

3 Viskoelastická polymerů I – relaxace napětí

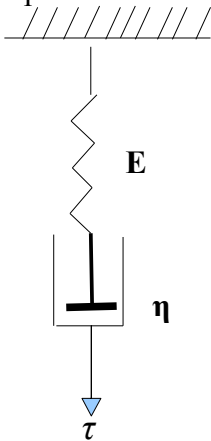
Teorie

Viskoelastická látka - polymerní materiál - se pod vlivem mechanického namáhání chová současně jako pružná hookovská látka a viskózní newtonovská kapalina [1, 2].

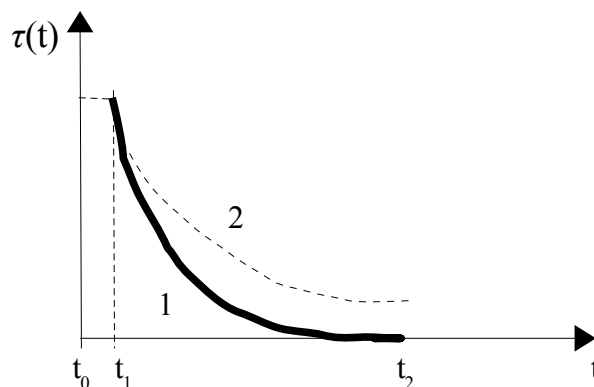
Viskoelastické látky reagují na mechanické namáhání vždy s určitým zpožděním. Časová prodleva je dána vzájemným uspořádáním a architekturou řetězců v daném polymerním systému. Na základě teorie lineární viskoelasticity lze popsat chování polymerů pomocí časových a teplotních závislostí napětí a deformace. Při konstantní teplotě lze viskoelastické chování polymerů studovat dvěma typy experimentů

- relaxace – změna napětí v polymeru s časem při konstantní deformaci
- tečení – creep, kríp: změna deformace polymeru v závislosti na čase při konstantním napětí

Relaxaci lineárně viskoelastického polymeru můžeme popsat Maxwellovým mechanickým modelem, který je tvořen hookovskou pružinou s elastickým modulem E a pístem s viskózní kapalinou o viskozitě η . Prvky jsou spojeny v sérii.



Obr.3.1 a) Maxwellův model



b) Relaxace napětí polymeru 1) celková
2) k rovnovážné hodnotě napětí

Před zatížením jsou obě komponenty nedeformovány. Při zatížení reaguje pružina okamžitě, protáhne se do rovnovážného stavu a setrvává v něm. Tento prvek představuje elasticitu polymeru a jeho deformace odpovídá vratné deformaci polymeru. Při zatížení se rovněž začne pohybovat píst a po určité době oba prvky vykazují deformaci úměrnou zatížení. Napětí na obou prvcích je stejné.

Po uvolnění zatížení se pružina vrací okamžitě a píst zůstává na místě, což znamená, že modelový polymer zůstává částečně zdeformovaný. Celková deformace je dána součtem deformace pružiny (vratná část deformace) a pístu (nevratná část deformace).

Změnu deformace v čase lze popsat diferenciální rovnicí

$$d\gamma/dt = d\gamma_v/dt + d\gamma_n/dt \quad (1)$$

Podle Hookova zákona platí pro vratnou část deformace

$$\tau = E \cdot \gamma_v \quad (2)$$

kde τ je mechanické napětí, γ_v deformace a G modul pružnosti

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

Pro nevratnou deformaci platí Newtonův vztah mezi napětím a rychlosti deformace pro viskózní látku

$$\tau = \eta \cdot d\gamma / dt \quad (3)$$

kde η je viskozita látky.

Diferenciální rovnice pro časovou změnu deformace u toho modelu má potom tvar

$$d\gamma/dt = E^{-1} (d\tau / dt) + \tau / \eta. \quad (4)$$

Napětí τ je shodné v obou částech .

V našem relaxačním testu deformujeme vzorek na konstantní hodnotu deformace v tahu . Časová změna deformace je nulová, řešíme rovnici (4) rovnou 0.

Řešením této rovnice je časová závislost napětí (obr.

$$\tau (t) = \tau_0 \cdot e^{-t/\lambda} \quad (5)$$

a zároveň můžeme napsat

$$\tau (t) = E (t) \cdot \gamma_0 \quad (6)$$

kde $E (t)$ je časově závislý relaxační modul polymeru . Tuto funkce má tvar

$$E(t) = E_0 (1 - f(t)) + E_\infty \quad (7)$$

kde E_0 je modul pružnosti polymeru ve sklovitém stavu, odpovídající krátkým časům. E_∞ je rovnovážný relaxační modul v nekonečném čase.. U lineárního polymeru je $E_\infty = 0$.

Veličina $\lambda = \eta/E$ představuje relaxační čas polymeru při dané teplotě. Je to doba, kterou segmenty makromolekul potřebují ke změně uspořádání v polymeru. E je modul pružnosti v tahu polymeru, který lze získat měřením ve stacionárním režimu.

Relaxační test polymerního vzorku můžeme provádět při různých teplotách. Uvažujeme-li, že se polymer chová jako lineárně viskoelastická látka s jedním relaxačním časem, lze popsat závislost relaxačního času na teplotě Arrheniovým vztahem

$$\lambda (T) = \lambda_0 \cdot e^{E/RT} \quad (8)$$

Linearizací teplotní závislosti získáme hodnotu aktivační energie relaxačního procesu.

Experiment

Zkušební vzorky PVC o délce přibližně 130 mm nasříháme z páskového PVC a vyznačíme upínací délku 110 mm pro snadnější upínání do čelistí aparatury pro měření relaxačního experimentu. U každého vzorku změříme několikrát digitálním mikrometrem a posuvným měřítkem tloušťku a šířku. Průměrné hodnoty použijeme pro výpočet mechanického napětí.

Relaxometr pro měření relaxace napětí vidíme na obrázku 3.2 a, b

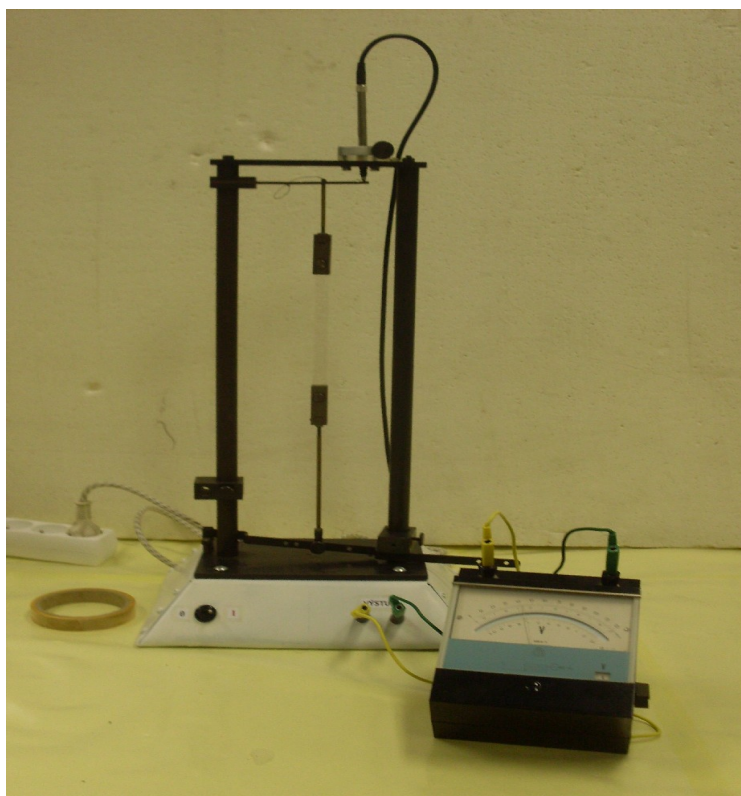
Pásek polymeru PVC o dané upínací délce 110 mm je upevněn v čelistech. Horní je uchycena na ocelovém nosníku, dolní je připevněna k zatěžovací páce a podložena. Po fixaci vzorek temperujeme oběhovým termostatem 15 minut na zvolené teplotě. K ocelovému nosníku je připojen dotykový snímač, který monitoruje průhyb nosníku a převádí jej na napěťový elektrický signál. Hodnoty napětí měříme voltmetrem. Před relaxačním testem nastavíme polohu snímače tak, aby voltmetr ukazoval nulu. Stlačením a zafixováním páky deformujeme polymer na konstantní

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

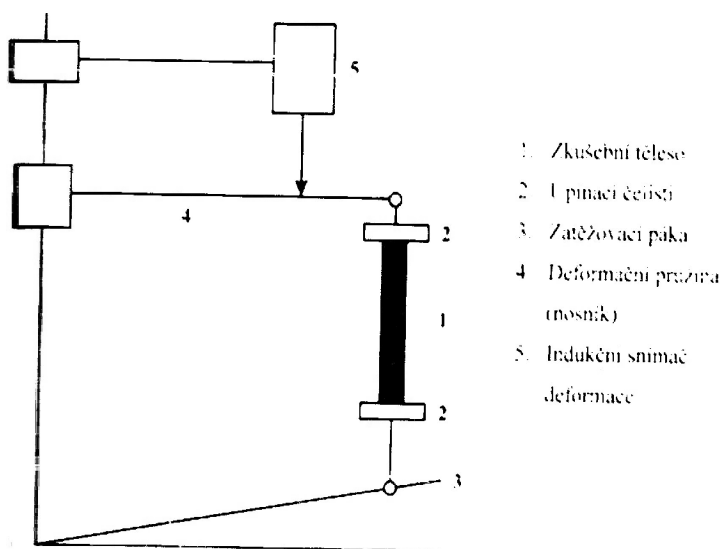


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

hodnotu deformace a na stopkách spustíme čas. Průhyb nosníku je úměrný napětí deformovaného vzorku. Na voltmetru vzroste napětí, které s časem klesá k rovnovážné hodnotě. Celý relaxační test při konstantní teplotě trvá 1200 s. Pro měření při další teplotě si připravíme nový vzorek.



a)



b)

Obrázek 3.2 Relaxometr - a) fotografie aparatury b) schéma relaxometru [3]

Z kalibračního grafu zjistíme hodnoty mechanické síly a vypočítáme hodnoty mechanického napětí vzorku.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\tau = F/S = F/(a \cdot b), \text{ kde } a \text{ je šířka a } b \text{ tloušťka pásku.}$$

Závislost napětí na čase pro každou teplotu zpracujte také v semilogaritmickém tvaru

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - 1/\lambda \cdot t$$

abyste získali hodnoty relaxačních časů z lineární oblasti grafu.

Zadání: Změřte relaxaci napětí vzorku měkčeného PVC

Přístroje a pomůcky

- relaxometr
- voltmetr
- posuvné měřítko
- mikrometr
- oběhový termostat
- pásky PVC

Postup měření

1. Změřte tloušťku a šířku pásků PVC a zaznačte ryskami upínací délku 110 mm
2. Upevněte vzorek do relaxometru a temperujte na dané teplotě 15 minut
3. Nastavte polohu snímače tak, aby ukazoval nulovou hodnotu napětí
4. Deformujte vzorek stlačením a zafixováním páky.
5. V časech 5, 10, 20, 50, 200, 500, 1000 a 1200 s měřte hodnoty elektrického napětí
6. Kroky 2-5 opakujte na nových vzorcích pro další tři teploty v rozmezí 30 až 50°C

Úkoly:

1. V literatuře vyhledejte základní informace o chemické struktuře a vlastnostech PVC
2. Co je měkčený PVC?
3. Vysvětlete stručně, co je oblast lineární viskoelastivity polymerů
4. Z kalibračního grafu převed'te el.napětí na hodnoty mechanického napětí a zpracujte graficky relaxační křivky v normálním a semilogaritmickém měřítku
5. Určete hodnoty relaxačních dob PVC při všech teplotách
6. Sestrojte závislost relaxační doby na teplotě a určete aktivační energii relaxačního procesu
7. Uveďte všechny faktory, které by mohly ovlivnit získané výsledky
8. Pokuste se najít hodnotu aktivační energie pro měkčený PVC v literatuře a porovnejte ji s vypočítanou hodnotou.

Použitá a doporučená literatura :

1. Ward, I., M.: The Mechanical Properties of Solid polymers. Wiley 2005
2. Ferry, J., D. :Viscoelastic Properties of Polymers , Willey 1970
3. Hausnerová, B., Pavlínek, V: Fyzika polymerů - laboratorní cvičení, skripta FT UTB 2003
4. Mleziva, J: Polymery, Praha, 1993

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ