

7. Dynamicko - mechanická analýza (DMA).

7.1. Teorie pružnosti

Jsou-li tuhá tělesa vystavena náhlému, konstantnímu nebo periodicky proměnnému zatížení, vytváří se v materiálu napětí, která vedou jednak k dokonalé pružné deformaci, jednak k plastickým změnám tvaru, nebo také ke křehkému nebo plastickému lomu.

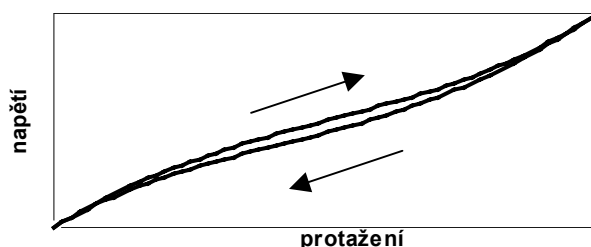
Je-li vnější namáhání malé, může zobecněný Hookův zákon sloužit k výpočtu změn délky a příčného zkrácení v dostatečně lineárním přiblížení.

U polymerních materiálů je klasická teorie pružnosti použitelná jen pro malá, velmi krátkodobě působící napětí. U orientovaných polymerů se také uplatňují účinky anizotropie.

Záznam mezi napětím a protažením nazýváme tahovou křivkou. Obvykle se tato křivka získává na trhacím stroji, který umožňuje vyvození konstantní rychlosti deformace. Podobně můžeme zaznamenat i křivku při klesající deformaci. Liší-li se zatěžovací křivka od křivky odtěžovací, hovoříme o hysterezi. Hysterezní smyčka je na obrázku.

Je-li těleso při zkoušce v tahu deformováno působení napětí a protažení, bude se vynaložená práce při zatěžování rovnat integrálu pod křivkou. Vynaložená práce se při odtížení získá částečně zpět. Obě energie se liší o plošný obsah hysterezní smyčky. Deformační práce se skládá z pružného podílu a ze ztrát proměněných v teplo. Vedle dokonalé pružné deformace dochází k vratnému toku. Při vratné deformaci se vynaložená práce uchovává v tělese, a to částečně jako potenciální energie (pružná deformace spojená s absorpcí vnitřní energie), částečně jako snížení entropie, k němuž při deformaci dochází.

Hysterezní křivka



Vedle konstantní rychlosti deformace můžeme volit konstantní zatížení nebo konstantní deformaci. Při konstantním zatížení dochází vedle okamžité elastické deformace k postupnému protahování vzorku, avšak rychlost protahování se postupně zpomaluje. Po uvolnění zase naopak dochází k postupné kontrakci vzorku. Při konstantní deformaci dochází naopak s časem k poklesu napětí.

Při zkoušce v tahu se pozoruje u polymerů téměř ve všech případech tok, který je sice někdy velmi malý, ale vždy znatelný. Konstantní rychlost toku můžeme sledovat zvláště u velkých zatížení. Protože po odtížení tato část deformace zůstává zachována, jde o nevratný tok.

K úplnému vyšetření polymerního materiálu jsou nutné zkoušky s periodicky proměnným namáháním. Kmitočtová oblast je v rozsahu 10^{-2} Hz až 10^7 Hz. Pokusy se provádějí s periodicky proměnným tahovým nebo tlakovým napětím, na torzních přístrojích, nebo se měří rychlost zvuku. Rozlišují se:

1. Měření rezonančního kmitočtu a útlumu volných kmitů, při němž se zvětšují hmoty kmitajících vzorků známo hodnoty, aby se dosáhlo zvláště nízkých rezonačních kmitočtů.
2. Určení amplitudy a fázového posunutí vynucených kmitů. Tyto postupy slouží k zjištění relaxačních dob a konstant pružnosti polymerů.

Při vysokých kmitočtech se hmota jeví jako dokonale pružná o modulu E_0 , kdežto při nízkých kmitočtech se projevuje také pomalejší vratný a nevratný tok. Disperze modulu pružnosti je spojena se silnou absorpcí energie.

Přehledné znázornění komplexních konstant pružnosti, popř. poměru deformace a napětí, dostaneme zobrazením kmitočtových charakteristik v Gaussově rovině. Úhel φ mezi reálnou osou a bodem daným kmitočtem ω na křivce udává fázové posunutí, kdežto velikost polohového vektoru udává poměr napětí a deformace, tedy velikost modulu E .

7.2. Princip metody DMA

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). To je základní princip DMA, který ji charakterizuje na rozdíl do ostatních metod testování mechanických vlastností látek.

Jednotlivé složky modulu pružnosti v tahu (E' a E'') a ve smyku (G' a G'') jsou definovány následujícími vztahy:

$$G' = (2Jk^2 - 2K') \left[\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\beta} \right] \left[\frac{L'}{B^2 A} \right] - \left(\frac{\gamma}{\beta} \right) G''$$

$$G'' = [2J(\omega d) - 2K''] \left[\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\beta} \right] \left[\frac{L'}{B^2 A} \right] + \left(\frac{\gamma}{\beta} \right) G'$$

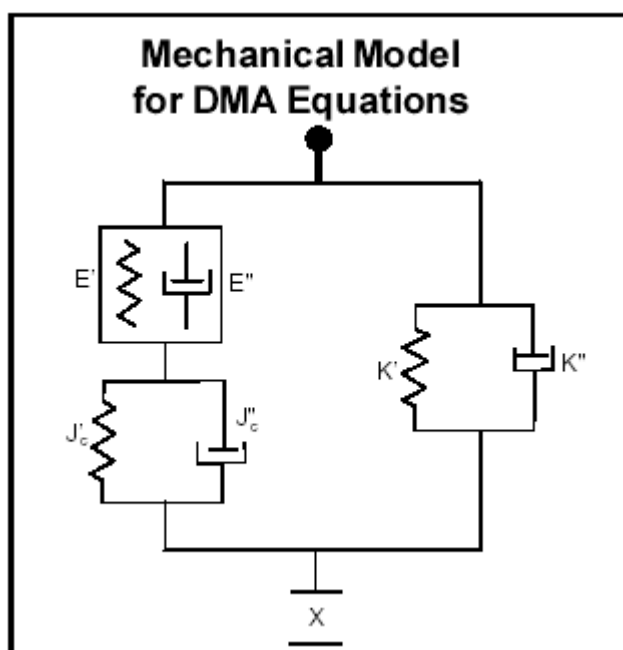
$$E' = 2(1 + \sigma)G'$$

$$E'' = 2(1 + \sigma)G''$$

$$\beta = \alpha + \frac{L'^2 A}{24(1 + \sigma)I} + \frac{A}{L'} \quad (J_c' G' + J_c'' G'')$$

$$\gamma = (A/L') (J_c' G'' - J_c'' G')$$

Mechanický model pro rovnici popisující zkoušku DMA je na obrázku



kde

E = komplexní modul v tahu $E^* = E' + iE''$

G = komplexní modul ve smyku $G^* = G' + iG''$

J_c = chyba způsobená konstrukcí přístroje $J_c^* = J_c' - iJ_c''$

K = modul upínacího zařízení $K^* = K' + iK''$

7.3. Popis metody DMA

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostátovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150 do 500 oC.

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek.

Při matematickém popisu DMA se využívá klasické diferenciální rovnice pro vynucené kmity, která řeší za určitých zjednodušujících podmínek vyplývajících z konstrukce přístroje a geometrie systému.

$$2J \left[\frac{d^2 \phi}{dt^2} \right] + D \frac{d\phi}{dt} + k^2 \phi = M(t)$$

Kde J moment setrvačnosti ramene, ϕ je úhel deformace, D je koeficient útlumu, k^2 je konstanta pružnosti, $M(t)$ je moment.

Jde o vztah mezi modulem elasticity E a rezonanční frekvencí f , pro vzorek pravoúhlého průřezu $b \cdot h$ a délky d :

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 J - k}{2h(d/2 - l_v)^2} \cdot \left(\frac{d}{b} \right)^3$$

kde J je moment setrvačnosti ramene, k je konstanta torzní pružiny a l_v je vzdálenost konce vzorku od ramene. Z tohoto vztahu je patrná lineární závislost mezi modulem E a frekvencí f . Proto jsou často uváděna rezonanční spektra jako závislost frekvence na teplotě.

K určení průběhu modulu a ztrátového činitele $\tan \delta$ je možno aplikovat dvě různé metody. První metoda je přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace. Druhá metoda je založena na zcela odlišném principu – data se zpracují pomocí Fourierovy transformace a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiál závislostí modulu a útlumu nebo-li ztrátového úhlu na teplotě popřípadě na čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metoda DMA je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech.

DMA lze použít k určení:

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

Standardní měřicí uspořádání:

- měření v tlaku
- měření v tahu
- smyk v sendvičovém uspořádání
- dvojitý vetknutý nosník
- jednoduše vetknutý nosník
- tříbodový ohyb

Příklad deformace vzorku ve smyku

