



Experimentální stanovení termomechanických vlastností polymerního materiálu Estane

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **David Němec**
Vedoucí práce: doc. Ing. Iva Petříková, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

Bachelor thesis

Study programme: B2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 2301R000 – Mechanical Engineering
Author: **David Němec**
Supervisor: doc. Ing. Iva Petříková, Ph.D.





Zadání bakalářské práce

Experimentální stanovení termomechanických vlastností polymerního materiálu Estane

Jméno a příjmení: **David Němec**
Osobní číslo: S16000121
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra mechaniky, pružnosti a pevnosti
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

Estane ETE 75DT3 je termoplastický polyuretan vykazující schopnost tvarové paměti. Jeho teplota skelného přechodu T_g je podle literatury kolem 54 st. C. Stanovte:

1. základní mechanické vlastnosti materiálu při pokojové teplotě,
2. pomocí DMA závislost dynamických modulů a útlumu na frekvenci cyklického zatěžování a na teplotě v okolí teploty skelného přechodu.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 30-40 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



Seznam odborné literatury:

- [1] NOVOTNÝ Ctirad. Viskoelasticita.[online] Praha: ČVUT – [citováno 6.9.2018] Dostupné z: <http://www.matmodel.cz/content/files/studijni-podklady/Viskoelasticita.pdf>.
- [2] HAUSNEROVÁ, Berenika a Vladimír PAVLÍNEK. *Fyzika polymeru: laboratorní cvičení*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta, 2003. ISBN 80-7318-157-6.
- [3] KLESA, Jan, et al. Experimental evaluation of the rheological properties of veriflex shape memory polymer. *arXiv preprint arXiv:0909.2953*, 2009.
- [4] MCCLUNG, Amber JW; TANDON, Gyaneshwar P; BAUR, Jeffery W. Strain rate-and temperature-dependent tensile properties of an epoxy-based, thermosetting, shape memory polymer (Veriflex-E). *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2012, 16.2: 205-221.
- [5] LENG, Jinsong, et al. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 2011, 56.7: 1077-1135.
- [6] KAZAKEVIČIUTE-MAKOVSKA, Rasa, ÖZLEM ÖZARMUT, Aycan, STEEB, Holger. Characterization of shape memory polymer estane by means of dynamic mechanical thermal analysis technique. *Smart Materials Research*, 2014

Vedoucí práce: doc. Ing. Iva Petříková, Ph.D.
Katedra mechaniky, pružnosti a pevnosti

Datum zadání práce: 1. listopadu 2018

Předpokládaný termín odevzdání: 1. května 2020

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

V Liberci 1. září 2018




doc. Ing. Iva Petříková, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

9. 5. 2019

David Němec

Anotace

Práce se zabývá experimentálním stanovením mechanických a termomechanických vlastností materiálu Estane. Na vzorcích byla zjišťována tvrdost materiálu, byla provedena tahová zkouška pro stanovení Youngova modulu pružnosti v tahu a dynamická mechanická analýza pro stanovení dynamického modulu pružnosti, resp. jeho složek konzervativního a ztrátového modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě a frekvenci. V druhé části experimentu byla stanovena oblast skelného přechodu polymeru a byl vyšetřován efekt tvarové paměti v závislosti na počtu provedených cyklů.

Klíčová slova

Polymery s tvarovou pamětí, experiment, dynamická mechanická analýza.

Anotation

The work deals with experimental determination of mechanical and thermomechanical properties of Estane material. Material hardness was determined on the samples, tensile test was performed to determine Young's modulus of elasticity and dynamic mechanical analysis to determine the dynamic modulus of elasticity, respectively its components conservative and loss modulus and loss angle depending on temperature and frequency. In the second part of the experiment, the glass transition region of the polymer was determined and the shape memory effect was investigated depending on the number of cycles performed.

Key words

Shape memory polymers, experiment, dynamic mechanical analysis.

Seznam použitých zkratk:

Označení	Jednotky	Název
E_Y	Pa	Youngův modul pružnosti
E	Pa	dynamický modul
E'	Pa	paměťový modul
E''	Pa	ztrátový modul
f	Hz	frekvence
F_0	N	hodnota počátečního zatížení
ΔF	N	amplituda síly
Δl	m	prodloužení
Δl_0	m	počáteční prodloužení
L_0	m	počáteční délka vzorku
R	[%]	velikost tvarové obnovy
S_0	m^2	počáteční průřez vzorku
T	$^{\circ}C$	teplota
T_g	$^{\circ}C$	teplota zeskelnění
T_f	$^{\circ}C$	teplota viskozního toku
T_m	$^{\circ}C$	teplota tání
u_0	m	počáteční deformace
Δu	m	amplituda deformace
α	$^{\circ}$	úhel naklopení
δ	rad	ztrátový úhel
σ	Pa	napětí

σ_0	Pa	počáteční napětí
$\Delta\sigma$	Pa	amplituda napětí
ε	[-]	přetvoření

Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	POLYMERY	9
2.1	TERMOPLASTY.....	10
2.2	TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	10
2.3	POLYMERY S TVAROVOU PAMĚTÍ.....	12
3	VISKOELASTICKÝ MATERIÁL A JEHO CHOVÁNÍ.....	15
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
4.1	KALORIMETRIE.....	18
4.2	MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	19
4.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	20
4.4	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	25
4.5	STANOVENÍ PŘECHOOVÉ OBALSTI.....	32
5	ZÁVĚR.....	34

1 ÚVOD

Tato práce se zabývá materiálovými vlastnostmi polymeru s tvarovou pamětí s názvem Estane a změnami těchto vlastností při různých teplotách a typech zatížení.

Cílem této práce je experimentální stanovení vlastností materiálu Estane a to hlavně modulu pružnosti pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA), kde je na vzorek aplikováno harmonické zatížení s danou frekvencí a výchylkou.

V kapitolách 2,3 se práce zabývá popisem teoretických veličin a měřících metod k porozumění dané problematiky. Důležité je pochopení problematiky tepelných vlastností polymerů, jejich chování při změnách teploty, a jakou roli hraje teplota skelného přechodu nejen pro obyčejné polymery, ale hlavně pro polymery s tvarovou pamětí, kde je teplota skelného přechodu aktivační teplotou. Další důležitou částí je pochopení rolí jednotlivých složek dynamického modulu pružnosti, co tento modul popisuje a jaký význam zde hraje ztrátový úhel. V neposlední řadě je v této části uveden samotný princip materiálů s tvarovou pamětí a s jakými výhodami lze tyto materiály uplatnit.

Experimentální část je rozdělena na dvě kapitoly. První z nich se zabývá stanovením mechanických vlastností materiálu pomocí různých metod. Nejprve je zjištěna tvrdost vzorku pomocí tvrdoměru Shore. V druhém experimentu je provedena statická tahová zkouška, pro určení Youngova modulu pružnosti, díky které jsou stanoveny základní informace o chování materiálu při pokojové teplotě, které jsou důležité pro další práci s tímto materiálem. Jde hlavně o nastavení správných parametrů v dalších experimentech.

Posledním a hlavním experimentem je DMA. Cílem tohoto experimentu je stanovení závislosti dynamického modulu pružnosti a jeho složek v závislosti na teplotě a frekvenci. Protože dynamický modul charakterizuje materiál, je tato závislost charakterizující daný materiál při změnách teploty případně zatížení. Kromě stanovení materiálových vlastností je dle charakteristik v závislosti na teplotě stanovena i oblast skelného přechodu. Druhá kapitola experimentální části se zabývá experimentem tvarové paměti a její obnovy. Materiál je deformován tahem a staticky, při tom je zahříván a ochlazován ve vhodných fázích experimentu. Cílem tohoto experimentu je stanovení schopnosti obnovy materiálu při určitém počtu opakování tvarové obnovy.

2 POLYMERY

Polymery jsou obecně organické makromolekulární látky, skládající se z monomerů, které tvoří základní stavební jednotku každého polymeru. Existují polymery přírodní vyrobené z kaučuku, nebo syntetické získané chemickou cestou. Základní prvek tvoří atom uhlíku, který je často slučován s atomem vodíku, nebo kyslíku. Polymery vznikají polyreakcí, což je řetězení monomerů. Existují tři druhy polyreakcí a to polymerace, polykondenzace, nebo polyadice. Pokud je při výrobě použitý pouze jeden druh monomeru, vzniká takzvaný homopolymer, pokud jsou použité různé druhy monomerů, vzniká kopolymer. Kopolymer slučuje vlastnosti obou monomerů dohromady, čehož bývá často využíváno s výhodou kombinace příznivých vlastností obou složek. Polymerací vznikne hmota, která se dále tvaruje na dlouhá vlákna. Ty se rozsekají na malé granule, které tvoří základní složku pro další zpracování plastů například vstřikováním nebo extruzí. První zmínky se datují k roku 1863, kdy bratři Hyattové vyrobili první plast celuloid. Důvodem bylo nahrazení slonoviny v té době velmi cenného materiálu pro výrobu kulečnickových koulí. Později se tento materiál uplatnil zejména v oblasti kinematografie. Dalším milníkem bylo objevení bakelitu americkým chemikem Leo Baekelandem roku 1907. Bakelit později našel uplatnění v elektronice. Ve dvacátých letech minulého století začaly postupně vznikat materiály jako polyvinylchlorid (PVC), polymethylmetakrylát (PMMA), polystyren (PS), nebo polyamid (PA). Dále v roce 1940 vznikají dnes často využívané materiály jako (akrylonitril-butadien-styren)ABS, polypropylen (PP), nebo polykarbonát (PC). Od té doby se stále zvyšuje zájem o tuto problematiku a to nejvíc za posledních 60 let. Pro příklad roční spotřeba polymerů v tunách v roce 1950 činila jen 1,7 milionů tun, kdežto v roce 2012 činí již 288 milionů tun. [1] Důvodem je to, že polymery čím dál častěji nahrazují zaběhlé konstrukční materiály především pro jejich výhodné vlastnosti, na které se kladou stále větší požadavky. Mezi výhodné vlastnosti patří například nízká hustota, s čímž souvisí nízká hmotnost těchto materiálů. Polymery jsou také relativně lehce zpracovatelné a jedná se o tepelné a elektrické izolanty. Nekorodují. Dále jsou polymery vhodné z estetického hlediska například jako imitace dřeva nebo skla. Na druhou stranu mají tyto materiály horší mechanické vlastnosti, horší odolnost vůči nízkým teplotám a jsou navlhavé. To však bývá často kompenzováno přimícháním různých plniv, jako jsou stabilizátory, maziva, změkčovadla, nadouvadla nebo tvrdidla. [1, 2, 3] Do polymeru lze také přidat různé další příměsi, jako jsou zrna či vlákna. Tímto spojením lze vyrobit ještě lepší materiály, které se oproti čistým polymerům liší výrazně lepšími

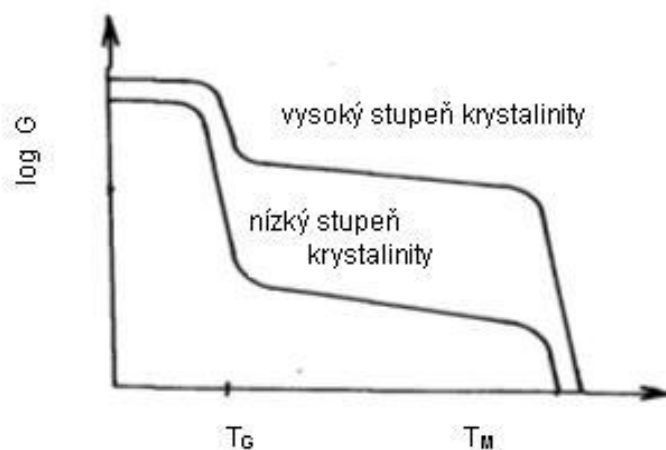
vlastnostmi. Tyto materiály se označují jako kompozitní a právě jim je v neposlední době věnována velká pozornost. V dnešní době existuje nespočet druhů polymerů. Rozdělit lze polymery podle tvaru makromolekul na lineární, rozvětvené a zesíťované. Podle nadmolekulární struktury na amorfni a semikrystalické. Na termoplasty, reaktoplasty a pryže. Každý druh vykazuje odlišné vlastnosti, které se využívají v různých aplikacích. [1, 2]

2.1 TERMOPLASTY

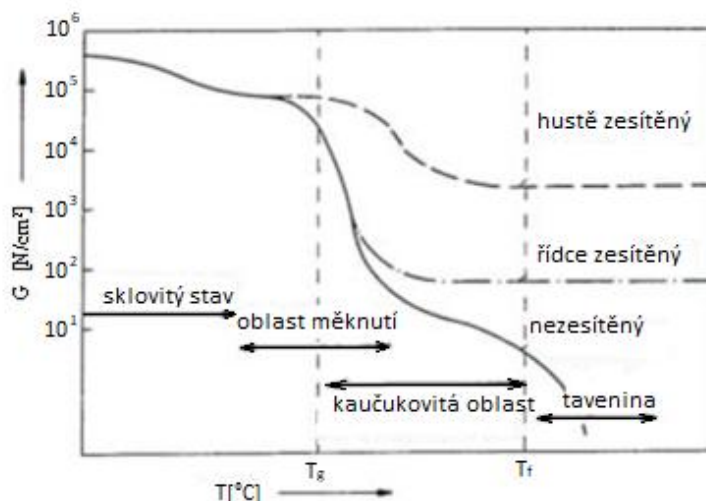
Jedná se o skupinu materiálů, které neodolávají příliš vysokým teplotám. Při zahřátí nad teplotu tání se roztečnou a po ochlazení zase ztuhnou, přičemž chemická struktura se nemění. Naopak například u reaktoplastů dochází při zahřívání k zesíťování struktury, takže při dalším ohřevu již materiál není schopen docílit tekutého stavu. Z toho vyplývá, že termoplasty je možné použít opakovaně. Mezi nejčastější termoplasty patří například polyetylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid nebo polymethyl-metakrylát. Termoplasty nacházejí vysoké využití v každodenních aplikacích, jako jsou například pet lahve, igelitové sáčky, plastové tácky, kelímky či obaly potravin. [2]

2.2 TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Termodynamické vlastnosti polymerů jsou nejen pro tento experiment velice důležité. Jako ostatní materiály, i polymery jsou závislé na teplotě. O tom jak hodně jsou závislé, rozhodují mezimolekulární síly a tudíž složení polymeru. Existují určité teploty, kde se vlastnosti polymerů mění buď přechodově, nebo skokově. Jedná se o přechodové teploty. Dolní hranici tvoří teplota zesíťování (T_g), která je společná pro amorfni i semikrystalické látky. Pokud je materiál pod touto teplotou, je tvrdý, sklovitý a křehký, kdežto po překročení této teploty se stává kaučukovitým a pružným. U amorfniích plastů je tato změna skoková. Mez pevnosti v tahu, který vyjadřuje hlavně tuhost materiálu, se sníží zhruba o tři řády a koeficient teplotní roztažnosti se zvýší asi o 100%. U semikrystalických polymerů není tato změna tak razantní. Je to způsobeno podílem krystalické části polymeru neboli stupněm krystalinity. Čím vyšší je podíl krystalické části, tím mírnější je změna vlastností při přechodové teplotě T_g viz obrázek 2.1. Další významnou teplotou je teplota viskózního toku (T_f) pro amorfni látky a teplota tání (T_m) pro semikrystalické látky. Po překročení této teploty se materiál stává kapalným. U semikrystalických látek je tato změna výrazná. Mez pevnosti klesá na nulu. Plynný stav u polymerů neexistuje, důvodem je to, že teplota varu makromolekul je vyšší než teplota jejich rozkladu, tudíž polymery dříve degradují. [2]



Obrázek 2.1: Závislost modulu pružnosti na teplotě a stupni krystalinity s vyznačenými teplotami T_g -teplota zesílení a T_M -teplota tání. [2]



Obrázek 2.2: Závislost modulu pružnosti ve smyku na teplotě a tvaru makromolekul.

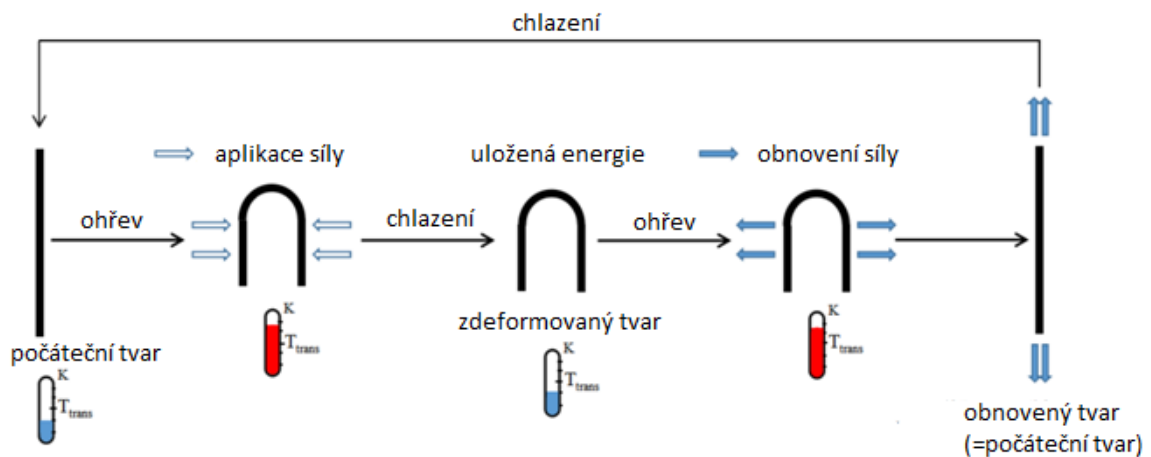
Na obrázku 2.2 jsou znázorněny přechodové oblasti materiálu, které tvoří teplota zesílení T_g a teplota viskózního toku T_f . V jednotlivých oblastech jsou popsány fyzikální stavy materiálu. Před teplotou zesílení je materiál ve sklovitém stavu, to znamená, že je tvrdý a křehký. Po překročení T_g teploty zesílení začíná měknout a stává se poddajnějším. Pokud dojde k překročení teploty viskózního toku, materiál se stává taveninou. V obrázku je také vidět rozdíl vlivu tvaru makromolekul. Čím více je polymer zesíťován, tím více se snižuje možnost pohybu makromolekul jako celku. Zvyšuje se tím tvrdost, modul pružnosti a teplotní odolnost. [1,2]

Ke stanovení teploty zeskelnění slouží termické analýzy, což jsou metody k určení nejen teploty zeskelnění ale i dalších teplotních a chemických vlastností materiálů. Nejčastěji jsou založeny na strukturálních změnách, změnách mechanických vlastností, nebo chemických reakcí. Patří mezi ně například diferenciální snímací kalorimetrie, což je metoda, která porovnává měřený a referenční vzorek, které jsou umístěny v komoře pro ohřev. Vzorky jsou od sebe izolované tak, aby nedocházelo ke vzájemnému ovlivnění. Obě tělesa jsou zahřívána a je měřen tepelný tok, který tělesa při ohřevu prochází. Oba vzorky jsou udržovány na stále stejné teplotě. Jakmile ve zkoumaném vzorku začne docházet k nějaké změně, začne se podle situace měnit i tepelný tok tak, aby teploty zkoušeného a referenčního vzorku zůstaly stále stejné. Tyto změny jsou pak zachyceny a lze z nich vyhodnotit místa, ve kterých došlo k nějakým změnám, což může být právě teplota zeskelnění T_g . Další možností je diferenciální termická analýza, jako u předešlé metody se i u diferenciální termické analýzy porovnávají měřený vzorek a referenční vzorek. Na rozdíl od předešlé metody se neposuzuje rozdíl tepelných toků, ale rozdíl teplot vzorků. Teplota měřeného vzorku se bude v závislosti na čase měnit jinak při různých fázových změnách, než u předdefinovaného teplotního programu referenčního vzorku. Z těchto rozdílů lze pak snadno stanovit teploty jednotlivých přeměn. V neposlední řadě se mezi termické analýzy řadí termogravimetrická analýza, která pracuje na principu změny hmotnosti vzorku v důsledku absorpce plynů, nebo vypařování plynů. [4]

2.3 POLYMERY S TVAROVOU PAMĚTÍ

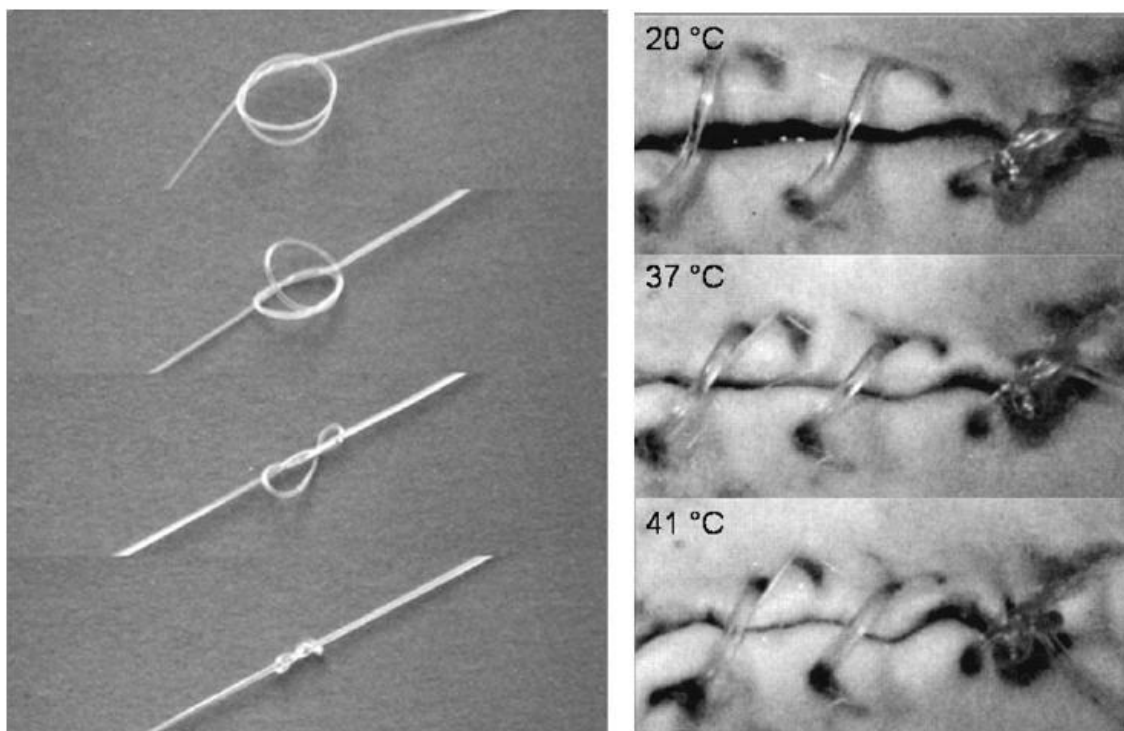
Polymery s tvarovou pamětí v překladu shape memory polymers (SMP) patří do skupiny materiálů s tvarovou pamětí. Obdobné vlastnosti jako SMP mají také (shape memory alloy), v překladu "slitiny s tvarovou pamětí". Materiály s tvarovou pamětí jsou materiály, které mají schopnost tvarové obnovy do původního tvaru reakcí na vnější vlivy nejčastěji na teplotu [5], ale zejména u SMP se může jednat také o záření, elektrickou indukci, magnetické pole či vlhkost. [6]. Materiálům s tvarovou pamětí je věnována pozornost zhruba posledních 60 let. První zmínky byly již v roce 1932, kdy byl objeven materiál vykazující zvláštní vlastnosti, a tou byla slitina Au-Cd. Asi nejznámějším materiálem s tvarovou pamětí, objeveném roku 1959, je NiTiInol, což je spojení dvou složek Nikl a Titan, který je dnes často využíván například v medicíně nebo robotice. [7] Základní princip materiálů s tvarovou pamětí je schopnost změny struktury vyvolané vnějším vlivem. U SMA se jedná nejčastěji o působení tepla, kdy se vnitřní struktura mění vždy tak, aby měla co nejvýhodnější energetický tvar. Příkladem využití SMA je například

metoda SNF používaná v chirurgii. Jedná se o zařízení Simon Nithinol filter, jehož úkolem je zachycovat krevní sraženiny atromby v dolní duté žíle kvůli předejití trombembolii. Součást se zdeformuje tak, aby prošla skrz žílu a po dosažení daného místa a teploty těla se materiál začne vracet do svého původního tvaru, který je požadován. [7] Princip polymerů s tvarovou pamětí SMP je na rozdíl od slitin s tvarovou pamětí fyzikálně odlišný, ale navenek se materiál chová obdobně .



Obrázek 2.3: Cyklus tvarové paměti. [8]

Důležitou roli hrají, u polymerů s tvarovou pamětí reagující na teplo, přechodové teploty, protože právě tyto teploty jsou aktivační, to znamená, že začne docházet ke změnám tvaru. Na začátku má materiál svůj počáteční tvar (stav1). Po zahřátí nad aktivační teplotu (v obrázku T_{trans}) se začne materiál působením vnějších sil deformovat na předdeformovaný tvar (stav2). Poté se materiál zchladí, přičemž zůstane ve zdeformovaném tvaru. Při následném zahřátí se materiál dostane bez působení vnějších sil téměř zpět do počátečního tvaru. Nikdy se nevrátí úplně. Rozdíl mezi počátečním tvarem a obnoveným tvarem je závislý na počtu cyklů tvarové paměti. SMP materiály lze využít v mnoha aplikacích. Využití nachází SMP například v medicíně. Jako příklad lze uvést neurologii, kde se SMP materiál využívá pro výrobu neuronální sondy, která slouží ke snímání aktivity mozku. Speciálně vyvinuté druhy SMP mohou být použity také jako implantáty. Na rozdíl od slitin jsou pro tělo přirozenější z hlediska své hmotnosti. [6] Materiály musí zajišťovat chemickou odolnost a zdravotní nezávadnost. Další biomedicínské využití těchto materiálů je například při použití SMP jako nitě při zašívání rány stehy. Na obrázku 2.4 je ukázka této aplikace. Navrácením do původní polohy materiál dokonale utáhne steh, díky čemuž se sníží riziko vzniku jizvy. Aktivační teplotou je teplota lidského těla, tudíž stahování začne vznikat bezprostředně po zašití rány.

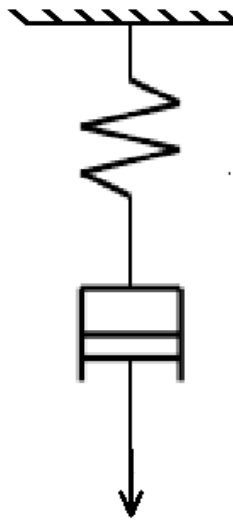


Obrázek 2.4:Efekt tvarové paměti při aplikaci stehů. [9]

Využití nachází SMP také pro textilní aplikace jako jsou například inteligentní prodyšné oděvy, které se při překročení teploty zesklenní otevřou, aby větraly a při poklesu pod teplotu zesklenní se naopak zavřou, čímž udržují stabilní tělesnou teplotu. [10] Polymery nemusí obsahovat pouze jeden typ, ale SMP může tvořit také kompozitní materiál složený z více polymerů. S výhodou tak lze získat materiál, který si „pamatuje“ více poloh. Pro každou složku jiná aktivační teplota, nebo dokonce více teplot. [11]. Kromě spojení více druhů polymerů existují také kompozitní SMP materiály, kdy matici tvoří obvykle polymer do kterého jsou vmíchány buď zrna, nebo vlákna, která mohou být skelná, kovová nebo třeba z tkaniny jak je tomu i u materiálu Veriflex.

3 VISKOELASTICKÝ MATERIÁL A JEHO CHOVÁNÍ

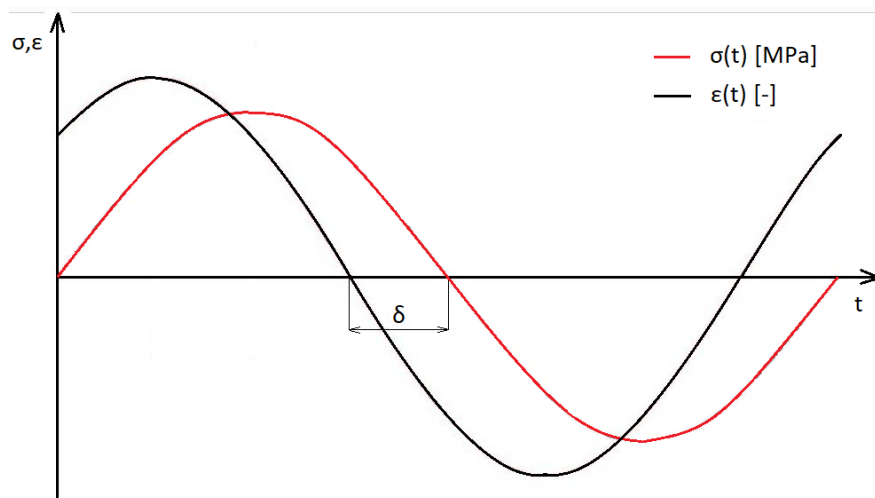
Viskoelaticita materiálu popisuje chování viskoelastických materiálů pomocí dvou složek viskózní a elastické. Lze ji popsat například Maxwellovým modelem, kde jsou v sériovém zapojení pružina představující elastickou složku a hydraulický píst představující viskózní složku. Při aplikaci zatížení na tuto soustavu členy imitují chování viskoelastického materiálu viz obr. 3.1. [12] Typickým příkladem viskoelastického materiálu jsou polymery. Chování takovýchto materiálu lze studovat například pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA).



Obrázek 3.1: Maxwellův model viskoelastického materiálu.

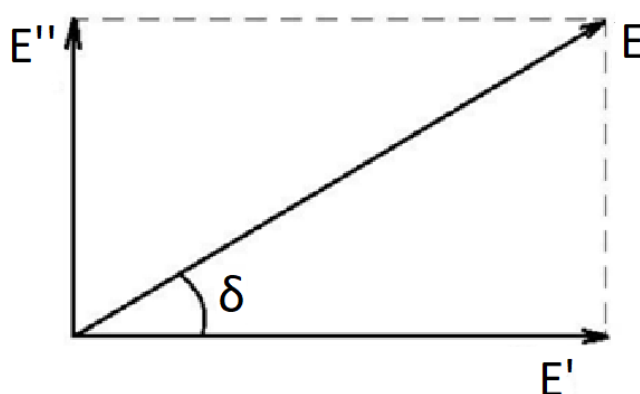
Dynamická mechanická analýza (dále jen DMA) slouží ke zjištění dynamických vlastností materiálu, jako jsou dynamický modul pružnosti, dynamická tuhost a dynamické tlumení. Nejčastěji se používá pro studium viskoelastického chování polymerů nebo elastomerů. Vzorek je podroben harmonickému zatěžování. V tomto experiment jde o harmonické zatěžování formou řízené deformace, přičemž je snímána síla. Pomocí této síly a aplikaci Hookeova zákona je získána materiálová konstanta E (modul pružnosti v tahu/tlaku). Tento dynamický (komplexní) modul je možné rozložit do dvou kolmých složek E' a E'' . Reálnou část tvoří elastická složka, která se nazývá konzervativní modul (storage modulus E_s) E' [MPa]. Složka představuje elasticitu materiálu. Imaginární část tvoří viskózní složka, která se nazývá ztrátový modul (loss modulus E_L) E'' [MPa]. Tato složka v sobě nese informaci o významu viskóznosti a tlumení materiálu. Výsledný dynamický modul E [MPa] je vektorovým součtem konzervativního a ztrátového modulu.

Poměr ztrátového a konzervativního modulu se nazývá ztrátový úhel a značí se $\text{tg}\delta$, vyjadřuje disipovanou energii přeměněnou v teplo během dynamického cyklu.



Obrázek 3.2: Ztrátový úhel.

Úhel δ dále určuje fázový posun napětí a deformace obr. 3.2. δ se pohybuje v rozsahu od 0 do $\pi/2$ přičemž při hodnotě ztrátového úhlu $\delta=0$ je složka $E''=0$, tudíž se bude jednat o neviskózní elastický materiál. Zatímco pokud $\delta=\pi/2$ pak $E=E''$ a $E'=0$, tak materiál bude viskózní. Každý materiál má jiný poměr těchto složek a podle toho se odvíjí i jeho vlastnosti. [13]



Obrázek 3.3: Složky dynamického modulu pružnosti.

Z obrázku 3.3 vyplývají následující vztahy:

$$\vec{E} = \vec{E}' + \vec{E}'' \quad (3.1)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.2)$$

Při DMA je materiál podroben harmonické deformaci, kterou lze napsat ve tvaru:

$$u(t) = u_0 + \Delta u \cdot \sin(2\pi ft) \quad (3.3)$$

Kde u_0 je počáteční výchylka, Δu je amplituda výchylky, f je frekvence harmonického buzení a t udává čas. Pomocí vztahu (3.4) lze určit poměrnou deformaci:

$$\varepsilon(t) = \frac{u(t)}{L_0 + u_0} \quad (3.4)$$

Kde L je počáteční délka vzorku. Silová odezva má také v ustáleném stavu harmonický průběh což je dáno vztahem:

$$F(t) = F_0 + \Delta F \cdot \sin(2\pi ft + \delta) \quad (3.5)$$

F_0 je střední síla, ΔF je amplituda síly a δ je ztrátový úhel. Nyní

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S_0} = \sigma_0 + \Delta\sigma \cdot \sin(2\pi ft + \delta) \quad (3.6)$$

kde σ_0 předpětí a $\Delta\sigma$ je amplituda napětí. Ztrátový úhel δ se určí jako fázový posuv průběhů deformace a napětí. Celkový dynamický modul pružnosti se po aplikaci Hookeova zákona pro jednoosý tah určí ze vztahu:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} \quad (3.7)$$

Podle obrázku 3.3 je zřejmé, že konzervativní modul se určí ze vztahu:

$$E' = E \cdot \cos\delta \quad (3.8)$$

Ztrátový modul obdobně ze vztahu:

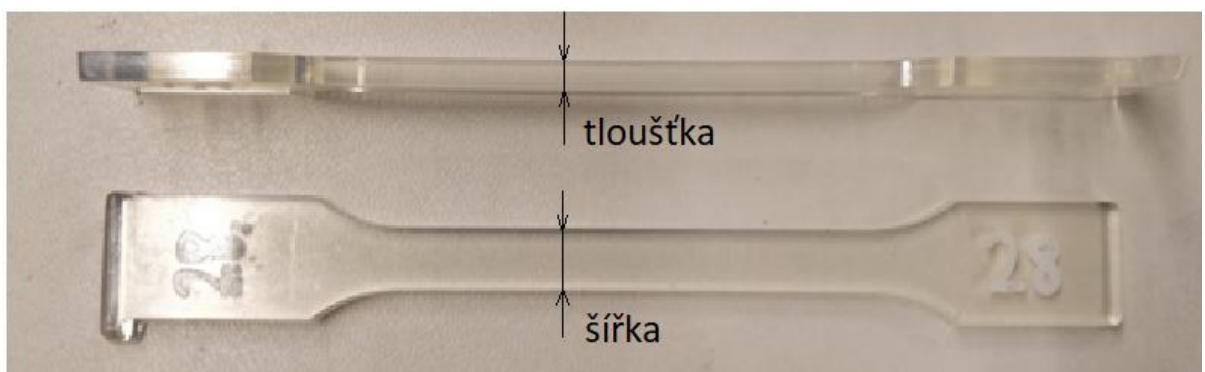
$$E'' = E \cdot \sin\delta \quad (3.9)$$

Na základě experimentálního zjištění vlastností lze sledovat změny modulů, tuhosti a tlumení v závislosti na frekvenci, nebo teplotě. [13, 14]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části je provedeno několik měření pro stanovení vlastností materiálu Estane. Nejprve je provedena diferenciální skenovací kalorimetrie pro předběžné určení chování materiálu za zvýšené teploty. V druhém experimentu se měří tvrdost materiálu. V dalším experimentu je provedena tahová zkouška pro zjištění Youngova modulu pružnosti v tahu. Čtvrtý experiment je hlavní experiment této práce. Jde v něm o stanovení dynamických mechanických vlastností pomocí metody DMA. Posledním experimentem je stanovení přechodové oblasti polymeru Estane.

Jak již bylo zmíněno, zkoumaný materiál nese název Estane. Jedná se o materiál na bázi TPU (Termoplastický polyuretan) a řadí se do skupiny materiálů s tvarovou pamětí. Materiál byl vyroben z granulí metodou vstřikování do formy. K dispozici bylo 33 vzorků tvaru zkušebního tělíska dle obrázku 4.1. Tloušťka průřezu ve středu zkušebního tělíska měří 4,29 a šířka průřezu ve středu zkušebního tělíska měří 10,34. Tyto hodnoty se u různých zkušebních těles lišily o $\pm 0,15\text{mm}$. Pro výpočty byla použita hodnota aritmetického průměru z pěti naměřených hodnot. Hodnoty byly měřeny posuvným měřítkem.

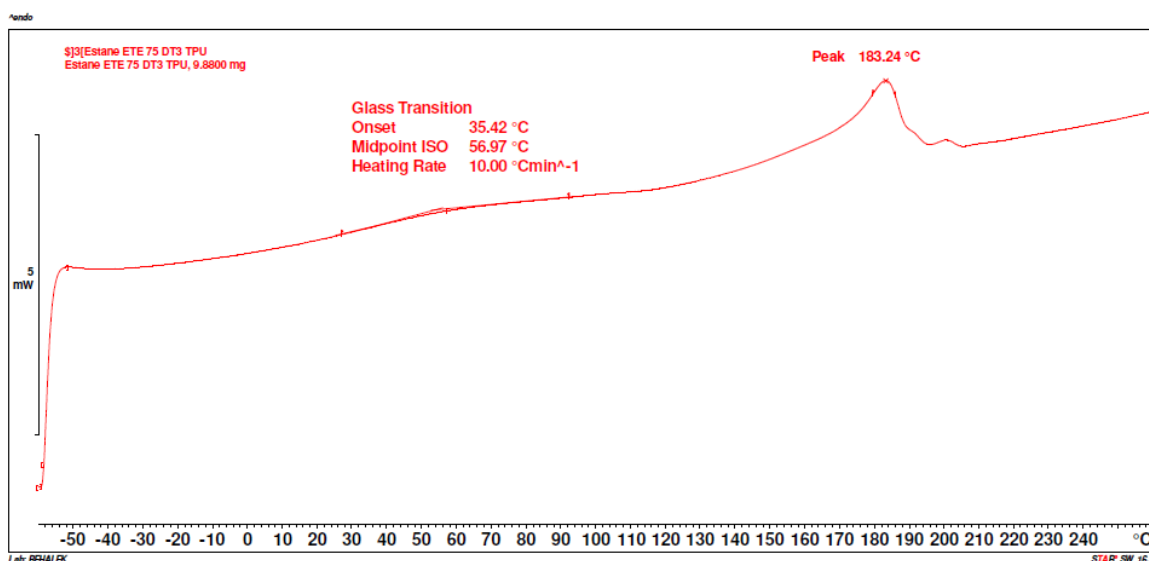


Obrázek 4.1: Zkušební vzorek materiálu Estane.

4.1 KALORIMETRIE

Pomocí metody DSC byly stanoveny vlastnosti a chování materiálu za zvýšené teploty viz obrázek 4.2. V grafu jsou vidět dvě křivky. Jedna křivka patří referenčnímu vzorku a druhá je křivka materiálu Estane. Při nižších teplotách do 35°C jsou křivky shodné a překrývají se. Ale v bodě kde teplota dosáhne $35,42^{\circ}\text{C}$ se začnou křivky lišit, přičemž křivka materiálu Estane se začne zvyšovat oproti referenční. Je to zapříčiněno právě začátkem fázové oblasti strukturální přeměny. Tato změna probíhá až do teploty

přibližně 90°C. Celý tento interval se nazývá oblast skelného přechodu. Uprostřed tohoto intervalu se stanoví teplota zesklennění, která je dle diagramu diferenciální kalorimetrie 56,97°C. Po překročení teploty 90°C se křivky opět překrývají. Další strukturální změna přichází na teplotě 183,24°C, kde se ovšem mění vlastnosti jak referenčního, tak testovaného vzorku.



Obrázek 4.2: Kalorimetrická křivka materiálu Estane.

4.2 MĚŘENÍ TVRDOSTI

Pro materiály jako jsou například tvrdá guma, tvrdý syntetický materiál, termoplasty, apod. se určuje jejich tvrdost durometrem (tvrdoměrem) shore D s indentorem ve tvaru jehly. Měření probíhá tak, že se přístroj vtiskne do materiálu, přičemž a displeji se objeví hodnota tvrdosti. Pro tento experiment je důležité provést dostatečný počet měření. Na počátku se přístroj musel zkalibrovat přičemž na vzduchu musí být tvrdost rovna 0. Pro kalibraci bylo použito kalibrační sklo a testovací blok. Pomocí opětovného měření byla snaha dosáhnout předepsané hodnoty tvrdosti na kalibračním skle. Měření proběhlo následovně. Nejprve se durometr zapnul červenobílým tlačítkem, zmáčklo se tlačítko „max” a silně se přístroj přitiskl na dobu přibližně dvou až tří sekund na měřený vzorek tak, aby osa přístroje byla kolmá na měřenou plochu materiálu. Měření by nemělo probíhat na okraji vzorku, doporučená vzdálenost je 12mm, v tomto případě byl vzorek v ose rozšířených částí zkušebního tělíska. Hodnota tvrdosti byla vyhodnocena z pěti

náhodných vzorků. Na každém vzorku bylo provedeno deset měření v různých místech na obou stranách. Tvrdost se měří v jednotkách tvrdosti podle Shore D.



Obrázek 4.3: Tvrdoměr HT 6510A.

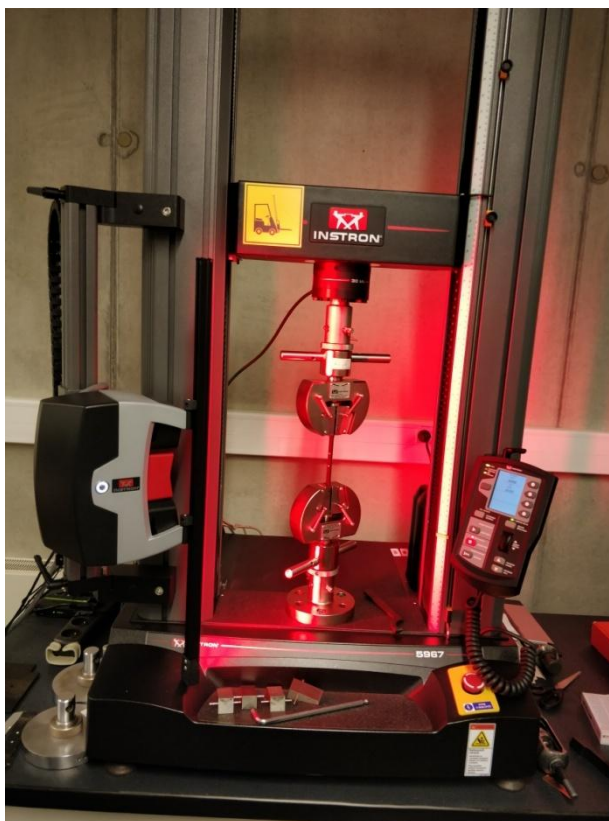
Tabulka 4.1: Hodnoty tvrdosti pěti vzorku pro 10 měření.

Vzorek	Měření									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	77,8	75,5	78,4	80,3	78,6	79,8	79,0	77,5	76,2	80,9
2	81,6	78,3	81,5	78,1	78,1	81,0	78,1	79,4	77,9	80,2
3	77,9	79,6	80,5	78,6	78,0	80,2	80,4	80,9	80,2	76,0
4	80,2	79,5	78,2	76,7	81,2	82,1	81,1	79,7	79,4	79,1
5	80,6	78,4	76,0	81,1	80,2	78,7	80,1	80,8	80,4	80,9

Průměrná hodnota tvrdosti je 79,3 podle Shore D. Nejnižší hodnota je 75,5 a nejvyšší 82,1.

4.3 TAHOVÁ ZKOUŠKA

Youngův modul pružnosti (E_Y) je jednou z několika důležitých materiálových charakteristik. S rostoucím modulem pružnosti bude růst i tuhost materiálu. Pokud bude dosaženo například u polymerů teploty skelného přechodu, mění se tím u amorfních látek skokově jejich vlastnosti. S rostoucím stupněm krystalinity je změna plynulejší, polymery se stávají poddajnějšími a tím pádem klesá i jejich modul pružnosti v tahu. Kromě modulu pružnosti v tahu existují také modul pružnosti ve smyku, nebo ohybu, kde je materiál zatěžován pouze jiným způsobem namáhání.



Obrázek 4.4: Zařízení INSTRON 5967 s upnutým vzorkem.

Zkouška byla provedena na zkušebním zařízení INSTRON 5967, což je univerzální zařízení pro statické a kvazistatické testy s měřením zejména tahu a tlaku. Stroj je vybaven snímačem síly s předepsaným zatížením do 30kN s vysokou přesností snímače 0,01%. Dále je zařízení vybaveno optickým bezkontaktním extenzometrem se softwarem pro korelaci obrazu metodou DIC pro měření deformace. Extenzometr jako digitální fotoaparát měří vzdálenost polohy dvou značek nejčastěji dvou bodů. Vyhodnocuje a měří středy těchto bodů, čímž eliminuje chybu při větších deformacích. [15] Důležité je, aby body byly dostatečně kontrastní vzhledem k zbarvení zkušebního vzorku. Přístroj pracuje s přesností jednoho mikrometru.

Vzorek byl obarven černou barvou, na které byly umístěny dva body bílou barvou pro snímání poměrného prodloužení optickým snímačem z důvodu dosažení výše zmíněného kontrastu. Povrch zkušebního vzorku by zároveň neměl být lesklý viz obrázek 4.5. Vzorek byl upnut do čelistí dostatečně pevně a tak, aby osa vzorku byla rovnoběžná s osou přístroje. V programu Blue Hill se nastavil optický extenzometr tak, aby zachytil bílé značky. Dále byla vynulována síla a nastavily se parametry testu. Test byl řízen

rychlostí pohybu čelistí, která byla postupně volena od 1mm/min do 180mm/min. Test probíhal do té doby, dokud optický extenzometr byl schopný nalézt značky vyznačené na vzorku. Vše probíhalo při pokojové teplotě 21°C.



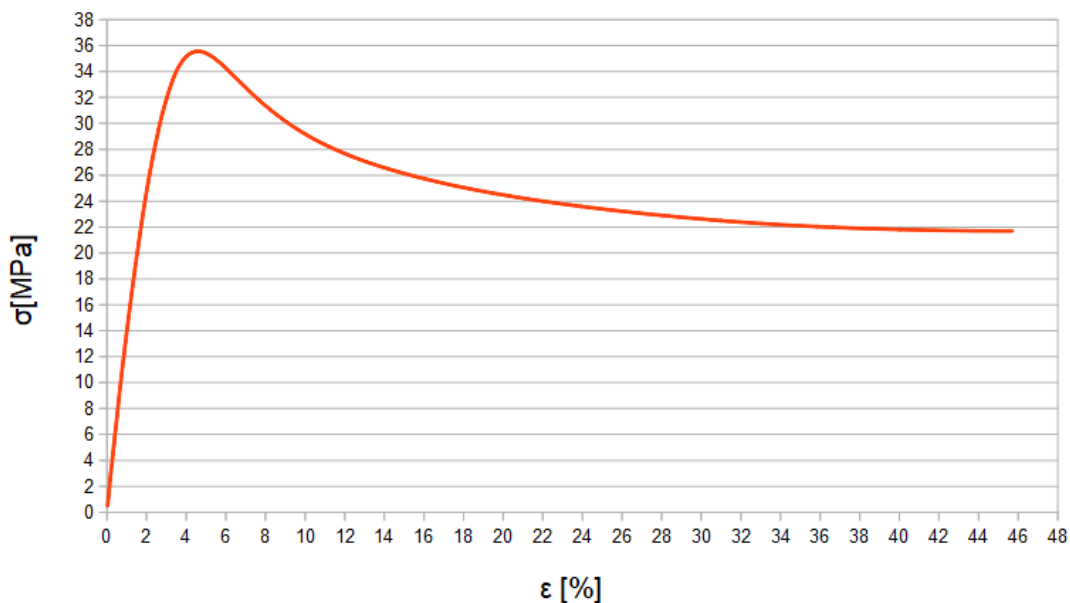
Obrázek 4.5: Vzorek opatřený vizuálními prvky pro zkoušku tahem na zařízení INSTRON 5967.

Youngův modul pružnosti byl vyhodnocen podle normy ČSN EN ISO 527-1 [16]. Byla provedena měření pro různé rychlosti posuvů, z nichž byly vzaty hodnoty poměrného prodloužení pro $\varepsilon_1=0,0005$ a $\varepsilon_2=0,0025$ viz tabulka 4.2. Hodnoty byly snímány s vzorkovací frekvencí 500 Hz. Výpočet Youngova modulu pružnosti je proveden dle vztahu:

$$E_Y = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (4.1)$$

Kde úhel α je úhel, který svírá vodorovná osa a počáteční lineární úsek měřeného průběhu, σ_1 hodnot napětí odpovídající deformaci ε_1 a σ_2 jsou hodnoty napětí odpovídající deformaci ε_2 . Příklad výpočtu prvního vzorku dle vztahu 4.1:

$$E_Y = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} * 100 = \frac{3,7802 - 0,8376}{0,2500 - 0,0500} * 100 = 1471,3 \text{MPa}$$



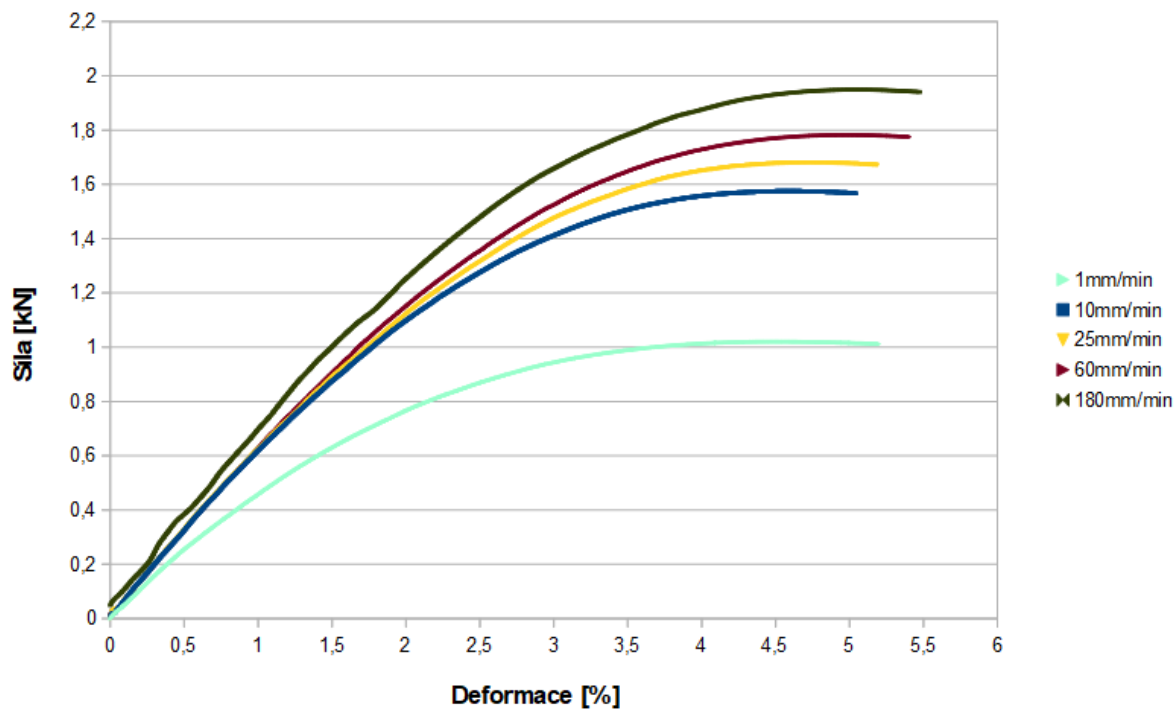
Graf 4.1: Závislost napětí na poměrné deformaci.

Na grafu 4.1 je zobrazen průběh napětí na deformaci vzorku 1 při rychlosti zatěžování 10mm/min. Po překročení hodnoty deformace $\varepsilon=30\%$ se dál napětí nemění. Následující tabulka ukazuje 5 vzorků a jejich hodnoty poměrného prodloužení pro $\varepsilon_1=0,0005$ a $\varepsilon_2=0,0025$ při rychlosti 10mm/min. Kde hodnotě $\varepsilon_1=0,0005$ odpovídá napětí σ_1 a hodnotě $\varepsilon_2=0,0025$ odpovídá napětí σ_2 .

Tabulka 4.2: Tabulka hodnot napětí kde napětí σ_1 odpovídá deformaci ε_1 a napětí σ_2 odpovídá deformaci ε_2 .

Vzorek	1.	2.	3.	4.	5.
σ_1 [MPa]	0,8376	0,792	0,7999	0,8866	0,867
σ_2 [MPa]	3,7802	3,7765	3,5271	3,7306	3,705
E_Y [MPa]	1471,3	1492,25	1363,6	1422	1419

Velikost Youngova modulu je ovlivněna také rychlostí zatěžování. V grafu 4.2 je vidět závislost síly na poměrné deformaci při pěti různých rychlostech. Pokud bude vzorek zatěžován pomaleji síla potřebná pro danou deformaci bude menší než při rychlostech vyšších. Důvodem je relaxace materiálu. Relaxace je děj, při kterém napětí klesá při konstantní deformaci. [17]



Graf 4.2: Závislost síly na deformace při různých rychlostech zatežování.

Pro srovnání jsou v následující tabulce 4.3 uvedeny vybrané materiály a jejich hodnoty modulu pružnosti.

Tabulka 4.3: Hodnoty modulů pružnosti v tahu vybraných materiálů. [18]

Materiál	E_Y [GPa]
Uhlíková ocel	210
Polykarbonát	2,378
PVC	2,834
Estane	1,4

4.4 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA

V následujícím experimentu bude vyhodnocován dynamický modul pružnosti E včetně jeho obou složek konzervativního modulu E' a ztrátového modulu E'' v závislosti na teplotě a frekvenci. Kromě těchto modulů byla zjištěna také změna ztrátového úhlu δ . Dynamický modul pružnosti na rozdíl od Youngova modulu pružnosti je důležitý a charakteristický pro viskoelastické materiály, popisuje vlastnosti obou složek jak viskózní, tak elastické. Moduly E' a E'' pak vystihují chování jednotlivých složek.

DMA byla proveden na zkušním zařízení INSTRON 3000 což je zařízení pro dynamické zkoušky s možností dosažení síly 3000N s přesností ± 1 N. Přístroj je schopný vyvinout frekvenci kmitání až 500Hz. Důležitou součástí přístroje E3000 byla při testování ohřívací komora s rozsahem teplot -70 až 240°C . V komoře se ohřívá zadní deska, která předává teplo vzduchu v komoře. Ten dále předává teplo do materiálu. Z tohoto důvodu musel být materiál dostatečně dlouhou dobu předeříván. Celkový rozsah maximálního posuvu čelistí je dán velikostí komory. Tento rozsah činí 60mm. Teplota udaná zařízením je měřena na zadní desce komory. Pro měření aktuální teploty vzorku byl proto použit termočlánek. Pro měření prodloužení byl použit mechanický extenzometr s rozsahem -25% až $+25\%$ poměrného prodloužení. Extenzometr byl upnut na vzorek pomocí hrotů tak, aby nedošlo k proklouznutí extenzometru. Z druhé strany byl vzorek upnut gumičkami. [19]

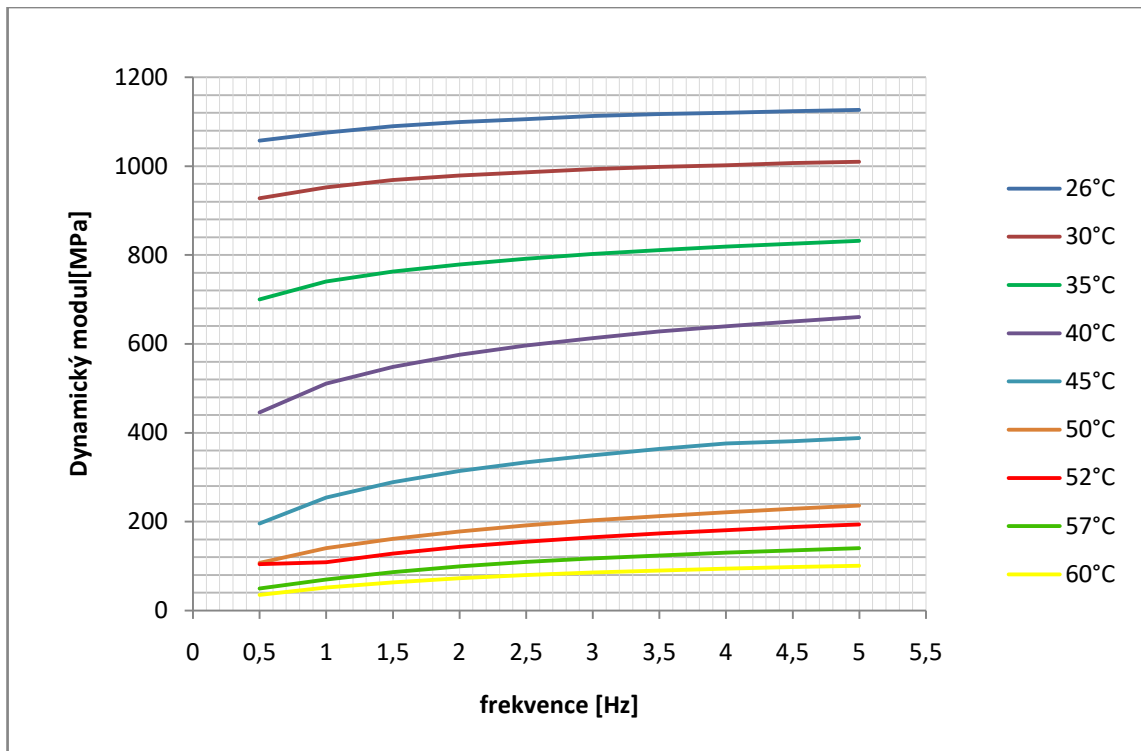
Ke vzorku byl pomocí gumiček upnut mechanický extenzometr a zároveň připevněn termočlánek pro měření skutečné teploty vzorku. Vzorek byl před zahájením měření uchycen pouze v dolní čelisti a horní čelist byla dotažena až po ustálení teploty v komoře. Komoře byla zahřáta ručním nastavením teploty na přístroji na teplotu přibližně o 5°C nižší, než je teplota, při které bude vzorek testován. V řídicím softwaru stroje Instron byly nastaveny počáteční hodnoty experiment, zkalibrovány snímače a nastaveny limitní hodnoty síly a posuvu. Potom se při této teplotě utáhla i horní čelist tak, aby vzorek nemohl ze sevření vyklouznout. Důvodem dotažení při vyšší teplotě je tepelná roztažost čelistí. Na začátku testu bylo provedení vyhledání tuhosti vzorku daného materiálu (Tunning), aby zařízení v softwaru vycházelo z dané počáteční hodnoty kvůli řízení stroje. Pro měření odezvy na dynamické zatěžování byly nastaveny parametry v řídicím software Wave Matrix v několika krocích. Nejprve se vzorek ohřál. Měření proběhlo celkem pro devět teplot v rozsahu od 26°C do 60°C po přibližně 5°C . Pro každou teplotu byl použit nový vzorek. V druhém kroku byla nastavena stabilizace teploty tak, aby se vzorek prohrál v celém svém objemu. Ve třetím kroku se nastavilo tahové předpětí v rozsahu 40N až 50N

závislosti na teplotě. V dalších krocích byl generován harmonický signál s amplitudou 0,1mm s frekvencemi v rozsahu od 0,5-5Hz po 0,5Hz. Pro každou frekvenci bylo zaznamenáno dostatečné množství period v rozmezí od 80-200 period a pokaždé bylo zaznamenáno pouze posledních 20 period z důvodu seřizování regulátoru. Vzorkovací frekvence byla 200Hz.

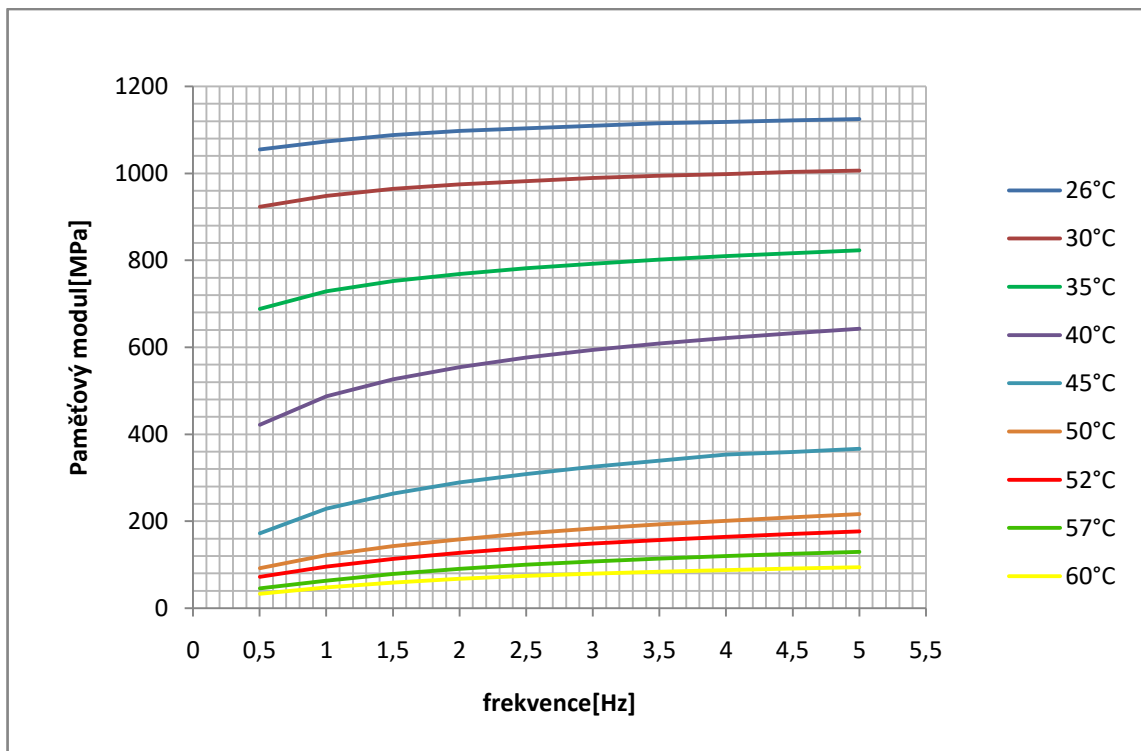
Vyhodnocení experimentu proběhlo v softwaru Matlab pomocí skriptu vytvořeného katedrou KMP pro vyhodnocování testů DMA. Amplituda a fázový posuv byly získány pomocí FFT (Fast Fourier Transform) S využitím Hookeova zákona podle vztahu 3.7 byl určen celkový dynamický modul pružnosti. Jednotlivé složky konzervativní modul a ztrátový modul byly vypočteny dle vztahů 3.8, 3.9.

Důležitými faktory ovlivňující vlastnosti materiálů, jako jsou dynamický modul či ztrátový úhel, je teplota a frekvence. V následujících grafech jsou znázorněny změny těchto vlastností v závislosti právě na těchto veličinách. Zkoumány jsou změny celkového dynamického modulu E [MPa], konzervativního modulu E' [MPa], ztrátového modulu E'' [MPa] a ztrátového úhlu δ .

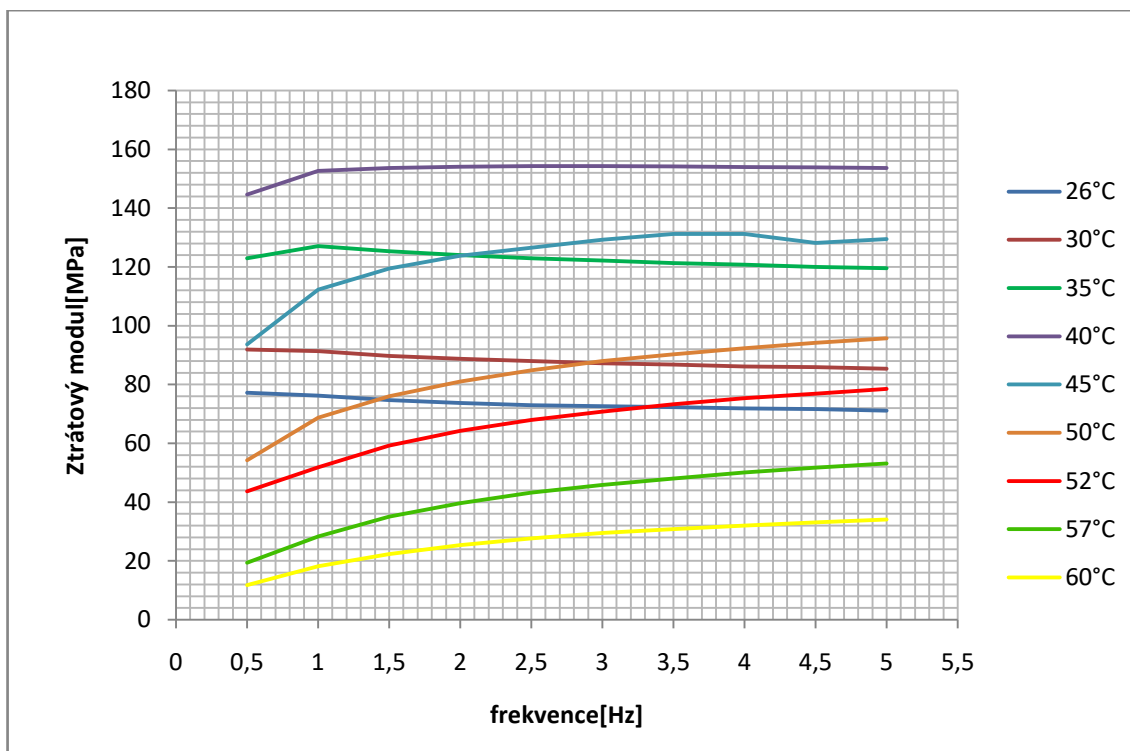
Grafy závislosti veličin na frekvenci:



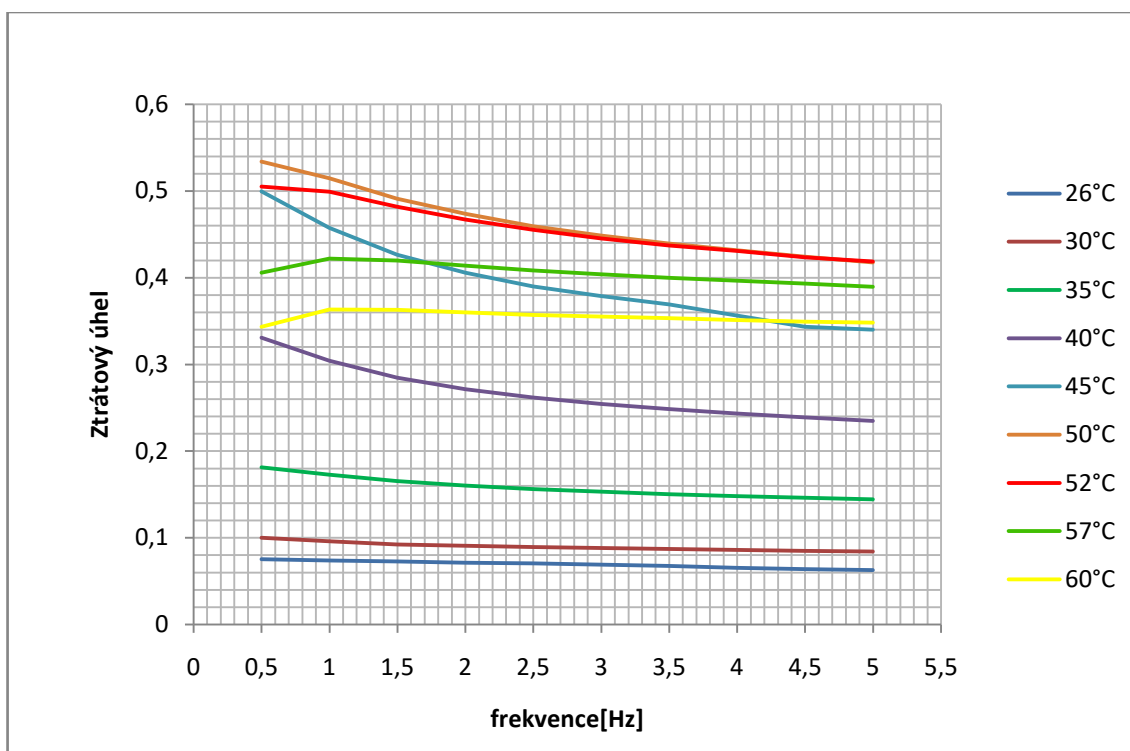
Graf 4.3: Závislost dynamického modulu E [MPa] materiálu Estane na frekvenci [Hz] a teplotě [°C].



Graf 4.4: Závislost konzervaivního modulu E [MPa] materiálu Estane na frekvenci [Hz] a teplotě [°C].

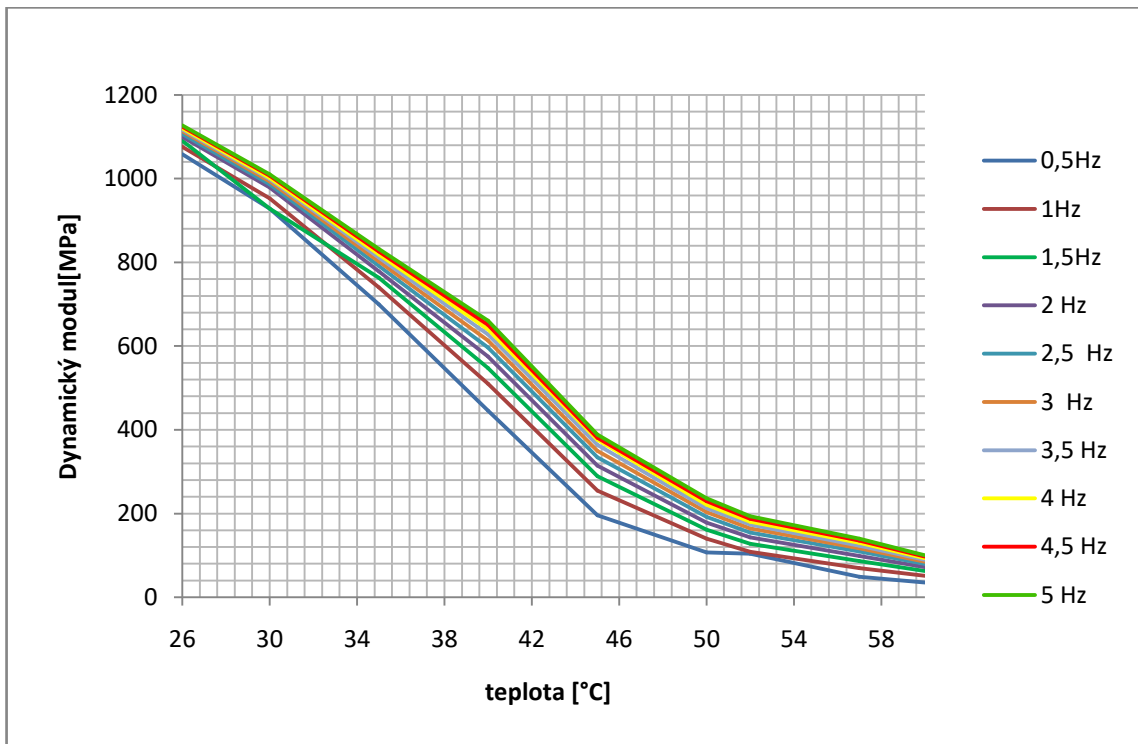


Graf 4.5: Závislost ztrátového modulu E [MPa] materiálu Estane na frekvenci [Hz] a teplotě [°C].

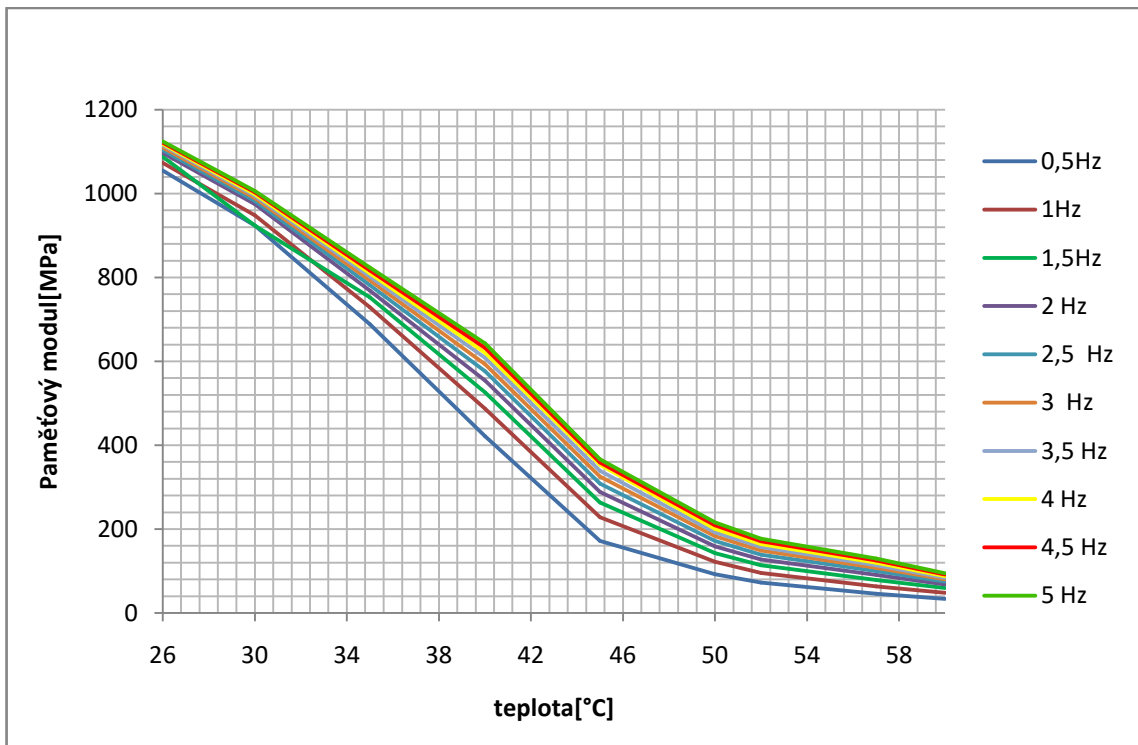


Graf 4.6: Závislost ztrátového úhlu δ [rad] materiálu Estane na frekvenci [Hz] a teplotě [°C].

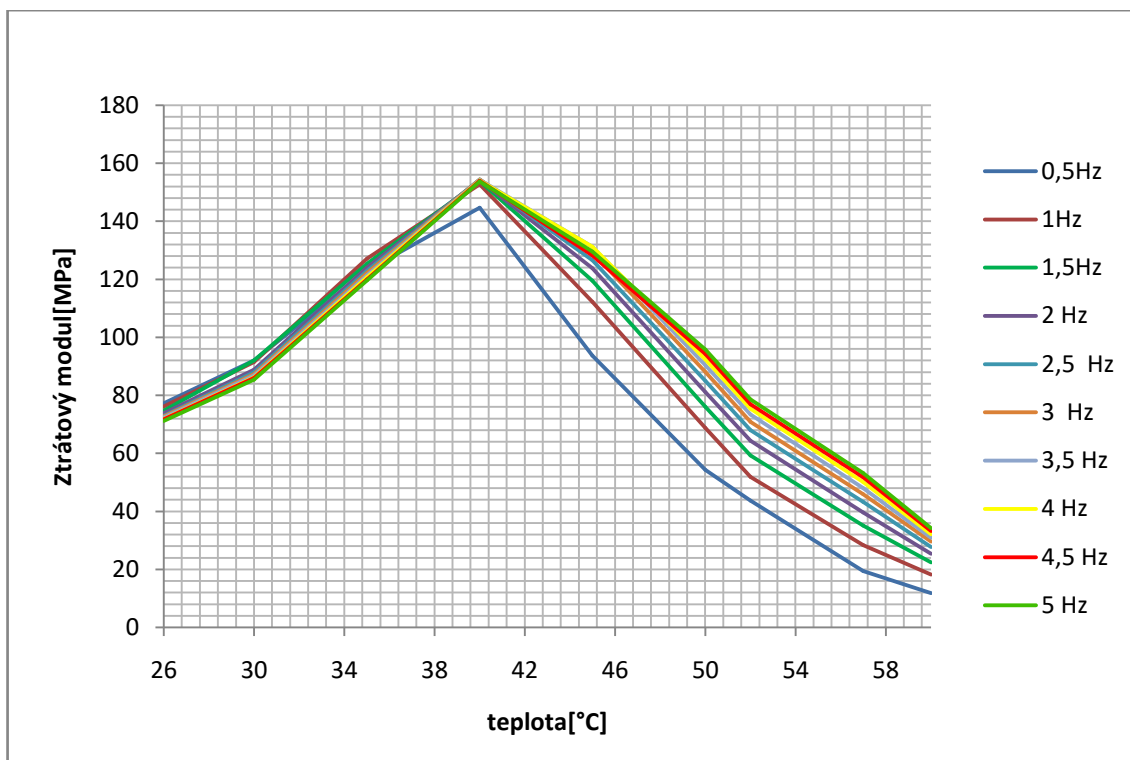
Grafy závislostí veličin na teplotě:



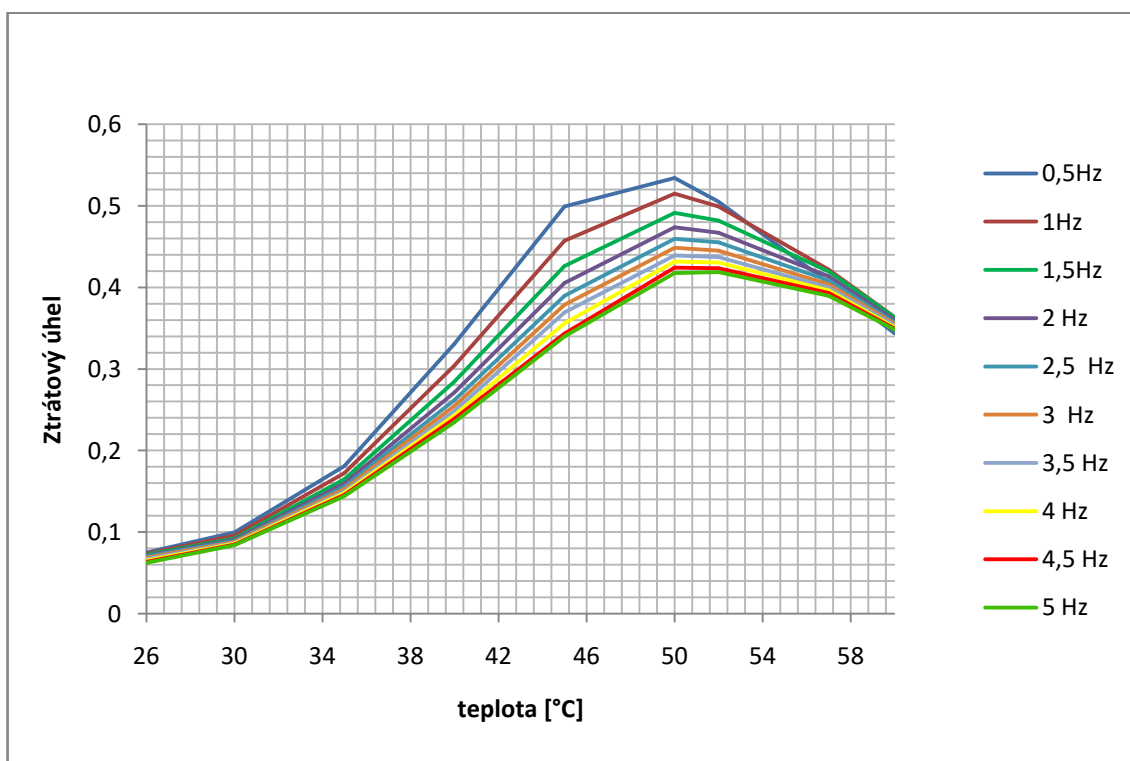
Graf 4.7: Závislost dynamického modulu E [MPa] materiálu Estane na teplotě [$^{\circ}\text{C}$] a frekvenci [Hz].



Graf 4.8: Závislost konzervaivního modulu E [MPa] materiálu Estane na teplotě [$^{\circ}\text{C}$] a frekvenci [Hz].



Graf 4.9: Závislost ztrátového modulu E [MPa] materiálu Estane na teplotě [$^{\circ}\text{C}$] a frekvenci [Hz].



Graf 4.10: Závislost ztrátového úhlu δ [rad] materiálu Estane na teplotě [$^{\circ}\text{C}$] a frekvenci [Hz].

Podle grafu 4.3 je zřejmé, že dynamický modul s rostoucí frekvencí mírně roste. Například křivka pro teplotu 26°C kde při hodnotě 0,5Hz je hodnota dynamického modulu 1058MPa, ale hodnota při 5Hz je už 1127MPa. Všechny křivky mají přibližně stejný sklon, což dokazuje, že rychlost růstu dynamického modulu v závislosti na frekvenci není nijak ovlivněna teplotou. Velikost tohoto modulu však teplotou ovlivněna je a to výrazně viz graf 4.7. Celkový modul výrazně klesá s rostoucí teplotou téměř o desetinásobek. Hodnota dynamického modulu se nejdříve snižuje mírněji a od teploty 40°C se sklon zvýší. Důvodem je dosažení spodní hranice skelného přechodu, kdy materiál začne měnit výrazněji své vlastnosti. Při dalším ohřevu od 60°C se pokles modulu pružnosti začne znovu ustalovat. Tato oblast se nazývá oblast skelného přechodu, která je důležitou vlastností obzvláště pro polymery s tvarovou pamětí. Konzervativní modul, který ovlivňuje elasticitu materiálu má stejný průběh jako celkový dynamický modul, pouze hodnoty modulu jsou o něco málo nižší viz graf 4.4. Rozdíl hodnot vychází ze vztahu 3.1. Například při teplotě 26°C pro hodnotu 0,5Hz je hodnota konzervativního modulu 1055MPa a při 5Hz je hodnota konzervativního modulu 1024MPa. Obě hodnoty jsou o 3MPa nižší než celkový modul. Důvodem toho, že jsou hodnoty téměř stejné, je velikost ztrátového úhlu, který se při takto nízké teplotě blíží nule, viz graf 4.10. S rostoucí teplotou ztrátový úhel začíná růst, a tím se začíná zvětšovat i rozdíl mezi celkovým a konzervativním modulem. Ztrátový úhel se nejvíce zvětšuje v oblasti skelného přechodu přibližně od 40° do 60°C, kdy největší hodnoty 0,534 rad dosahuje při teplotě 50°C a frekvenci 0,5Hz. Zvyšující frekvence způsobuje snižování hodnoty ztrátového úhlu, což jde dobře vidět v grafu 4.6. Ztrátový modul je modul, který ovlivňuje viskozitu materiálu, a tvoří chybějící díl mezi celkovým dynamickým a konzervativním modulem. Podle grafu 4.5 v závislosti na frekvenci křivky ztrátového modulu nejdříve mírně klesají do teploty 40°C. Od této teploty začíná být sklon křivek opačný, takže rostoucí. Nárůst hodnoty ztrátového modulu s frekvencí není lineární. Důvodem pravděpodobně bude relaxace materiálu, kdy s časem klesá síla nezávisle na deformaci. Graf 4.9 znázorňuje závislost ztrátového modulu na teplotě. Ztrátový modul nejprve roste, dokud nedosáhne začátku skelného přechodu, poté začne klesat. Při 5Hz a 60°C je ztrátový modul 11,8 MPa, což je nižší hodnota, než při počáteční teplotě 26°C, kdy je ztrátový modul 77,2MPa. Nejvyšší hodnota je při 40°C 2,5Hz 154MPa.

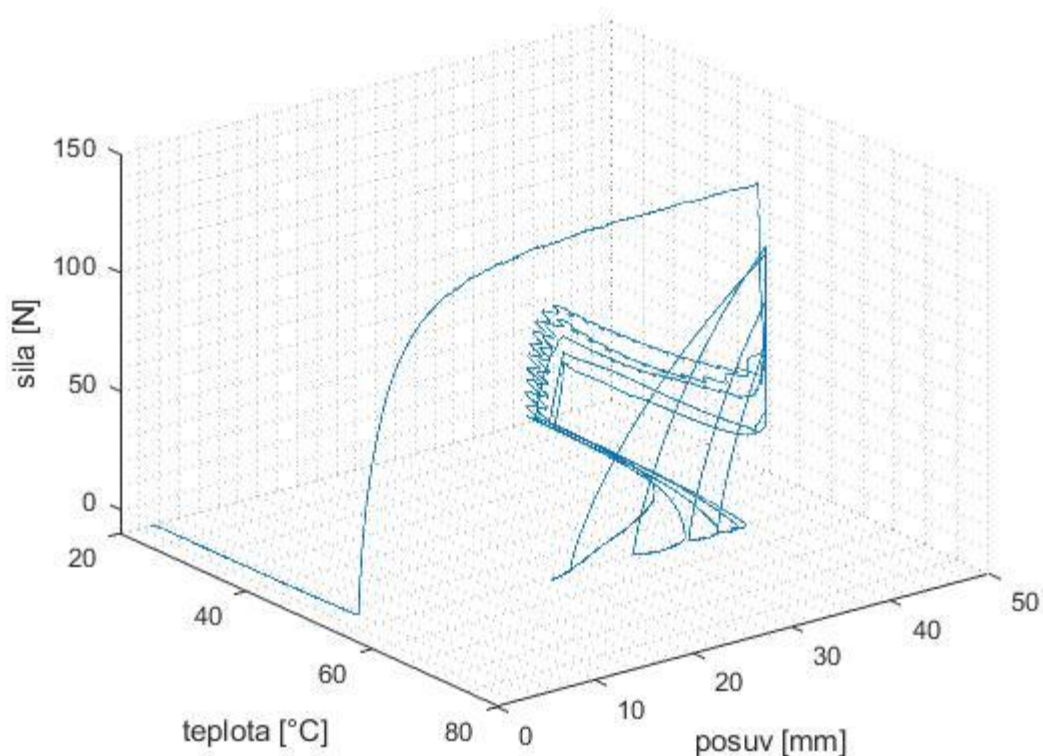
4.5 STANOVENÍ PŘECHOOVÉ OBALSTI

Důležitou vlastností u materiálů s tvarovou pamětí je takzvaná tvarová obnova. Je to vlastnost, která je závislá na počtu cyklů, kolikrát byl na materiál aplikován celý proces, to znamená zahřátí na aktivační teplotu, deformace, ochlazení, opětovné zahřátí na aktivační teplotu. Materiál se nikdy nevrátí do původní polohy, ale může se jí přiblížit. S počtem cyklů se tato schopnost obnovy snižuje. Tvarová obnova se dá vyjádřit vztahem:

$$R = \frac{\Delta l}{\Delta l_0} * 100$$

kde Δl_0 vyjadřuje počáteční prodloužení a Δl prodloužení materiálu po tvarové obnově materiálu. Poměrná tvarová obnova je vyjádřena v %.

Experiment probíhal na zkušebním zařízení INSTRON E3000. Vzorek byl upnut do čelistí do komory pro ohřev a chlazení včetně mechanického extenzometru, který byl použit pro experiment DMA. Čelisti byly upnuty tak, aby nemohlo dojít k proklouznutí vzorku. V programu Instron console byly vyulovány hodnoty síly a posuvů. Poté byl v programu Instron wave matrix spuštěný program sestavující se z následujících kroků. V prvním kroku se komora zchladila na zvolenou počáteční teplotu 25°C. Tato teplota představovala výchozí bod experimentu. Poté se začala teplota zvyšovat rychlostí 12°C/min na teplotu 60°C s tolerancí 3°C. Při tom byl vzorek řízen silou 2N, aby nedocházelo k tlaku čelistí způsobeným tepelnou roztažností materiálu čelistí. V dalším kroku se vzorek natáhl o $\Delta l_0 = 40\text{mm}$ rychlostí 3mm/min. Tato hodnota byla nastavena jako absolutní, to znamená, že jí bylo dosaženo i v dalších cyklech. V tomto nataženém stavu se vzorek zchladil na referenční teplotu 25°C s tolerancí 3°C rychlostí 12°C/min. Poté byla postupně snižována síla až na 0,2 N rychlostí 25N/min. Nakonec byl vzorek znovu ohřán na teplotu 57°C. Při dohažení teploty již 40°C se začal projevovat efekt tvarové paměti a vzorek se začal navracet do svého výchozího tvaru. Na teplotě 57°C následovala výdrž 600s, aby došlo k dokonalému prohřátí vzorku a tím i navrácení do původní polohy. V dalším cyklu byl materiál znovu natažen na původní délku 40 milimetrů. A opakovalo se ochlazení a následné zahřátí.



Obrázek 4.6: Průběh pěti cyklů efektu tvarové paměti s aktivační teplotou 57°C a počáteční teplotou 25°C.

Na obrázku 4.6 je znázorněno pět cyklů programu nastaveného viz. předchozí odstavce. Výchozí bod grafu je při teplotě 25°C, posuvu 0 mm a síle 0N. Nejdříve se materiál začne ohřívat a při dosažení teploty 57°C dojde k natažení na 40mm. Na začátku síla výrazně roste, dokud nepřekoná mez kluzu, poté se začne ustalovat na konstantní hodnotě. V dalším kroku následuje pokles síly a následné ochlazení vzorku až do bodu, kde je teplota 25°C, posuv 40mm a síla podle daného cyklu. Začne se snižovat síla až na hodnotu 0,2N tak aby bylo dosaženo co nejnižšího odporu proti vracení materiálu. Poslední křivka zachycuje ohřev materiálu na aktivační teplotu a jeho snaha navrátit se do původního tvaru. V prvním cyklu se materiál vrátil o 45%. Křivka dále pokračuje natažením materiálu za dané teploty na posuv 40mm. Experiment se takto pětkrát opakuje. Navrácení je vždy přibližně o stejnou hodnotu, tj 45% oproti výstupní poloze předešlého cyklu.

5 ZÁVĚR

V práci bylo provedeno experimentální stanovení vlastností materiálu s tvarovou pamětí Estane.

První experiment zkoumal tvrdost materiálu. Naměřená hodnota je 79,3 Shore D s maximální hodnotou 82,2 Shore D a minimální 75,5 Shore D.

V druhém experimentu byla provedena tahová zkouška pro zjištění hodnoty Youngova modulu pružnosti v tahu. Naměřená hodnota tohoto modulu při pokojové teplotě a rychlosti deformace 10mm/min vyšla přibližně 1,4GPa. Je zřejmé, že hodnota modulu je závislá na rychlosti deformace což znamená, že při různých rychlostech se materiál bude chovat odlišně. S rostoucí rychlostí se Youngův modul pružnosti zvyšuje, protože i hodnota síly a napětí s deformací roste.

Ve třetím a nejdůležitějším experimentu byla provedena dynamická mechanická analýza. Důvodem měření bylo stanovení dynamického modulu a jeho složek, které jsou podstatné pro viskoelastické materiály. Tyto veličiny byly podrobeny změnám frekvenci harmonického zatěžování a změnám teploty. Mnohem větší vliv na materiál měla teplota a právě zmíněná přechodová oblast. Celkový modul pružnosti se snížil přibližně 10x z původní hodnoty 1,1GPa na 0,1GPa. Stejný pokles zaznamenal také konzervativní modul. Hodnoty konzervativního modulu téměř odpovídají hodnotám celkového dynamického modulu. Hodnota ztrátového modulu se při nižších teplotách pohybovala kolem hodnoty 0,07GPa poté vzrostla na maximální hodnotu 0,15GPa, ale v přechodové oblasti klesla až na hodnotu 0,03MPa. Poslední zkoumanou veličinou byl ztrátový úhel, který ovlivňuje velikost složek celkového modulu. Hodnoty této veličiny se pohybovaly v rozpětí 0,05-0,55rad. Frekvence neměla na materiál takový vliv jako teplota. Veličiny většinou mírně rostou, nebo klesají. Tato změna byla maximálně 30%.

Druhou hledanou veličinou je teplota zesklnění typická pro polymerní materiály. Protože materiál Estane se řadí mezi semikrystalické materiály, není změna skelného přechodu skoková na jedné hodnotě, ale existuje určitá oblast fázové přeměny, tato oblast je nazývá oblast skelného přechodu. V této oblasti dochází k velkým změnám vlastností polymerů. Dle naměřených charakteristik začíná oblast skelného přechodu na teplotě 40°C. Konec této oblasti se určit nedá, protože experiment probíhal pouze do teploty 60°C. Z dat naměřených kalometrií byl začátek na 35,42°C a střed oblasti na 56,97°C, takže konec této

oblasti by byl okolo 90°C. Jak je ovšem z výsledků zřejmé, největší změny probíhaly právě při překročení spodní meze přechodové oblasti. Poslední experiment se zabýval schopností navrácení materiálu do původního tvaru při použití efektu tvarové paměti. Tento experiment byl náročný na seřízení a konečné nastavení parametrů. Po pěti cyklech se materiál vrátil na 10% své původní délky.

Hlavním přínosem práce je vypracování metodiky testování SMP při zjišťování dynamických a paměťových vlastností materiálu a pomocí testu tvarové obnovy ověření deklarovaných paměťových vlastností.

Seznam použité literatury:

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 1. MŠMT, 2016 [cit. 2019-06-15]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [2] LENFELD, Petr. *Technologie II. 2. část, (Zpracování plastů)*. 3. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2016, 138 s. ISBN 978-80-7494-305-8.
- [3] HAUSEROVÁ, Berenika a Vladimír PAVLÍNEK. *Fyzika polymeru: laboratorní cvičení*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta, 2003. ISBN 80-7318-157-6.
- [4] Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [5] KAZAKEVIČIUTE-MAKOVSKA, Rasa, ÖZLLEM ÖZARMUT ,Aycan, STEEB, Holger. Characterization of shape memory polymer Estane by means of dynamic mechanical thermal analysis technice. *Smart Materials Research*, 2014
- [6] *Polymery s tvarovou pamětí a jejich kompozity* [online]. Zlín, 2013 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25262/strouhalov%C3%A1_2013_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [7] *Paměťové materiály* [online]. Brno, 2010 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29683. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [8] The Study of Thermal, Mechanical and Shape Memory Properties of Chopped Carbon Fiber-Reinforced TPI Shape Memory Polymer Composites. MDPI [online]. Switzerland, 1996 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/9/11/594>
- [9] Liu, Changdeng & Qin, Haihu & Mather, Patrick. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*. 17. 10.1039/b615954k.
- [10] Shape Memory Polymers for Smart Textile Applications. *Intech Open* [online]. United kingdom [cit. 2019-06-20]. Dostupné z:

<https://www.intechopen.com/books/textiles-for-advanced-applications/shape-memory-polymers-for-smart-textile-applications>

[11] *Development of epoxy resin-based shape memory polymer composites*. Budapest, 2015. Dissertation. Budapest University of Technology and Economics.

[12] NOVOTNÝ Ctirad. Viskoelasticita.[online] Praha:ČVUT-[cit. 2019-06-20] Dostupné z: <http://www.matmodel.cz/content/files/studijni-podklady/Viskoelasticita.pdf>.

[13] *Závislost vnitřního ohřevu pryží na dynamickém namáhání*. Liberec, 2016. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.

[14] *Mechanické vlastnosti pryží*. Liberec, 2009. Habilitační práce. Technická univerzita v Liberci.

[15] 5960 Series Universal Testing Systems up to 50 kN (11,250 lbf) Force Capacity. *INSTRON* [online]. United states [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://www.instron.us/en-us/products/testing-systems/universal-testing-systems/electromechanical/5900-series/5960-dual-column>

[16] *Plasty-Stanovení tahových vlastností*. 1. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

[17] Viskoelasticita polymerů I. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_03.pdf

[18] Plasty-mechanické vlastnosti. *E-konstruktor* [online]. Praha, 2013 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://e-konstrukter.cz/prakticka-informace/plasty-mechanicke-vlastnosti>

[19] ElectroPuls. *INSTRON* [online]. United states [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://www.instron.us/-/media/literature-library/products/2006/09/electropuls-e3000-testing-system.pdf?la=en-US>