

4 Viskoelasticitá polymerů II - creep

Teorie

Ke zkoumání mechanických vlastností viskoelastických polymerních látek používáme dvě nestacionární metody:

- relaxační test (podrobně popsáný v úloze *Viskoelasticitá polymerů I*, kdy polymer nejdříve deformujeme na určitou hodnotu deformace, a pak sledujeme časový průběh napětí, přičemž hodnota deformace zůstává konstantní:

$$\sigma(t) = E(t) \cdot \varepsilon \quad (1)$$

- křipový (creep) test, kdy zkoumaný vzorek nejprve zatížíme konstantním napětím a sledujeme časově proměnnou deformaci:

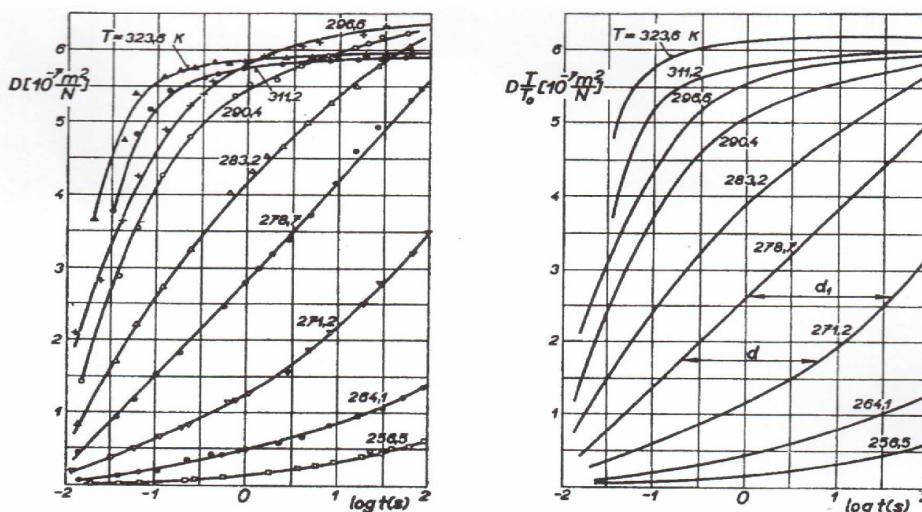
$$\varepsilon(t) = D(t) \cdot \sigma \quad (2)$$

Relaxační modul $E(t)$ a **poddajnost $D(t)$** jsou veličiny, které charakterizují viskoelastické chování polymeru a je důležité určit jejich časový průběh v co možná nejširším časovém rozmezí.

Lze říci, že obecně $D(t) \neq \frac{1}{E(t)}$.

Praktická realizace dlouhodobých pokusů je značně časově omezená a u krátkodobých testů jen stěží proveditelná, proto je nutno nalézt způsob, jak stanovit viskoelastické chování látky i v těchto časech (setiny sekundy až roky). Řešení poskytuje **spojení časové a teplotní závislosti** modulu nebo poddajnosti.

Z vyšetřování poddajnosti kaučuku [1] při různých teplotách je zřejmé, že křivky jejich časové závislosti v logaritmických souřadnicích mají podobný, vzájemně posunutý tvar (Obr. 4.1). Můžeme tedy říci, že čas a teplota se při viskoelastických pokusech chovají jako ekvivalentní parametry a vhodným posunutím kterékoliv křivky v horizontálním a vertikálním směru můžeme tuto křivku ztotožnit s křivkou odpovídající předem zvolené teplotě. Postup, při kterém ztotožňujeme křivky stanovené při různých teplotách, se nazývá **superpozice teplota-čas** a umožňuje nám zjistit chování látky při dané teplotě v časech experimentálně nedostupných.



Obr. 4.1 Časové závislosti i poddajnosti při různých teplotách [2]

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Princip časově-teplotní superpozice umožňuje vyjádřit závislost viskoelastických funkcí na čase a teplotě (která by bez jeho platnosti byla obecnou funkcí dvou proměnných) pomocí **dvou funkcí jedné proměnné**. Jedna z těchto funkcí je časová závislost viskoelastické funkce při dané teplotě, druhá udává posuv viskoelastických funkcí s teplotou.

Z kinetické teorie kaučukové elasticity vyplývá, že viskoelastická funkce naměřené při určité teplotě T_0 souvisí s hodnotami naměřenými při jiné teplotě T a tato souvislost se dá vyjádřit vztahem

$$D_{T_0}(t) = \frac{\rho \cdot T}{\rho_0 \cdot T_0} \cdot D_T(a_T \cdot t) \quad (3)$$

kde

ρ_0 - hustota při teplotě T_0

ρ - hustota při teplotě T

a_T - posouvací faktor.

Zpracování dílčích výsledků, které naměříme při teplotě T a čase t a chceme převést na teplotu T_0 a čas $a_T \cdot t$, provedeme postupně ve dvou krocích:

- Hodnoty viskoelastických funkcí $D(t)$ jsou redukovány na referenční teplotu T_0 , (podle obrázků 4.1 a 4.2 $T_0 = 311,2$ K) vynásobením faktorem $(\rho T)/(\rho_0 T_0)$. Tímto krokem jsou odstraněny změny funkce s teplotou v kaučukovité oblasti (nad T_g). Velmi často se při této transformaci zanedbává změna hustoty polymeru s teplotou a faktor se redukuje na podíl T/T_0
- Dané redukované závislosti $D'(t)$ se posouvají horizontálně podél časové osy, až dojde k překrytí okrajových bodů s křivkou platnou pro zvolenou referenční teplotu T_0 . Tím získáme posouvací faktor a_T pro každou teplotu. Je zřejmé, že operaci musíme provádět v grafu s logaritmickými souřadnicemi, abychom násobené $a_T \cdot t$ převedli na součet $\log t + \log a_T$. Potom lze určit posouvací faktor jako

$$\log a_T = \log t_{T_0} - \log t_T$$
 Pro teploty vyšší než referenční teplota bude posouvací faktor menší než nula, pro teploty nižší bude větší než 0.

Na základě tohoto postupu získáme dvě křivky:

- závislost posouvacího faktoru $\log a_T$ (d) na teplotě T (obr. 4.2)
- generalizovanou křivku dané funkce na čase (Obr. 4.3).

Tyto dvě funkce nám nyní mohou relaxační chování polymeru v oblasti lineární viskoelasticity v přechodové a kaučukovité oblasti, a to v širokém rozmezí teplot a časů.

Pro závislost posouvacího faktoru a_T na teplotě odvodili Williams, Landel a Ferry vztah (WLF rovnice), kterým lze tuto závislost popsat:

$$\log a_T = - \frac{K_1 \cdot (T - T_0)}{K_2 + T - T_0} \quad (4)$$

Určením konstant K_1 a K_2 získáme tedy matematický vztah pro posouvací faktor dané viskoelastické funkce pro referenční teplotu T_0 . Vyjádřili tak myšlenku, že pro viskoelastické materiály jsou čas a teplota natolik podobné faktory, že je možné pomocí experimentálních hodnot viskoelastické funkce pro jednu teplotu, stanovit jejich hodnoty při jiné teplotě prostým horizontálním posuvem po časové ose.

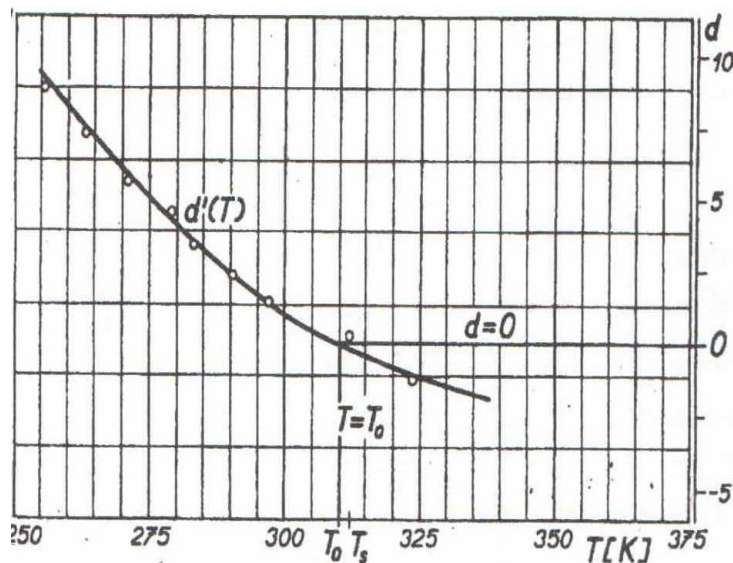
Superpozice teplota-čas se obvykle používá jako čistě empirický vztah, a proto je třeba brát v úvahu i její limity. Pro semikrystalické polymery tento vztah platí pro teplotní oblast nad teplotou tání, zatímco pro amorfni polymery byly odchylky zaznamenány kolem teploty skelného přechodu.

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

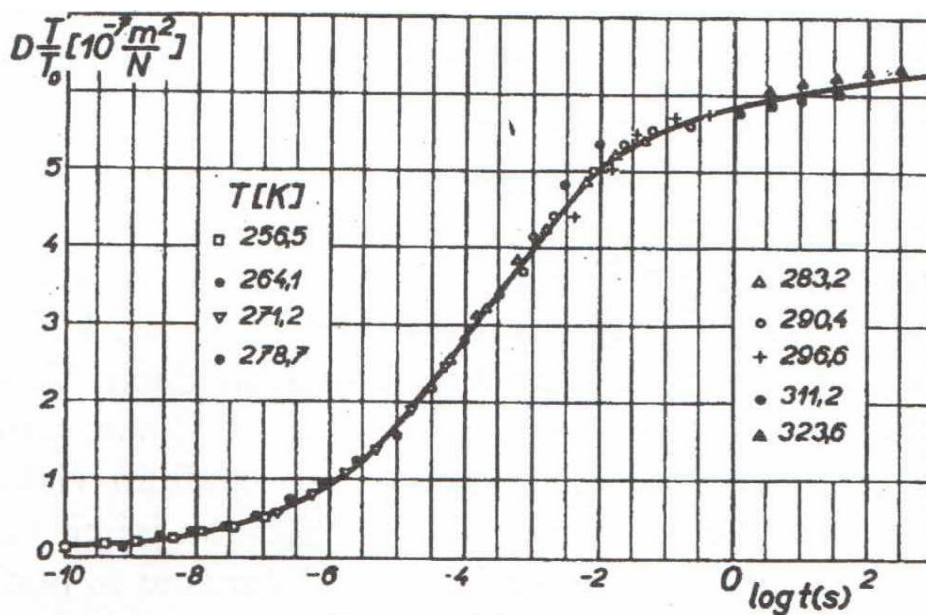


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Při aplikaci superpozice pro polymery se širokou distribucí molekulárních hmotností bylo zjištěno, že není možno dosáhnout jednotné křivky v celé časové škále. Přesto, jak dokazují výsledky pečlivých experimentů pro širokou časovou oblast, základní hypotéza teplotní superpozice je správná.



Obr. 4.2 Teplotní závislost posouvacího faktoru pro experimentální hodnoty zobrazené na Obr. 4.1.



Obr. 4.3 Generalizovaná křivka sestavená na základě experimentálních dat z Obr. 4.1.

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

Experiment

Pro určení viskoelastických charakteristik zvolíme deformaci ohybem při konstantním zatížení; dostaneme tedy časovou a teplotní závislost poddajnosti v ohybu $D(T,t)$.

Pro deformaci ohybem osamělou silou působící uprostřed mezi podporami platí pro ideálně elastická tělesa vztah:

$$y = \frac{F \cdot l^3}{48 E \cdot I} \quad (5)$$

kde

y - průhyb vzorku

l - vzdálenost podpor

E - modul pružnosti

h - tloušťka vzorku

b - šířka vzorku

I – setrvačný moment průřezu $I = \frac{1}{12} b \cdot h^3$

Pro viskoelastickou látku můžeme předchozí vztah upravit zavedením časově závislé viskoelastické funkce poddajnosti $D(t)$:

$$y(t) = \frac{F \cdot l^3}{48 I} D(t) \quad (6)$$

Měření průhybu provádíme na tzv. creepoměru umístěném v temperační lázni. Pro teplotní závislost zvolíme 4 teploty v rozmezí (40 - 70) °C a měření při každé teplotě provádíme po 10^3 s, abychom zachytili 3 řády na časové stupnici. Pro každou teplotu si připravíme jeden nebo dva vzorky daného materiálu, jejichž rozměry změříme mikrometrem. Vzorek se upne do aparatury a ponechá se temperovat při dané teplotě po dobu alespoň 15 minut. Po vytemperování se vzorek zatíží závažím (500 g neplněný PP, 700 g kompozit PP) a odečítá se časová změna průhybu. Měřili se dva vzorky pro každou teplotu, z dat naměřených při jedné teplotě se vypočítá aritmetický průměr.

Naměřené závislosti poddajnosti vyneseme do grafu s logaritmickými souřadnicemi, provedeme graficky superpozici pro referenční teplotu (viz teorie) a určíme posouvací faktory $\log a_T$ pro dané teploty.

Původní tvar WLF rovnice (4) lze jednoduchou matematickou úpravou převést na tvar:

$$-\frac{T - T_0}{\log a_T} = \frac{K_2}{K_1} + \frac{1}{K_1} (T - T_0) \quad (7)$$

Pomocí lineární regrese určíme z linearizovaného tvaru rovnice WLF konstanty K_1 a K_2 pro zvolenou referenční teplotu.

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

Zadání: Vyšetřete viskoelastické chování polypropylenu metodou creepu a superpozice teplota-čas

Pomůcky a přístroje

- vzorky polypropylenu a jeho kompozitu
- termostat
- ohybové zařízení s digitálním setinovým indikátorem
- závaží,
- stopky.
- digitální mikrometr

Postup měření

1. Změřte pětkrát tloušťku h a šířku b vzorků.
2. Upevněte vzorek do creepoměru a nastavte nulovou polohu.
3. Ponořte vzorek do lázně termostatu a temperujte na počáteční měřicí teplotu 40°C .
4. Temperujte 15 minut na dané teplotě.
5. Vložte závaží a v časech 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 s měřte průhyb vzorku čistého polypropylenu a kompozitu s vápencem
6. Teplotu zvyšujte o 5 - 7 K a opakujte kroky 4-5 s novým vzorkem

Úkoly:

1. Z naměřených hodnot určete průměrné hodnoty šířky a tloušťky vzorků s chybou měření (např. směrodatná odchylka)
2. Určete a graficky zpracujte závislosti $D(t)$ pro zvolené teploty
3. Vypočítejte redukované hodnoty $D'(t)$ a sestrojte grafické závislosti $\log D'(t)$
4. Proveďte graficky superpozici teplota čas a zpracujte graficky generalizovanou závislost $D_T(t)$ pro zvolenou referenční teplotu
5. Sestrojte graf závislosti posouvacího faktoru na teplotě a linearizovanou WLF funkci., určete koeficienty WLF rovnice
6. Porovnejte oba měřené materiály z hlediska viskoelastického chování
7. Diskutujte možnosti použité experimentální metody a její omezení

Literatura:

Antonín Havránek: Úvod do bioreologie – skriptum UK Praha, 2007

B. Meissner, V. Zilvar: Fyzika polymerů, Praha 1987

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ