

Miejsce ćwiczenia laboratoryjnego:

pawilon B2 niski parter pok. **016**

Temat ćwiczenia:

Pomiar modułu sprężystości i właściwości lepkosprężystych polimerów i kompozytów polimerowych

Prowadzący ćwiczenia: dr hab. inż. Marcin Kot prof. AGH

– pawilon B2 niski parter pok. 016 lub B2 p. 213, Tel. 012 6175046

Cel ćwiczenia: Pomiar modułu sprężystości i badania właściwości lepkosprężystych polimerów i kompozytów polimerowych

1. Wprowadzenie:

Odształcenia materiałów konstrukcyjnych wywołanych przez obciążenia zewnętrzne obliczamy wykorzystując liniową zależność tych dwóch wielkości. Gdy odształcenia są małe to możemy powiązać je z naprężeniami przy użyciu stałych sprężystości takich jak moduł sprężystości podłużnej E, poprzecznej G. Dla materiałów lepkosprężystych moduły te zależą od czasu, a istota tej zależności stanowi podstawowy przedmiot fenomenologicznych badań lepkosprężystości. Bardzo ważnym parametrem jest także temperatura, ponieważ dla polimerów stałe sprężystości zmieniają się w znaczący sposób po przekroczeniu charakterystycznych temperatur: mięknięcia i płynięcia.

Tworzywa sztuczne termoplastyczne (elestomery) wykazują w porównaniu do innych materiałów np. metali znacznie wyższą zdolność do odształceń. Ogólnie ujmując odształcenie sumaryczne zachodzące w tworzywie sztucznym jest sumą trzech rodzajów odształceń:

$$\epsilon_c = \epsilon_{spr} + \epsilon_{vis} + \epsilon_{pl} \tag{1}$$

Z podanego wyrażenia wynika, że w tworzywach sztucznych mogą występować odształcenia sprężyste ϵ_{spr} , lepkosprężyste ϵ_{vis} i plastyczne ϵ_{pl} .

Odształcenia sprężyste są odształceniami, które zanikają po usunięciu obciążenia, natomiast odształcenia lepkosprężyste również mają charakter odształceń powrotnych, przy czym ich zanik nie jest natychmiastowy lecz opóźniony, zachodzi w określonym czasie, a określa się go wyznaczając czas relaksacji - t_{rel}

$$t_{rel} = t_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}} \tag{2}$$

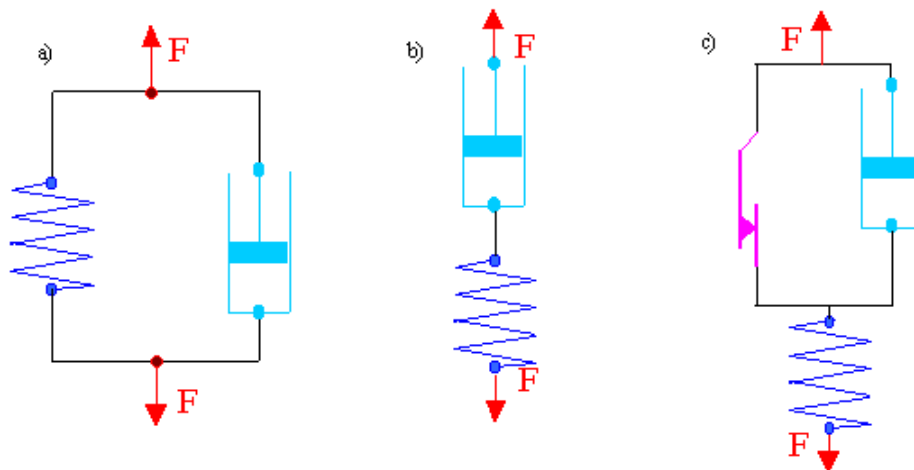
gdzie:

ΔU - energia aktywacji zmiany miejsca atomu, R - stała gazowa, T - temperatura,

t_0 - stała charakterystyczna dla danego tworzywa.

Czas relaksacji zależy wykładniczo od temperatury. Wynika stąd, że w niskich temperaturach, gdy $RT \ll \Delta U$, czas $t_{rel} \rightarrow \infty$, zaś w wysokich temperaturach, gdy $RT \cong \Delta U$ czas $t_{rel} \rightarrow 0$.

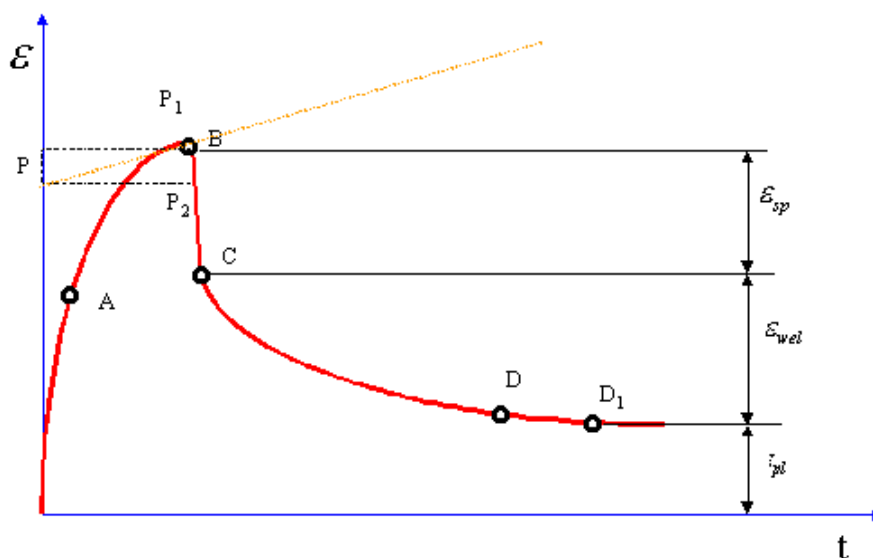
Istnieje wiele modeli mechanicznych obrazujących własności reologiczne tworzyw sztucznych – ciał lepkosprężystych.



Rys.1. Modele mechaniczne ciał o złożonych właściwościach reologicznych.

a) Kelvina-Voigta b) Maxwella c) Binghama

Typowy przebieg krzywej odkształcenia polimeru przy obciążeniu stałą siłą przedstawia rys.2. Z przebiegu krzywej wynika, że po natychmiastowym odkształceniu sprężystym o wartości równej odcinkowi OA następuje z biegiem czasu, przy stałym naprężeniu, dalsze odkształcenia odpowiadające odcinkowi AB. Na odcinku tym krzywa zbliża się asymptotycznie do linii płynięcia PP_1 , co świadczy o przekształceniu odkształcenia elastycznego (inaczej sprężystego opóźnionego) w płynięcie czyli odkształcenie plastyczne (trwałe). Odkształcenie na odcinku AB jest zatem sumą ϵ_{el} i ϵ_{vis} .



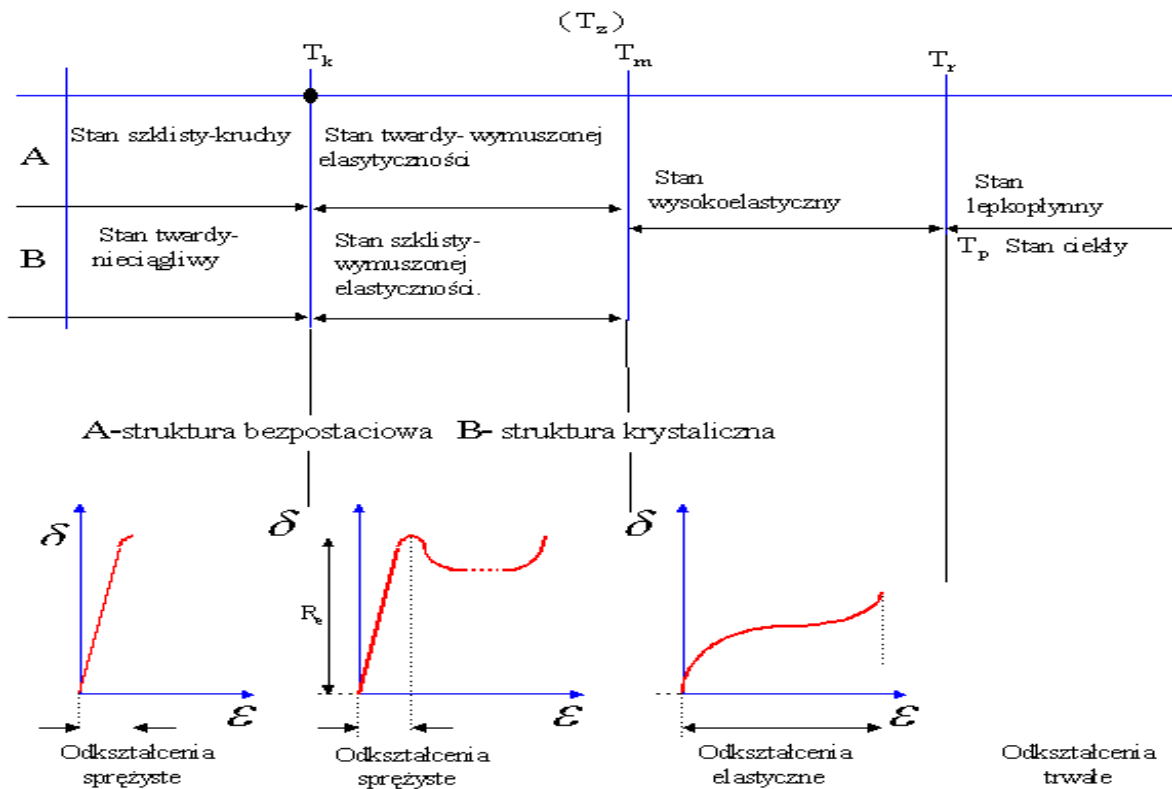
Rys. 2. Odkształcenia występujące w polimerach liniowych $\epsilon = f(t)$

Po upływie czasu t_1 usunięte zostaje obciążenie i próbka dąży do osiągnięcia stanu pierwotnego, zgodnie z krzywą BCD. Proces ten przebiega w dwóch etapach. Najpierw następuje powrót natychmiastowy (odcinek BC) czyli zanik odkształcenia sprężystego natychmiastowego (ϵ_{sp}), a po nim powrót opóźniony (odcinek CD), czyli zanik odkształcenia elastosprężystego (ϵ_{el}) w określonym czasie reakcji. Próbką nie odtwarza jednak swej pierwotnej długości, gdyż w czasie działania naprężenia odkształcającego wystąpiło jego płynięcie (według prostej PP_2), wywołując odkształcenie plastyczne (ϵ_{pl}).

Dzięki występowaniu w tworzywach sztucznych o strukturze liniowej odkształcenia elastycznego wykazują one tzw. pamięć formy (kształtu pierwotnego), które to zjawisko wykorzystywane jest w technice i medycynie. Określony element z tworzywa możemy odkształcić elastycznie np. dla umieszczenia w nim aparatury badawczej, a następnie po podgrzaniu przyjmuje on ponownie pierwotną formę (kształt).

Każde tworzywo sztuczne posiada określoną wartość tzw. temperatur charakterystycznych. Pierwsza z nich to temperatura mięknięcia - T_m , która jest uważana za najważniejszą, gdyż oddziela od siebie tzw. stan szklisty od stanu wysokoplastycznego. Temperatura mięknięcia jest dlatego też w niektórych podręcznikach zwana temperaturą zeszklenia - T_z (poniżej tej temperatury tworzywo przechodzi w stan szklisty). Drugą charakterystyczną temperaturą jest temperatura płynięcia - T_p (rys. 3), w odniesieniu do tworzyw o przewodze struktury bezpostaciowej (amorficznej) lub temperatura topnienia w odniesieniu do tworzyw o przewodze struktury krystalicznej. Trzecią temperaturą charakterystyczną jest temperatura kruchości T_k oddzielająca w stanie szklistym (lub twardym dla tworzyw o znacznej krystaliczności) podstan wymuszonej elastyczności od stanu kruchej (nieciągliwej).

W zależności od stanu fizycznego w jakim znajduje się tworzywo wykazuje ono różną zdolność do odkształceń co ilustrują uzyskane wykresy rozciągania przedstawione na rysunku 3.



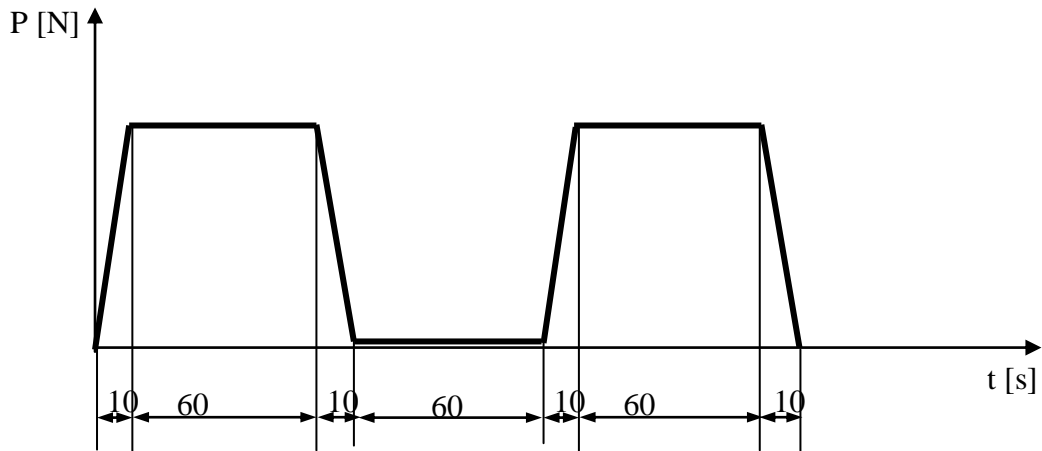
Rys. 3. Stany fizyczne w powiązaniu z krzywymi rozciągania na przykładzie tworzywa o strukturze liniowej i małym stopniu krystaliczności

2. Analiza deformacji polimerów i kompozytów polimerowych przy indentacji stalową kulą

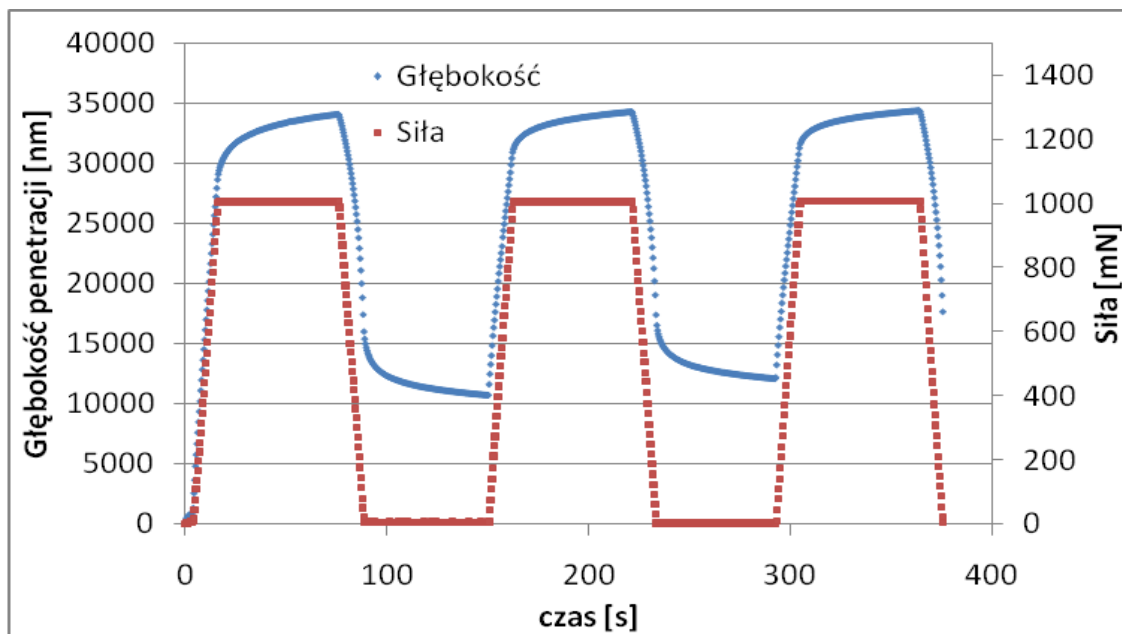
Pomiar odbywa się metodą wciskania stalowej kuli w powierzchnię badanego materiału. Podczas pomiaru mierzona jest z dużą dokładnością siła nacisku (dokładność 0,15mN) oraz głębokość penetracji (0,3nm). Cykl obciążenia w czasie przedstawiono na rys. 4. Początkowo w czasie pierwszych 10 sekund obciążenie będzie liniowo narastać, aż do 1N z prędkością 6N/min. Następnie przez 60 sekund utrzymane będzie obciążenie na stałym poziomie 1N. po tym okresie obciążenie zostanie zmniejszone w czasie 10s do 10mN i zostanie utrzymane na tym poziomie przez 60sekund. Takich cykli obciążania i odciążania będzie trzy, a więc jeden test trwa 450 sekund.

Interesującym ze względu na pomiar płynięcia próbki jest zakres czasu w którym obciążenie jest stałe – czyli zakres 60s po osiągnięciu maksymalnego obciążenia. W trakcie trwania tego okresu czasu przy stałym obciążeniu kula, która jest wciskana w powierzchnię próbki, coraz bardziej się zagłębia. W trakcie obciążania powstają odkształcenia sprężyste i plastyczne, a przy utrzymywaniu kuli pod stałym obciążeniem dominują odkształcenia lepkosprężyste. Odciążenie próbki do minimalnego obciążenia 10mN, niezbędnego w celu utrzymywania stałego kontaktu kuli z powierzchnią próbki, prowadzi do powrotu sprężystego materiału. Różnica między odkształceniami krzywą obciążania i odciążania powodowana jest odkształceniami trwałymi próbki wywołanymi wciskaniem kuli. Podczas przetrzymania przy minimalnym obciążeniu widoczne jest zmniejszanie deformacji czyli powrotem wynikającym

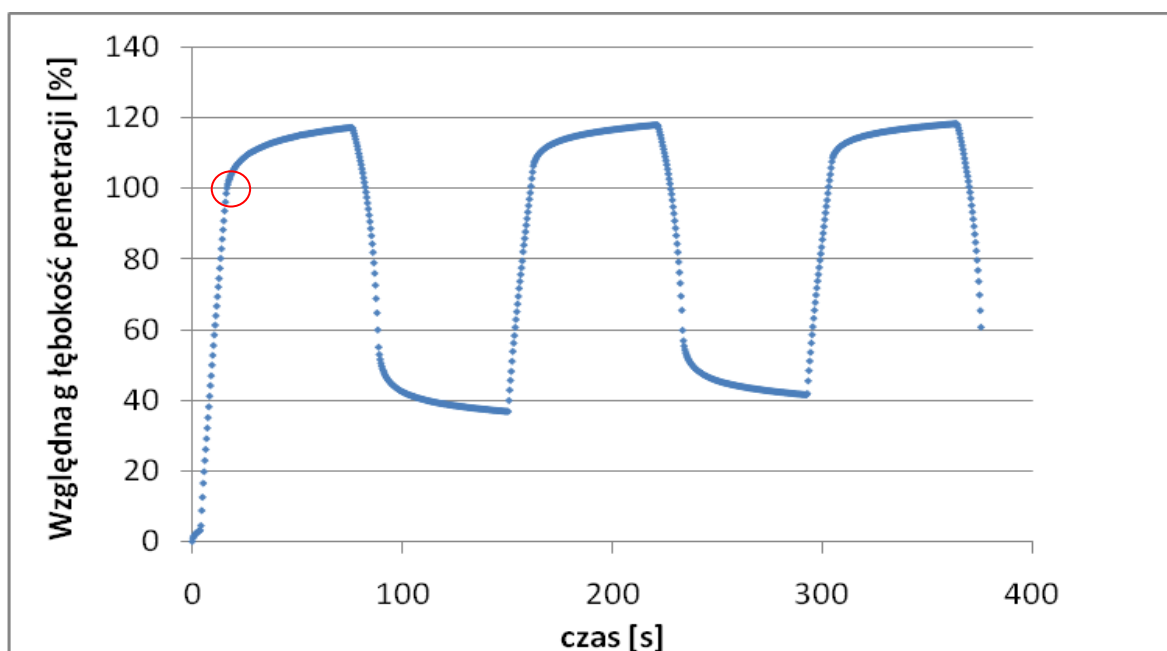
z lepkosprężystych deformacji. Typową krzywą w układzie czas- deformacje i obciążenie przedstawiono na rysunku 5.



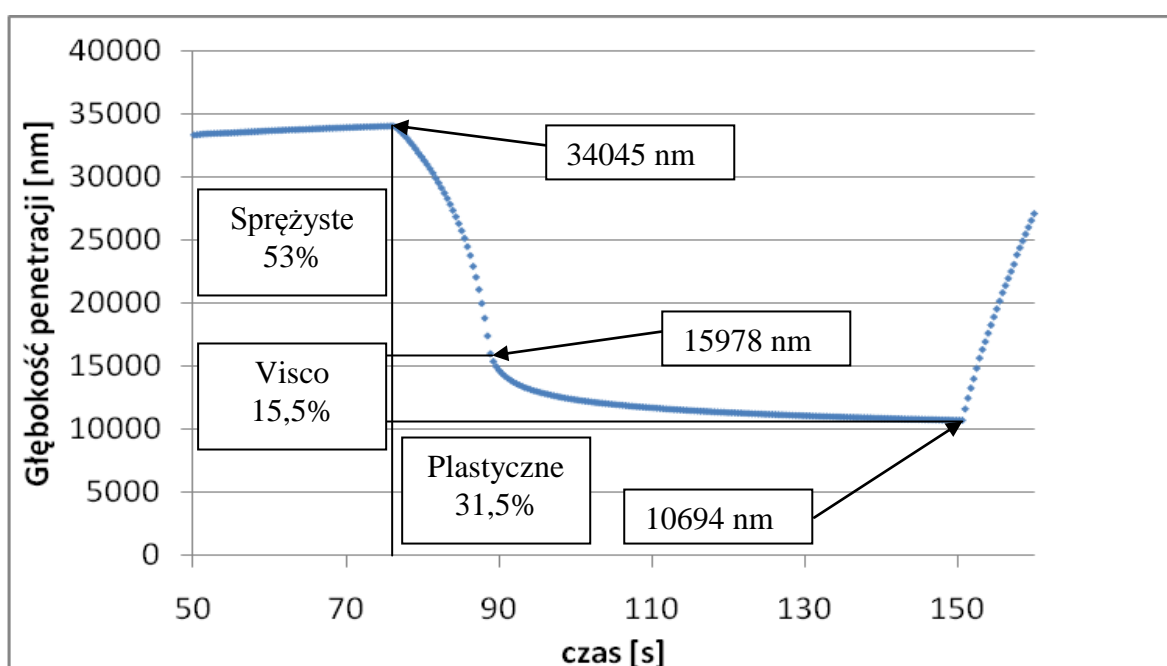
Rys. 4. Przebieg czasowy obciążenia



Rys. 5. Zmiany obciążenia i głębokości penetracji w czasie dla polimeru PTFE



Rys. 6. Względne zmiany głębokości penetracji w czasie dla polimeru PTFE

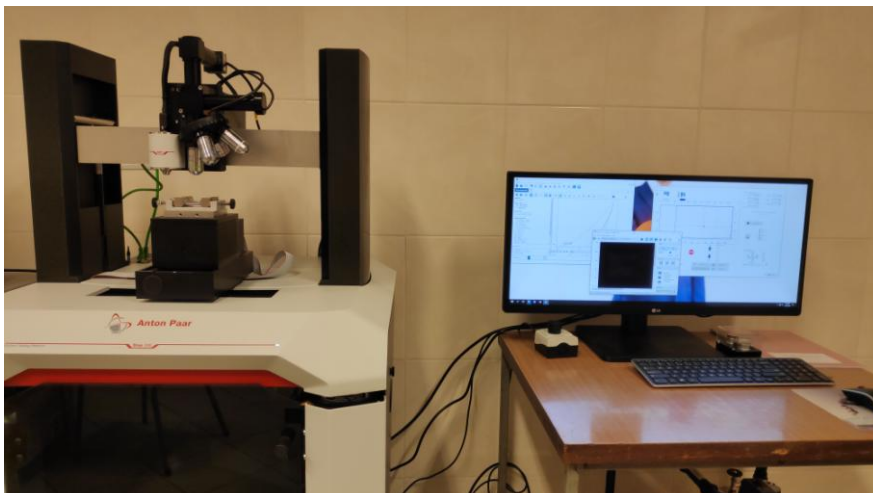


Rys. 7. Analiza charakteru odkształceń dla polimeru PTFE

3. Opis stanowiska badawczego

Badania zostaną przeprowadzone na stanowisku Nano Hardness tester z głowicą MCT (rys. 8), które umożliwia pomiar głębokości penetracji oraz siły obciążającej z wymaganą dokładnością. Producentem urządzenia jest amerykańska firma Anton Parr. Jest to precyzyjne urządzenie przeznaczone do wyznaczenia mikromechanicznych właściwości materiałów oraz cienkich warstw. Jest wyposażone w system zbierania i archiwizacji wyników pomiarowych.

Badaną próbkę umieszcza się na stole roboczym. Następnie przeprowadza się pomiar polegający na wciskaniu wgłębniaka w próbkę z zadaniem obciążeniem i szybkością obciążania w dowolnym cyklu czasowym.



Rys. 8. Widok urządzenia NHT z głowicą MCT

4.1. Badane materiały

Próbki stanowią odpowiednio przygotowane płytki:

- czysty policzterofluoroetylen (PTFE),
- czysty polieteroeteroketon (PEEK),
- poliuretanu,
- kompozyt poliester z 70% włókien szklanych

Policzterofluoroetylen (PTFE) – jest to tworzywo termoplastyczne o budowie krystalicznej. Wyróżnia się dużą odpornością na działanie wszelkich rozpuszczalników, chemikaliów i wody, jest niepalny, zachowuje właściwości mechaniczne w zakresie temperatur od 100 do 300 °C. Jedną z podstawowych zalet tego tworzywa jest bardzo mały współczynnik tarcia ($\mu = 0,04 - 0,10$).

Poliuretan (PU) – polimery powstające w wyniku addycyjnej polimeryzacji, wielofunkcyjnych izocyjanianów do amin i alkoholi. Cechą wyróżniającą poliuretany od innych polimerów jest występowanie w ich głównych łańcuchach ugrupowania uretanowego $[-O-CO-NH-]$. Mają wiele zastosowań od elementów zawieszenia samochodów i bioimplantów do podeszw butów. Bardzo często wykonuje się z nich pianki.

Polieteroeteroketon (PEEK) - wyjątkowe, półkrystaliczne tworzywo termoplastyczne zapewniające doskonałą kompatybilność chemiczną. Części produkowane z odpornego na działanie wysokich temperatur tworzywa polimerowego PEEK nadają się do stosowania w temperaturach do 260°C (480°F), a ich temperatura topnienia wynosi ok. 341°C (646°F). Tworzywo PEEK często stosowane jest w warunkach, w których obecna jest gorąca woda lub para, przy czym również wtedy zachowuje ono swoje właściwości fizyczne, takie jak wytrzymałość na zginanie i rozciąganie na wysokim poziomie. Polieteroeteroketon często uznawany jest za termoplastyczne tworzywo konstrukcyjne, które bywa kosztowne, jednak doświadczeni użytkownicy zdają sobie sprawę z wartości dodanej, jaką wnosi materiał PEEK, oferując możliwość produkcji lżejszych, wytrzymalszych części, które są w stanie zachować sprawność w trudnych warunkach przez znacznie dłuższy czas.

Żywiec poliestrowe (PE) – grupa żywic syntetycznych, których głównym składnikiem są różnego rodzaju poliestry. Najczęściej spotykane są dwuskładnikowe nienasycone żywice

poliestrowe, w których proces sieciowania zachodzi w temperaturze pokojowej. Nienasycone żywice poliestrowe służą m.in. do ręcznego laminowania. Są też stosowane jako składniki kitów, szpachli, klejów, mieszanek do formowania wytłoczek i mieszanek, z których formuje się elementy galanterii przez sieciowanie w formach. **Żywice poliestrowe** przechodzą ze stanu płynnego w stan stały, czyli przechodzą proces polimeryzacji po zmieszaniu z odpowiednimi ilościami inicjatorów i przyspieszaczy.

Próbkę stanowi odpowiednio przygotowany walec o średnicy 10mm wykonany z polimeru bądź kompozytu polimerowego, natomiast przeciwpróbkę - wgłębnik ze stalową kulką ze stali łożyskowej 100Cr6 o średnicy $d = 1 \text{ mm}$ ($E_2 = 210 \text{ GPa}$, $\nu_2 = 0,3$).

4.2. Przygotowanie próbek

Próbki do badań powinny być odpowiednio przygotowane. Należy je wcześniej dokładnie oczyścić z wszelkich zanieczyszczeń, które mogły powstać np. podczas kontaktu próbki z palcami. Ważne również jest aby przygotowana próbka posiadała jak najmniejszą chropowatość powierzchni, która również wpływa na wynik pomiaru.

4.3. Przebieg badania

Próbkę po wstępnym oczyszczeniu należy zamocować na stole roboczym twardościomierza, który należy uruchomić na pół godziny przed przeprowadzeniem pomiaru. Wartości maksymalnego obciążenia i prędkości jego narastania są zadawane z komputera poprzez program służący do obsługi mikrotwardościomierza. Pomiaru zagłębiania w cyklu czasowym przedstawionym na rys. 4 i maksymalnej sile $P=1\text{N}$ dokonujemy dla wszystkich polimerów i kompozytów polimerowych

Wyniki pomiarów głębokości penetracji i siły będą przekazane po zakończeniu ćwiczenia w postaci plików *.dat.

5. Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

- Wykresy z przebiegami czasowymi głębokości penetracji i siły działającej na wgłębnik (jak na rysunku 5) dla wszystkich badanych próbek
- Wykresy te należy także sporządzić w unormowanym układzie przyjmując, że maksymalne deformacje w chwili osiągnięcia po raz pierwszy siły 1N to 100% (punkt zaznaczony czerwonym okręgiem na rys. 6).
- Dla każdego z czterech testów należy określić głębokości penetracji wynikające ze sprężystych, plastycznych i lepkosprężystych deformacji materiałów (rys. 7)
- Sporządzić tabelaryczne zestawienie wartości modułów sprężystości badanych próbek,
- Analizę wyników badań oraz wnioski

6. Organizacja ćwiczeń:

- ćwiczenie trwa 90minut + 45 minut spotkanie po około 2 tygodniach w celu oddania sprawozdania i zaliczenia ćwiczenia,
- ćwiczenie odbywać się będzie w laboratorium 016-B2
- obecność na ćwiczeniu jest obowiązkowa.

7. Zaliczenie ćwiczenia:

Warunkami zaliczenia ćwiczenia są:

- obecność na ćwiczeniach ze znajomością informacji podanych w konspekcie
- opracowanie sprawozdania z ćwiczenia
- zaliczenie sprawdzianu po ćwiczeniach na dodatkowym spotkaniu.

Literatura:

1. Ferry J. D.: Lepkosprężystość polimerów. WNT. Warszawa 1981
2. Szlezyngier W.: Podstawy reologii polimerów. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Rzeszowskiej 1994
3. Nielsen L. E., Landel R. F.: Mechanical properties of polymers and composites. Marcel Dekker Inc. New York 1994
4. Gupta R. K.: Polymer and composite reology. Marcel Dekker Inc. New York 2000