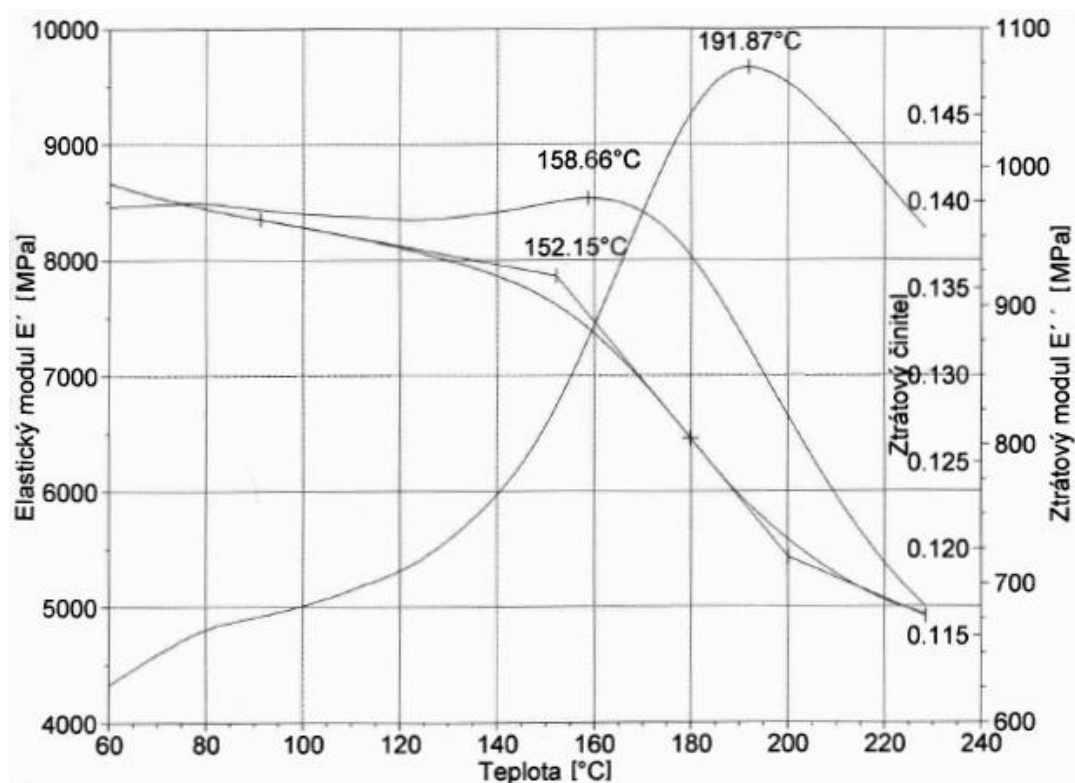
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.5)$$

Z činitele  $\tan \delta$  lze určit, jestli je materiál více elastický, nebo více viskózní. Nižší hodnota činitele ukazuje, že v materiálu převažuje elastická složka, zatímco vyšší hodnota naznačuje spíše ztrátový charakter materiálu. [1]

Záznamem z DMA je pak vynesení ztrátového i elastického modulu a ztrátového činitele do grafu jako funkce teploty nebo frekvence. Z průběhů lze pak určit vlastnosti zkoumaných

<sup>1</sup> Stejným způsobem je označen i dielektrický ztrátový činitel, jedná se ale o jiný parametr, který se nesmí zaměnit

vzorků. Typickým příkladem výstupu z DMA je obr. 13, kde je zaznamenána analýza tříslučkového kompozitu. [1]



Obr. 17 Příklad naměřených křivek [1]

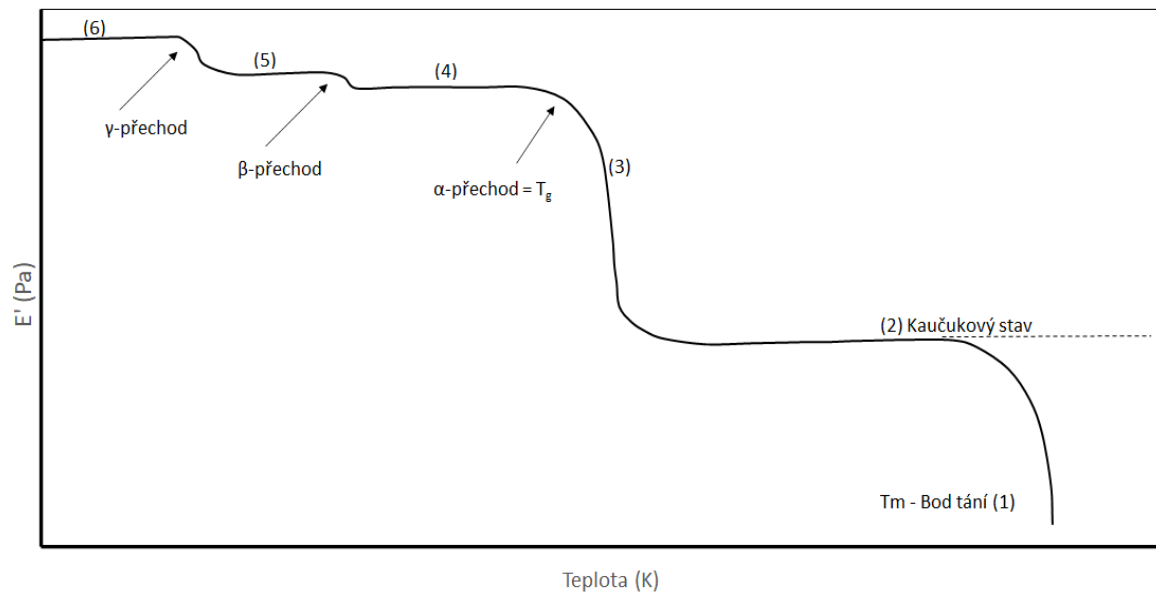
### 2.3 Vlastnosti vyšetřované dynamickou mechanickou analýzou

Z konkrétních částí křivky, která byla výstupem dynamické mechanické analýzy lze vyčíst konkrétní vlastnosti materiálu.

Na obr. 18 je zobrazen idealizovaný průběh elastického modulu v závislosti na teplotě u amorfního polymerního materiálu. Tento průběh lze rozdělit do jednotlivých částí, které napovídají o dějích uvnitř materiálu.

Při nízké teplotě (obr.18-6) je materiál v tuhé, sklovité formě a molekuly jsou vzájemně pevně spojeny. S rostoucí teplotou (obr.18-5) se začíná materiál roztahovat, čímž atomy získávají prostor k pohybu a dochází k roztahování a ohybu molekulových vazeb a k pohybu postranních řetězců. S dalším ohřevem se materiál přibližuje (obr.18-4) k teplotě skelného přechodu a molekulové řetězce v amorfních strukturách vykazují výrazný pohyb, který může být rotační nebo kývavý. Při dosažení teploty skelného přechodu začíná docházet k rozsáhlému pohybu molekulových řetězců v amorfních strukturách (obr.18-3) a polymer se dostává do kaučukovitého stavu. Pokud se teplota nadále zvyšuje, dosáhne materiál

teploty tání, kdy dochází ke ztrátě kaučukovitých vlastností a struktura materiálu se změní v taveninu. [10] [12]



Obr. 18 Obecný průběh DMA amorfního polymeru [10]

### 2.3.1 Teplota skelného přechodu $T_g$ <sup>2</sup>

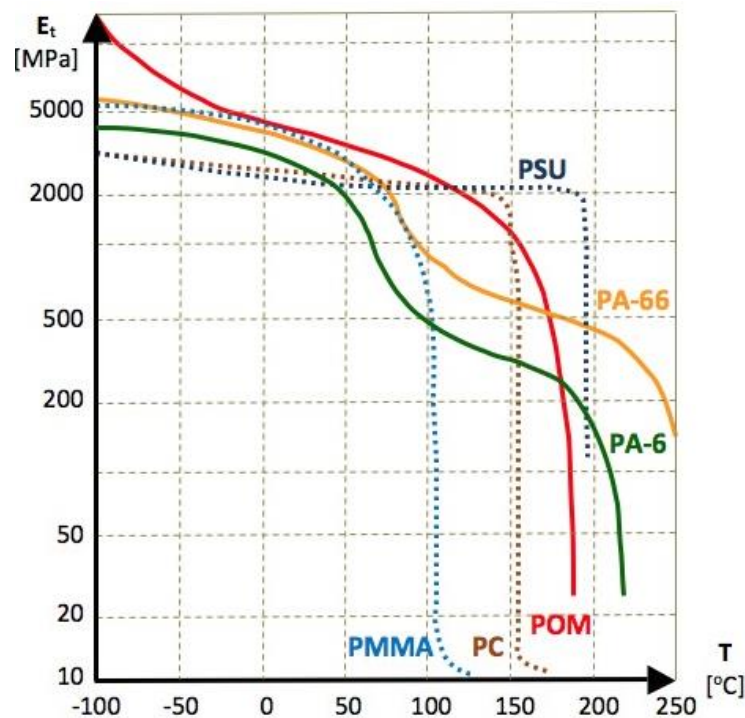
Jak už bylo naznačeno výše při teplotě skelného přechodu označuje bod, kdy materiál přejde ze sklovitého stavu do kaučkovitého. Znalost této teploty je klíčová, protože se považuje za maximální teplotu pro praktickou využitelnost, jelikož nad ní ztrácí materiál své požadované mechanické vlastnosti. Při dosažení  $T_g$  dochází k největšímu pohybu molekulových řetězců a zároveň k prudkému propadu modulu pružnosti, a to až o několik řádů. [10] [12]

Výše popsané děje probíhají v amorfních částech polymerů. Pokud je polymer krystalický nebo semikrystalický je situace odlišná, protože u semikrystalických termoplastů dochází k poklesu v oblasti skelného přechodu pozvolněji než u amorfního polymeru. U termoplastů je teplotu skelného přechodu velmi obtížné určit a často se neurčuje vůbec, nicméně má svůj význam, protože souvisí s hustotou síťování polymerů. Na obr. 19 je zřejmý rozdíl průběhů u vybraných amorfních polymerů (přerušované průběhy) a semikrystalických polymerů (plné čáry). [6] [10] [12]

<sup>2</sup> Těž  $\alpha$ -přechod



Hodnotu skleného přechodu je možné určit několika způsoby. Jednou z možností je sledování křivky elastického modulu, kdy v okamžiku, kdy materiál začne ztrácet svoji pevnost, dojde ke zřetelnému odklonu křivky od předpokládané linie jejího dosavadního poklesu. Na obr. 17 je tato teplota rovna 152,15 °C. Další možností je vyhodnocení z křivky ztrátového modulu, kde je teplota skleného přechodu rovna píku tohoto průběhu (158,66 °C na obr. 17). Z hlediska vnitřních dějů v materiálu se jedná o teplotu, kdy dojde k největší změně v pohyblivosti polymerních řetězců. Třetí možností je vyhodnotit  $T_g$  z průběhu ztrátového činitele, kde i zde se vyhodnotí pík průběhu (191,87 °C na obr. 17). Tato teplota popisuje tlumící vlastnosti zkoušeného materiálu. [1] [13]



Obr. 19 Porovnání průběhů u amorfních polymerů a semikrystalických polymerů [12]

Je tedy zřejmé, že možností je více a při analýze je důležité určit, z kterého průběhu byla hodnota stanovena. V literatuře se z historických důvodů nejčastěji uvádí hodnota z průběhu  $\tan \delta$ . [1] [13]

Teplota skelného přechodu závisí na mechanické frekvenci, které je materiál vystaven. Proto je při experimentu důležité tuto frekvenci vhodně zvolit a udržovat ji konstantní. Jako vhodná hodnota se uvádí 1 Hz, pokud není materiál určen pro aplikaci, kde je evidentní, že bude vystaven častějším kmitům. [13]

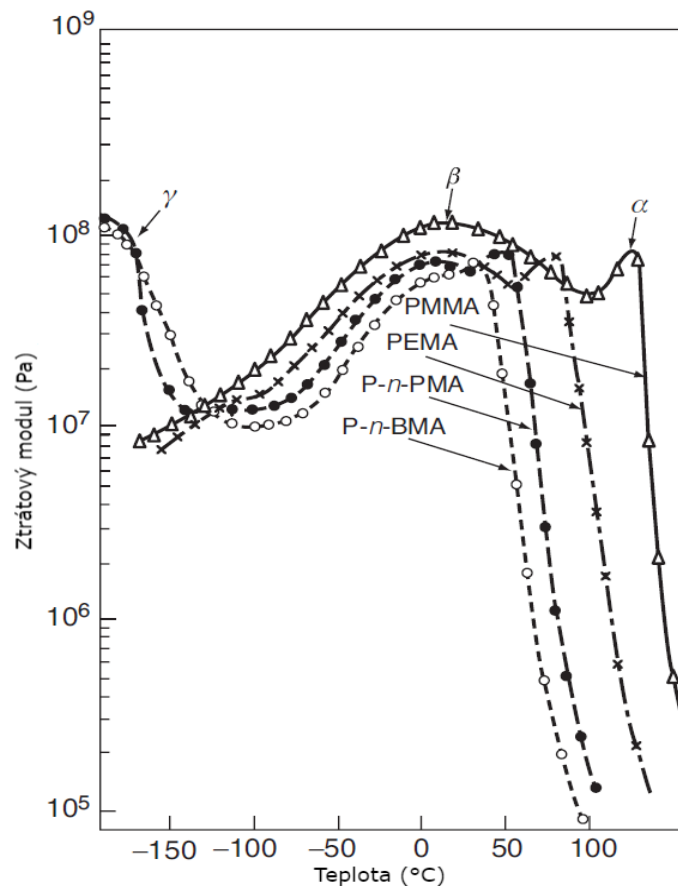
### 2.3.2 Sekundární přechody

Jedná se o přechody, kterým je ne vždy přisuzována stejná důležitost jako teplotě skelného přechodu, nicméně mohou být spojeny s nahromaděním tepla v materiálu a se změnou elektrických parametrů. Přechody jsou pojmenovány abecedně podle řecké abecedy sestupně s klesající teplotou. [1]

$\beta$ -přechod bývá spojován se změnou pohyblivosti molekul a s pohybem (rotací) bočních řetězců v polymerech, což může mít vliv na houževnatost materiálu a může ukazovat na schopnost polymeru absorbovat vibrace. [10] [14]

U  $\gamma$ -přechodu a  $\delta$ -přechodu dochází k pohybu methylových skupin napojených na hlavní, případně boční řetězce makromolekul. [14]

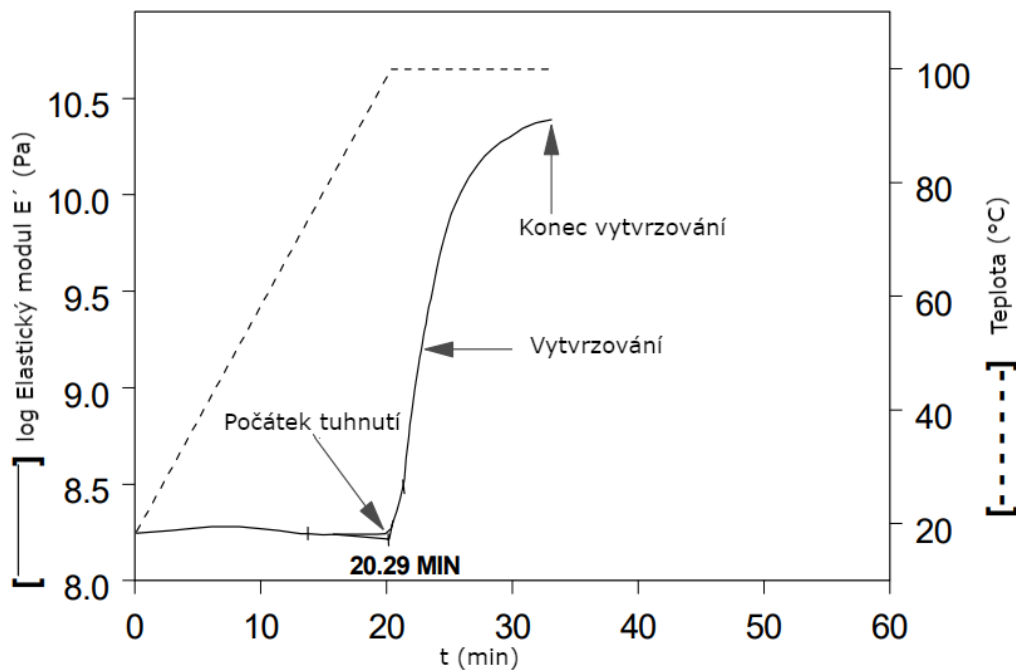
Principy vzniku jednotlivých přechodů jsou předmětem mnoha výzkumů a mohou se lišit v závislosti na materiálu. Byť jsou na idealizovaném průběhu na obr. 18 naznačeny na elastickém modulu, zpravidla se zjišťují z modulu ztrátového nebo ze ztrátového činitele. Teplota dosažení sekundárních přechodů se liší podle materiálu a často bývá pod bodem mrazu. [10] [14]



Obr. 20 Teploty přechodů u různých verzí polymethylmetakrylátu [14]

### 2.3.3 Doba a teplota vytvrzování reaktoplastů

Pomocí DMA je možné zjistit i průběh vytvrzování reaktoplastů. Během vytvrzování narůstá teplota a materiál přechází materiál z měkké (např. sypké nebo gelovité) struktury do pevné. Při ohřevu je tedy průběh elastického modulu opačný než u průběhu pro amorfní termoplast. U reaktoplastů dojde při vytvrzení k prudkému nárůstu elastického modulu. Průběh při vytvrzování je často vynášen jako elastický modul v závislosti na čase a zároveň je sledována teplota. Následně lze z průběhu vyčíst dobu a teplotu vytvrzování u konkrétního materiálu. [6] [10] [15]



Obr. 21 Průběh vytvrzování epoxidové pryskyřice [15]

### 2.3.4 Mechanické vlastnosti materiálů

DMA je možné využít i pro analýzu mechanických vlastností materiálů. Při měření zaměřeném na tyto vlastnosti vznikne deformační křivka, která reflektuje souvislost mechanického napětí a prodloužení vzorku. Z lineární části této křivky je možné vypočítat úměrnost poměrného prodloužení a mechanického napětí tzv. Hookův zákon a z něho vyplývající Youngův modul pružnosti, což je jeho směrnice. Obojí již bylo naznačeno v podkapitole [2.1](#) o TMA. [1]

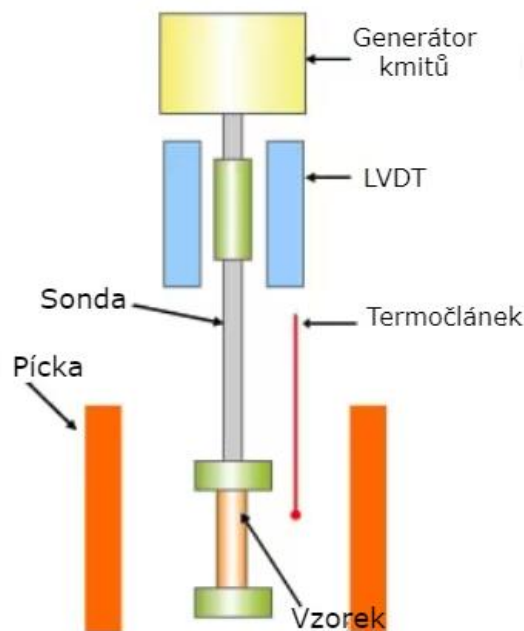
## 2.4 Instrumentace pro DMA

### 2.4.1 Princip DMA analyzátorů

Nejstarší přístroje pro dynamickou mechanickou analýzu byly založeny na principu *torzního kyvadla* s frekvencí 1 Hz. Kyvadlo se dalo do pohybu a vytvářelo torzní vibrace s postupně klesající amplitudou. Amplituda se pak zaznamenávala pomocí světelného zdroje a zrcadla. Vlastnosti materiálu byly následně dopočteny z frekvence kmitů a logaritmického poklesu amplitudy. [1]

Moderní zařízení je možné rozdělit na dvě skupiny. První skupinou, do které je možné zařadit i zmíněné torzní kyvadlo, jsou *rezonanční přístroje*. Jejich výhodou je vysoká citlivost a tím pádem možnost analyzovat slabá místa materiálu. Nevýhodou je proměnná frekvence, která závisí na tvrdosti materiálu a je tedy obtížné ji aktivně ovlivnit. [1] [14]

Více než rezonanční přístroje, jsou využívány *přístroje s definovatelnou frekvencí*. U takovýchto přístrojů je možné nastavit požadovanou frekvenci, nebo ji v průběhu zkoušky řízeně měnit. V obou případech je zachována konstantní amplituda kmitů. [1] [14]



Obr. 22 Základní uspořádání přístroje s definovatelnou frekvencí [16]

Moderní přístroje nabízejí vysoký uživatelský komfort, jelikož se zpravidla jedná o automatizované měření, kdy uživatel před začátkem upne vzorek do správného držáku, nastaví vhodný typ a vhodné parametry analýzy a následný měřicí program (ohřev, změna frekvence atd.) a ukládání hodnot probíhá automaticky za pomoci výpočetní techniky.

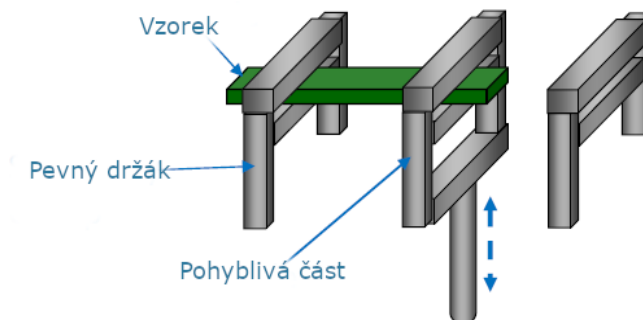
Mezi výrobce DMA aparatur patří například TA Instruments, Netzsch nebo Mettler Toledo.

#### 2.4.2 Držáky vzorků

Velmi důležitou součástí DMA analyzátorů jsou držáky vzorků. Jejich výběr je má velký význam pro správné provedení analýzy. Držáky jsou zpravidla vertikálního uspořádání. [1]

*Jednoduše vetknutý nosník* je základním držákem pro DMA přístroje. Vzorek se upne na jedné straně do pevné části držáku a na druhé do pohyblivé, jak je vidět na obr. 23. Pohyblivá část pak působí oscilující silou na vzorek. [6] [10] [17]

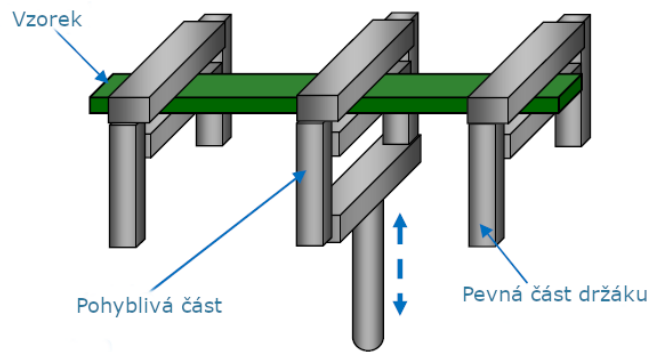
Jednoduše vetknutý nosník je vhodný pro analýzu skelného přechodu a sekundárních přechodů u polymerů. Tento držák není vhodný pro výzkum příliš měkkých materiálů a pro materiály s vysokým koeficientem tepelné roztažnosti. U měkkých materiálů může dojít k příliš velkému skřípnutí vzorku při jeho upínání. Materiály s vysokým koeficientem tepelné roztažnosti mohou během ohřevu výrazně zvětšit svůj objem mezi upínacími držáky. Obě tyto varianty mohou vést k výrazným nepřesnostem při měření. [6] [17]



Obr. 23 Jednoduše vetknutý nosník [17]

Dalším držákem je *dvojitě vetknutý nosník*, který je podobný předešlé variantě, vzorek je ale upnut do nepohyblivých svorek na obou koncích a oscilující síla zatěžuje jeho střední část. [17]

Dvojitě vetknutý nosník má obdobné využití jako jeho jednoduchá varianta, dá se navíc využít i pro výzkum vytvrzování elastomerů. [6] [17]



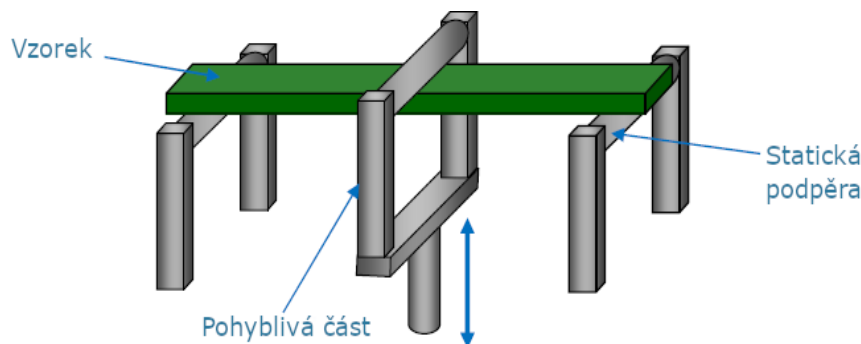
Obr. 24 Dvojitě vetknutý nosník [17]

U obou druhů vetknutých nosníků je nutné velmi pečlivě upevnit vzorek, tj. umístit ho do čelistí rovně, nesmí být ohnutý ani zkroucený a musí být upevněn ve všech bodech přibližně stejnou silou. [10]

Držák pro třibodový ohyb je na první pohled podobný jako dvojitě vetknutý nosník. Rozdíl je v tom, že vzorek na svých koncích není pevně upnut, ale pouze volně položen. Z tohoto důvodu by měl být analyzovaný materiál alespoň o 10 % delší, než je rozteč podpěr, aby nedošlo k jeho sklouznutí během testování. [10] [17]

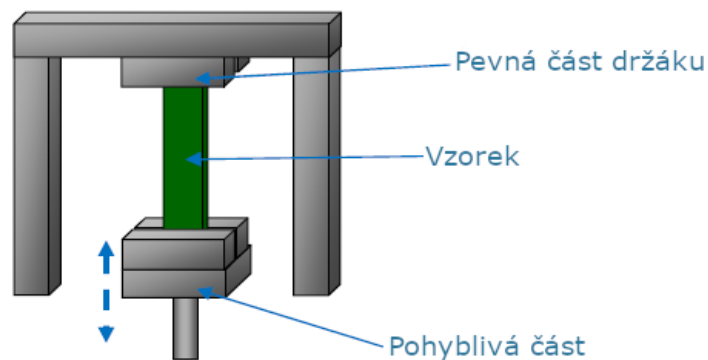
Výhodou neupnutého vzorku je, že výsledné křivky nejsou ovlivněny upínací silou vzorku, která ztěžuje deformaci vzorku. Při porovnání stejných materiálů testovaných třibodovým ohybem a dvojitě vetknutým nosníkem by moduly u druhé varianty vycházely zhruba o 10–20 % vyšší, což je způsobeno zmíněným pevným upnutím. [10]

Držák pro třibodový ohyb má uplatnění při výzkumu vytvrzování materiálů, pro analýzu jejich mechanických vlastností a pro určení teploty skelného přechodu a pro polymery, které si drží určitou pevnost i za teplotou  $T_g$  (polymery s plnidly). Materiály, které kolem této teploty výrazně měknou, nejsou pro tuto metodu vhodné. [17]



Obr. 25 Držák pro třibodový ohyb [17]

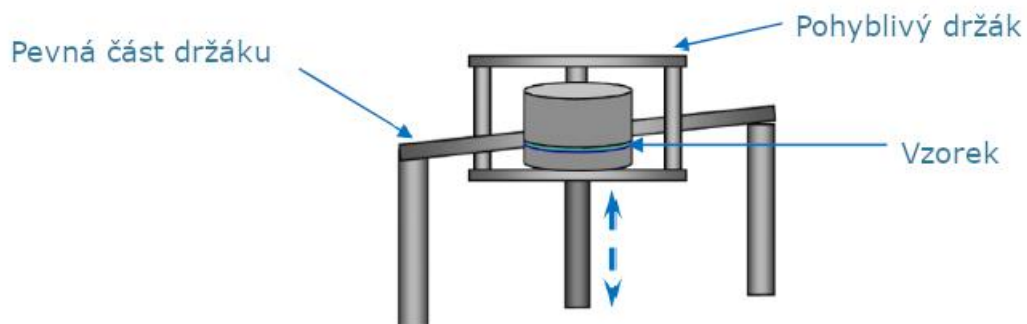
*Tahový držák* je vhodný zejména pro tenké materiály jako jsou fólie nebo vlákna. Zde je materiál napevno upnut na dvou koncích, z nichž jedna strana je pevná a druhá pohyblivá. V tomto uspořádání může být vzorek podroben jak oscilující, tak i statické síle. Tím pádem tento držák slouží jak k měření běžných charakteristik a vlastností ( $T_g$ , sekundární přechody), tak i k vyšetřování mechanických vlastností materiálů jako například Youngův modul pružnosti, k určení tahového diagramu a pro zkoumání chování materiálu při smrštění. [17]



Obr. 26 Tahový držák [17]

Dalším využívaným nástrojem je *kompresní držák*. V tomto držáku je čtvercový nebo kruhový vzorek umístěn mezi dvě desky, z nichž horní deska zatěžuje materiál oscilující silou. [6] [17]

Kompresní držák nachází uplatnění zejména při testování měkkých materiálů, které jsou dobře stlačitelné během celého teplotního programu (gely, elastomery). Pomocí tohoto nástroje se získávají informace zejména o tepelných přechodech, ale i o mechanických parametrech vzorku – má využití při creep analýze. Nevhodný je pro materiály, které jsou nestlačitelné. Pro materiály příliš měkké je nutné upravit rozměry vzorku tak, aby zkouška podala relevantní výsledky, například použít vyšší vzorek, nebo materiál navrstvit. [17]

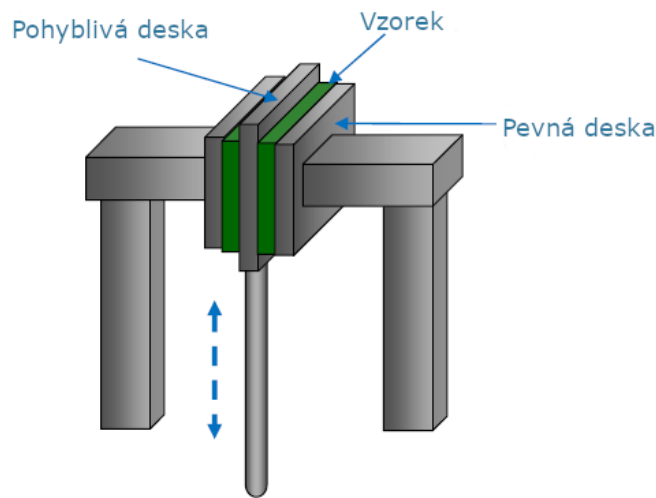


Obr. 27 Kompresní držák [17]

Dalším upínacím nástrojem je *smykový sendvič*. Jedná se o pohyblivou desku, která se pohybuje mezi dvěma vzorky. Pro správné výsledky musejí být oba vzorky, pokud možno, rozměrově totožné a musí být menší, než jsou desky držáku. [10] [17]

Smykový sendvič nachází využití při analýze elastických tlumících materiálů jako jsou například elastomery, gely a jiné. Výstupem měření jsou moduly, ze kterých se analyzují jednotlivé přechody. [10] [17]

Nevýhodou použití sendviče je, že během zahřívání může materiál podléhat změnám rozměrů v důsledku tepelné roztažnosti, což se následně odrazí na upínací síle vzorku. Výsledek tak může být zkreslen. [17]



Obr. 28 Smykový sendvič [17]

## 2.5 Metody měření pomocí DMA

Metod měření pomocí DMA je celá řada. Liší se v závislosti na tom, jaký je požadovaný výstup z analýzy a na základě toho se volí vhodná hodnota nebo průběh budící veličiny (teplota, frekvence atd.).

### 2.5.1 Dynamická deformační sweep analýza

Při tomto měření je sledována odezva materiálu na vzrůstající amplitudu kmitů, zatímco frekvence a teplota jsou konstantní. Využití nachází při analýze lineárních viskoelastických oblastí a při zkoumání odolnosti a elasticity materiálů. [17]

### 2.5.2 Dynamická časová sweep analýza

V tomto případě se sleduje reakce materiálu při konstantní frekvenci, amplitudě i teplotě. Využívá se pro výzkum vytvrzování materiálů, při únavových zkouškách a analýzu odolnosti vůči tepelné degradaci. [17]

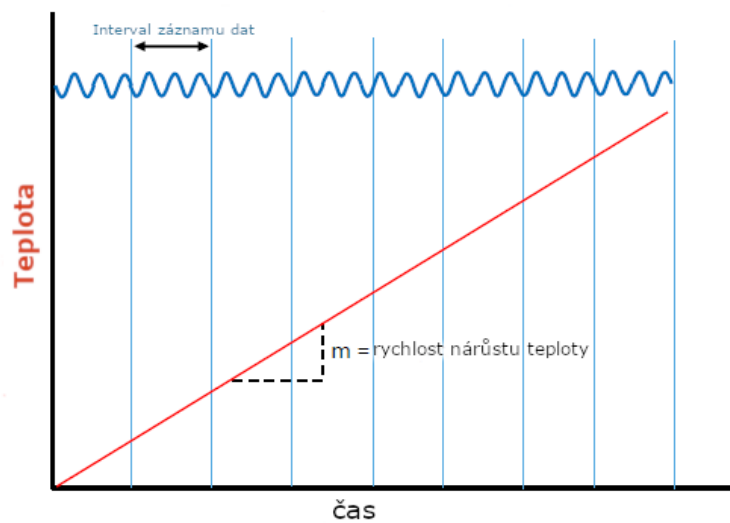


### 2.5.3 Frekvenční sweep analýza

Při tomto testu je udržována konstantní teplota a amplituda kmitů, zatímco se frekvence průběžně zvyšuje. Využití nachází při porovnání pružnosti pevných materiálů a zkoumání dlouhodobých vlastností materiálů. Při použití smykového sendviče se může analýza využít pro výzkum rozkladných procesů polymerů. [17]

### 2.5.4 Dynamický nárůst teploty (teplotní rampa)

Jedná se o nejběžnější metodu při DMA testech. Reakce materiálu se zaznamenává při konstantní frekvenci a amplitudě mechanického zatížení, ale teplota řízeně narůstá. [17] [18]



Obr. 29 Průběh programu při dynamickém nárůstu teploty [17]

Aby došlo ke správnému výsledku při měření, volí se rychlost nárůstu teploty v rozsahu 1-5 °C/min. Tento druh testu přináší popis vnitřní struktury polymerů a výstupem je záznam elastického modulu, ztrátového modulu a  $\tan \delta$ . Typický průběh je například na [obr. 17](#). [17] [18]

### 2.5.5 Tepelná Step&Hold analýza o jedné nebo více frekvencích

V tomto případě je materiál proměřen postupně při jedné konkrétní teplotě při konstantní nebo vzrůstající frekvenci kmitů, zatímco amplituda kmitů je konstantní. Následně se teplota zvýší a dojde k dalšímu proměření o stejné frekvenční sadě jako při předešlé teplotě. [17]

### 2.5.6 Iso-strain/Iso-stress teplotní rampa

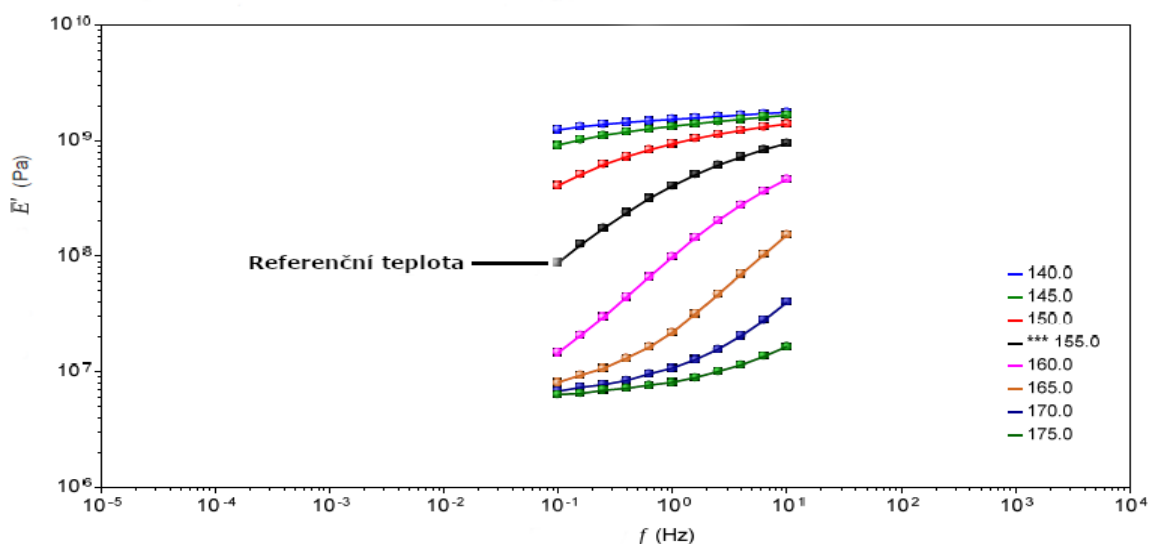
Průběh programu je obdobný jako u Dynamického nárůstu teploty (viz. 2.5.4), ale síla působící na vzorek je konstantní neoscilující. Síla může být ve formě mechanického napětí nebo deformace. Tato metoda se využívá například při výzkumu smršťování materiálů. [17]

### 2.5.7 Časově-teplotní superpozice (TTS)

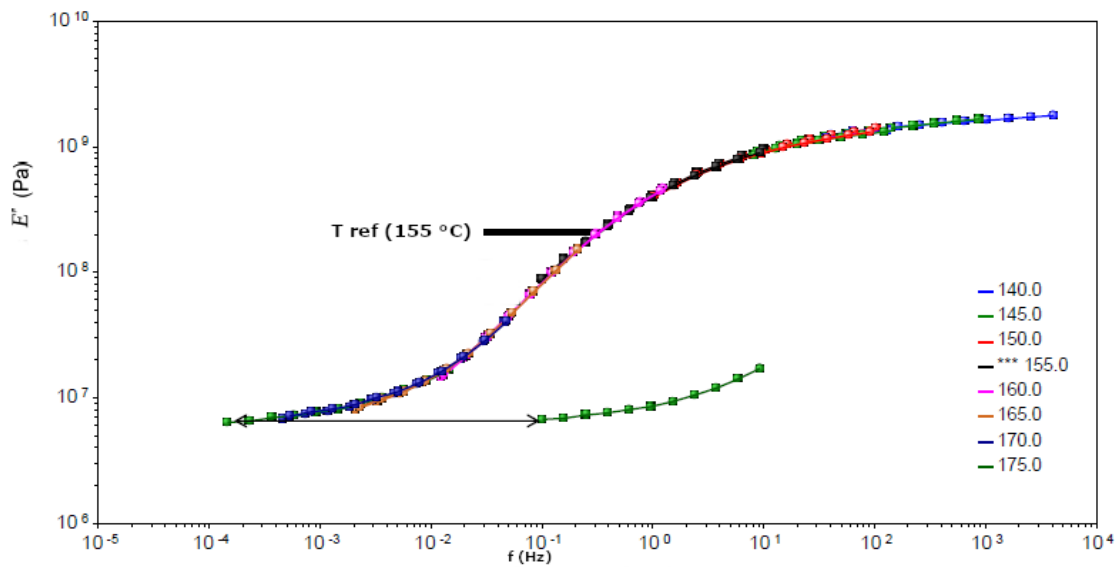
TTS (z angl. Time-Temperature Superposition) je považována za jednu z nejúčinnějších metod DMA. Pomocí této metody lze vyzkoumat dlouhodobé chování materiálu. Z hlediska praktického dlouhodobého využití je materiál vystaven různým proměnným tepelným a mechanickým podmínkám, které nelze pomocí ostatních způsobů testování nasimulovat. [6] [18]

Pomocí TTS lze testovat vzorek i mimo rozsah DMA analyzátoru. Výběr frekvence určuje požadované zkoumané vlastnosti materiálů. Nízké frekvence slouží k odhadu chování materiálu z dlouhodobého hlediska, vyšší frekvence reflektují krátkodobé vlastnosti vzorku. [17]

Princip TTS spočívá v proměření stejného materiálu při různých teplotních podmínkách. Křivky popisují moduly v závislosti na teplotě nebo na čase. Nejprve se proměří jedna křivka při teplotě, která se považuje za referenční  $T_R$ . Následně se proměří další křivky při různých teplotách, vždy je ale nutné měřit je ve stejném frekvenčním nebo časovém rozsahu. Následně se jednotlivé křivky propojí s křivkou pro referenční teplotu. Vyšší teploty se připojují vzestupně vpravo od  $T_R$ , nižší sestupně vlevo. Vznikne tak plynulý průběh, který predikuje chování materiálu v širokém časovém nebo frekvenčním rozsahu. [6] [18]



Obr. 30 TTS – naměřené jednotlivé průběhy na stejném frekvenčním rozsahu [18]



Obr. 31 TTS – skládání jednotlivých křivek z obr.30 do výsledného průběhu [18]

Vzájemné navázání jednotlivých křivek je definováno takzvaným *shift faktorem*  $a_T$ , který se vyjadřuje rovnicí:

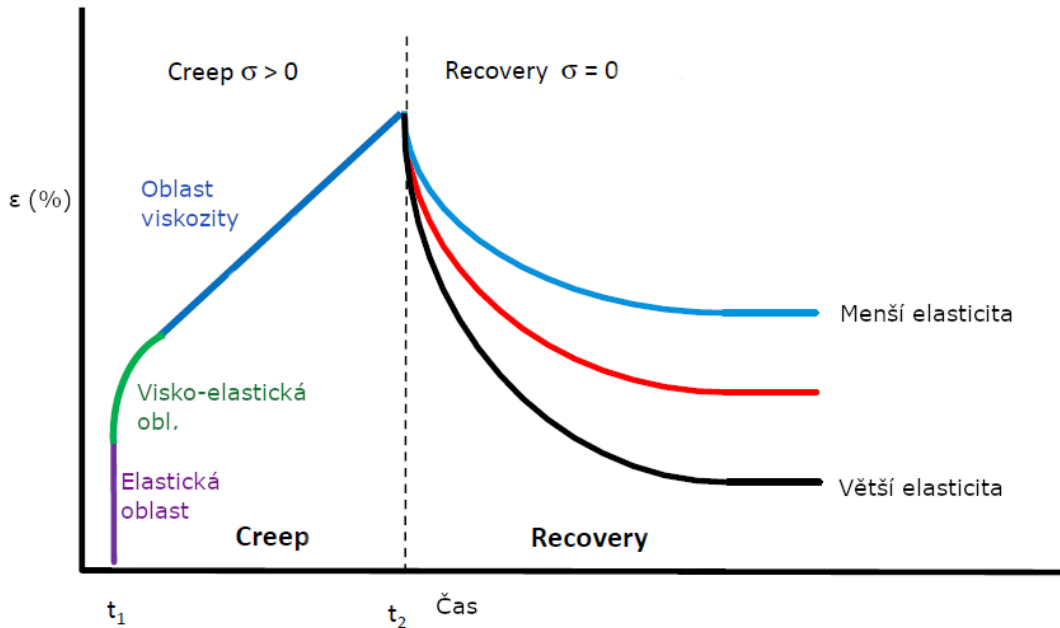
$$a_T = \frac{t_T}{t_{TR}} \quad (2.6)$$

Kde  $t_T$  je čas potřebný k dosažení požadované velikosti modulu a  $t_{TR}$  je čas potřebný k dosažení stejné hodnoty při referenční teplotě. Rovnice (2.6) platí pro skládání průběhů na základě času. [6]

TTS se používá při výzkumu polymerů, má ale své limity. Výsledky nemusí být přesné pro kompozity a polymery s plnidly. Pro polymery s krystalickou strukturou a síťované polymery je TTS vysloveně nevhodná. [18]

### 2.5.8 Creep – recovery analýza

Při této analýze se vyšetřují mechanické vlastnosti materiálu. Při konstantní teplotě je vzorek zatížen konstantní silou po určitý čas a při tom je sledováno mechanické napětí vzorku. Pokud by měření skončilo po uplynutí doby zatížení, jednalo by se pouze o creep analýzu. Po uplynutí času ale může dojít k postupnému poklesu mechanického napětí, dochází k zotavení (recovery) materiálu, a proto je vzorek i nadále monitorován. Opakování creep – recovery cyklu může nasimulovat reálný životní cyklus materiálu. Výstupem z měření je křivka deformace jako funkce času. [10] [17]



Obr. 32 Průběh creep – recovery analýzy [17]

Z výsledků lze vypočítat ustálené hodnoty pro viskozitu, dynamický modul a smykovou poddajnost  $J$  (creep compliance). Smyková poddajnost znamená schopnost materiálu deformovat se a je převrácenou hodnotou dynamického modulu. [10]

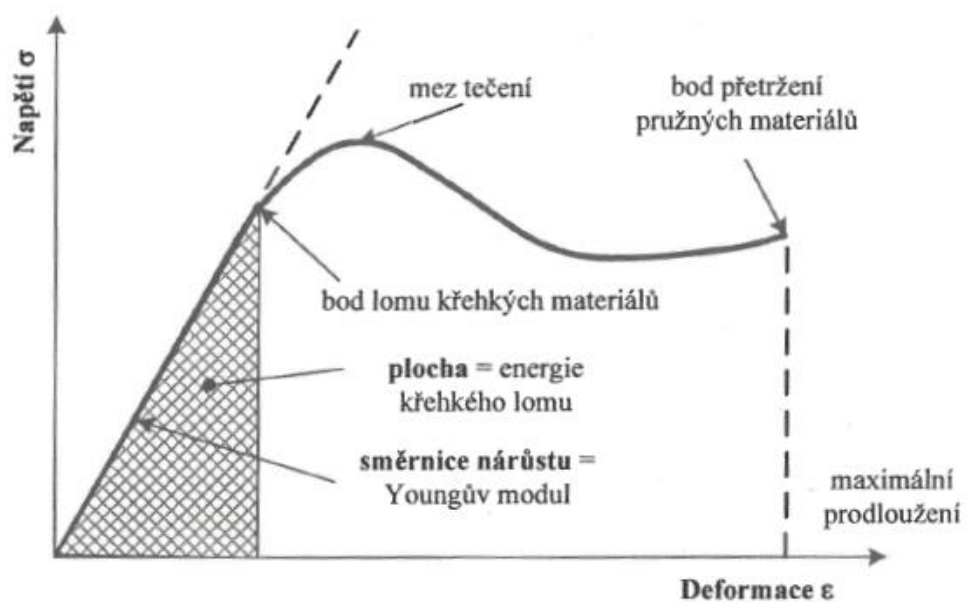
Z popisu je zřejmé, že se nejedná o měření typické pro DMA podle její definice, protože síla působící na vzorek je konstantní. Nicméně se v odborné literatuře vždy zmiňuje v souvislosti s dynamickou mechanickou analýzou a lze ho provádět i na zařízeních primárně určených pro DMA.

### 2.5.9 Napět'ově-deformační měření

Při tomto měření je vzorek zatížen konstantně narůstajícím deformační silou, nebo deformační silou se speciálním průběhem, případně se zatíží mechanickým napětím typickým pro určení deformační křivky. [17]

Výstupem je pak zmíněná deformační křivka, ze které se určí například Youngův modul pružnosti, oblast tečení materiálu nebo oblast zpevnění materiálu. [17]

Ani v tomto případě se nejedná o typickou dynamickou mechanickou analýzu, jelikož síla působící na vzorek není oscilující.



Obr. 33 Deformační křivka [1]

### 3 Praktická část

Praktická část byla zaměřena zejména na porovnání vhodnosti použití rozdílných druhů držáků pro analýzu různých materiálů. Dále byly odzkoušeny možnosti využití držáků také pro vyhodnocení mechanických parametrů vzorků.

#### 3.1 Postup měření

Pro účely analýzy byl nejprve zkoumaný materiál vyříznut nebo vystřihnout na požadovaný tvar s rozměry vhodnými pro konkrétní držák. Jelikož by případné otřepy po řezání materiálu mohly ovlivnit měření, bylo je nutné začistit jemným smirkovým papírem. Následně byl materiál kontrolně přeměřen, přičemž šířka materiálu byla změřena na pěti různých místech a z těchto hodnot se stanovila průměrná hodnota. V dalším kroku byl materiál upevněn do držáku. Poté byly v obslužném programu pro ovládání DMA Q800 nastaveny potřebné parametry (v závislosti na druhu měření) například rozměry vzorku, frekvence kmitů, rychlost ohřevu, počáteční a koncová teplota a další. Posledním krokem bylo zapnutí testu v SW. Měření probíhalo automaticky v závislosti na nastavených kritériích.

Při výměně držáků bylo nutné provést kalibraci přístroje. Po výměně byl nejprve spuštěn první krok, kdy je přístroj zkalibrován v závislosti na typu a hmotnosti držáku a charakteru měření. Ve druhém kroku byl do nástroje umístěn vzorek o konkrétních rozměrech určený pro kalibrování, rozměry byly vloženy do ovládacího softwaru a byla spuštěna kalibrace. Oba kroky probíhají automatizovaně. Teprve po kalibraci bylo možné začít testovat vybrané materiály.

Naměřené výsledky jsou interpretovány v programu TA Universal Analysis, který dokáže z průběhů automaticky vypočítat potřebné hodnoty jako například teplotu skelného přechodu nebo směrnici přímky pro určení Youngova modulu pružnosti.

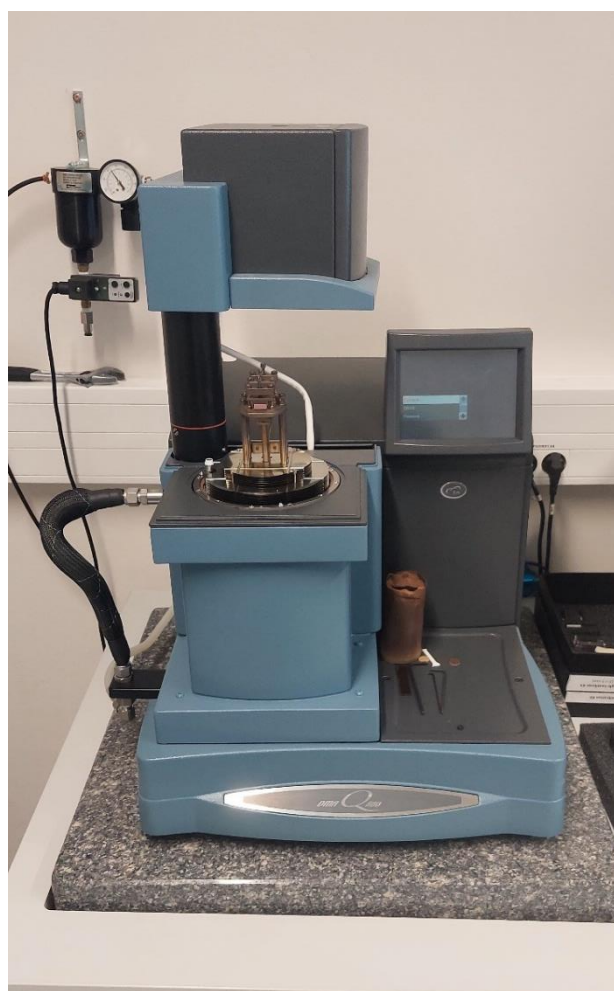
Měření byla realizována na přístroji DMA Q800 od firmy TA instruments.

DMA Q800 pracuje na principu přístroje s definovatelnou frekvencí a jedná se o jeden z nejrozšířenějších přístrojů na trhu. Pro generování síly používá bezkontaktní přímo řízený motor, z něhož je síla na vzorek přenášena přes táhlo se vzduchovými ložisky. Píčka kromě ohřevu nabízí i použití tekutého dusíku, což umožňuje měření v teplotách pod bodem mrazu. Změny na materiálu jsou vyhodnocovány optickým rotačním senzorem s velmi přesným rozlišením. Na DMA Q800 je možné připevnit všechny držáky zmíněné v podkapitole [2.4.2](#) a navíc i nástroje pro analýzu vzorků ponořených do kapaliny. Přístroj umožňuje měření

všech parametrů typických pro DMA jako jsou například moduly, teplota, frekvence, mechanické napětí, deformace a jiné. [19]

Tab. 1 Vybrané parametry DMA Q800 [19]

Maximální síla	18 N
Minimální síla	0,0001 N
Rozsahy měření modulů	$10^3$ až $3 \cdot 10^{12}$ Pa
Rozsah měřicí frekvence	0,01 až 200 Hz
Teplotní rozsah ohřevu vzorku	-150 až 600 °C
Rychlost ohřevu	0,1 až 20 °C/min
Rychlost ochlazení	0,1 až 10 °C/min



Obr. 34 DMA Q800 v laboratořích FEL

## 3.2 Zkoumané materiály

Pro měření byly vybrány tři materiály založené na různých strukturách, u nichž je možné provést termická měření a v jednom případě i vyhodnocení mechanických parametrů.

### 3.2.1 MYLAR® A

MYLAR A se v elektrotechnice používá jako izolační materiál v točivých i netočivých strojích, jako drážková i krycí izolace. Má vysokou odolnost vůči rozpouštědlům a vlhkosti a vzhledem k faktu, že neobsahuje rozpouštědla, má i vysokou odolnost vůči stárnutí. MYLAR A lze používat v rozsahu teplot od  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Průrazné napětí se, v závislosti na tloušťce, udává od 3 kV do 20 kV. Prodává se jako folie do tloušťky zhruba 0,5 mm, v závislosti na výrobci. [20]

Materiálově se jedná o polyesterovou fólii na bázi biaxiálně orientovaného polyetyléntereftalátu (BoPET). [20]

### 3.2.2 Exolon® UV

Jedná se o materiál z průhledného polykarbonátu s ochranou proti ultrafialovému záření, která umožňuje dlouhodobé provozování ve venkovních podmínkách. Výrobce garantuje při provozování venku zachování materiálových vlastností po dobu až deseti let. Pokud materiál není mechanicky zatížen, může se provozovat až do teploty  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nejnižší provozní teplota se uvádí  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elektrická pevnost  $E_p = 34\text{ kV/mm}$ . V elektrotechnice se používá například jako mechanická ochrana elektrických komponent a jako difuzor pro některé typy osvětlení. Mimo tuto oblast má využití například ve stavebnictví a architektuře nebo jako protihluková ochrana. [21]

Exolon UV je velmi podobný mnohem známějšímu materiálu prodávaným pod značkou Makrolon. U prodejců se někdy uvádí jako jeho nástupce, případně jako Makrolon s UV ochranou.

### 3.2.3 Vetronit FR-5

Vetronit FR-5 je kompozitní materiál složený ze skelných vláken ortogonálně poskládaných mezi dvě vrstvy epoxidové pryskyřice. Vyznačuje se velkou odolností proti mechanickému a tepelnému namáhání, je samozhášivý a odolný vůči plamenům, dále je odolný vůči navlhnutí a neobsahuje halogenidy. Maximální provozní teplota se udává  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , elektrická pevnost  $E_p = 15\text{ kV/mm}$ . [22] [23]



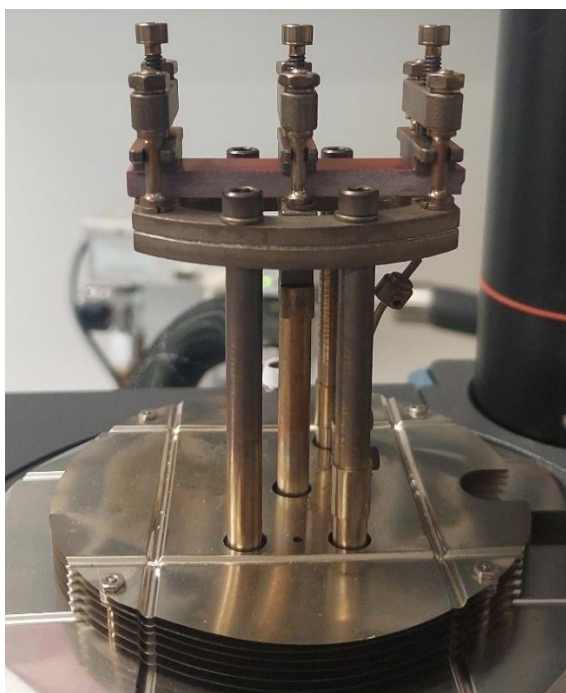
Vetronit FR-5 má široké využití v elektrotechnice jako izolační, nebo konstrukčně – izolační prvek. Používá se jako držák elektronických desek, v transformátorech, jako izolační mezikus mezi přírubami nebo jako izolační deska v lisech. [22] [23]

### 3.3 Měření Vetronitu FR-5

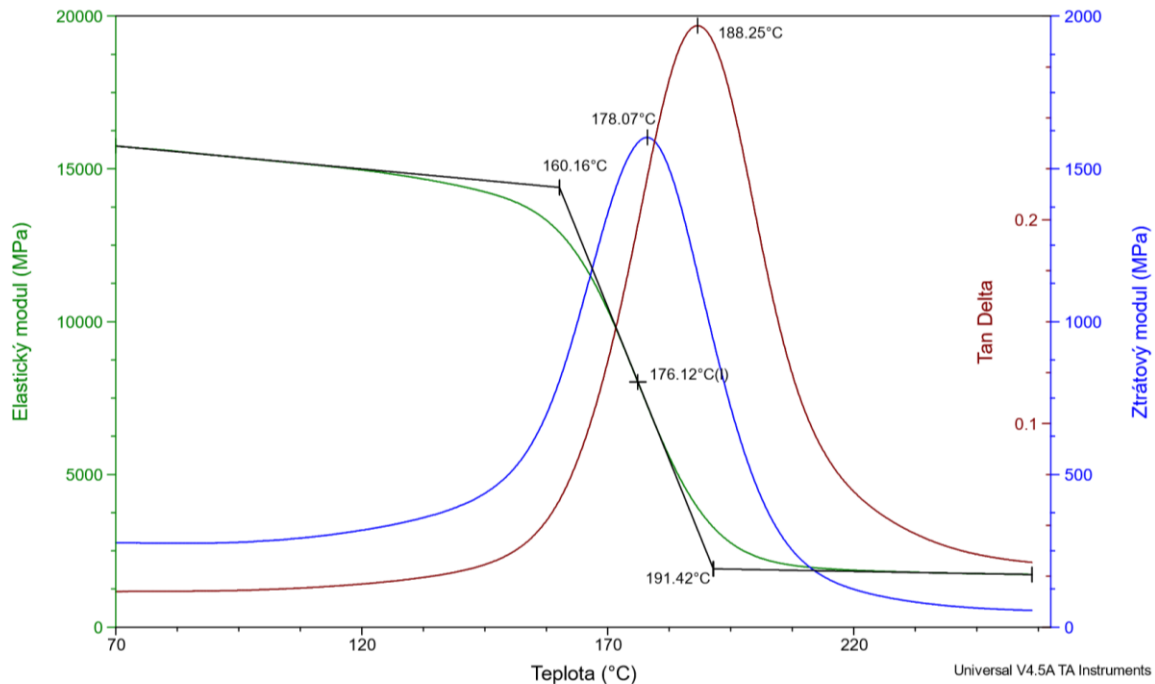
První měření na tomto materiálu probíhalo ve dvojité větknutém nosníku, průběh testu odpovídal teplotní rampě popsané v podkapitole [2.5.4](#). Měření bylo nastaveno dle tab. 2.

Tab. 2 Nastavené parametry testu pro Vetronit

Rozměry materiálu délka x šířka x tloušťka	35 x 11,85 x 5 mm
Rychlost ohřevu	3 °C/min
Počáteční teplota testu = teplota v pícce	45 °C
Konečná teplota testu	260 °C
Frekvence zatěžujících kmitů	1 Hz
Amplituda zatěžující kmitů	10 μm



Obr. 35 Vetronit FR-5 ve dvojité větknutém nosníku

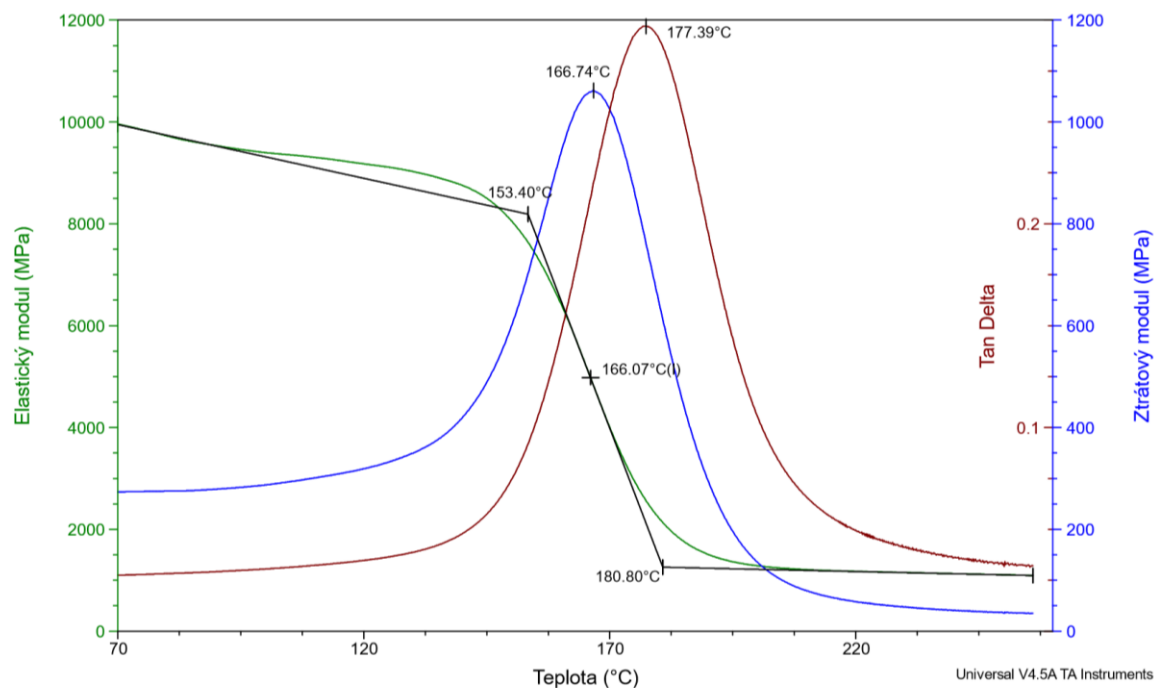


Obr. 36 Průběh měření Vetronit – dvojitě vetknutý nosník

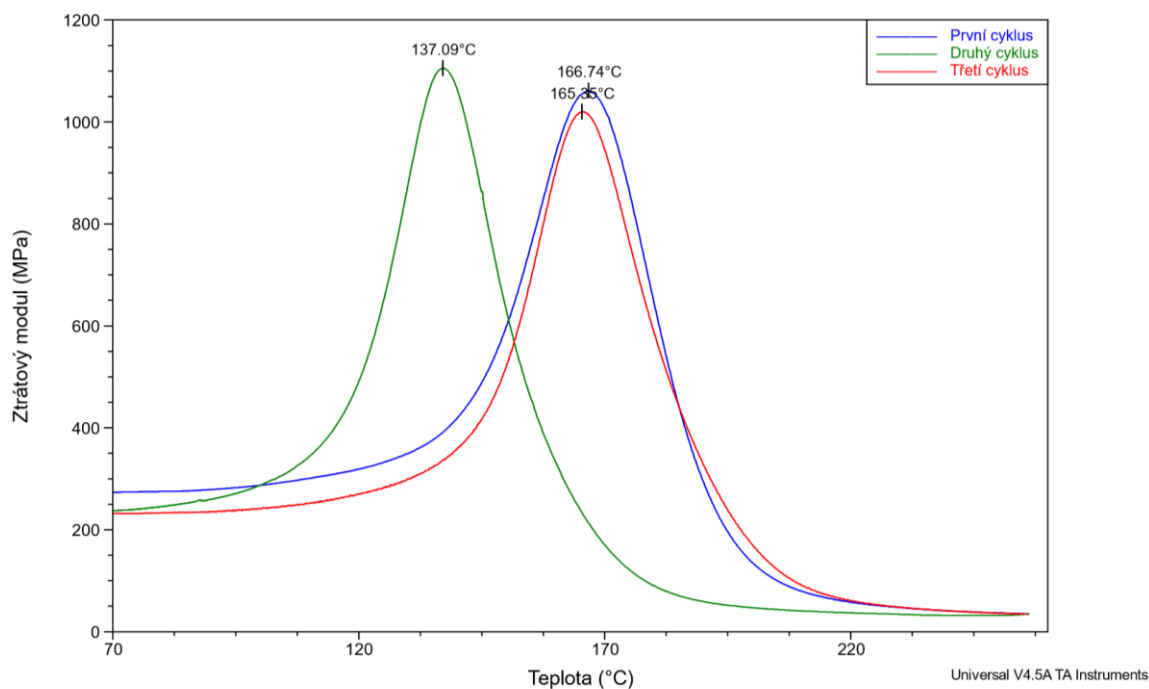
Výsledky z měření jsou na obr. 36. Je zřejmé, že průběhy odpovídají teoretickým poznatkům. Na průbězích jsou vyhodnoceny čtyři body, které je možné označit za teplotu skelného přechodu. Jsou to vrcholové hodnoty pro ztrátový modul a ztrátový činitel, dále odklon elastického modulu od lineárního průběhu a inflexní bod elastického modulu. Pro lepší přehlednost je graf zobrazen až od teploty 70 °C.

Další měření probíhalo se stejným materiálem, tentokrát byl ale upevněn v jednoduše vetknutém nosníku. Parametry testu byly shodné s tab. 2, jiné byly pouze rozměry vzorku 17,5 mm x 13 mm x 5 mm. Z průběhů je evidentní, že teploty skelného přechodu jsou zhruba o 10 °C nižší než u dvojitě vetknutého nosníku. Výrazně nižší jsou hodnoty jednotlivých modulů, což je způsobeno délkou vzorku, protože v jednoduše vetknutém nosníku jsou upínací body výrazně blíže. Upínací síla vzorku byla v obou případech stejná, což bylo zajištěno utažením pomocí momentového klíče s nastaveným momentem 9 in-lb, to odpovídá přibližně 1 Nm.

Měření jednoduše vetknutým nosníkem probíhalo v režimu opakovaného ohřevu, což znamená, že stejný vzorek je opakovaně vystaven stejnému tepelnému programu. Podle teorie dochází při ohřevu ke strukturálním změnám v materiálu, takže by jednotlivé průběhy měly být rozdílné, což potvrzují i záznamy na obr. 38, pro lepší orientaci jsou zobrazena data pouze ze ztrátového činitele. Na obr.37 jsou vyhodnoceny průběhy z prvního ohřevu.



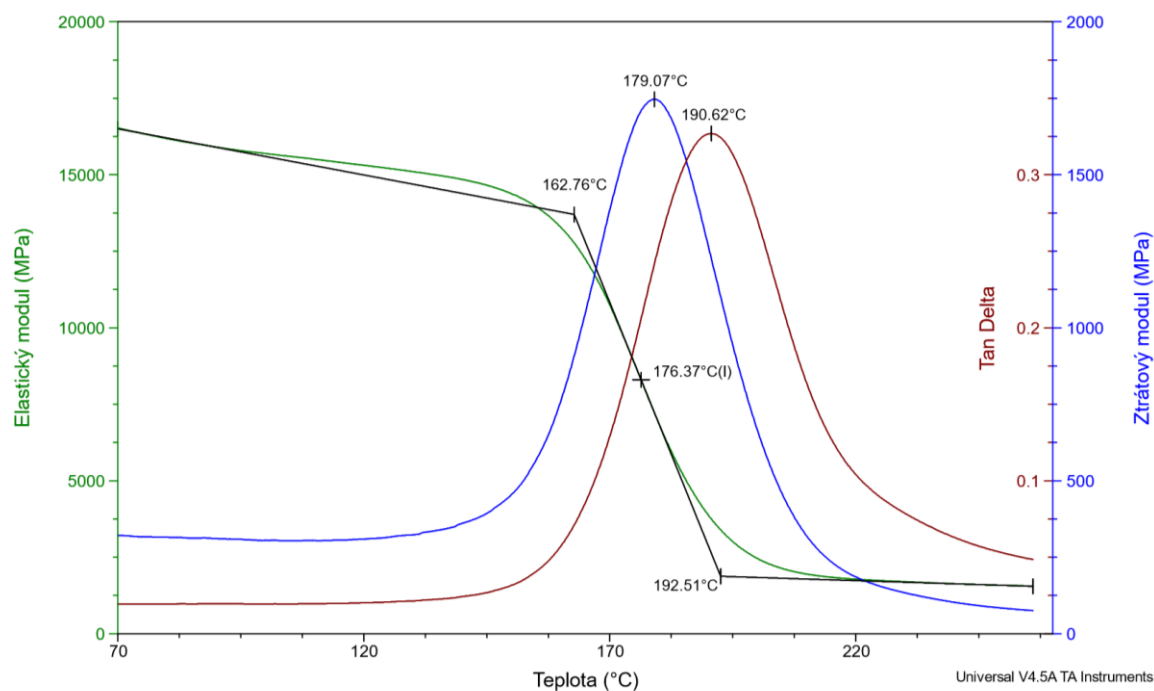
Obr. 37 Průběh měření Vetronit – jednoduše vetknutý nosník (první ohřev)



Obr. 38 Vetronit – jednoduše vetknutý nosník – opakovaný ohřev

Podle teorie se teploty skelných přechodů mohou měnit v závislosti na frekvenci zatěžujících kmitů. Z tohoto důvodu byl Vetronit změřen na dvojitě vetknutém nosníku při parametrech shodných s tab. 2, ale frekvence byla nastavena na 10 Hz. Výsledky jsou na

obr. 39. Je zřejmé, že výsledky jsou velmi podobné průběhům při 1 Hz na obr. 36. Patrně je to způsobeno malou změnou frekvence a změny by se projevíly až s frekvencí mnohem větší.



Obr. 39 Vetronit – dvojitě vetknutý nosník při 10 Hz

Tab. 3 Vetronit – porovnání naměřených hodnot

	Jednoduchý nosník	Dvojitý nosník (1 Hz)	Dvojitý nosník (10 Hz)
$T_g$ (°C) – Elast. modul – odklon	153,40	160,16	162,76
$T_g$ (°C) – Elast. modul – inflexní bod	166,07	176,12	176,37
$T_g$ (°C) – zráťový modul	166,74	178,07	179,07
$T_g$ (°C) – tan $\delta$	177,39	188,25	190,62
Elast. modul při 70 °C (MPa)	9950	15740	16524
Zráťový modul při 70 °C (MPa)	273,6	276,5	321

Teplota skelného přechodu se u tohoto materiálu udává v rozmezí od 170–180 °C, což odpovídá naměřeným hodnotám. [24]

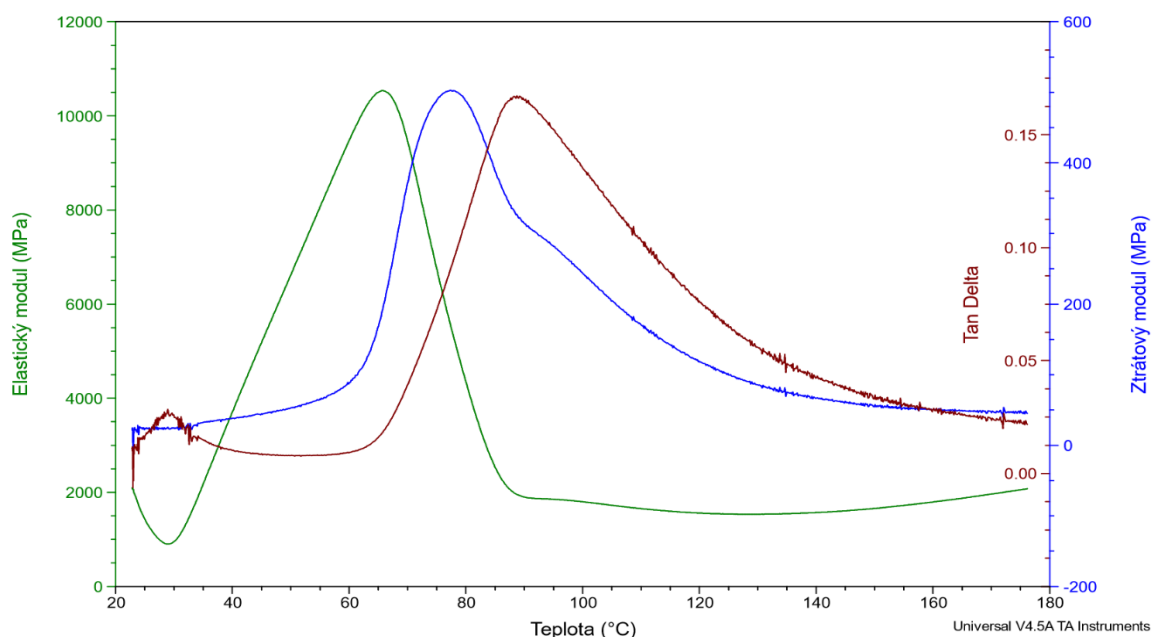
### 3.4 Měření MYLARu A

Nejprve byl materiál měřen na dvojitě vetknutém nosníku při teplotní rampě. Parametry testu byly nastaveny dle tab. 4.

Tab. 4 Parametry testu MYLAR

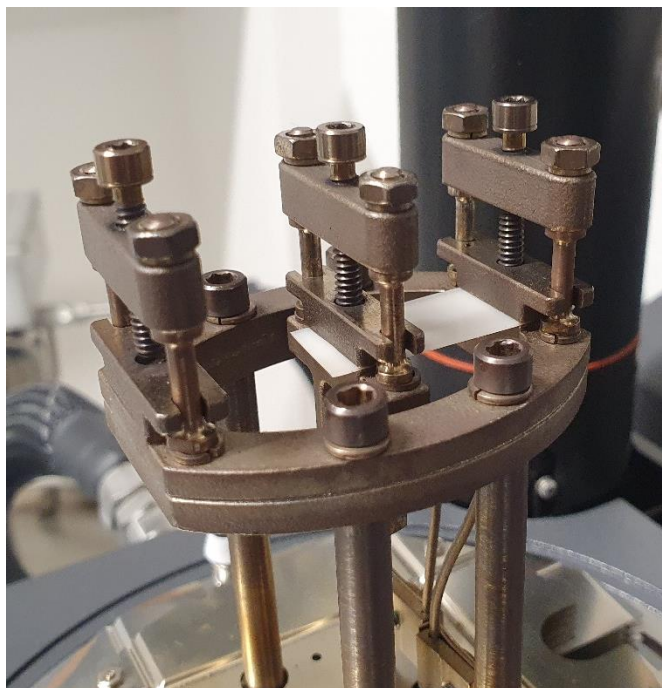
Rozměry materiálu délka x šířka x tloušťka	35 x 14,37 x 0,5 mm
Rychlost ohřevu	3 °C/min
Počáteční teplota testu = teplota v pícce	25 °C
Konečná teplota testu	180 °C
Frekvence zatěžujících kmitů	1 Hz
Amplituda zatěžující kmitů	10 μm

Naměřené výsledky mají nestandardní průběh. Zejména průběh elastického modulu je již od nízkých teplot nezvyklý. Je tedy patrné, že dvojitě vetknutý nosník není vhodný pro měření tohoto typu materiálu. Důvodem je malá tloušťka (0,5 mm) materiálu, který se při vystavení kmitům příliš prohýbá a výsledky není možné věrohodně interpretovat. Průběhy jsou na obr. 40, vzhledem k výše popsanému, nebyly teploty skelných přechodů vyhodnoceny.

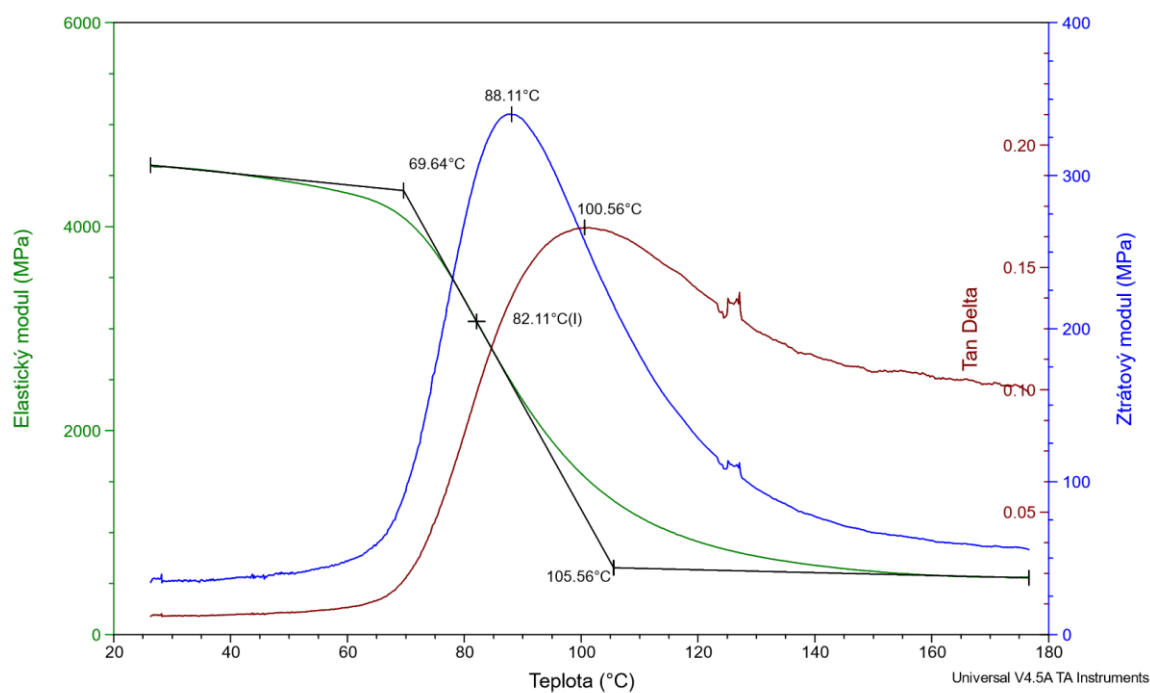


Obr. 40 MYLAR A – dvojitě vetknutý nosník

Lépe vypadají průběhy pro MYLAR upnutý v jednoduše vetknutém nosníku (obr. 41), kde oscilující síla nepůsobí na prostřední část vzorku, ale je vyvolána krajní pohyblivou částí držáku a tím pádem nedochází k prohybu materiálu. Působení síly je patrné z [obr. 23 a obr. 24](#). Podmínky testu jsou shodné s tab. 4, pouze délka vzorku je poloviční.



Obr. 41 MYLAR A v jednoduše vetknutém nosníku



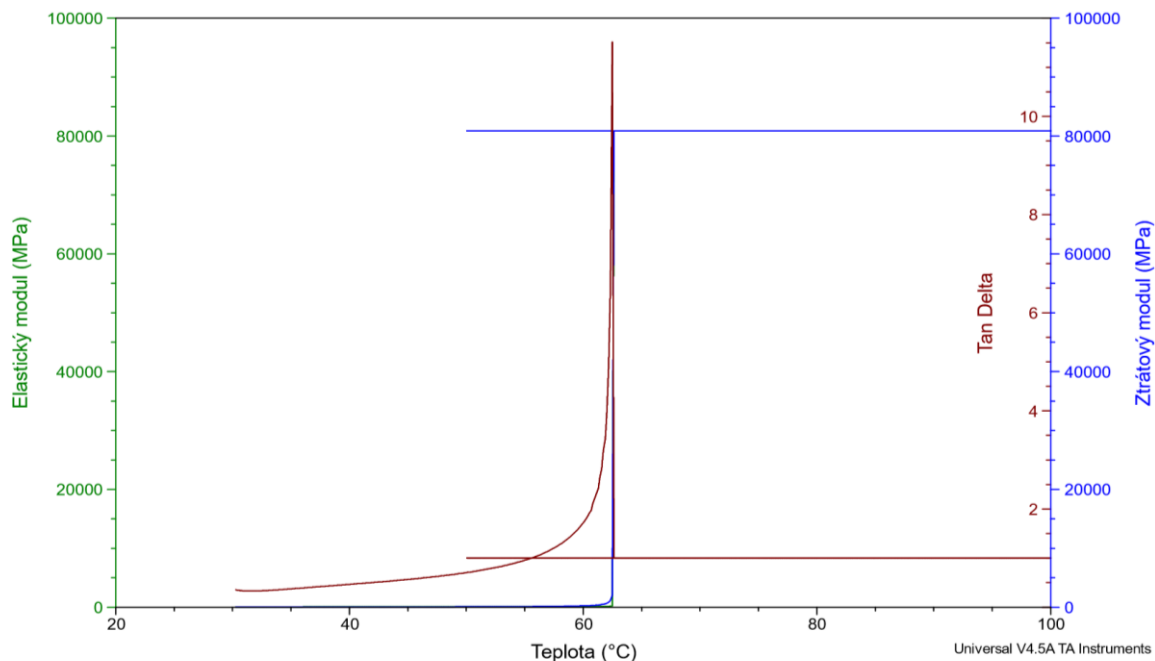
Obr. 42 MYLAR A – jednoduše vetknutý nosník

Tab. 5 MYLAR A – naměřené hodnoty

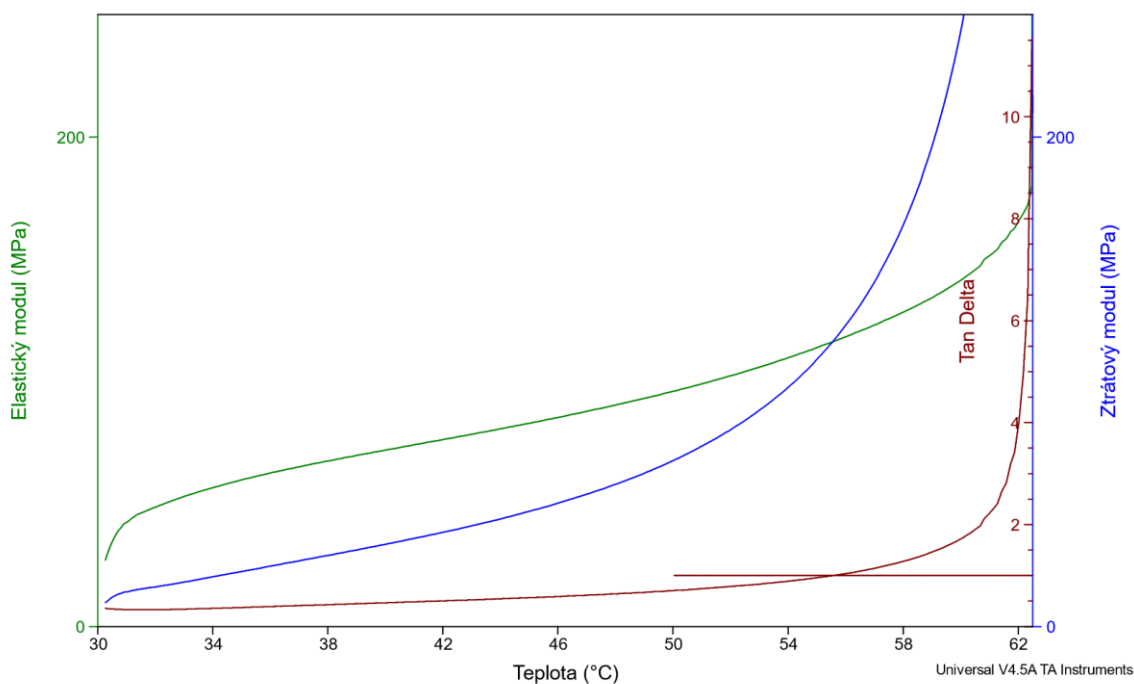
	Jednoduchý nosník
$T_g$ (°C) – Elast. modul – odklon	69,64
$T_g$ (°C) – Elast. modul – inflexní bod	82,11
$T_g$ (°C) – ztrátový modul	88,11
$T_g$ (°C) – $\tan \delta$	100,56
Elast. modul při 50 °C (MPa)	4438
Ztrátový modul při 50 °C (MPa)	39,56

Teplota skelného přechodu se pro BoPET materiály udává kolem 80 °C, což odpovídá výsledkům získaným na jednoduše vetknutém nosníku. [25]

Dalším měřením bylo měření MYLARu A v kompresním držáku. Pro toto měření byly nastříhány čtvercové vzorky o straně 10,5 mm a byly postupně skládány do vrstev. Při vrstvě nižší než 2 mm (4 vzorky) nebylo možno provést měření, protože přístroj indikoval chybu měření. Nicméně ani při dostačené vrstvě vzorků nebyly výsledky příliš výpovědischopné. Při přiblížení k teplotě skelného přechodu prudce naroste ztrátový modul i ztrátový činitel a dojde ke ztrátě kontaktu vzorku a sondy. Důvodem je nedostatečná elasticita materiálu. Podle teorie se kompresní držák dá využít zejména pro materiály s výraznější elastickou složkou, což MYLAR A zjevně nesplňuje. Nicméně z průběhů se lze domnívat, že výrazné strukturální změny v materiálu nastávají kolem 60 °C.

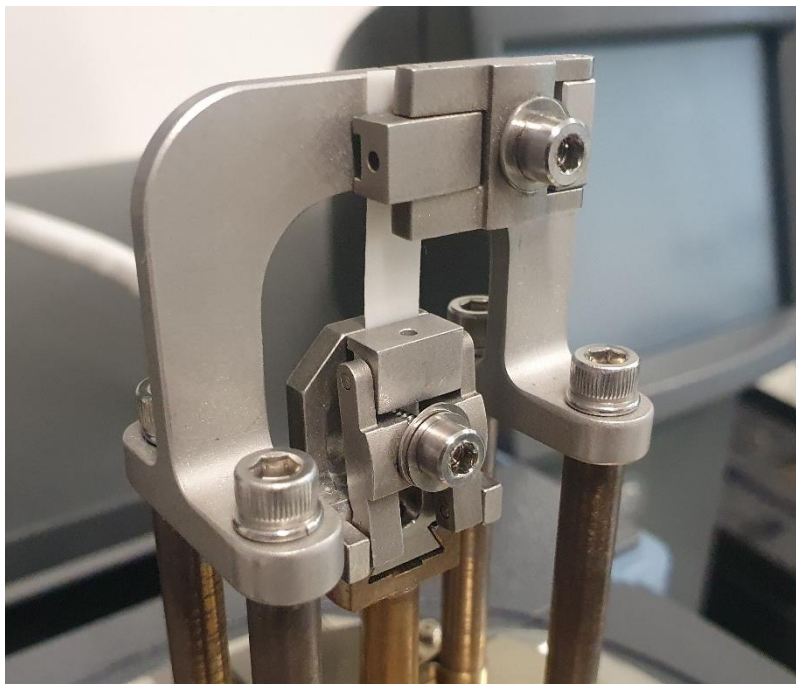


Obr. 43 MYLAR A – kompresní držák

Obr. 44 MYLAR A – kompresní držák, detail v oblasti předpokládaného  $T_g$ 

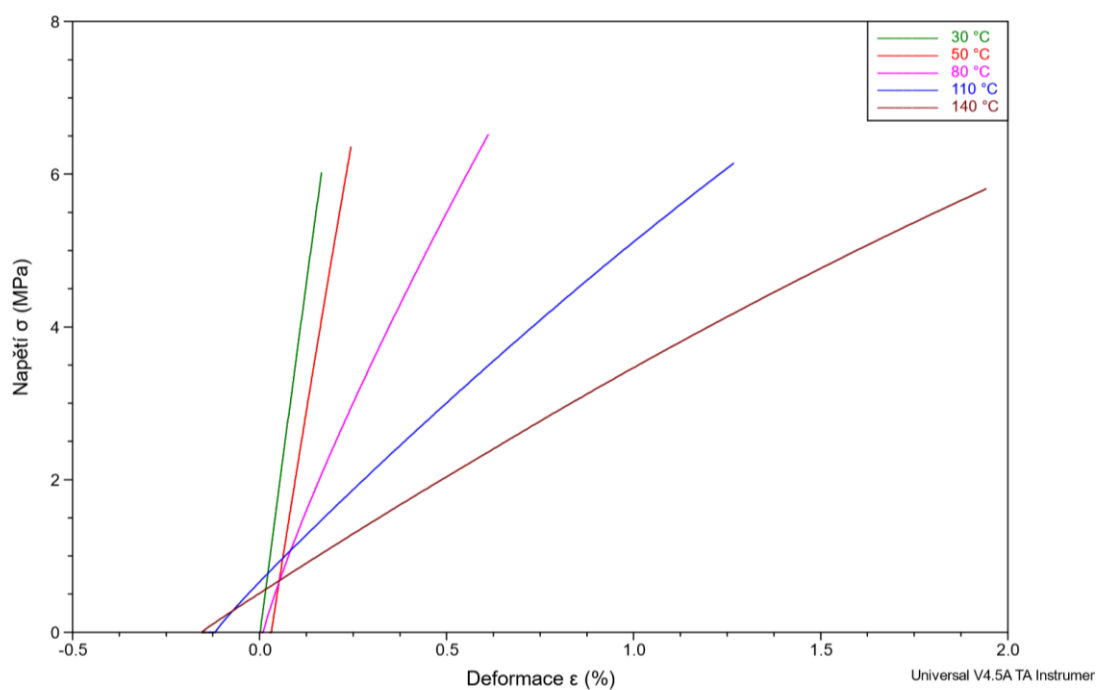
Provedení MYLARu (tenký film) nabízí možnost otestování v tahovém držáku a z průběhu deformační křivky určit Youngův modul pružnosti. Pro toto měření byly použity vzorky o rozměrech 13,4 x 6 x 0,5 mm, které byly zatíženy silou, která konstantě narůstala od nuly rychlostí 3 N/min až do 18 N (maximální rozsah přístroje). Měření bylo prováděno při pěti různých teplotách 30 °C, 50 °C, 80 °C, 110 °C a 140 °C.





Obr. 45 MYLAR A v tahovém držáku

Výsledky měření jsou na obr. 46. Je patrné, že směrnice přímk s rostoucí teplotou klesají, tím pádem klesá i Youngův modul pružnosti. Materiál tedy ztrácí při vyšších teplotách svoji pevnost. Konkrétní modul pevnosti pro jednotlivé teploty je v tab. 6.



Obr. 46 MYLAR A – výsledky tahové křivky pro jednotlivé teploty

Tab. 6 MYLAR A – Srovnání Youngova modulu pevnosti při různých teplotách

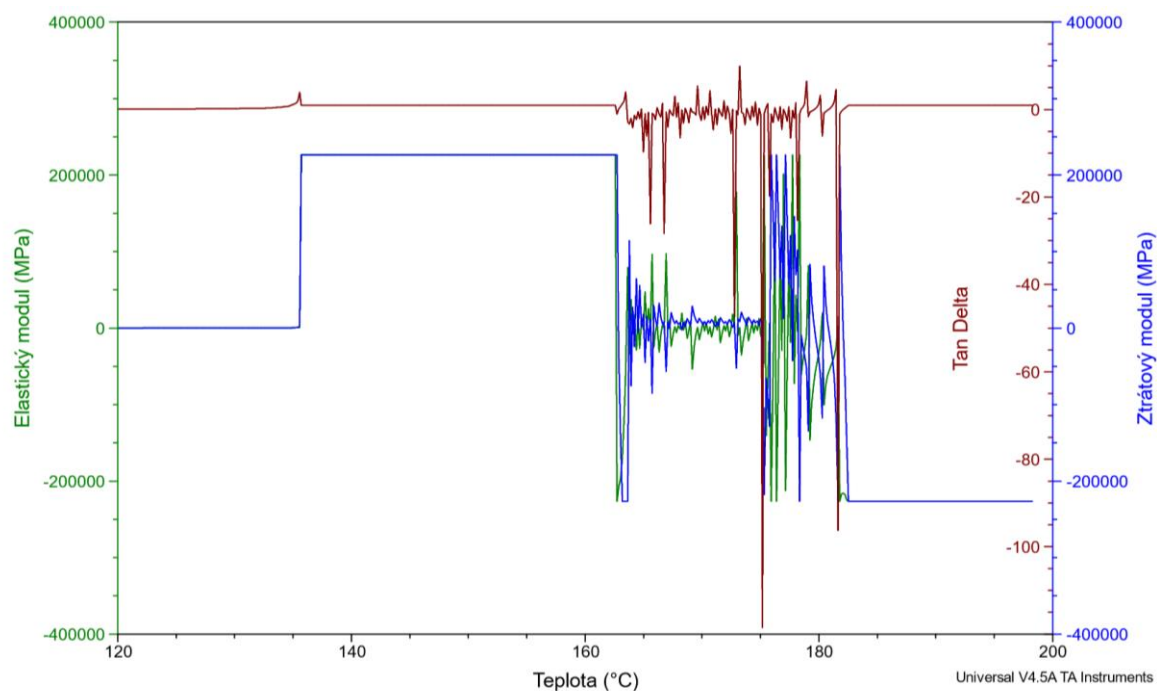
	30 °C	50 °C	80 °C	110 °C	140 °C
Youngův modul (MPa)	3681	2982	1120	454,1	278,1

### 3.5 Měření Exolonu UV

První měření na tomto materiálu bylo provedeno v kompresním držáku v režimu teplotní rampy.

Tab. 7 Exolon – parametry testu

Rozměry materiálu délka x šířka x tloušťka	9,1 x 9,1 x 3 mm
Rychlost ohřevu	3 °C/min
Počáteční teplota testu = teplota v pícce	25 °C
Konečná teplota testu	220 °C
Frekvence zatěžujících kmitů	1 Hz
Amplituda zatěžující kmitů	10 μm



Obr. 47 Exolon UV – kompresní držák

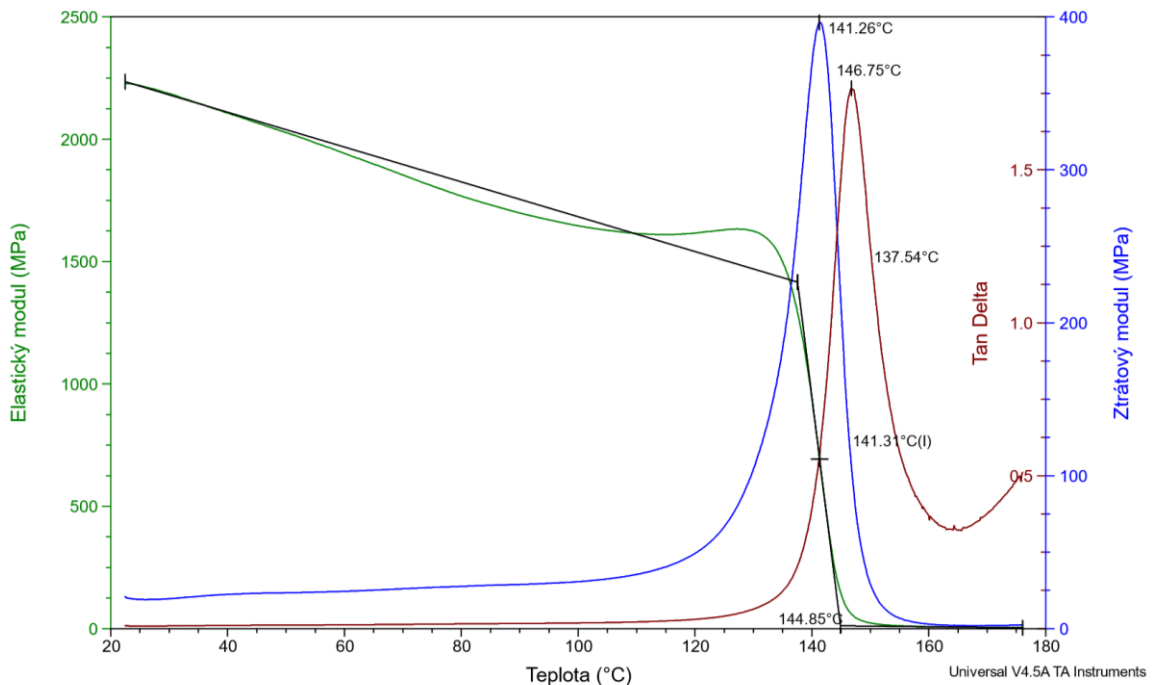
Podobně jako u MYLARu se ukázalo, že kompresní držák není pro tento typ materiálu vhodný, důvodem je opět malá elasticita materiálu. Grafy mají velice nestandardní průběh, nicméně je možné odhadnout, že k výrazným změnám v materiálu dochází kolem teploty 135 °C.

V dalším kroku byl proměřen stejný materiál ve dvojitě vetknutém nosníku.

Tab. 8 Exolon UV – parametry pro měření na dvojitě vetknutém nosníku

Rozměry materiálu délka x šířka x tloušťka	35 x 12 x 3 mm
Rychlost ohřevu	3 °C/min
Počáteční teplota testu = teplota v pícce	25 °C
Konečná teplota testu	180 °C
Frekvence zatěžujících kmitů	1 Hz
Amplituda zatěžující kmitů	10 μm

Na dvojitě vetknutém nosníku jsou průběhy modulů podle předpokládaných hodnot. Teploty odpovídající skelným přechodům jsou přibližně shodné jako při změnách, které byly zaznamenány při měření na kompresním držáku.



Obr. 48 Exolon UV – dvojitě vetknutý nosník

Výrobce uvádí teplotu skelného přechodu pro Exolon přibližně 145 °C, což odpovídá naměřeným datům. [26]

Tab. 9 Exolon UV – naměřené hodnoty

	Dvojitý nosník
T <sub>g</sub> (°C) – Elast. modul – odklon	137,54
T <sub>g</sub> (°C) – Elast. modul – inflexní bod	141,31
T <sub>g</sub> (°C) – ztrátový modul	141,26
T <sub>g</sub> (°C) – tan δ	146,75
Elast. modul při 70 °C (MPa)	1847
Ztrátový modul při 70 °C (MPa)	26,15

## Závěr

Diplomová práce byla zpracována postupně dle zadání.

V teoretické části jsou formou rešerše zpracovány různé metody strukturálních termických analýz. Těchto metod je celá řada a jsou založeny na různých principech měření. Nežřídká se využívají kombinace více druhů měření, které umožňují vysoce detailní informace o struktuře materiálů.

Ve druhé části teorie je podrobněji popsána dynamická mechanická analýza a její využití. Jsou popsány základní fyzikální principy, instrumentalizace a možné postupy měření.

Praktická část byla primárně zaměřena na porovnání vhodnosti použití různých držáků na rozdílných materiálech, které jsou reálně používané v elektrotechnické praxi.

Měření bylo zvoleno na principu teplotní rampy, což je nejpoužívanější způsob DMA, a v jednom případě měření mechanických vlastností v tahovém držáku, z čehož vznikla deformační křivka.

Měření prokázala, že pro správné vyhodnocení a interpretaci dat je klíčová správná volba držáků a měřicího programu. Při nesprávné volbě držáku dochází k nepřesnostem v měření, nebo jsou výsledky nepoužitelné, jako tomu bylo v obou případech při použití kompresního držáku. Při správné volbě byly výsledky shodné s informacemi udávanými teorií nebo výrobcem. Z měření vyplývá, že pokud je charakter materiálu dopředu známý, lze zvolit

správné držáky již před analýzou. Pakliže se jedná o neznámý materiál, je nutné postupovat experimentálně a vzorky měřit v různých držácích a při různých parametrech (frekvence, teplotní rozsah atd.).

Při měření mechanických vlastností tenkého materiálu byl použit tahový držák a podle naměřených výsledků se tento způsob jeví jako vhodný například pro zjištění Youngova modulu pružnosti.

Teorie i praktická část ukazují, že DMA má širokou škálu dalších možností využití, což by mohlo být inspirací pro případná další měření. Velmi progresivně se jeví měření pomocí TTS, to je ale metoda časově náročnější. Zajímavé by bylo i vyzkoušení materiálů z praktické části na nosníku pro tříbodový ohyb a výsledky porovnat s daty z dvojité vetknutého nosníku. Další možností při měření by bylo využití kapalného dusíku a tím pádem by bylo možné proměřit materiál při nízkých teplotách, což by se dalo využít pro zjištění teplot sekundárních přechodů.

V souladu s teoretickou i praktickou částí se DMA (i další termické analýzy) jeví jako velmi účinný nástroj pro analýzu strukturálních vlastností materiálů, pro výzkum chování materiálů v různých podmínkách a pro odhad materiálových vlastností v průběhu předpokládané životnosti.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MENTLÍK, Václav et al. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [2] LEVER, Trevor et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014) [online]. [cit. 5.8.2022]. Dostupné z: [http://www.ictac.org/ICTAC-IUPAC-TA\\_Nomenclature\\_2014.pdf](http://www.ictac.org/ICTAC-IUPAC-TA_Nomenclature_2014.pdf)
- [3] BROWN, E. Michael. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, ©2004. e-ISBN 0-306-48404-8
- [4] ŠULCOVÁ, Petra. *Experimentální metody v anorganické technologii*. 2. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. 256 s. ISBN 978-80-7395-058-3
- [5] MENTLÍK, Václav et al. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [6] MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME, ed. *Thermal Analysis of Polymers*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2009. 704 s. ISBN 978-0-471-76917-0.
- [7] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza*. [online] [cit. 29.8.2022] Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. Dostupné z: [https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni\\_materialy/Termicka\\_analyza.pdf](https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Termicka_analyza.pdf)
- [8] Youngův modul pružnosti. *Wikiskripta*. [online] [cit. 11.3.2023] Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Young%C5%AFv\\_modul\\_pru%C5%BEnosti](https://www.wikiskripta.eu/w/Young%C5%AFv_modul_pru%C5%BEnosti)
- [9] Hookův zákon elasticity. *Wikiskripta*. [online] [cit. 11.3.2023] Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Hook%C5%AFv\\_z%C3%A1kon](https://www.wikiskripta.eu/w/Hook%C5%AFv_z%C3%A1kon)
- [10] MENARD, P., Kevin. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. 1. vyd. CRC Press, 1999. 205 s. ISBN 0-8493-8688-8
- [11] KULIK, Victor & BOIKO, Andrey. (2018). *Physical Principles of Methods for Measuring Viscoelastic Properties*. (2018). Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. [online] [cit. 9.4.2023] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/328805631\\_Physical\\_Principles\\_of\\_Methods\\_for\\_Measuring\\_Viscoelastic\\_Properties#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/328805631_Physical_Principles_of_Methods_for_Measuring_Viscoelastic_Properties#fullTextFileContent)
- [12] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. [online]. 1. Brno: Code Creator, 2016 [cit. 12.4.2023]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>

- [13] FOREMAN, J. et al. *Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition*. [online] [cit. 17.4.2023] Dostupné z:  
<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA082.pdf>
- [14] WARD, Ian Macmillan. & SWEENEY, John. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. 3. vyd. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2013. 461 s. ISBN 978-1-4443-1950-7.
- [15] Thermal solutions: Characterization of resin curing using DMA/DEA/Controlled stress rheology. *TA Instruments*. [online] [cit. 29.4.2023] Dostupné z:  
<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TS15.pdf>
- [16] Principle of Dynamic Mechanical Analysis (DMA). *Hitachi High-Tech*. [online] [cit. 29.4.2023] Dostupné z:  
<https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dma.html>
- [17] Dynamic Mechanical Analysis Basic Theory & Applications Training – Day 1. *TA Instruments*. [online] [cit. 29.4.2023] Dostupné z:  
[https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/2020\\_DMA\\_Online\\_Training\\_Part\\_1.pdf](https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/2020_DMA_Online_Training_Part_1.pdf)
- [18] Dynamic Mechanical Analysis Basic Theory & Applications Training – Day 2. *TA Instruments*. [online] [cit. 29.4.2023] Dostupné z:  
[https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/2020\\_DMA\\_Online\\_Training\\_Part\\_2.pdf](https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/2020_DMA_Online_Training_Part_2.pdf)
- [19] DMA Q800 Specifications. *TA Instruments*. [online] [cit. 5.5.2023] Dostupné z:  
<https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>
- [20] POLYESTEROVÁ FÓLIE MYLAR® A. *Elviko s.r.o.* [online] [cit. 5.5.2023] Dostupné z:  
<https://www.elviko.cz/izolacni-materialy/polyesterova-folie-mylar-a/>
- [21] Exolon® UV. *Exolon group*. [online] [cit. 11.5.2023] Dostupné z:  
<https://www.exolongroup.com/58/UV.htm>
- [22] Vetronit FR-5 HF CTI 600M – Technical Data Sheet. *BASFF THERMAL ENGINEERING SRL*. [online] [cit. 13.5.2023] Dostupné z:  
<https://www.basff.it/fileup/Immagini/FR5%20ENG.pdf>
- [23] Vetronite gaskets – Technical Data Sheet. *TEXPACK*. [online] [cit. 13.5.2023] Dostupné z:

[https://texpack.it/wp-content/uploads/schede-pdf/3296\\_GUARNIZIONI\\_IN\\_VETRONITE\\_TECHNICAL\\_DATA\\_SHEET\\_EN.pdf](https://texpack.it/wp-content/uploads/schede-pdf/3296_GUARNIZIONI_IN_VETRONITE_TECHNICAL_DATA_SHEET_EN.pdf)

- [24] Technical data sheet FR-5. Laminated plastics. [online] [cit. 15.5.2023] Dostupné z: <https://laminatedplastics.com/fr-5.pdf>
- [25] HASHEMI, Sakineh & XU Y. *Thermal effects on fracture of biaxial-oriented poly(ethylene terephthalate) (BOPET) film*. ResearchGate. [online] [cit. 15.5.2023] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/225794584\\_Thermal\\_effects\\_on\\_fracture\\_of\\_biaxial-oriented\\_polyethylene\\_terephthalate\\_BOPET\\_film](https://www.researchgate.net/publication/225794584_Thermal_effects_on_fracture_of_biaxial-oriented_polyethylene_terephthalate_BOPET_film)
- [26] Technical manual Makrolon®. *Exolon group*. [online] [cit. 15.5.2023] Dostupné z: [https://www.exolongroup.com/index.php/fuseaction/download/lrn\\_file/mf0261\\_e\\_170828.pdf](https://www.exolongroup.com/index.php/fuseaction/download/lrn_file/mf0261_e_170828.pdf)

## Přílohy

Přílohy jsou přiloženy v elektronické formě a jedná se o:

- Průběhy jednotlivých měření
- Fotografie z měření – použité v této práci a další v této práci nepublikované



