

10. KAPITOLA

STATICKÉ ZKOUŠKY DLOUHODOBÉ

Vedle výrobků určených k jednorázové či krátkodobé spotřebě, existuje celá řada aplikací, při kterých jsou polymerní materiály vystaveny namáhání (napětí či deformaci) v delším časovém období. K tomuto účelu slouží speciální dlouhodobé zkoušky. Řada polymerních materiálů má sklon k deformaci (toku) za normálních podmínek pod vlastní tíhou, to znamená při nízké deformaci (tak zvaný studený tok). V principu se používají dva postupy, jak si při těchto zkouškách postupuje. Buďto se vzorek definovaně zatíží a sleduje se jeho deformace v čase (kríповá zkouška) anebo se vzorek zdeformuje na příslušnou hodnotu a měří se časová změna napětí (relaxace napětí) ve zkušebním tělese. V obou případech se měření provádí za konstantní teploty.

Kríповé zkoušky

Kríповé deformační zkoušky jsou normovány pro tah, tlak i ohyb. Pro větší citlivost a jednodušší mechanismus deformace se však dává přednost tahovým deformačním. Zkušební těleso se na jednom konci pevně uchytil a na druhém se napíná konstantní silou, což způsobí deformaci tělesa (obrázek 10.1). Deformace měřeného vzorku se projeví nárůstem délky ve směru působící síly, která se vyjadřuje jako poměrné prodloužení, případně protažení

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

Jako zkušební tělesa se obvykle volí vzorky ve tvaru oboustranné lopatky, u kterých se očekává zanedbatelná změna průřezu během deformace. V průběhu měření se sleduje časová změna deformace, ze které se sestrojí kríповá křivka s charakteristickými úseky (obrázek 10.2).

Vedle toho se stanovuje také kríповá rychlost jako přírůstek deformace za definovanou jednotku času

$$v_k(t_2, t_1) = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{t_2 - t_1}$$

kde

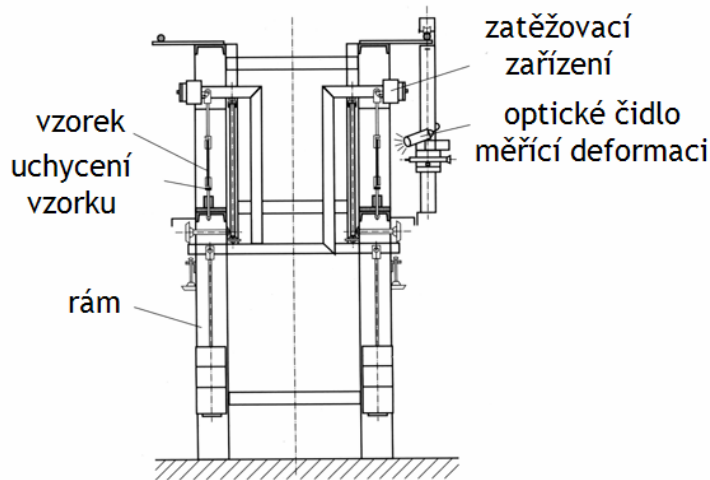
$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$ hodnoty formace v definovaných časech

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

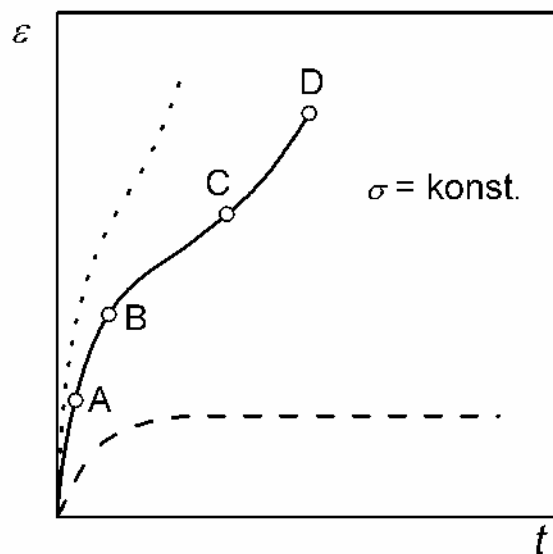


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$t_1, t_2 \dots$ definované časy



Obrázek 10.1: Zařízení pro křipové zkoušky v tahu.



Obrázek 10.2: Obecná křipová křivka. OA odpovídá počáteční, elastické deformaci, AB je charakteristická poklesem deformace, OB představuje primární kříp, v BC je konstantní rychlost deformace - sekundární kříp, CD vzrůst deformace až k vlastní destrukci tělesa, terciární kříp.

Okamžitá rychlost toku je určena směrnici tečny ke křipové křivce. Poměrný přírůstek deformace v časovém úseku se potom vyjadřuje jako křipový index

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$v'_k = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \cdot 100 \quad [\%]$$

Tvar kríповých křivek je silně ovlivněn typem polymerního materiálu, jeho strukturou (lineární, rozvětvený), stupněm krystalinity, typem mezimolekulových sil, přítomností změkčovadel, plnění a dalšími faktory. Kromě vlastního polymerního materiálu, hrají důležitou roli vnější parametry, jakými jsou podmínky zkoušení (teplota) anebo velikost konstantního zatížení. Jeho záměrnou volbou lze dosáhnout ve zvoleném časovém rozmezí celých křivek včetně destrukce.

Chování polymerů v čase lze různě modelovat pomocí mechanických modelů složených z ocelové pružiny (demonstrující elastickou deformaci) a pístu (odpovídající viskozní deformaci) v rozdílných uspořádáních, které se dají matematicky popsat.

Krípové zkoušky jsou časově náročné a mohou probíhat až několik let. Proto je výhodné výsledky predikovat, což lze s pomocí derivované rovnice změny deformace při tahovém namáhání

$$\varepsilon = \varepsilon_0 m \cdot \left(\frac{t}{t_0} \right)^n$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = m \cdot n \left(\frac{t}{t_0} \right)^{n-1}$$

ze které se získají parametry m a n a jejich dosazením do rovnice lze spočítat deformaci v požadovaném čase.

Z časové závislosti pevnosti lze získat izochronní křivku napětí - deformace odečtením deformace v daném čase pro různé hodnoty napětí. S její pomocí je možné odhadnout deformaci po určité době namáhání. Z izochronních křivek se také stanovuje počáteční neboli tangentský krípový modul

$$E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [MPa]$$

Krípová pevnost, tedy napětí, při kterém dojde k přetržení v daném časovém okamžiku (obvykle 1 000 hod) lze stanovit z časové závislosti pevnosti. Také se určuje smluvní krípový modul jako napětí vedoucí k předepsanému protažení za určitou dobu (například za 1 000 hod o 1 %).

Časová závislost krípového modulu je závislá na velikosti použitého napětí i teplotě měření.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Na základě měření lze vyčíst základní informace o povaze změny deformace, hodnotách časových a dlouhodobých pevností, či různých vlivech na jejich velikosti a průběh. Tyto informací je možné vymezit meze oddělující například hranici linearity, napětí - deformace, zastavení deformačního chování, dokončení redistribuce napětí a porušení plastických hmot při dlouhodobých podmínkách zatížení.

Obvyklé jsou dva průběhy krípvých křivek. Buďto rychlost deformace při konstantním zatížení pozvolna klesá až k bodu, za nímž se zkušební vzorek už více nedeformuje a nedojde ani k jeho porušení. Ve druhém případě jsou patrné tři oblasti - oblast s klesající rychlostí deformace, oblastí ustáleného toku a oblastí s křehkým (tažným) porušením materiálu. Tyto oblasti definují podmínky porušení a deformování polymerních materiálů, kde důležitou vlastností je hodnota dlouhodobé pevnosti. Při nižších napětích nedojde k porušení materiálu a krípvé chování lze popsat rovnicí lineární viskoelastivity. Naopak při vyšších napětích dojde v jistém okamžiku k porušení materiálu a tedy pro popis časové deformace je nezbytné použít nelineárních vztahů.

K měření krípvého chování slouží jednoduchá zařízení, schopná dlouhodobé zkoušky (třeba i několik roků). Většinou se jedná o rám s čelistmi, ve kterých je ve svislé poloze upnutý sledovaný vzorek. Na dolní čelisti je pak zavěšeno závaží odpovídající předepsanému napětí (obvykle v rozsahu 10 % – 90 % meze pevnosti v tahu). Mnohem složitější je pak příslušenství zaručující konstantní teplotu a vlhkost v okolí zkušební vzorku a zařízení odečítající deformaci vzorku, které nesmí nikterak ovlivňovat zkušební těleso ani průběh zkoušky. Proto se s výhodou používají různá optická zařízení (katetometry), kdy se na zkušební vzorek nakreslí rysky, případně se přilepí odporové tenzometry a sleduje se změna délky v čase.

Před samotným měřením je nezbytné změřit rozměry zkušební tělesa ke stanovení průřezu vzorku. Potom se zkušební těleso předtáhne tak, aby nedošlo k měřitelné deformaci a změřte se jeho délka l_0 . Plynule a bez rázů se zatěžuje zkušebním zatížením po dobu přibližně deseti sekund a ve stanovených časových intervalech (volí se s ohledem na zkoušený materiál) dochází k odečtu deformace. Zkoušení se provádí u nejméně tří zkušebních těles současně.

Po přetržení se vyhodnotí povahu lomu zkušební tělesa, změna průřezu, zda nedošlo k vytvoření krčku a podobně. Takto ovlivněné výsledky se vypouští.

Zkoušky krípvého chování v ohybu jsou výhodné pro krátkodobé zkoušky, kdy se sestojí časová závislost průhybu anebo se přímo spočítá změna modulu pružnosti. Tento způsob je vhodný zejména pro křehké materiály (polystyren, bakelit). Nezbytnou podmínkou je možnost temperování zkušební vzorku. Výhodou jsou menší zatěžovací síly a celkově menší zkušební zařízení. Pro stanovení krípu v tlaku se používají zkušební zařízení s pákovým zatěžovacím systémem a zkušební tělesa ve tvaru válečků.

Relaxační zkoušky

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Relaxační zkoušky spočívají v měření změny napětí (relaxaci) při konstantní deformaci. Relaxace je výsledkem fyzikálních anebo chemických změn ve vnitřní struktuře zkoušeného materiálu. Průběh relaxace napětí je významně ovlivněn vnějšími i vnitřními faktory, jakými jsou teplota, velikost deformace, tvar zkušební vzorku, či molekulová hmotnost, skladba směsi, hustota síťování a další.

Stejně jako kríповé chování lze relaxaci popsat pomocí mechanických modelů (píst a pružina), z nichž nejjednodušším je Maxwellův model (obrázek 10.3).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Protože se podle základní definice relaxace s časem nemění $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$, tak platí

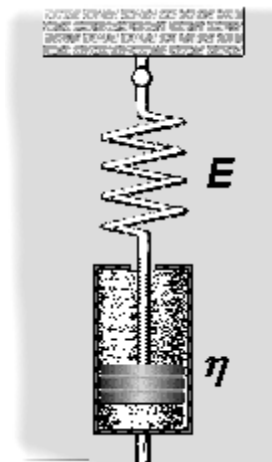
$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E}{\eta} \cdot t} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

kde

σ_0 ... je napětí v čase $t = 0$

σ_t ... je napětí v čase t

τ ... je relaxační doba definovaná $\tau = \frac{\eta}{E}$



Obrázek 10.3: Maxwellův model.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Při okamžité deformaci modelu na počáteční deformaci ε_0 v čase kratším než τ , lze zanedbat viskozní člen a rovnici upravit

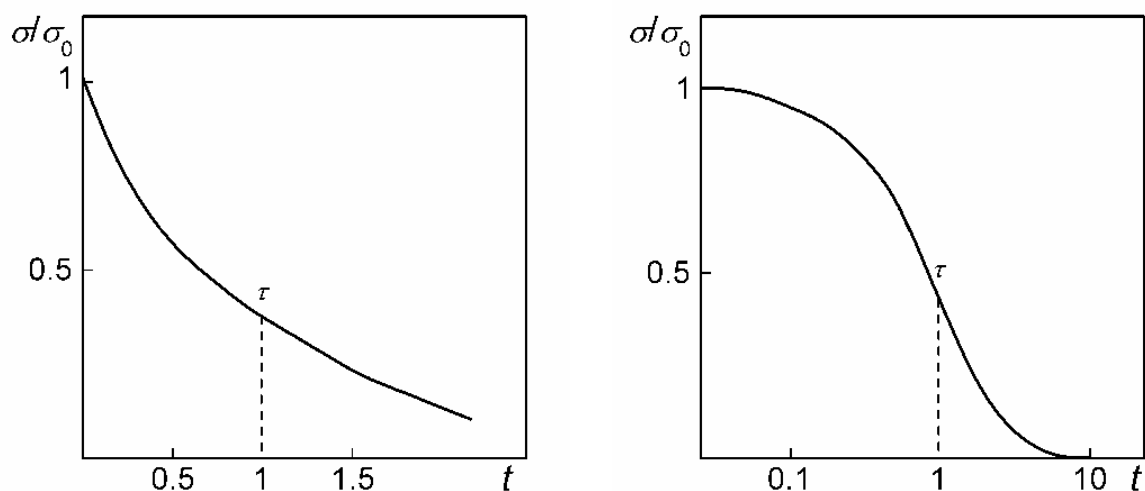
$$\sigma_t = \varepsilon_0 \cdot E \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

a z ní odvodit vztah pro relaxační modul E_r

$$E_r = \frac{\sigma_t}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = E \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Relaxační doba τ je čas potřebný k poklesu napětí na $\frac{1}{e}$ původní hodnoty, tedy 36,79 % původní hodnoty napětí.

Na obrázku 10.4 je uveden příklad časového průběhu relaxačního chování Maxwellova modelu. Místo největšího sklonu křivky v logaritmických souřadnicích pak odpovídá relaxačnímu času.



Obrázek 10.4: Modelová relaxační křivka pro $\tau = 1$ s (vlevo) a v logaritmických souřadnicích (vpravo).

Většina polymerů má však více, obecně až nekonečno relaxačních časů, a to v rozsahu několika časových řádů. Jejich distribuce se projeví esovitým průběhem tvarem křivky. Přesnou distribuci

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

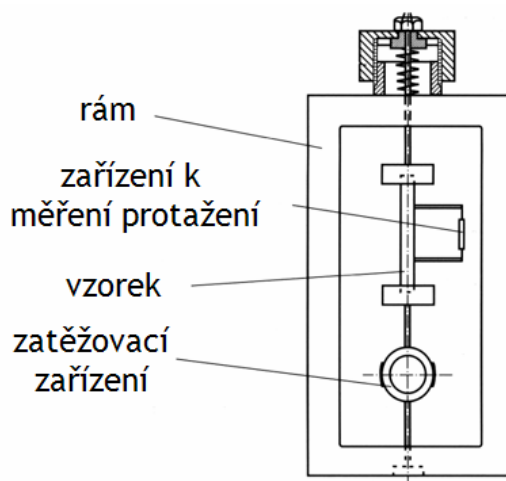


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

relaxačních času (relaxační spektrum) lze získat pouze, když naměřená data pokrývají dostatečně velkou časovou oblast (alespoň 6 časových řádů). Toho nelze prakticky dosáhnout, proto se využívá skládání relaxačních křivek naměřených při různých teplotních podmínkách na principu superpozice čas – teplota.

Relaxace měření se měří buďto kontinuálně (kontinuální deformace a nepřetržité měření napětí) anebo diskontinuálně (krátkodobá deformace a po změření je vzorek odtížen) při deformaci zkušební tělesa namáháním v tahu anebo tlaku (obrázek 10.5).

Studium relaxace napětí vypovídá kromě fyzikálních změn ve zkušebním tělese také o jinak obtížně kvantifikovatelných chemických změnách, například u síťovaných makromolekul. Používají se také ke zjišťování vlivu zbytků polymeračních katalyzátorů v polymerech, ke sledování změn příčných vazeb v kaučukových sítích, vlivu vody a nečistot na změny v Si – O vazeb v silikonovém kaučuku, degradačních procesů v polyuretanových kaučucích. Citlivá je k hodnocení antioxidantů a mechanismů jejich účinku v kaučucích, tepelných stabilizátorů a dalších.



Obrázek 10.5: Zařízení pro sledování relaxačního chování polymerů.

Zařízení k měření relaxace napětí kladou vysoké nároky na přesnost snímání změny napětí při konstantní deformaci. Vzorek je umístěný v komoře, kterou lze temperovat, případně zajistit inertní atmosféru. Zkušební tělesa pro měření relaxace v tlaku jsou zpravidla válečky o rozměrech 20 × 20 mm, pro zkoušku v tahu se pak používají pásy o tloušťce 0,2 mm.

V principu probíhá měření tak, že se vzorek umístí a upevní ve zkušební komoře a po kondicionování se co nejrychleji deformuje na předepsanou hodnotu. Výchozí napětí se odečítá 10 s po dosažení deformace.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vyhodnocení se provádí ze záznamu měření. Relaxační křivka se získá výnosem relativního poklesu napětí ve zkušebním tělese $\frac{\sigma_t}{\sigma_0}$ v závislosti na čase. Z této závislosti se spočítá rychlostní konstantu relaxace jako převrácenou hodnotu relaxační doby

$$k = \frac{\ln \sigma_t - \ln \sigma_0}{t} \quad [\text{s}^{-1}]$$

a pro konkrétní časový úsek

$$k = \frac{\ln \sigma_{t_2} - \ln \sigma_{t_1}}{t_1 - t_2} \quad [\text{s}^{-1}]$$

Pro výpočet aktivační energie relaxačního procesu je nezbytné provést stanovení při nejméně třech různých teplotách. Ve stejných okamžicích se určí rychlostní konstanty, které se graficky znázorní v závislosti na reciproké teplotě. Směrnice přímkou se potom dosadí do Arrheniovy rovnice.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

Dále se dá stanovit velikost poměrné relaxace

$$p. r. = \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

anebo koeficient relaxace

$$k. r. = \frac{\sigma_t}{\sigma_0}$$

Zkoušky trvalé deformace

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

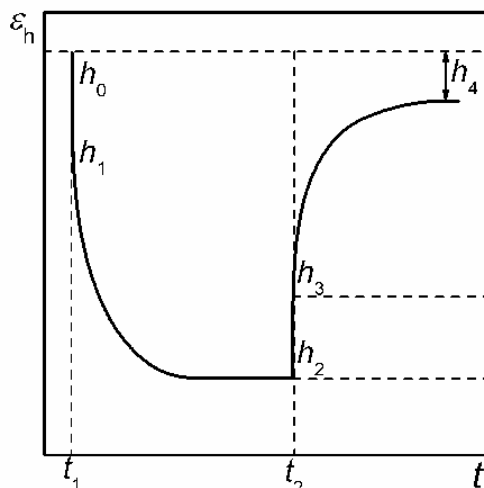


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Jedná se o zvláštní zkoušky vulkanizovaných kaučuků (s elastickou, vratnou deformací), které probíhají při konstantním protažení a při konstantní deformaci (protahením na konstantní délku).

Trvalá deformace v tlaku při konstantním napětí

Zkušební těleso ve tvaru válečku o rozměrech 20×20 mm se deformuje konstantním napětím 1 MPa a sleduje se průběh deformace v určitých časových intervalech při zatížení i po odtížení. Tak se získá tak zvaná plastoelastická křivka (obrázek 10.6). Před samotným měřením se změří průřez zkušebního tělesa a podle toho se nastaví zatížení odpovídající předepsanému napětí.



Obrázek 10.6: Plastoelastická křivka při zatížení a odlehčení.

V čase t_1 se zkušební těleso o výšce h_0 zatíží a sleduje se jeho časová změna deformace. Nejprve se projeví ideální elastická deformace nezávislá na čase deformace tělesa z výšky h_0 na výšku h_1 . Postupně se začne projevovat viskoelastické chování polymerů, které je už časově závislé. Rychlost deformace se postupně snižuje a asymptoticky se přiblíží k ustálené hodnotě deformace h_2 . Tato fáze odpovídá zpožděné elasticitě (vratná, ale časově závislá) a plastické deformaci (nevratná). V čase t_2 dojde k odtížení zkušebního tělesa a okamžitě dojde k návratu výšky tělesa z pozice h_2 do h_3 vypovídající vratné elastické deformaci časově nezávislé. V dalším průběhu se projeví vratná zpožděná elasticita, kdy se dojde ke zvýšení z polohy h_3 do h_4 . Rozdíl mezi hodnotou h_0 a h_4 odpovídá podílu nevratné plastické deformace a odpovídá trvalé deformaci zkušebního tělesa. Hodnoty jednotlivých typů deformace se vyhodnocují jako poměrná změna výšky vzhledem k původní výšce h_0 anebo celkové deformaci ($h_0 - h_2$)

elastická deformace

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

$$\varepsilon_{el} = \frac{h_3 - h_2}{h_0} \cdot 100 \quad [\%] \qquad \varepsilon_{el} = \frac{h_3 - h_2}{h_0 - h_2} \cdot 100 \quad [\%]$$

zpožděná elastická deformace (zotavení)

$$\varepsilon_z = \frac{h_4 - h_3}{h_0} \cdot 100 \quad [\%] \qquad \varepsilon_z = \frac{h_4 - h_3}{h_0 - h_2} \cdot 100 \quad [\%]$$

trvalá deformace

$$t.d. = \frac{h_0 - h_4}{h_0} \cdot 100 \quad [\%] \qquad t.d. = \frac{h_0 - h_4}{h_0 - h_2} \cdot 100 \quad [\%]$$

Takto lze stanovit jednotlivé složky deformací v elastomerních materiálech.

Měřicí zařízení je upraveno tak, že umožňuje vždy měření dvou zkušebních vzorků současně. Zkušební tělesa jsou umístěna v temperované komoře, což umožňuje provádět měření za různých teplot.

Měření trvalé deformace lze provádět i na jiných zkušebních zařízeních (plastometr Defo). Podmínkou je však možnost sledování změny výšky zkušebního tělesa. Rozměry zkušebních těles potom odpovídají zkušebnímu zařízení.

Pokud není možné zaznamenávat průběh zkoušky plynule, tak se hodnoty zatížení a odtížení měří v předem definovaných intervalech (h_0 v čase t_0 , h_1 v čase 1 min po zatížení, h_2 po 72 hod s mezihodnotami v časech 10 min, 60 min a po 24 hod a 48 hod, h_3 v čase 1 min po odlehčení a h_4 v čase 30 min s mezikontrolou po 10 min).

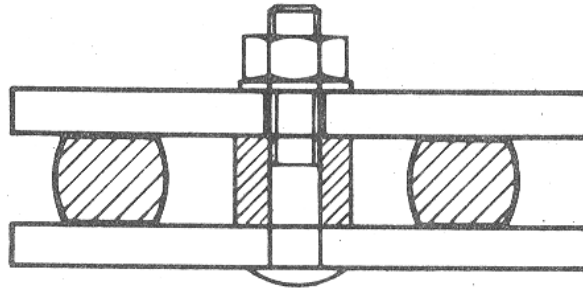
Trvalá deformace v tlaku při konstantní deformaci

Nejpoužívanější způsob stanovení trvalé deformace vulkanizovaných kaučuků, kdy je zkušební těleso stlačeno mezi dvěma paralelními deskami (obrázek 10.7) předepsanou deformací (o 25 % při tvrdosti tělesa < 85 Sh A) po předepsanou dobu (24 hod anebo 72 hod) při teplotě 70 °C. Po uvolnění a zotavení (30 min) se potom změří trvalá deformace. Zkušební tělesa mají normovanou velikost (typ I o průměru 29 mm a výšce 12,5 mm, typ II 13 mm × 6,3 mm).

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 10.7: Zařízení ke sledování trvalé deformace při konstantním zatížení.

Trvalá deformace se potom spočítá podle vztahu

$$t.d. = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_\varepsilon} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

h_0 ... původní výška tělesa

h_ε ... velikost stlačení

h ... výška po uvolnění

Hodnota trvalé deformace v tlaku 100 % znamená, že z celé deformace nutné ke stlačení zkušebního tělesa, se po odlehčení nevrátilo nic a pryž tak ztratila pružící schopnost - využívá se ke sledování těsnících materiálů (tabulka 10.1). Hodnota 50 % znamená, že se polovina stlačení se proměnila v nevratnou deformaci, druhá polovina se vlivem retrakčních sil vrátila a je schopna vyvinout protitlak. Ideálním případem je potom nulová trvalá deformace, kdy se při stlačení uplatňuje veškerá pružící schopnost.

Tabulka 10.1: Rozdělení pryže podle hodnoty trvalé deformace (kritérium těsnění)

Trvalá deformace	Hodnocení
< 25 %	velmi dobrá
< 40 %	dobrá
< 60 %	méně vhodná
> 60 %	nehodná

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Zkušební zařízení se skládá ze dvou ocelových kotoučů, mezi jejichž rovnoběžnými plochami se stlačuje určitá série zkušebních těles. Velikost stlačení se docíluje pomocí opěrného kroužku ve středu stahovacího šroubu.

Trvalá deformace se obvykle měří při vyšších i nízkých teplotách s ohledem na reálné aplikace zkoušeného materiálu. Zkoušky lze provádět také v různých prostředích.

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ