

Lepkość i sprężystość polimerów

Amadeusz Filipek

Reologia

- ▶ Reologia - z greckiego *rhéos* płynący
- ▶ Dział mechaniki ośrodków ciągłych badający plastyczne deformacje oraz płynięcie materiałów

Mechanika ośrodków ciągłych	Mechanika ciał stałych odkształcalnych	Teoria sprężystości	
		Teoria plastyczności	Reologia
	Mechanika płynów	Płyn nienewtonowski	
		Płyn newtonowski	

Lepkosprężystość

- ▶ Polimery są materiałami lepkoelastycznymi
- ▶ Wykazują cechy zarówno ciał stałych jak i cieczy
- ▶ Pod wpływem sił zewnętrznych:
 - ▶ Odkształcenia sprężyste (odwracalne)
 - ▶ Odkształcenia plastyczne (nieodwracalne)
 - ▶ Płynięcie
- ▶ Silna zależność temperaturowa oraz czasowa

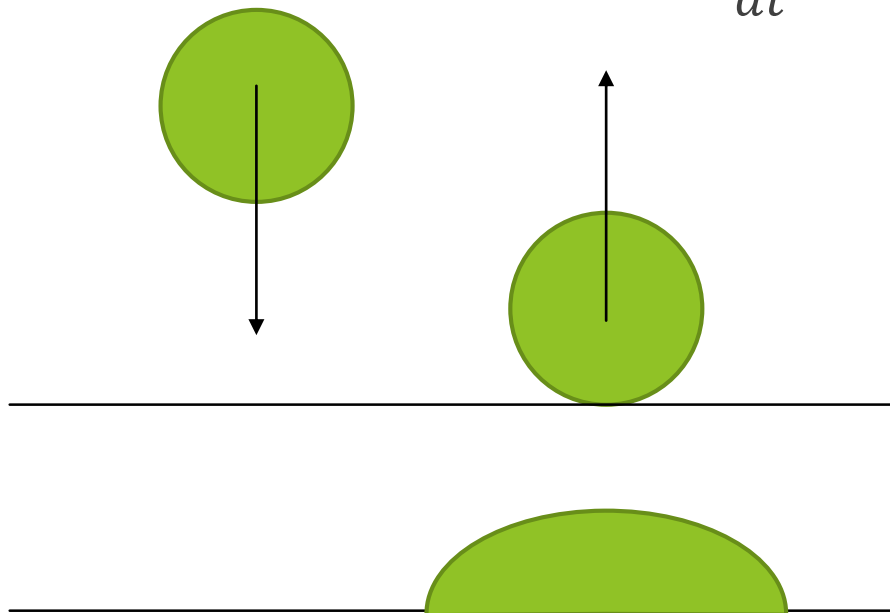
Ciało doskonale sprężyste, doskonale lepka ciecż

- ▶ Prawo Hooke'a:

$$\sigma = E\varepsilon$$

- ▶ Prawo Newtona:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



Zachowanie sprężyste

Zachowanie lepkie

Lepkosprężystość liniowa

- ▶ Materiały lepkosprężyste wykazują odchylenia od tych praw
- ▶ Anomalia naprężeniowe:
 - ▶ Nieproporcjonalność odkształcenia lub szybkości odkształcenia
- ▶ Anomalia czasowe:
 - ▶ Zależność naprężeń od odkształceń oraz wyższych pochodnych odkształceń

Lepkosprężystość liniowa

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = f(t)$$

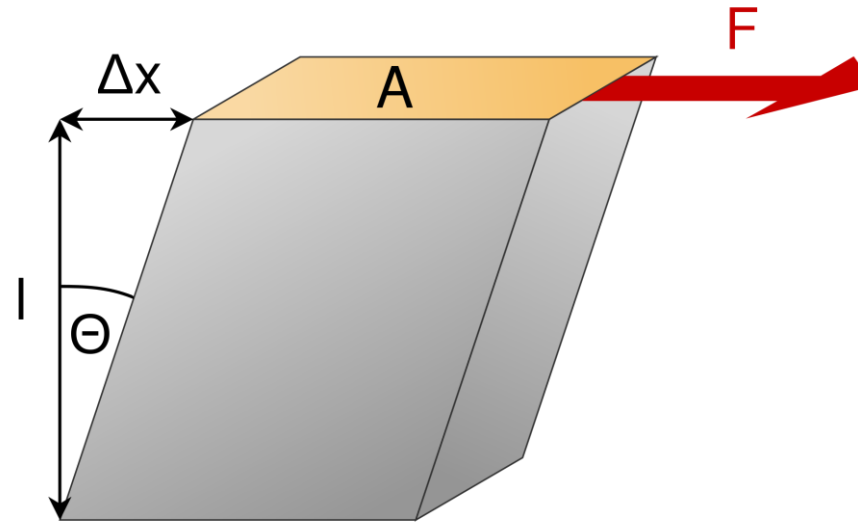
Ścinanie proste

- ▶ Siła F działa stycznie do górnej ściany
- ▶ Naprężenie wynosi:

$$T = \frac{F}{A}$$

- ▶ Odształcenie postaciowe wynosi:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{l} = \operatorname{tg} \theta$$



- ▶ Moduł odkształcenia postaciowego:

$$G = \frac{T}{\gamma}$$

- ▶ Podatność na ścinanie:

$$J = \frac{1}{G} = \frac{\gamma}{T}$$

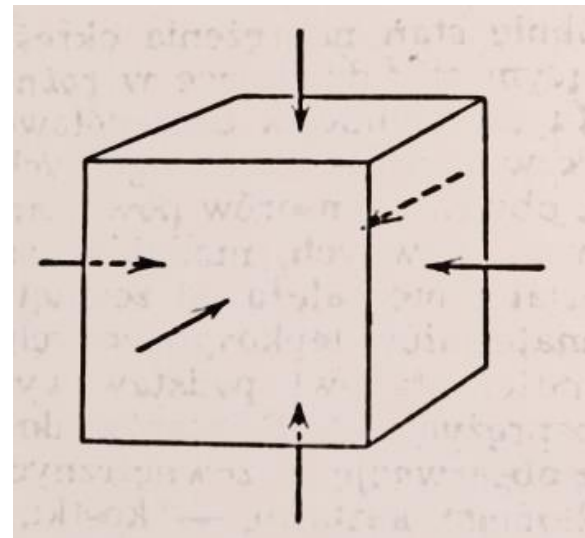
Ściskanie objętościowe

- ▶ Na każdą ścianę działają siły prostopadłe i proporcjonalne do powierzchni ściany
- ▶ Naprężenie ściskające równe jest ciśnieniu P
- ▶ Moduł ściśliwości:

$$K = -P \frac{\Delta V}{V}$$

- ▶ Podatność na ściskanie:

$$B = \frac{1}{K}$$



Zasada superpozycji Boltzmannna

- ▶ Założenie: materiał jest lepkosprężysty liniowo

- ▶ Jeśli w czasie $t = 0$ zadamy naprężenie T_0 :

$$\gamma(t) = T_0 J(t)$$

- ▶ Jeśli w czasie $t = 0$ zadamy $T_0 + T_1$:

$$\gamma(t) = (T_0 + T_1)J(t)$$

- ▶ Jeśli w czasie $t = 0$ zadamy T_0 a T_1 w czasie $t = t_1$:

$$\gamma(t) = T_0 J(t) + T_1 J(t - t_1)$$

- ▶ Zatem w ogólności

$$\gamma(t) = \sum_{t_i=-\infty}^{t_i=t} T_i J(t - t_i), \quad \gamma(t) = \int_{-\infty}^t T(t') J(t - t') dt'$$

Doświadczenia zależne od czasu

- ▶ Obciążenia przemijające:

- ▶ Pełzanie

- $T = \text{constant}$

- ▶ Relaksacja

- $\gamma = \text{constant}$

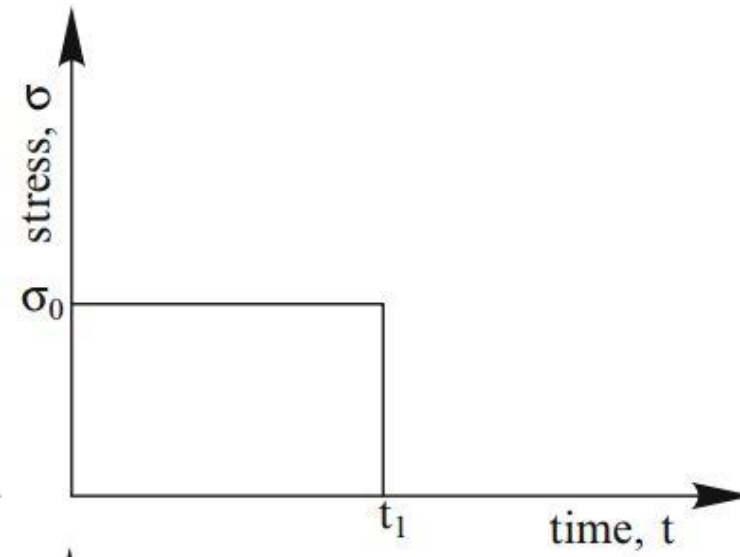
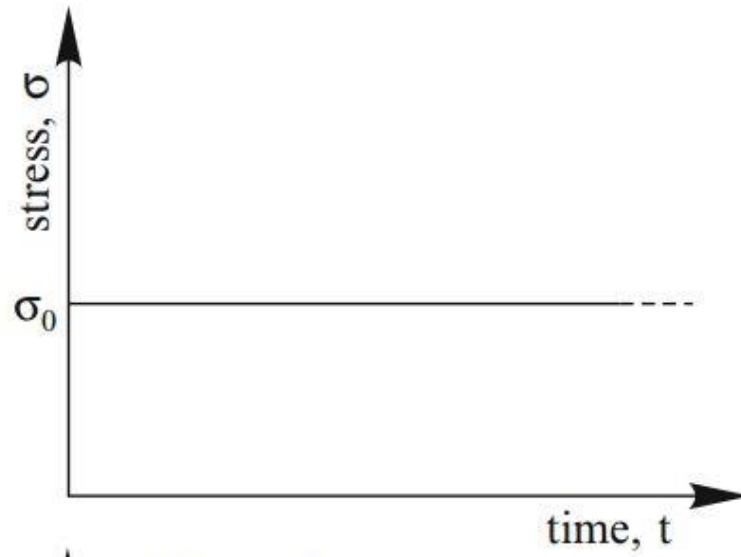
- ▶ Deformacja ze stałą prędkością odkształceń

- $\frac{d\gamma}{dt} = \text{constant}$

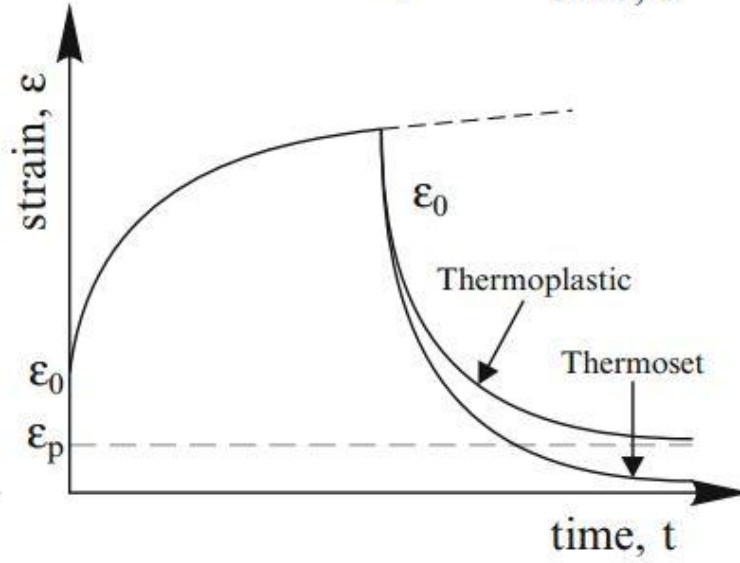
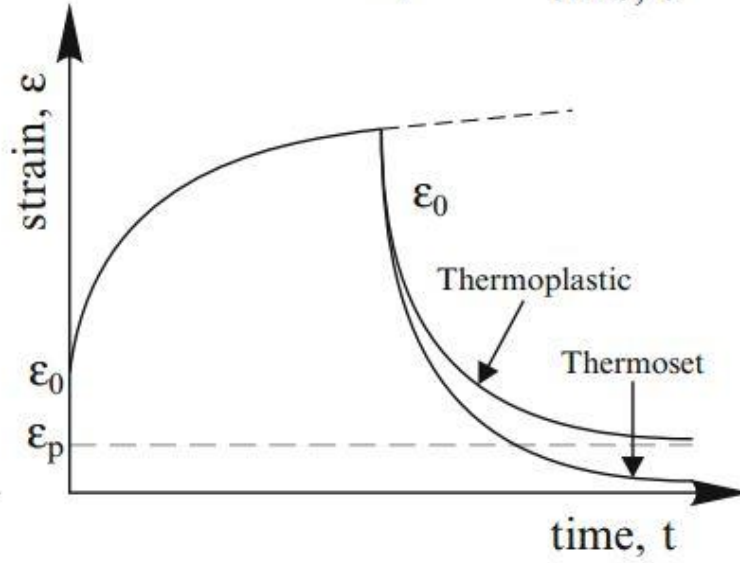
- ▶ Deformacja ze stałą prędkością obciążenia

- $\frac{dT}{dt} = \text{constant}$

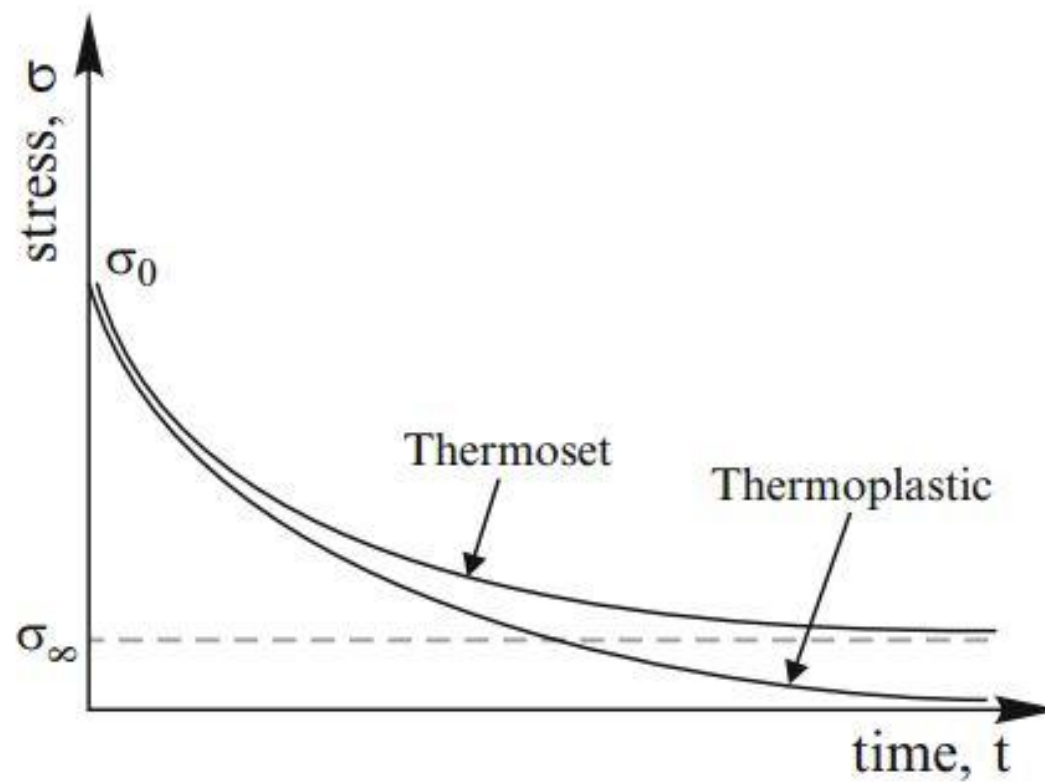
- ▶ Obciążenie okresowe dynamiczne (sinusoidalne)



Creep test



Creep and creep recovery test



Test relaksacji

$$G(t) \cong G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right)$$

τ' - czas relaksacji

Okształcenie dynamiczne (sinusoidalne)

- ▶ Zadana deformacja:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \rightarrow \gamma^* = \gamma_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

- ▶ Odpowiedź materiału lepkosprężystego:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \rightarrow \sigma^* = \sigma_0 (\cos(\omega t + \delta) + i \sin(\omega t + \delta)) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

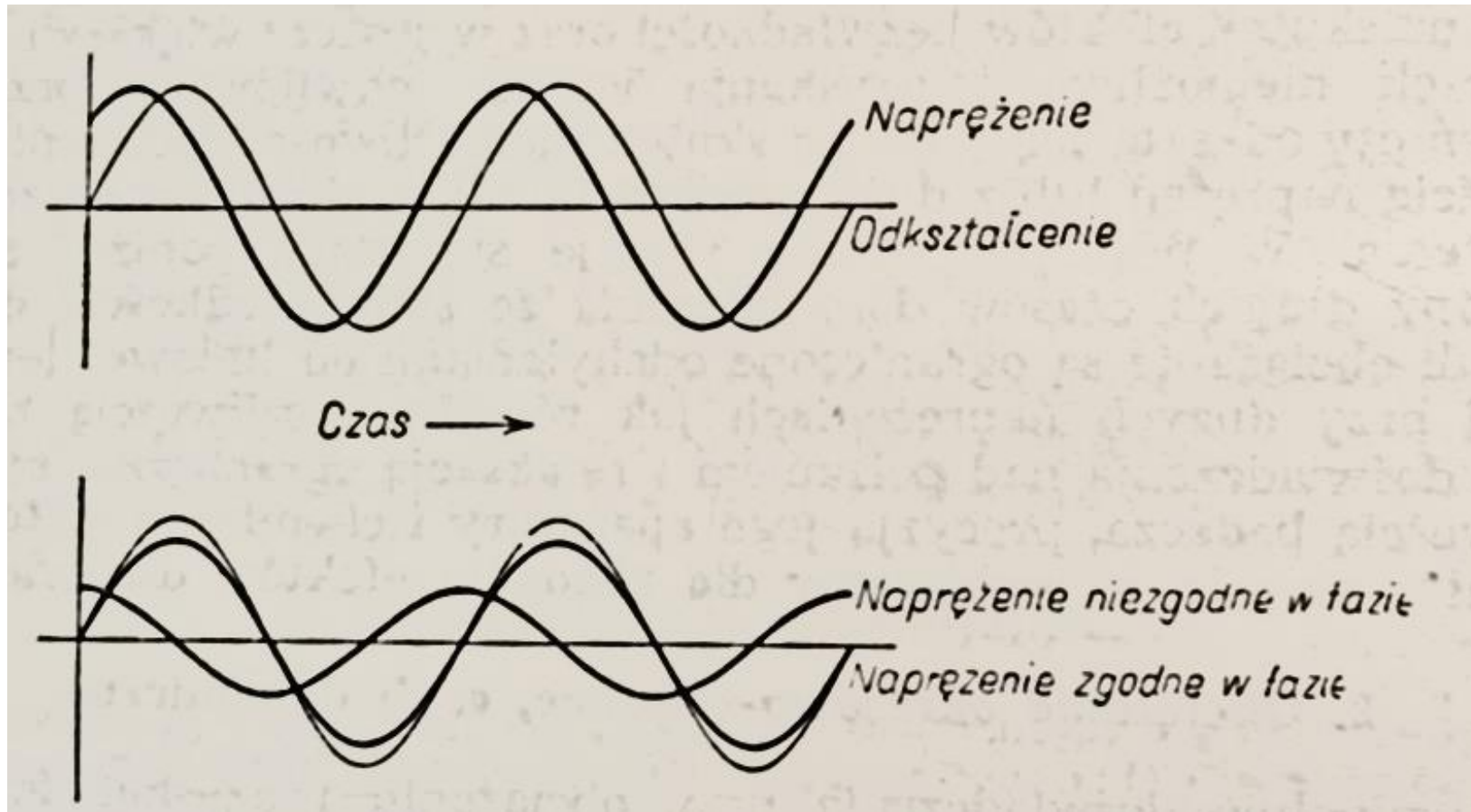
- ▶ Zespolony moduł sztywności:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

- ▶ Zespolona lepkość:

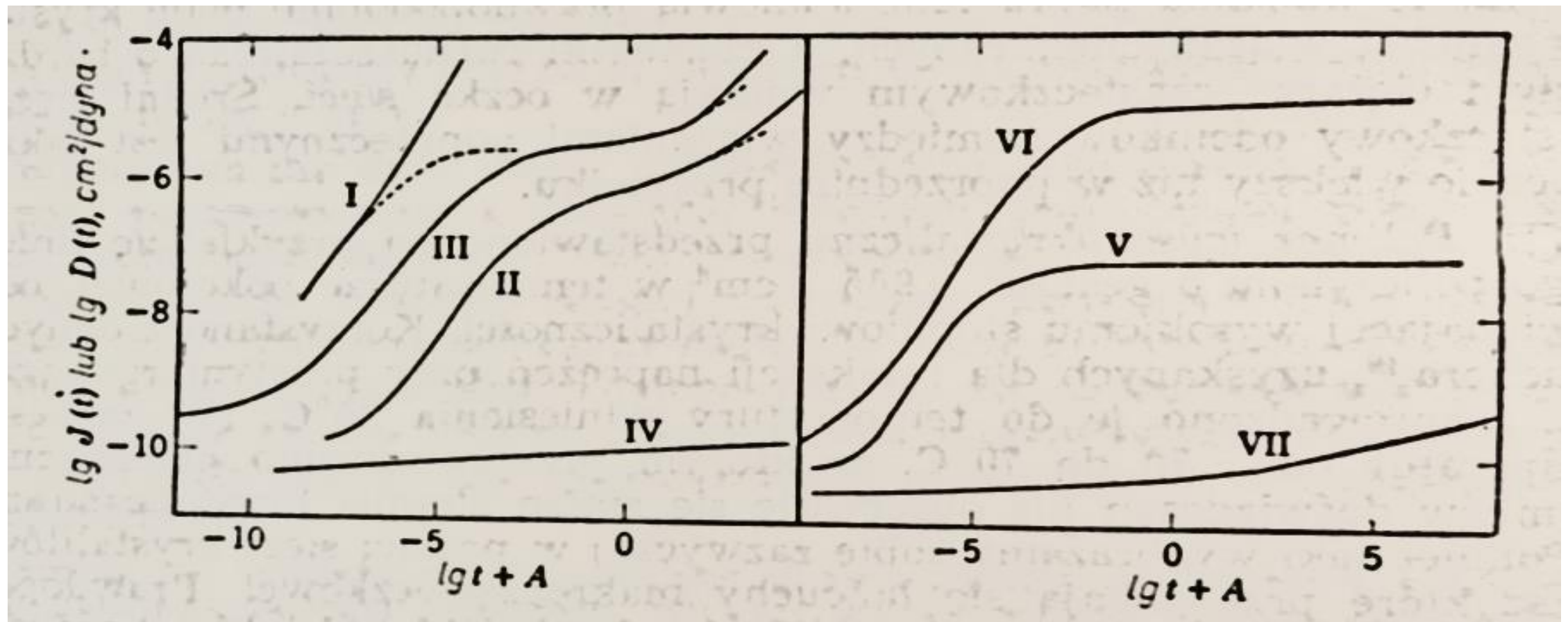
$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\omega\gamma_0} (\sin \delta - i \cos \delta) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

η' - lepkość dynamiczna (miara energii rozproszonej w płynie)



$G'(\omega)$ - zgodne w fazie (dynamiczny moduł sprężystości) - Energia zmagazynowana

$G''(\omega)$ - niezgodne w fazie (moduł strat, dynamiczny moduł lepkości) - Energia rozproszona na ciepło



Polimery bezpostaciowe, nieusieciowane: I - poliizobutylen (mały ciężar cz.), II - octan poliwinylu (duży ciężar cz.) , III - polimetakrylan n-oktylu (duży ciężar cz. i długie gr. boczne), IV - polimetakrylan metylu (w stanie szklistym)

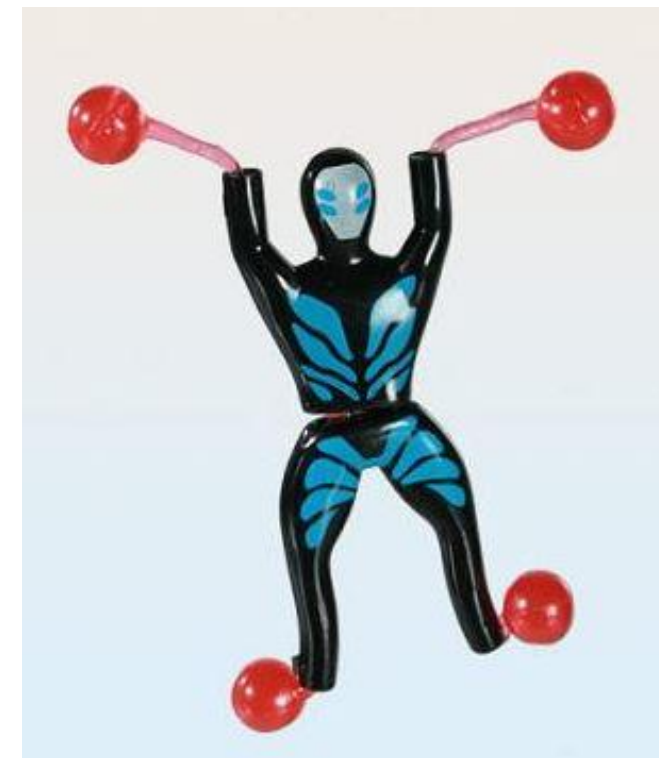
Polimery usieciowane: V - lekko wulkanizowana guma Hevea (bezpostaciowa), VI - rozcieńczony usieciowany 10% żel polichlorku winylu w dwumetylotiantrenie, VII liniowy polietylen (wysokokrystaliczny)

Efekt Weissenberga

- ▶ Obrót osi wprowadza naprężenia ścinające
- ▶ Orientacja włukien polimeru wokół osi obrotu
- ▶ Powstają naprężenia normalne przeciwdziałające grawitacji oraz sile odśrodkowej
- ▶ Zastosowanie w przemyśle w procesach wytwarzania rur, profili, prętów, butelek i innych



Lepkosprężyste zabawki



Podsumowanie

- ▶ W małych skalach czasowych polimery zachowują się jak ciała stałe
- ▶ W dużych skalach czasowych polimery zachowują się jak ciecze
- ▶ Badania reologiczne pozwalają poznać naturę wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek polimerowych
- ▶ Badania reologiczne mają także praktyczny aspekt technologiczny

Bibliografia

- ▶ John D. Ferry, *Lepkosprężystość polimerów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1961
- ▶ W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka Polimerów*, PWN, Warszawa 2001
- ▶ Hal F. Brinson, L. Catherine Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity an Introduction*, second Edition, Springer, New York 2015

Dziękuję za uwagę !