

2 Reologické vlastnosti polymerů

Teorie

Reologická měření poskytují informace o procesu tečení materiálů pod vlivem vnějších sil. Význam reologických úvah vystupuje do popředí především ve zpracovatelské technologii polymerních materiálů ve formě tavenin, past, koncentrovaných roztoků, suspenzí, emulzí a podobně.

Základní vztah pro formulování zákonitostí toku je **Newtonův zákon** platný pro ideální (newtonskou) kapalinu:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

kde

τ - smykové napětí

η - koeficient vnitřního tření kapaliny - **viskozita**

$\dot{\gamma}$ - časový gradient smykové deformace γ , někdy udávaný jako gradient rychlost toku dv_x/dy , vztahovaný na jednotkovou vzdálenost mezi uvažovanými vrstvami kapaliny.

Zastaralou jednotkou viskozity je 1 P (poise), resp. 1 cp (centipoise). Při převodu na jednotky SI použijeme přepočítání - 1 P = 10^{-1} Pa.s.

Polymerní systémy s relativně vysokou viskozitou se však ve svých tokových vlastnostech většinou nepodřizují jednoduchému Newtonovu zákonu; chovají se jako nenewtonské kapaliny. Závislost napětí na rychlosti smykové deformace tedy není lineární a obvykle se vyjadřuje vztahem:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

kde platí

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

nebo např.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

K - koeficient úměrnosti (konzistence)

n - exponent vyjadřující stupeň odklonu tokové křivky $\dot{\gamma} = f(\tau)$ od ideálního, newtonského průběhu

τ_0 - prahové smykové napětí (mez toku), při kterém se začne projevovat trvalá (plastická) deformace. Při napětích nižších než τ_0 se látka chová jako ideálně pružné hookeovské těleso.

Charakter závislosti $\eta = f(\tau)$ může být v principu dvojitý:

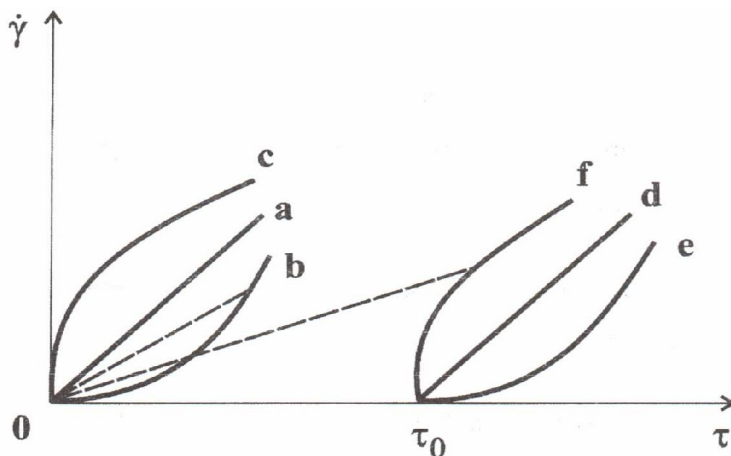
- viskozita η vzrůstá se zvyšujícím se smykovým napětím τ , index $n > 1$ (**dilatance**)
- viskozita η klesá se zvyšujícím se smykovým napětím τ , index $n < 1$ (**psudoplasticita**).

Rozdílnost jednotlivých tokových křivek je zřejmá z Obr. 2.1.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

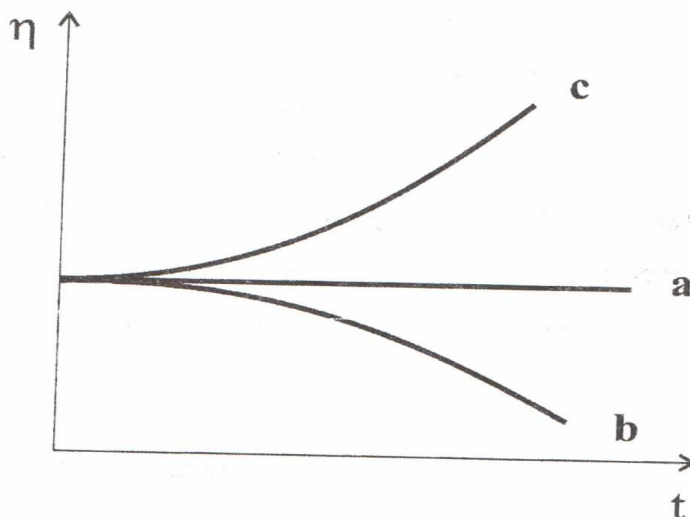


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obr. 2.1 Tokové křivky pro různé typy modelových kapalin: (a) newtonská kapalina, (b) pseudoplastická kapalina, (c) dilatantní kapalina, (d) binghamská kapalina, (e) pseudoplastická kapalina s mezí toku, (f) dilatantní kapalina s mezí toku.

Všeobecné představy o tokových vlastnostech polymerních systémů se ještě dále komplikují případnou závislostí viskozity na experimentálním čase (Obr. 2.2). Konstantní smykové napětí může rozrušovat pseudostabilní nadmolekulární struktury, což způsobí, že se viskozita s časem snižuje (**tixotropie**). Někdy naopak působení smykového napětí napomáhá vzniku vyššího stupně uspořádanosti řetězců, což je provázeno vzrůstem viskozity s dobou měření (**reopexie**). Tyto jevy mohou nastat i vlivem chemických reakcí (tuhnutí cementu, ztužování tuků, polymerace, vulkanizace, degradace apod.).



Obr. 2.2 Závislost viskozity na čase: (a) newtonská kapalina, (b) tixotropní kapalina, (c) reopexní kapalina.

Viskozitní parametry η a K se neobyčejně významně mění s teplotou T podle exponenciálního **Arrheniova vztahu**:

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5)$$

kde

ΔG - volná entalpie, míra aktivační energie viskózního toku

A - reprezentuje viskozitu při referenční teplotě

R - plynová konstanta.

Arrheniova rovnice umožňuje stanovit experimentálně hodnotu aktivační energie toku z měření viskozity při různých teplotách. Pokles viskozity s rostoucí teplotou je způsoben větší tepelnou energií molekul, která zvyšuje pravděpodobnost jejich přeskoků. Čím vyšší je aktivační energie toku, tím vyšší je závislost viskozity kapaliny na teplotě.

Alternativně se z teplotní závislosti viskozity vyhodnotí aktivační energie viskózního toku na základě vztahů:

$$E(\dot{\gamma}) = R \left[\frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)} \right] \quad \text{pro } \dot{\gamma} = \text{konst.} \quad (6)$$

$$E(\tau) = -R \left[\frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial (1/T)} \right] \quad \text{pro } \tau = \text{konst.} \quad (7)$$

Při měření tokových vlastností je třeba měřenou kapalinu nebo polymer velmi dobře temperovat a pracovat při definované teplotě. Pouze viskozity nebo tokové křivky změřené při stejné teplotě jsou navzájem srovnatelné.

Současně je třeba vzít v úvahu, že viskozita samotných polymerů je kromě výše uvedeného i funkcí molekulové hmotnosti. Pro polymery s dostatečně vysokou molekulovou hmotností ($M > 500$) je všeobecná logaritmická závislost viskozity na molekulové hmotnosti přibližně lineární, se směrnici téměř po všechny polymery stejnou:

$$\log(\eta) = 3,4 \log \bar{M} + A \quad (8)$$

Reologické (tokové) vlastnosti polymeru lze tedy charakterizovat:

- tokovou křivkou - závislost smykového napětí τ na rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}$
- závislostí viskozitního koeficientu η , K na:
 - a) smykovém napětí nebo rychlosti smykové deformace (dilatance, pseudoplasticita)
 - b) teplotě
 - c) experimentálním čase (tixotropie a reopexie)
 - d) molekulové hmotnosti a strukturních parametrech.

U vícesložkových polymerních systémů přistupují k uvedeným hlediskům ještě materiálové charakteristiky (typ a koncentrace změkčovadla, plniva, případně jiných přísad, složení směsi apod.). Konkrétní zaměření reologického pokusu představuje cílevědomé studium naznačených a vybraných vlivů na základní tokové parametry.

Experiment

Reologické vlastnosti polymeru se stanoví na rotačním viskozimetru v uspořádání válec-válec. Ve vnějším válci je předepsané množství polymeru. V našem případě použijeme silikonový olej, který

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

se reologicky chová jako newtonská kapalina. Vnější válec je temperován oběhovým termostatem. Tento válec nasuneme na vnitřní válec a celou měřící geometrii uzavřeme. Po vytemperování vzorku na požadovanou teplotu (minimálně 15 minut) se zahájí měření. Postupně, pomocí převodovky, nastavujeme otáčky vnitřního válce – tzn. pro danou geometrii nastavujeme rychlost smykové deformace D . Na stupnici odečítáme hodnoty měřené veličiny (kroutící moment), která je úměrná smykovému napětí τ . Měření provádíme jak při zvyšování otáček (vzestupně), tak také při snižování otáček (sestupně). Pro stanovení hodnot smykového napětí se z takto získaných údajů počítá aritmetický průměr.

Zadání: Studujete reologické chování silikonového oleje

Pomůcky a přístroje:

- silikonový olej
- rotační viskozimetr - reometr
- oběhový termostát

Postup měření:

1. Připravte reometr k měření tokových křivek
2. Změřte vzorek při laboratorní teplotě
3. Temperujte vzorek 15 minut na teplotě 30°C
4. Odečítejte kroutící moment na stupnici reometru pro nastavené otáčky sestupně i vzestupně
5. Postup opakujte pro další teploty 40, 50 a 60°C
6. Z tabulek na základě získaných údajů na reometru odečtěte hodnoty smykového napětí a smykové deformace

Úkoly:

1. Na základě krátké literární rešerše vyhodnoťte vlastnosti modelového zkoumaného polymeru - silikonového oleje .
2. Naměřené a vypočítané hodnoty napětí τ a rychlosti deformace $\dot{\gamma}$ zpracujte do tabulek
3. Ve společném grafu zobrazte tokové křivky τ ($\dot{\gamma}$) pro různé teploty , určete odpovídající hodnoty viskozity.
4. Sestrojte graf závislosti průměrné viskozity na teplotě a Avramiho rovnici (v linearizovaném tvaru)
5. Z teplotní závislosti viskozity vyhodnoťte aktivační energii viskózního toku.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ