

**ELEMENTY REOLOGII
W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW
POLIMEROWYCH
- MATERIAŁY POMOCNICZE**

**MARIUSZ OLEKSY
MACIEJ HENECZKOWSKI
BEATA MOSSETY-LESZCZAK**

Spis treści

WSTĘP	5
1. PODSTAWOWE POJĘCIA W REOLOGII	8
2. CIECZE NEWTONOWSKIE I NIENEWTONOWSKIE.....	12
2.1 Ciecze newtonowskie.....	12
2.2 Ciecze nienewtonowskie.....	13
2.2.1 Ciecze dla, których w dowolnym punkcie szybkość ścinania jest funkcją tylko naprężenia stycznego panującego w tym punkcie.....	13
2.2.2 Ciecze nienewtonowskie, których właściwości reologiczne zmieniają się w czasie.....	16
2.2.3 Ciecze lepkosprężyste.....	23
3. MECHANICZNE MODELE REOLOGICZNE.....	28
3.1 Modele ciał doskonałych	28
3.1.1 Model Maxwella.....	30
3.1.2 Model Kelvina-Voigta.....	31
4. POMIAR WŁAŚCIWOŚCI LEPKICH I LEPKOSPŘŻYSTYCH.....	34
4.1 Zastosowanie reometrii kapilarnej do badania właściwości przetwórczych polimerów	37
4.2 Zastosowanie reometrów obrotowych do wyznaczania krzywych płynięcia polimerów	38
4.2.1 Zastosowanie reometrii obrotowej	40
4.3 Badanie płynności tworzyw termoutwardzalnych.....	41
4.4 Badanie płynności mieszanek gumowych	46
5. DYNAMICZNA ANALIZA MECHANICZNA (DMA) CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI TERMOMECHANICZNYCH POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH ORAZ ŻYWIC CHEMO- I TERMOUTWARDZALNYCH.....	50
6. LITERATURA.....	58
7. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH	60
7.1 BADANIE KRZYWYCH PŁYNIĘCIA STOPIONYCH POLIMERÓW ZA POMOCĄ WISKOZYMETRU KAPILARNEGO TYPU Galaxy 1.....	60
7.2 BADANIE PŁYNIĘCIA CIECZY TIKSOTROPOWYCH.....	72
7.3 BADANIE ZJAWISKA PŁYNIĘCIA NIENEWTONOWSKICH UKŁADÓW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU	

OBROTOWEGO	76
7.4 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZYCH MIESZANEK GUMOWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU OSCYLACYJNEGO <i>MonTech</i> <i>MDR 3000</i>	78
7.5 OZNACZANIE UDARNOŚCI METODĄ CHARPY'EGO	81
7.6 BADANIE TWARDOŚCI.....	84
7.7 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNYCH POLIMERÓW	88
7.8 WYZNACZANIE KRZYWEJ TERMOMECHANICZNEJ POLIMERÓW PRZY POMOCY KONSYSTOMETRU HÖPPLERA (T_g).....	91
7.9 WYZNACZENIE TEMPERATURY ZESZKLENIA I MODUŁ SZTYWNOŚCI W STANIE SZKLISTYM WYBRANYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH METODĄ DMA	96

WSTĘP

Reologia jest podstawową, interdyscyplinarną dziedziną wiedzy zajmującą się badaniem odpowiedzi substancji rzeczywistych na naprężenia.

W sensie dosłownym reologia oznacza naukę o płynięciu (z greckiego *reo* – płynąć i *logos* – nauka). Jednakże zakres współczesnej reologii jest znacznie szerszy niż by to wynikało z jej nazwy. Reologia jest nauką zajmującą się opisem odkształceń ciał w czasie wywołanych obciążeniami. Odkształceniom ulegają ciała stałe oraz płyny. Idealne ciała stałe odkształcają się w sposób sprężysty. W takim przypadku energia niezbędna do wywołania odkształcenia zostaje całkowicie odzyskana po usunięciu przyczyny odkształcenia.

Idealne ośrodki płynne, takie jak ciecze i gazy, deformują się w sposób nieodwracalny - płyną. W tym przypadku w ośrodku ciągłym energia niezbędna do zaistnienia deformacji zostaje rozproszona w formie ciepła i nie może być odzyskana po usunięciu przyczyn.

Ciała rzeczywiste, spotykane w przyrodzie, nie są ani idealnymi ciałami stałymi, ani też idealnymi ośrodkami płynnymi. Rzeczywiste ciała stałe mogą także odkształcać się nieodwracalnie pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Gdy deformacja ma charakter natychmiastowy, mamy do czynienia z odkształceniami plastycznymi, gdy następuje ona w czasie proces nazywany pełzaniem.

Wśród cieczy mających praktyczne zastosowanie w technice tylko nieliczne zachowują się w sposób zbliżony do cieczy idealnych. Biorąc pod uwagę właściwości reologiczne, zdecydowaną większość układów polimerów (roztwory polimerów, stopione polimery) należy sklasyfikować między cieczami a ciałami stałymi. Są one w różnym stopniu zarówno sprężyste, jak i lepkie, dlatego są nazywane lepkosprężystymi. Ciała stałe mogą być poddane obciążeniom wywołującym zarówno naprężenia normalne, jak i styczne, podczas gdy ośrodki płynne mogą być poddawane jedynie naprężeniom stycznym, nazywanym również ścinającymi.

Ta orientacyjna klasyfikacja ciał wynikająca z właściwości fizycznych materiałów, dokonana na podstawie ich reakcji na przykładane obciążenia jest ustawicznie rozszerzana,

w miarę pozyskiwania informacji o zachowywaniu się rozważanych ciał w czasie.

Przykładowo, dla każdego materiału można wyznaczyć charakterystyczny współczynnik - λ , określany jako *czas relaksacji*, który przyjmuje wartość nieograniczoną dla idealnych, sprężystych ciał stałych oraz jest równy lub prawie równy zeru dla cieczy. Np. dla wody $\lambda = 10^{-12}$.

Procesy reologiczne w swoim opisie zawierają parametr czasu t . Parametr ten bywa wprowadzany w różnorodnej formie, na przykład poprzez definiowanie bezwymiarowych liczb podobieństwa. I tak na przykład, nawiązując do wspomnianego przykładu wody, do opisu jej właściwości reologicznych wprowadzana jest liczba Deborah: $De = \lambda/t$. Jej duża wartość odpowiada właściwościom zbliżonym do ciała stałego, podczas gdy mała wartość parametru określa zachowanie zbliżone do cieczy.

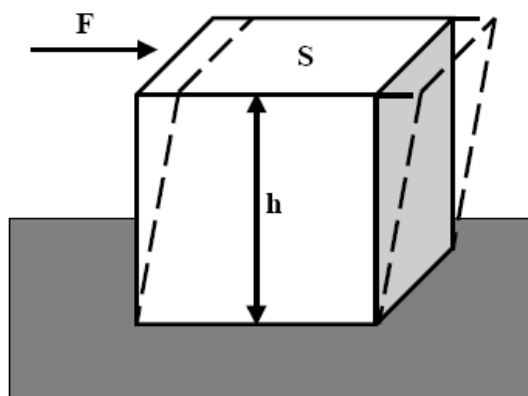
Najbardziej spektakularne przykłady substancji o złożonych właściwościach reologicznych występują w przypadku stężonych roztworów polimerów oraz stopionych polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej. Ze względu na szybki wzrost produkcji oraz wielkie znaczenie gospodarcze przemysłu tworzyw sztucznych oraz przemysłu włókien syntetycznych, badania nad reologią polimerów syntetycznych są prowadzone w sposób szczególnie intensywny. Łatwo jest jednak przytoczyć wiele innych dziedzin, gdzie konieczne jest prowadzenie badań nad substancjami o złożonych właściwościach reologicznych, takimi jak różne pasty, smary, szlamy, breje, pulpy, zawiesiny, ziarniste i włókniste, emulsje itp. Substancje tego typu występują powszechnie w przemyśle farb i lakierów, przemyśle barwników, różnych gałęziach przemysłu spożywczego, przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, w przemyśle celulozowo-papierniczym, w przemyśle ceramicznym i wielu innych gałęziach przemysłu. Potrzeba badań reologicznych w tych gałęziach przemysłu staje się coraz bardziej oczywista w miarę modernizacji procesów technologicznych oraz wzrostu wymagań w stosunku do jakości produktów końcowych.

Zauważymy, że w krajach uprzemysłowionych całkowita ilość przetwarzanych substancji o złożonych właściwościach reologicznych wynosi wiele milionów ton rocznie. Stąd nawet stosunkowo niewielka poprawa w sposobie operowania tymi substancjami może przynieść znaczne korzyści ekonomiczne.

Warto wspomnieć, że specyficzne – lecz bardzo interesujące zagadnienia reologiczne występują w biologii i medycynie. Wynika to stąd, iż wiele płynów ustrojowych (np. krew, mazi stawowe i różne rodzaje śluzów) wykazują złożone właściwości reologiczne [1]

1. PODSTAWOWE POJĘCIA W REOLOGII

Zależność między odkształceniem materiału a wywołującą je siłą można przeanalizować na przykładzie wydzielonego sześciennego elementu objętości tego materiału umieszczonego na stałej powierzchni (rys. 1.1). Jeżeli do górnej krawędzi tego sześcianu zostanie przyłożona siła F to powoduje ona ruch górnej jego podstawy, podczas gdy podstawa dolna pozostaje nieruchoma (przy założeniu, że sześcian jest idealnym ciałem stałym). Ten rodzaj deformacji określaną jest mianem **deformacji ścinającej** [2].



Rys. 1.1. Deformacja ścinająca

Stosunek przyłożonej siły F do powierzchni S , na którą działa ta siła to tzw. **naprężenie ścinające** (σ). Wyraża je wzór:

$$\sigma = F/S \quad (1)$$

Jednostką naprężenia ścinającego jest pascal [Pa] ($[Pa]=[N/m^2]$).

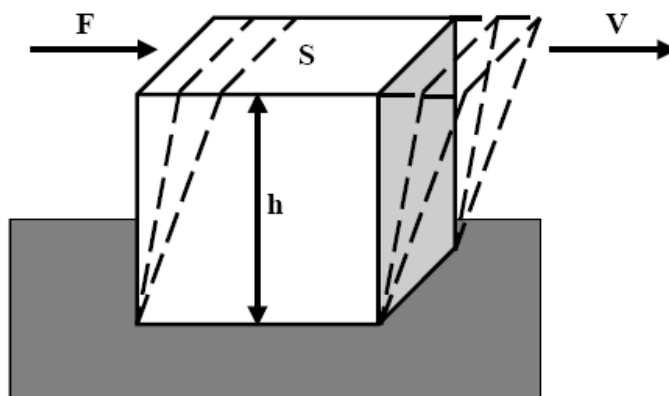
Istnieją dwa graniczne przypadki zachowania się materii:

- 1) natychmiastowe ustąpienie odkształcenia po ustaniu działania siły (odkształcenie sprężyste),
- 2) narastająca w czasie deformacja, nawet po ustaniu działania siły (płynięcie materii).

Pierwszy przypadek zachowania się materii jest typowy dla ciał stałych. Zgodnie

z prawem Hooke'a naprężenie ścinające jest wprost proporcjonalne do odkształcenia. W momencie usunięcia naprężenia odkształcenie natychmiast powraca do zera. Nie występuje tu żaden przepływ, tylko prosta deformacja zanikająca w momencie przzerwania działania siły.

W drugim przypadku zjawisko płynięcia materii można zobrazować na przykładzie sześciennego elementu objętości tej materii przy założeniu, że zachowuje się on jak idealna ciecz (rys. 1.2).



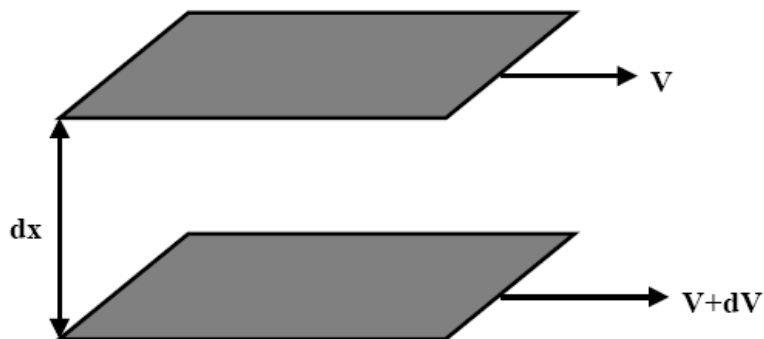
Rys. 1.2. Płynięcie materii

Po przyłożeniu do takiego sześcianu naprężenia ścinającego ulegnie on deformacji, podobnie jak w pierwszym przypadku, z tą jednak różnicą, że będzie ona narastała w sposób ciągły ze stałą prędkością. Stosunek tej prędkości V do wysokości sześcianu h to tzw. **szybkość ścinania** ($\dot{\gamma}$):

$$\dot{\gamma} = V/h \quad (2)$$

Przyłożona siła zewnętrzna, wywołująca płynięcie materii musi przewyciężyć przyciągające oddziaływania sił van der Waalsa między cząsteczkami. Ta zdolność płynów i plastycznych ciał stałych do stawiania oporu wewnętrznego przeciw płynięciu nazywa się **lepkością (tarcie wewnętrzne)**. Innymi słowy, lepkość jest wynikiem obecności sił tarcia wewnętrznego, które powstaje podczas ruchu jednej warstwy cieczy względem drugiej [2].

Zagadnienie to można wyjaśnić rozważając dwie warstwy cieczy o powierzchni S odległe od siebie o dx i poruszające się względem siebie z różną prędkością (rys. 1.3).



Rys. 1.3 Schematyczne przedstawienie płynięcia laminarnego (ścianania prostego).

Aby te dwie warstwy cieczy mogły się poruszać z różną prędkością należy przyłożyć do nich siłę F , którą wyrażają poniższe wzory:

$$F/S = \eta dV/dx \quad (3)$$

czyli

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

Wielkość η określana jest mianem **współczynnika tarcia wewnętrznego** lub **współczynnika lepkości dynamicznej**, czy też wprost **lepkości**.

Jednostką lepkości dynamicznej jest puaz (poise): $1P = 0.1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$. Często stosowana jest jednostka pochodna $\text{cP} = 10^{-2} P$. Zgodnie z obowiązującym układem SI zalecana jest jednostka $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (Pas).

Równania (3) i (4) wyrażają prawo Newtona, które jest spełnione podczas tzw. laminarnego przepływu cieczy, kiedy wektory prędkości cieczy są do siebie równoległe [1].

Oprócz pojęcia lepkości dynamicznej wprowadzono także pojęcie lepkości kinematycznej (η_k) równej stosunkowi lepkości dynamicznej do gęstości (ρ):

$$\eta_k = \eta/\rho \quad (5)$$

2. CIECZE NEWTONOWSKIE I NIENEWTONOWSKIE

Reologiczne zachowanie się cieczy można sklasyfikować dzieląc je na poniższe typy.

2.1 Ciecze newtonowskie

Ciecze newtonowskie wykazują one liniową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania. Prędkość narastania odkształcenia jest proporcjonalna do przyłożonego naprężenia ścinającego. W tym przypadku lepkość pozostaje stała niezależnie od wartości szybkości ścinania (rys. 2.1). Spełniają one prawo Newtona wyrażone wzorami (3) i (4). Przykładami cieczy newtonowskich są woda, oleje oraz silnie rozcieńczone roztwory polimerów.



Rys. 2.1.1 Krzywa płynięcia cieczy newtonowskich

Dlatego lepkość newtonowska η jest funkcją tylko temperatury i ciśnienia. Jest ona niezależna od szybkości ścinania. Tak więc krzywa płynięcia cieczy newtonowskiej, która jest zależnością naprężenia stycznego τ i szybkości ścinania jest prostą o nachyleniu η . W ten sposób ciecz newtonowską można wyczerpująco scharakteryzować przez jedną stałą η [3].

2.2 Ciecze nienewtonowskie

Lepkość (pozorna) η cieczy nienewtonowskich zależy m.in. od szybkości ścinania, kształtu naczynia, rodzaju procesu jakim uprzednio poddawano ciecz. Ciecze nienewtonowskie dzieli się na trzy podstawowe grupy:

2.2.1 Ciecze dla, których w dowolnym punkcie szybkość ścinania jest funkcją tylko naprężenia stycznego panującego w tym punkcie

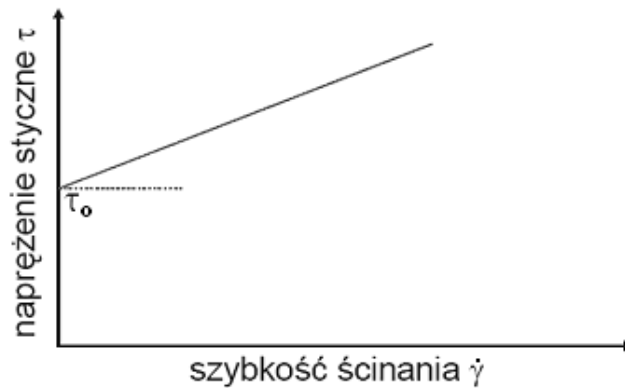
$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (6)$$

2.2.1a Ciało binghamowskie (plastyczne) - *zawiesiny, farby olejne, szlamy, pasta do zębów*

$$\tau - \tau_0 = \dot{\gamma} \eta \quad (7)$$

gdzie:

τ_0 – granica plastyczności

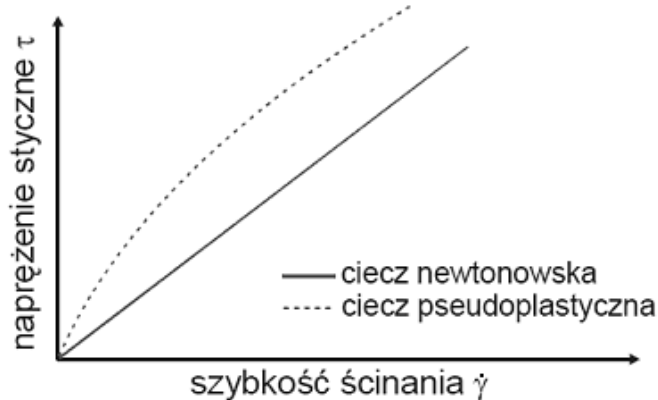


Rys. 2.2.1 Krzywa płynięcia ciała binghamowskiego

Uważa się, że w stanie spoczynku ciała binghamowskie posiadają strukturę trójwymiarową, której sprężystość jest dostatecznie duża, aby oprzeć się każdemu naprężeniu stycznemu mniejszemu od granicy płynięcia. Jeśli zostanie przekroczona

granica płynięcia, struktura ulega zniszczeniu i ciecz przybiera cechy cieczy newtonowskiej [3].

2.2.1b Ciecze pseudoplastyczne – zawiesiny cząstek niesymetrycznych lub roztwory polimerów, bądź stopione polimery.



Rys. 2.2.2 Krzywe płynięcia cieczy newtonowskiej i pseudoplastycznej

Stosunek naprężenia stycznego do szybkości ścinania (tzw. lepkość pozorna) maleje w miarę wzrostu szybkości ścinania. Empiryczną zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania przedstawia prawo wykładnicze:

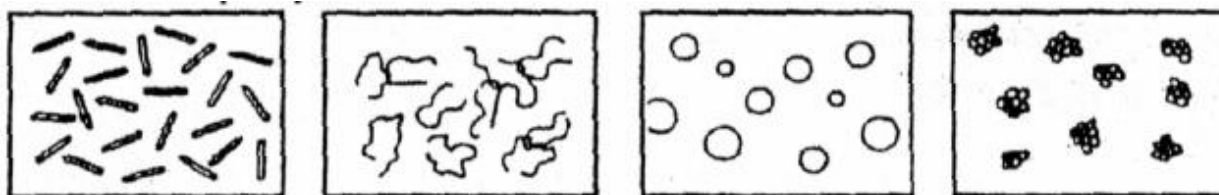
$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (8)$$

zatem

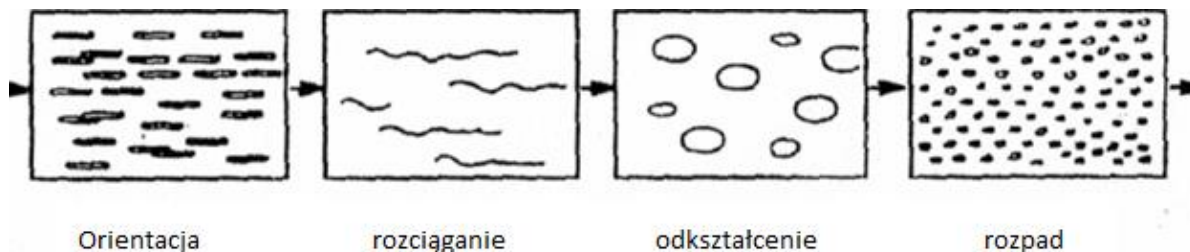
$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

Ponieważ dla cieczy pseudoplastycznych $n < 1$, lepkość pozorna maleje w miarę wzrostu szybkości ścinania.

W miarę wzrostu szybkości ścinania asymetryczne cząstki (rys. 2.2.3) podlegają stopniowemu uporządkowaniu czyli dłuższe cząstki układają się wzdłuż osi płynięcia (rys. 2.2.4). Lepkość pozorna spada do momentu, gdy ściślejsze ułożenie cząstek wzdłuż linii przepływu stanie się niemożliwe, krzywa płynięcia przechodzi wówczas w linię prostą [4].



Rys. 2.2.3 Ciecze pseudoplastyczne w spoczynku



Rys. 2.2.4 Płynięcie cieczy pseudoplastycznych w kierunku pokazanym przez strzałki.

2.2.1c Ciecze przejawiające dilatancję (ciecz dilatantna) – stężone zawiesiny, zol PVC



Rys. 2.2.5 Krzywe płynięcia cieczy newtonowskiej i dilatantna

W tym przypadku lepkość pozorna rośnie w miarę wzrostu szybkości ścinania (rys. 2.2.5). Dla modelu potęgowej wartość n jest większa od 1.

Podczas ścinania zawiesiny w zakresie małych szybkości ścinania nośnik spełnia rolę smaru czyli zmniejsza lepkość zatem naprężenia styczne są stosunkowo

niewielkie. Ciasne upakowanie cząstek ulega zniszczeniu w miarę wzrostu szybkości ścinania. Powoduje to pewne rozszerzenie (dylatację) zawiesiny. Nośnik nie jest w stanie spełniać roli smaru, więc naprężenie niezbędne dla utrzymania przepływu znacznie wzrasta, co powoduje wzrost lepkości pozornej wraz ze wzrostem szybkości ścinania [5].

2.2.2 Ciecze nienewtonowskie, których właściwości reologiczne zmieniają się w czasie

2.2.2a Ciecze tiksotropowe

Tiksotropia oznacza izotermiczną zmianę konsystencji cieczy pod wpływem ruchu mechanicznego. Przedstawiając zagadnienie bardziej obrazowo można powiedzieć, że układ ma właściwości tiksotropowe, jeżeli w spoczynku zachowuje konsystencję żelu, a w trakcie mieszania staje się ciekły. Po ustaniu działania sił ścinających (mieszania – niszczenia struktury tiksotropowej) układ powraca do stanu poprzedniego. Z postaci ciekłej - zolu - przechodzi w stan żelu, czemu towarzyszy znaczny wzrost lepkości (rys. 2.2.6.). Można przyjąć, że przy określonej szybkości ścinania ustala się równowaga pomiędzy szybkością wzajemnego przemieszczania się cząstek a szybkością odtwarzania oddziaływań międzycząsteczkowych odpowiadających za utworzenie żelu w stanie spoczynku. W wyniku niszczenia struktury żelu, która będzie nazywana odtąd strukturą tiksotropową, lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Natomiast gdy szybkość ścinania jest zmniejszana, lepkość wzrasta, ale zwykle już o wartość mniejszą, niż wynosił początkowy jej spadek [6].

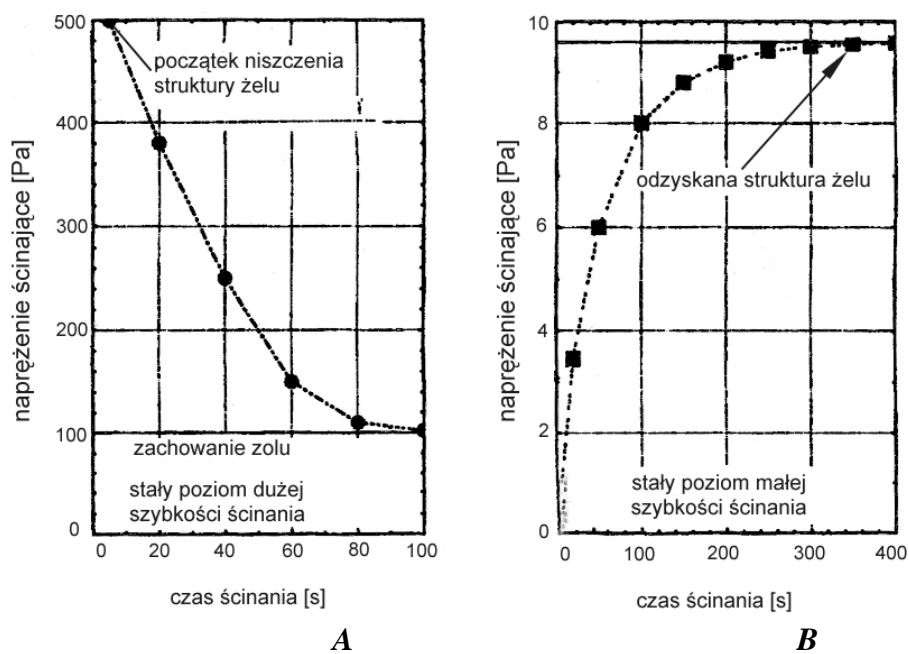
Ilościowej oceny właściwości tiksotropowej cieczy dokonuje się przy użyciu reometrów rotacyjnych. Pomiary wykonane za pomocą reometru pozwalają obserwować związane z tiksotropią zmniejszenie naprężenia ścinającego w czasie przy ustalonej szybkości ścinania. Pomiar szybkości odtwarzania struktury tiksotropowej ma często większe znaczenie techniczne niż pomiar szybkości i stopnia jej niszczenia, ponieważ to właśnie prędkość odtwarzania jest istotnym czynnikiem w procesach krzepnięcia, ściekania i poziomowania. Powrót ten oznacza, że pozostawiony

w spoczynku płyn znajdujący się początkowo w stanie zolu odbudowuje strukturę żelu [7].

Pomiar właściwości reologicznych przy zerowym naprężeniu stycznym τ nie jest możliwy. Dlatego trzeba wybrać kilka małych wartości naprężeń ścinających, przy których struktury zdążą się odbudować, a potem ekstrapolować do wartości $\tau \rightarrow 0$. Zależność naprężenia ścinającego od czasu dla ustalonej szybkości ścinania pokazano na rys. 2.2.6. Wspomniana struktura żelu może być przedstawiona jako dwufazowy układ,

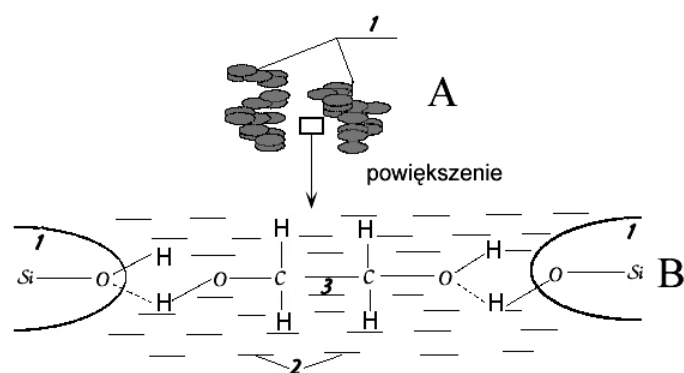
w którym jedna faza, zwykle w postaci sztywnych cząstek ciała stałego lub aglomeratów makrocząsteczek, tworzy nieuporządkowaną przestrzenną sieć, a druga faza, w postaci rozpraszającej cieczy, wypełnia wolne przestrzenie w tej sieci. Tworzenie się takiej sieci jest wynikiem mechanicznego zazębienia się cząstek lub oddziaływania sił międzycząsteczkowych (oddziaływań Van der Walsa). W żelach tiksotropowych,

w odróżnieniu od innych żeli, odwracalna przemiana żel-zol występuje pod wpływem działania naprężeń ścinających, rozciągających itp.



Rys. 2.2.6 Zależność naprężenia ścinającego od czasu odkształcenia w fazach niszczenia – *A* i odbudowy – *B* struktury tiksotropowej płynów

Efekt tiksotropii wywołany jest najczęściej obecnością środka tiksotropującego w cieczy (rys. 2.2.7). Tworzące się między ziarnami wiązania, np. wiązania wodorowe, są na tyle słabe, iż wskutek naprężeń ścinających, powodujących płynięcie, następuje ich rozerwanie. Po zaniku tych naprężeń, gdy ciecz pozostaje w spoczynku, następuje odtworzenie wiązań, a zatem odbudowanie struktury tiksotropowej. Ważnym zagadnieniem jest tutaj odpowiednie zdyspergowanie środka tiksotropującego [9], by uzyskać optymalny układ oddziaływań.



Rys. 2.2.7 Schemat ilustrujący tworzenie się wiązań wodorowych między ziarnami środka tiksotropującego: 1- ziarna krzemionki koloidalnej, 2- faza ciekła, 3- promotor tiksotropii (np. glikol etylenowy), A – ciecz tiksotropowa, B – schematyczne przedstawienie oddziaływań między składnikami

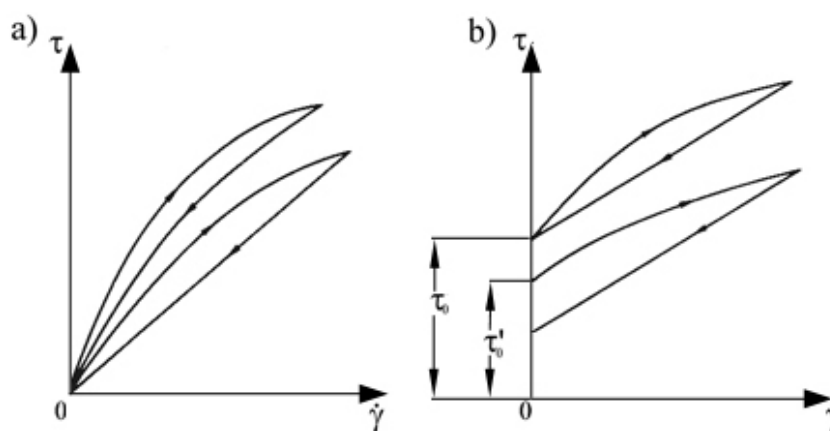
Właściwości tiksotropowe nadawane są roztworom polimerów przez wprowadzenie do zwykłych płynów dodatków tiksotropujących. Najczęściej są to:

- związki nieorganiczne o silnie rozwiniętej powierzchni, np. krzemionka koloidalna o nazwach handlowych Aerosil, Cab – O – Sil, HDK;
- mydła metaliczne kwasów tłuszczowych i naftenowych, np. stearynian glinu, naftenian cynku;
- organofilizowane gliny smektyczne (Benathix, Bentone 18C, Tixogel, Millithix 925);
- dodatki organiczne: woski, małowcząsteczkowy polietylen, zdepolimeryzowany kauczuk, modyfikowany, uwodorniony olej rycynowy (Armogel, Thixcin R i GR,

Thixotrol ST i GST

- karboksymetyloceluloza, guma ksantanowa - dla układów wodnych.

Zjawisko tiksotropii można zilustrować za pomocą krzywych płynięcia cieczy w układzie naprężenie styczne-szybkość ścinania ($\tau - \dot{\gamma}$) dla stopniowo wzrastających, a następnie stopniowo malejących szybkości ścinania. Jest to jedna z metod charakteryzowania substancji tiksotropujących. W przypadku kompozycji tiksotropowych krzywe te tworzą charakterystyczne pętle histerezy (rys. 2.2.8),



których kształt i rozmiary powierzchni są traktowane jako ilościowa miara tiksotropii.

Rys. 2.2.8 Przykłady histerezy krzywych płynięcia płynów: a) nie mających granicy płynięcia, b) mających granicę płynięcia (strzałkami na krzywych zaznaczono pomiar lepkości dla rosnących szybkości ścinania – grot w górę, a dla malejących szybkości ścinania – grot w dół); τ - naprężenie styczne, $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania

Na rysunku 2.2.8. pokazano pętlę histerezy lepkości dla płynów tiksotropowych nie mających granicy płynięcia (rys.2.2.8.a) i mających tę granicę (τ_0 i τ'_0 , rys.2.2.8.b). Dla tego samego płynu pętla może mieć zmieniony kształt w przypadku modyfikacji przyrostu szybkości ścinania w czasie, co niejednokrotnie utrudnia wykorzystanie jej jako metody charakteryzującej ilościowo tiksotropię. Na podstawie pętli histerezy można również określić naprężenie graniczne przed i po zniszczeniu struktury tiksotropowej, jako punkty przecięcia osi naprężeń. Miarą ilościową efektu

tiksotropii jest powierzchnia pętli histerezy lepkości [8]. Powierzchnia ta ma wymiar energii dostarczonej do ścinanej objętości próbki, zgodnie z faktem, że do zniszczenia struktury tiksotropowej wymagana jest energia. Niestety uzyskana wielkość zależy od warunków pomiaru, w szczególności od czasu mierzonego od momentu zmiany szybkości ścinania do momentu pomiaru naprężenia [10].

Green i Weltman opracowali metodę badania właściwości tiksotropowych polegającą na określeniu współczynnika chronotiksotropii B , charakteryzującego szybkość rozpadu struktury tiksotropowej w czasie, przy stałej szybkości ścinania, a także współczynnika mobilotiksotropii M , który charakteryzuje zmiany właściwości układu tiksotropowego, wywołanego rosnącą szybkością ścinania. Obydwa współczynniki można wyznaczyć przy pomocy reometru obrotowego [6].

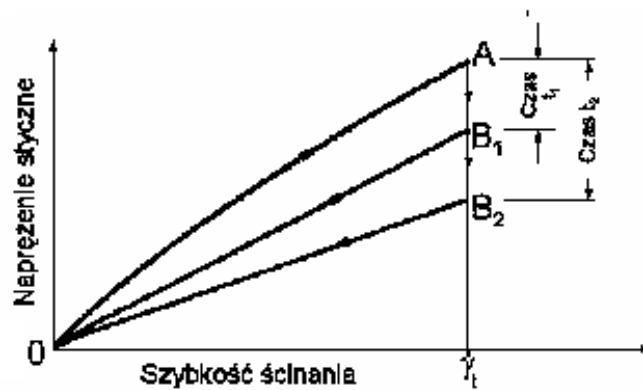
Zasadę wyznaczania współczynnika chronotiksotropii przedstawiono na rys. 2.2.9. Badaną ciecz poddaje się ścinaniu z maksymalną, wstępnie założoną szybkością. Po upływie czasu t_1 naprężenie styczne maleje do pewnej wartości (B_1) (rys. 2.2.9). Następnie mierzy się naprężenie przy malejącej szybkości ścinania, co pozwala na wyznaczenie pętli histerezy. Pozostawieniu cieczy w spoczynku dla odbudowy struktury tiksotropowej wykonuje się ponowne pomiary, podczas których ścinanie z maksymalną szybkością przedłuża się do czasu t_2 . Następuje wtedy większe zmniejszenie naprężenia stycznego, do B_2 (rys. 2.2.9). Styczne do krzywych płynięcia w punktach B_1 i B_2 odpowiadają lepkością pozornym η_1 i η_2 [7].

Współczynnik chronotiksotropii (B) wyraża się wzorem:

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_2}{lg \frac{t_2}{t_1}} \quad (10)$$

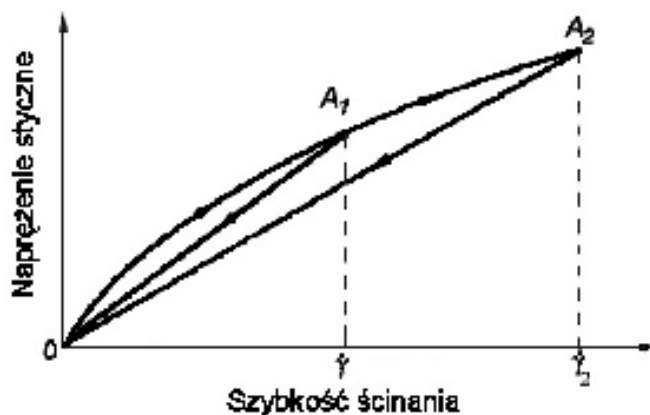
gdzie:

η_1, η_2 – lepkości pozorne przy szybkości $\dot{\gamma}_t$ dla czasów ścinania – odpowiednio: t_1 i t_2 .



Rys. 2.2.9 Metoda określania współczynnika chronotiksotropii (opis w tekście)

Dla obliczenia współczynnika mobilotiksotropii (M) niezbędne jest wyznaczenie dwóch pętli histerezy, z których każdą badano dla dwóch maksymalnych szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ i $\dot{\gamma}_2$ (rys. 2.2.10.).



Rys.2.2.10. Metoda określania współczynnika mobilotiksotropii (opis w tekście).

Jeżeli lepkości pozorne, odpowiadające dolnym gałęziom pętli histerezy A_1O i A_2O (rys. 2.2.10), wynoszą odpowiednio η_1 i η_2 , wówczas współczynnik mobilotiksotropii oblicza się ze wzoru:

$$M = \frac{\eta^1 - \eta^2}{\lg \frac{\dot{\gamma}^2}{\dot{\gamma}^1}} \quad (11)$$

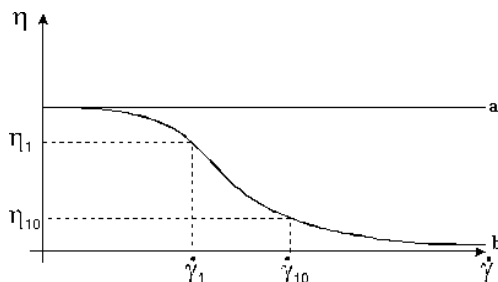
gdzie:

η_1, η_2 – lepkości pozorne odpowiadające pomiarom pętli histerezy dla: $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$.

Inna metoda charakteryzowania substancji tiksotropowych to metoda wyznaczenia indeksu tiksotropii IT na podstawie krzywej płynięcia (rys. 2.2.11). Indeks tiksotropii jest określony wzorem [10]:

$$IT = \frac{\eta^1}{\eta^{10}} \quad (12)$$

gdzie: η_1, η_{10} – lepkości pozorne odpowiadające szybkościom ścinania: $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_{10}$,
 $\dot{\gamma}_{10} = 10 \dot{\gamma}_1$



Rys. 2.2.11 Krzywe płynięcia: a-cieczy newtonowskiej, b-cieczy tiksotropowej

2.2.2.b. Ciecze antytiksotropowe (ciecze wykazujące reopeksję)

W tym przypadku przy ścinaniu typowe dla tych cieczy jest formowanie się struktury. Na przykład dla gipsu po gwałtownym wstrząśnięciu czas zestalania wyniósł 40 min., natomiast po łagodnym obracaniu naczynia z zawiesiną 20 sek.. Wskazuje to

na fakt, że niezbyt gwałtowne ścinanie ułatwia powstawanie struktury, podczas gdy gwałtowne ścinanie (wstrząsanie) niszczy ją. Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości ścinania odbudowa struktury jest niemożliwa, struktura wówczas ulega zniszczeniu [11].

2.2.3 Ciecze lepkosprężyste

Są to ciecze te wykazują cechy zarówno cieczy jak i ciał stałych. Typowym przykładem cieczy lepkosprężystej jest smoła wykazująca pewną sprężystość postaci, choć jest jednocześnie cieczą bardzo lepką. Ciecz ta względem lepkości spełnia prawo Newtona a względem sprężystości prawo Hooke'a. Ciecze te spełniają wyprowadzone przez Maxwella równanie:

$$\gamma = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\tau}{G} \quad (13)$$

gdzie:

G - moduł sztywności,

$\tau = \tau + \tau\sigma$ – wzrost naprężenia ścinania.

2.2.3.1 Lepkosprężystość

Lepkosprężystością określa się jednoczesne występowanie właściwości lepkich i sprężystych ośrodka. Właściwości lepkie są związane z występowaniem odkształceń nieodwracalnych (przepływem), których stopień - pod działaniem określonej siły - ciągle zwiększa się z upływem czasu. Lepkość jest miarą oporów stawianych przez materiał podczas przepływu. Właściwości sprężyste są związane z występowaniem odkształceń odwracalnych, które zanikają natychmiast po ustaniu działania przyczyny (siły). Sprężystość jest więc miarą zdolności materiału do natychmiastowego powrotu do pierwotnej postaci po odciążeniu.

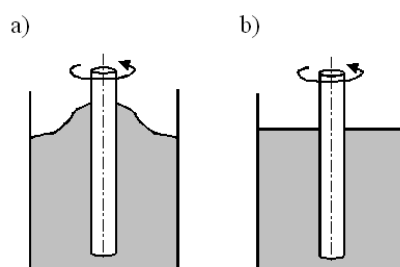
Zachowanie się materiału rzeczywistego, tzn. zachowanie *bardziej sprężyste*

lub *bardziej lepkie* zależy od czasu, który na ogół odnosi się do pewnego *czasu odniesienia* charakterystycznego dla danego materiału. Ogólnie można stwierdzić, że im szybciej następuje proces odkształcania, tym materiał zachowuje się bardziej sprężyste, zaś im odkształcanie przebiega wolniej, tym w materiale przeważają własności plastyczne.

2.2.3.2 Zjawiska charakterystyczne lepkosprężystości

Analizę zachowania się ośrodków lepkosprężystych ułatwia uwzględnianie pewnych zjawisk, charakterystycznych dla tych ośrodków. Spośród nich, wymienimy istotniejsze.

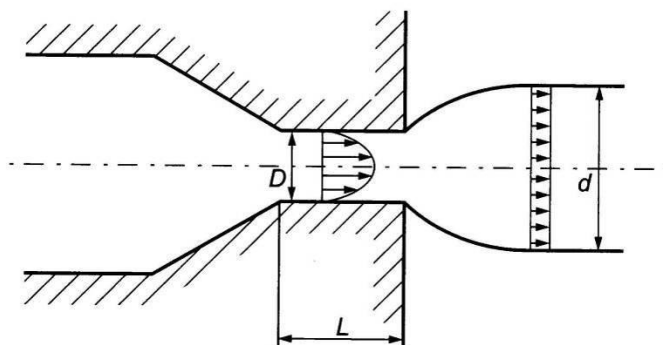
2.2.3.2a Efekt Weissenberga



Rys. 2.2.12 Schemat efektu Weissenberga w przepływie Couette'a: a) ciecz lepkosprężysta, b) ciecz newtonowska

Efekt Weissenberga jest to przepływ w warunkach ścinania pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami, z których jeden wykonuje ruch obrotowy (rys. 2.2.12). Podczas takiego przepływu obserwuje się, charakterystyczne podnoszenie powierzchni swobodnej przy obracającym się cylindrze wewnętrznym (rys. 2.2.12a). Efekt ten jest wynikiem generowania podczas przepływu ścinającego dodatkowych naprężeń będących naprężeniami normalnymi. Efektu tego nie daje się zauważyć w przypadku badania cieczy newtonowskiej (rys. 2.2.12b)

2.2.3.2b Efekt Barusa



Rys. 2.2.13 Schemat efektu Barusa, d - średnica strugi tworzywa, D - średnica kapilary, L - długość kapilary

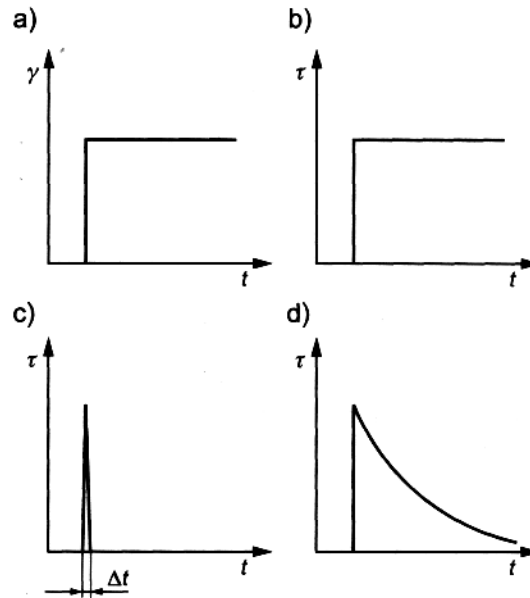
Efekt Barusa polega na rozszerzaniu się strugi cieczy wypływającej z kapilary. Rozszerzanie strugi jest charakterystyczne dla materiałów lepkosprężystych. Jest on efektem występowania przy przepływie ścinającym niezerowych różnic naprężeń normalnych.

2.2.3.3 Opis właściwości lepkosprężystych

Podstawową metodą opisu lepkosprężystości jest liniowa kombinacja uwzględniania właściwości lepkich i sprężystych. W rezultacie uzyskuje się liniowe związki naprężeń i odkształceń (lub ich pochodnych czasowych). Współczynniki liniowych związków (moduł sprężystości i lepkość) są stałe, tzn. niezależne od odkształcenia. Warunkiem ujęcia właściwości rzeczywistych ciał lepkosprężystych, za pomocą liniowych związków naprężeń i odkształceń, jest ograniczenie odkształceń do małych wartości. Podstawowymi zjawiskami badanymi, tutaj są:

- badania relaksacji naprężeń, tzn. pomiary zmiany naprężenia w materiale po skokowej zmianie odkształcenia (lub prędkości odkształcenia),
- badania pełzania ciał, czyli pomiary zmiany odkształcenia po skokowej zmianie naprężenia,
- badania dynamiczne, w których rejestruje się zmiany naprężenia (lub

odkształcenia), wywoływane przez dynamiczne (np. oscylacyjne, sinusoidalne) zmiany odkształcenia.



Rys. 2.2.14 Przebieg relaksacji naprężenia τ , po skokowym przyroście odkształcenia γ , zrealizowanym w czasie Δt : a) skokowa zmiana odkształcenia, b) odpowiedź ciała sprężystego - Hooke'a, c) ciecz lepka newtonowska, d) ciecz lepkosprężysta

Na rysunku 2.2.14 przedstawiono przebieg zjawiska relaksacji naprężeń w odniesieniu do trzech typów materiału: sprężystego, lepkiego i lepkosprężystego. Jak widać w przypadku nagłego, skokowego przyrostu odkształcenia (zrealizowanego w czasie Δt), materiał sprężysty nie wykazuje relaksacji naprężeń, materiał lepki relaksuje natychmiast (po osiągnięciu zadanego odkształcenia) do zera, natomiast materiał lepkosprężysty relaksuje z pewnym opóźnieniem.

3. MECHANICZNE MODELE REOLOGICZNE

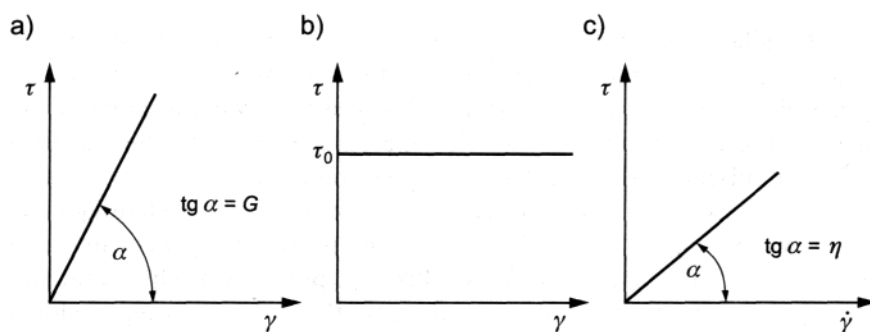
3.1 Modele ciał doskonałych

W celu opisanie właściwości reologicznych materiałów wprowadzane są modele mechaniczne. Odzwierciedlają one zachowanie się materiałów w określonych warunkach obciążenia i odkształcenia. Podstawowe znaczenie mają modele ciał doskonałych, których właściwości reologiczne są dokładnie zdefiniowane. Reprezentują one podstawowe typy odkształcania się materiału:

- odkształcenie sprężyste (odwracalne),
- odkształcenie plastyczne (nieodwracalne),
- odkształcenie opóźnione.

Ciałami doskonałymi są:

- ciało doskonale sprężyste - Hooke'a,
- ciało doskonale plastyczne - St. Venanta,
- ciało doskonale lepkie - Newtona.



Rys. 3.1 Podstawowe charakterystyki: a) ciało doskonale sprężyste Hooke'a, b) ciało doskonale plastyczne St. Venanta, c) ciało doskonale lepkie Newtona

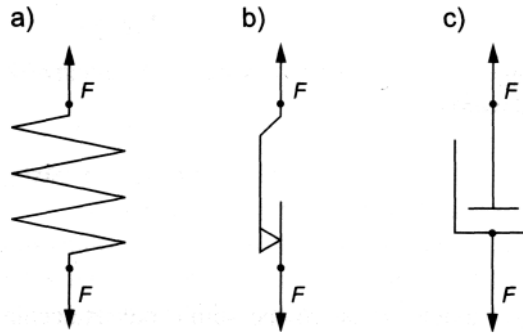
W odniesieniu do ścinania właściwości reologiczne tych ciał opisują odpowiednio zależności:

$$\tau = G\gamma - \text{ciało doskonale sprężyste Hooke'a} \quad (14)$$

$$\tau = \tau_p - \text{ciało doskonale plastyczne St. Venanta} \quad (15)$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma} - \text{płyn doskonale lepki Newtona} \quad (16)$$

Modele mechaniczne ciał doskonałych odzwierciedlają ich właściwości reologiczne zgodnie z równaniami (14) - (16).



Rys. 3.2. Modele mechaniczne: a) ciało sprężyste Hooke'a, b) ciało doskonale plastyczne St. Venanta, c) płyn doskonale lepki Newtona

I tak, modelem mechanicznym ciała doskonale sprężystego jest spiralna sprężyna przedstawiona na rys. 3.2a. Wydłużenie tej sprężyny jest proporcjonalne do przyłożonej siły F , przy czym przyłożenie siły wywołuje natychmiast odpowiednie wydłużenie, natomiast jej odjęcie natychmiastowy powrót do stanu pierwotnego. Takie zachowanie jest więc pełną analogią ciała doskonale sprężystego.

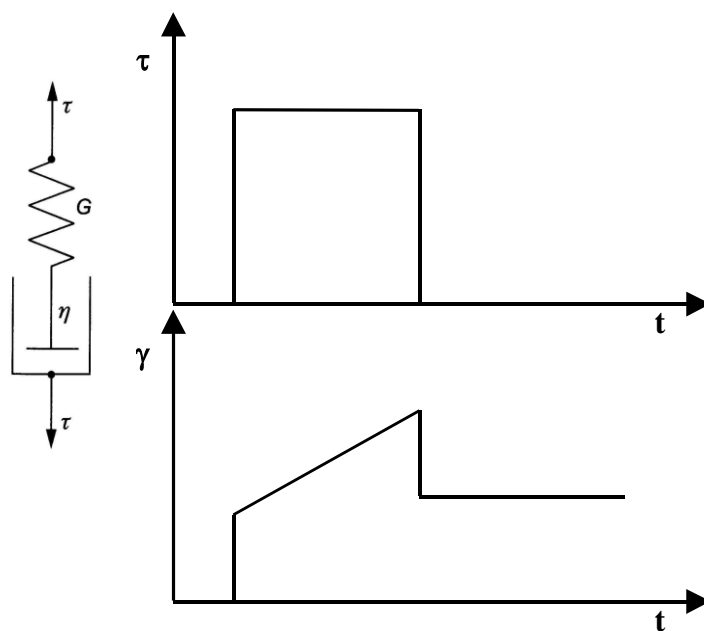
Modelem ciała doskonale plastycznego jest suwak, przedstawiony na rys. 3.2b. Wydłużenie nie jest tutaj możliwe, dopóki przyłożona do suwaka siła F nie przekroczy wartości granicznej równej sile tarcia statycznego. Po przekroczeniu tej wartości następuje wydłużenie pod działaniem stałej siły, przy czym odciążenie nie spowoduje powrotu do pierwotnego położenia suwaka. Jest to więc analogia ciała doskonale plastycznego. Modelem płynu doskonale lepkiego jest tłumik hydrauliczny, przedstawiony schematycznie na rys. 3.2c. Jest to tłok z otworami poruszający się w cylindrze wypełnionym lepłą cieczą. W tym przypadku przyłożona siła F wywoła odpowiednią stałą prędkość wydłużania, przy czym odjęcie tej siły nie spowoduje powrotu do pierwotnego położenia tłoka. Jest to więc analogia do zachowania się płynu doskonale lepkiego.

Modele mechaniczne ciał o złożonych właściwościach reologicznych uzyskuje się przez odpowiednie połączenia trzech modeli ciał doskonałych. Modele mogą się różnić rodzajem i liczbą elementów użytych do ich budowy oraz sposobem połączenia, które mogą być szeregowe lub równoległe. Przy połączeniu szeregowym odkształcenia elementów sumują się, a naprężenia są takie same. Przy połączeniu równoległym odkształcenia są takie same, a sumują się naprężenia.

Podstawowymi modelami lepkosprężystości liniowej są szeregowe i równoległe połączenia modeli Hooke'a i Newtona.

3.1.1 Model Maxwella

W tym modelu sprężyna i tłumik połączone są szeregowo, oznacza to, że naprężenia ścinające w obu elementach są zawsze identyczne a deformacje te są addytywne.



Rys. 3.3 Model Maxwella i wykres pełzania i relaksacji dla przyłożonego naprężenia

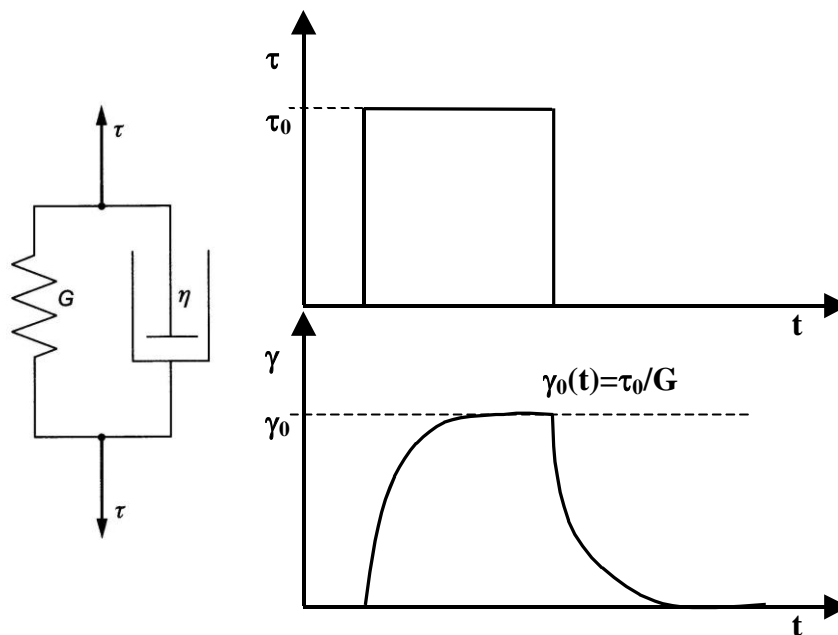
$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta \quad (17)$$

$$\tau = \tau_G = \tau_\eta \quad (18)$$

Podstawiając równania (14) i (16), a następnie rozwiązując równanie różniczkowe otrzymujemy następujący opis odkształcenia w ciele opisanym modelem Maxwella:

$$\gamma = \frac{\tau}{\eta} t + \frac{\tau}{G} \quad (19)$$

3.1.2 Model Kelvina-Voigta



Rys. 3.4 Model Kelvina- Voigta i wykres pełzania i relaksacji dla przyłożonego naprężenia

Całkowite odkształcenie γ równe jest odkształceniu obu elementów: sprężyny i tłumika.

$$\gamma_G = \gamma_\eta = \gamma \quad (20)$$

Naprężenie τ równe jest sumie naprężeń działających na tłumik τ_η i na sprężynę τ_G . Podstawienie równań stanu dla sprężystej reakcji sprężyny i lepkiej reakcji cieczy newtonowskiej a następnie rozwiązanie równania różniczkowego prowadzi do:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \left(1 - e^{-\frac{G}{\tau} t} \right) = \gamma_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{G}{\tau} t} \right) \quad (21)$$

Bardziej złożone modele otrzymujemy analogicznie łącząc w określony sposób przedstawione powyżej proste elementy.

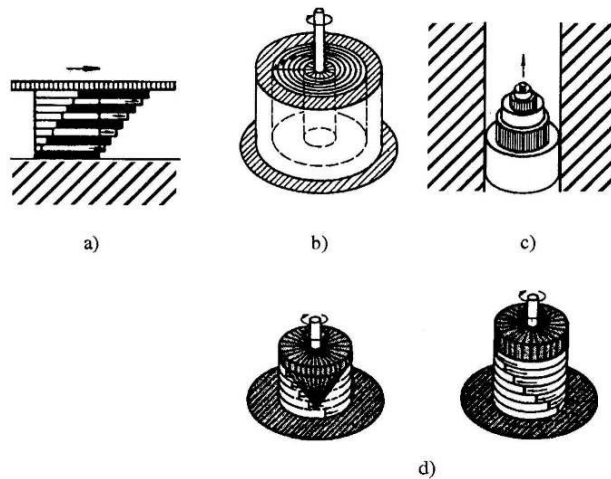
4. POMIAR WŁAŚCIWOŚCI LEPKICH I LEPKOSPĘŻYSTYCH

Przyrządy do mierzenia właściwości lepkospężystych ciał stałych, półstałych i płynnych nazywane są reometrami.

Przyrządy, których zastosowanie ogranicza się do pomiarów zachowania czysto lepkiego przepływu płynów, są nazywane lepkościomierzami.

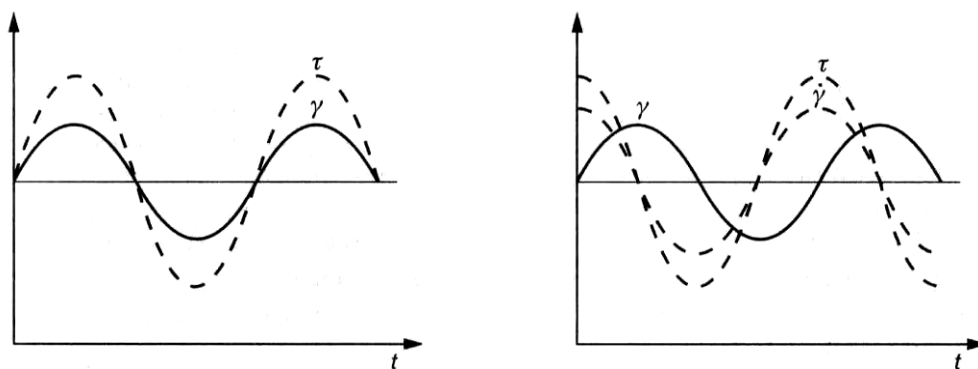
W odniesieniu do cieczy wyróżniamy cztery podstawowe przypadki przepływu wywołanego ścinaniem:

- Przepływ między dwiema równoległymi płaskimi płytkami,
- Przepływ w pierścieniowej szczelinie między dwoma koncentrycznymi cylindrami,
- Przepływ przez rury, wałę lub kapilary,
- Przepływ między dwiema płytkami równoległymi lub między układami czujników stożek-płytki reometrów rotacyjnych, gdy jeden jest nieruchomy, a drugi obraca się.



Ryc. 4.1 Modele różnych typów przepływu: a) przepływ między dwiema równoległymi płytkami, b) przepływ kołowy w pierścieniowej szczelinie między dwoma współosiowymi cylindrami, c) przepływ przez kapilary, rurki, wałę i kanały, d) przepływ między stożkiem a płaszczyzną lub między dwiema równoległymi płytkami

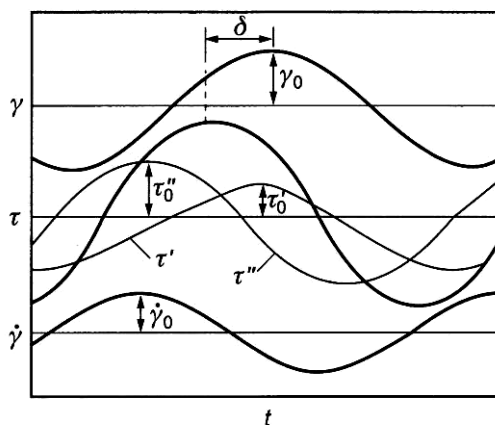
W pewnych przypadkach, zamiast stosowania stałego obciążenia prowadzącego do przepływu ustalonego, prowadzi się badania poddając próbki zmiennym, oscylacyjnym wymuszeniom. Wywołuje to oscylacyjny charakter naprężenia ścinającego.



Rys. 4.2 Zasada pomiaru dynamicznego (oscylacyjnego)

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (22)$$

Poniżej przedstawiono wykresy przyłożonych odkształceń oraz uzyskanych wynikowych krzywych naprężenia. Reakcja ciała sprężystego jest zgodna w fazie z odkształceniem. Ciecz lepka reaguje z przesunięciem w fazie o 90° natomiast przesunięcie w ciele lepkosprężystym zawiera się pomiędzy 0° a 90° .



Rys. 4.3 Pomiar oscylacyjny

Dokonując pomiarów w trybie kontrolowanego naprężenia, odkształcenie można przedstawić w postaci następującej funkcji:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (23)$$

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (24)$$

Innym parametrem odpowiadającym pomiarom dokonywanym w warunkach statycznych obciążeń jest zespolony moduł sprężystości przedstawiony w postaci:

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = G' + iG'' = \tau_0(t) / \gamma_E(t) \quad (25)$$

Jest to stosunek amplitudy naprężeń do amplitudy odkształceń w czasie obciążeń oscylacyjnych. Stosunek G' do G'' mówi o udziale części lepkiej i wyraża się tangensem kąta przesunięcia fazowego

$$\frac{G''}{G'} = \operatorname{tg} \delta \quad (26)$$

Podobne zależności można przedstawić dla lepkości zespolonej

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} = \eta' + i\eta'' \quad (27)$$

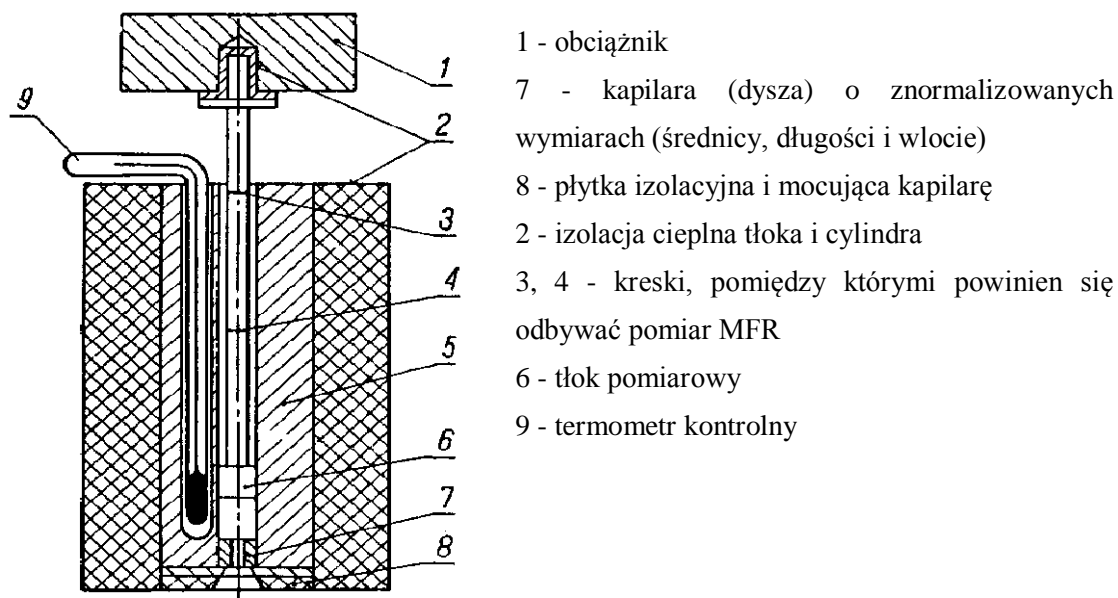
oraz podatności zespolonej

$$J^* = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \quad (28)$$

Przedstawione zależności zostaną zastosowane do opisu właściwości mechanicznych badanych elastomerów w dalszej części tego opracowania.

4.1 Zastosowanie reometrii kapilarnej do badania właściwości przetwórczych polimerów

Płynięcie stopionych polimerów jest najczęściej badane za pomocą reometrów kapilarnych. Przykład prostego, obciążnikowego aparatu, tzw. plastometru przedstawiono na rys. 4.4 [13].



Rys. 4.4 Schemat plastometru do oznaczania wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) stopionych polimerów

Reometry kapilarne stosowane są powszechnie do badania technologicznych właściwości stopionych termoplastów. Najważniejsze z nich to: masowy i objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (skrót z angielskiego odpowiednio: MFR - *melt flow rate* i MVR - *melt volume rate*), krzywe płynięcia. Najbardziej rozpowszechnione są proste obciążnikowe aparaty kapilarne zwane plastometrami używane do oznaczeń MFR (rys. 2.2.12). Plastometry zawdzięczają swe zastosowanie do badania stopionych polimerów takim zaletom jak: prostota budowy i obsługi, dobra powtarzalność wyników. Fakt, że

próbka po zbadaniu jej płynności opuszcza aparat, zapobiega przegrzewaniu się stopu i gromadzeniu w cylindrze pomiarowym produktów rozkładu. Wadami metody są:

- straty na wlocie do kapilary, które dla krótkich kapilar wymagają uwzględnienia poprawki Bagley'a,
- straty na wylocie z kapilary,
- poślizg na ścianie, powodujący zmianę warunków brzegowych.

Poprawkę Bagle'ya można oszacować oznaczając krzywe płynięcia dla kilku kapilar

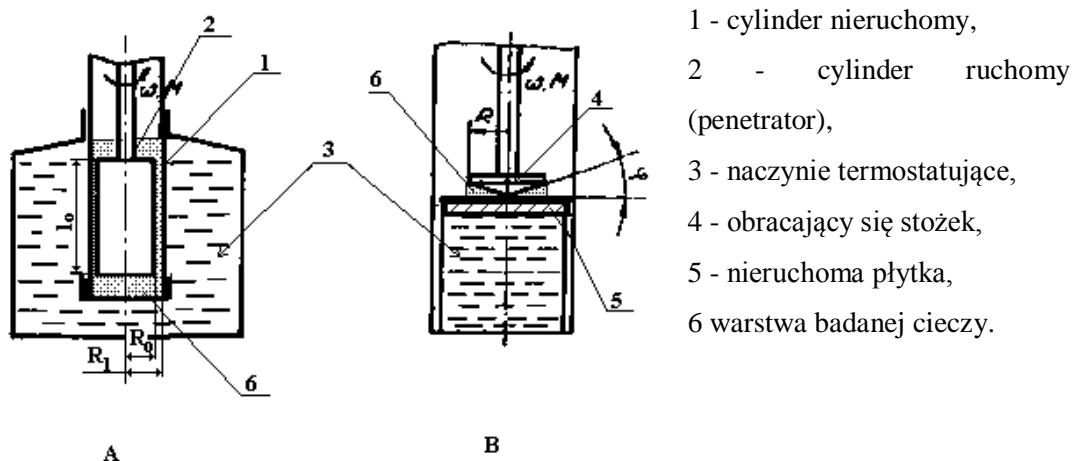
o jednakowej średnicy i różnej długości.

Pomiary plastometryczne wykorzystywane są również do przeprowadzenia pewnych testów technicznych, które bywają przydatne do oceny zachowania się stopu podczas jego przetwórstwa, zwłaszcza metodą wytłaczania. I tak, wiele norm krajów europejskich zaleca, aby podczas badania MFR oznaczać na próbkach wytłaczanych odcinków współczynnik spęczenia stopu, β ($\beta = d_w/d_k$, gdzie d_w oznacza średnicę wytłaczanego odcinka stopu, zaś d_k - średnicę kapilary użytej do oznaczeń). Zwiększenie średnicy strugi jest miarą właściwości lepkosprężystych polimeru i ma istotny wpływ na jakość wytłaczanych z niego profili. Inną cechą polimeru, którą można wyznaczyć podczas badania krzywej płynięcia jest tzw. krytyczne naprężenie styczne, po przekroczeniu którego następuje uszkodzenie powierzchni wytłaczanego odcinka: efekt „skóry rekina” („*sharkskin*”) i spękanie powierzchni wytłoczki („*melt fracture*”). Efekty tego typu pojawiające się podczas wytłaczania, mogą radykalnie pogarszać jakość powierzchni (wzrost jej chropowatości) produkowanych wyrobów. Dlatego wyznaczenie krytycznego naprężenia stycznego (rzadziej krytycznej szybkości ścinania) podczas pomiarów plastometrycznych ma duże znaczenie technologiczne.

4.2 Zastosowanie reometrów obrotowych do wyznaczenia krzywych płynięcia polimerów

Badanie krzywych płynięcia za pomocą reometrów obrotowych polega na pomiarze momentu obrotowego na ścianie cylindra (bądź innego elementu pomiarowego), znajdującego się wewnątrz cieczy poddawanej ścinaniu między dwoma

walcami, z których wewnętrzny jest ruchomy a zewnętrzny nieruchomy (rys. 17).
Możliwy jest także układ odwrotny [11].



Rys. 4.5 Schemat naczynka pomiarowego w viskozymetrze typu : A - cylinder-cylinder; oraz
B - stożek-płytką

Wskutek oporu badanej substancji obrót walca jest hamowany tym bardziej, im większa jest lepkość cieczy. Ruchomy cylinder wewnętrzny połączony jest z urządzeniem pomiarowym, którego wskazania są proporcjonalne do naprężenia stycznego działającego na ścinaną ciecz. Na rysunku pokazano również schemat reometru rotacyjnego typu stożek - płytką, w którym elementami pomiarowymi są obracający się stożek o kącie nachylenia φ oraz nieruchoma płytką. Inne stosowane rozwiązania to reometry płytką - płytką oraz obracający się cylinder w naczyniu o „nieskończenie” dużej średnicy (viskozymetr Brookfielda).

Pomiar krzywej płynięcia cieczy newtonowskiej za pomocą reometru rotacyjnego dla wybranego układu cylinder-cylinder sprowadza się zatem do odczytywania wskazań miernika momentu skręcającego dla zmienianych prędkości obrotowych penetratora. Następnie, dla obliczenia wartości naprężeń stycznych, szybkości ścinania i lepkości. W praktyce postępuje się nieco inaczej: znając, lub wyznaczając na podstawie uprzedniego badania cieczy wzorcowych o znanej lepkości, stałe naczyniek pomiarowych wystarczy podstawić je do odpowiednich wzorów, co znakomicie

upraszcza obliczenia.

4.2.1 Zastosowanie reometrii obrotowej

Reometry rotacyjne różnych typów stosowane są najczęściej do badania właściwości reologicznych roztworów, dyspersji polimerów i oligomerów, również i takich, które wykazują tiksotropię. Ta ostatnia właściwość cieczy wymaga rejestracji zmian jej lepkości w czasie przy ustalonej szybkości ścinania, co jest szczególnie łatwe w przypadku reometrów rotacyjnych. Omawiane aparaty znajdują rzadsze zastosowanie w przypadku stopionych polimerów, do których badania tradycyjnie wykorzystywane są reometry kapilarne. Wynika to między innymi z jednej z podstawowych wad przyrządów rotacyjnych, tzw. błędu cieplnego i faktu długotrwałego przebywania stopu w aparacie podczas badania. Dla polimeru, który w temperaturze płynięcia może ulegać niekorzystnym procesom degradacji, przebywanie w komorze pomiarowej wraz z ewentualnymi produktami destrukcji może sprzyjać przyśpieszeniu tych niekorzystnych procesów i niepowtarzalności wyników oznaczeń. Podobnie błąd cieplny, polegający na trudnościach z dokładnym wytermostatowaniem próbki polimeru w komorze, spowodowanych wydzielaniem się ciepła wskutek płynięcia i kłopotów z jego odprowadzeniem na zewnątrz, sprzyja miejscowemu przegrzewaniu się stopu i rozpoczęciu reakcji degradacji. Inne ograniczenia tej metody wynikają z możliwych błędów towarzyszących pomiarom:

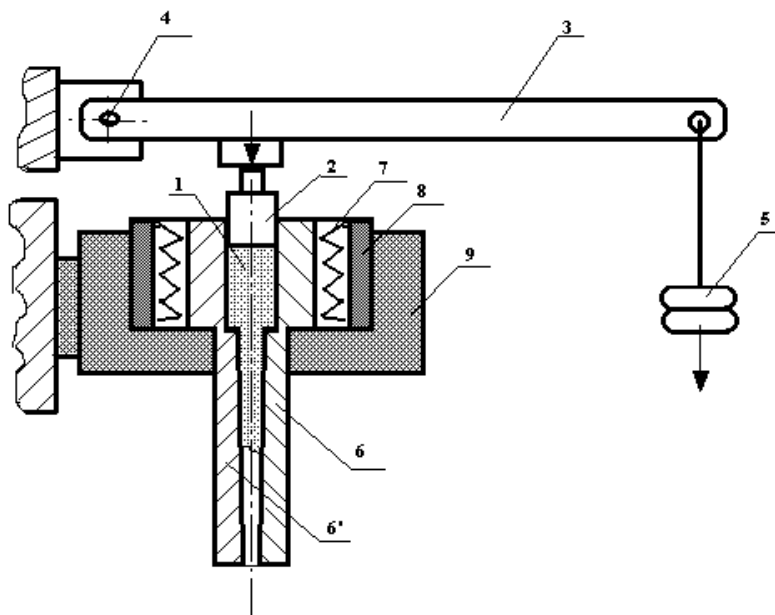
- efekty zakończenia cylindra: denny i brzegowy,
- poślizg cieczy na ściance cylindrów, co zmienia profil rozkładu prędkości w szczelinie, a zatem zmieniają się warunki brzegowe. Współczynnik poślizgu można wyznaczyć przez zastosowanie kilku naczyń pomiarowych o różnym stosunku promieni cylindrów (≥ 3).
- zaburzenia przepływu laminarnego, które pojawiają się w przypadku dużych prędkości obrotowych cylindrów i cieczy o niewielkiej lepkości, a zatem rzadko dotyczy to roztworów polimerów.

4.3 Badanie płynności tworzyw termoutwardzalnych

Do badania płynności termoutwardzalnych mieszanek polimerowych [12] (tłoczyw termoutwardzalnych) stosowanych jest kilka metod, z których omówione zostaną dwie:

- Raschiga-Krahla - jedna ze starszych, typowo technologiczna, używana do klasyfikacji tłoczyw pod względem plastyczności, a przeznaczonych głównie do prasowania tłocznego (rys. 4.6),
- Kanawca, która polega na pomiarze właściwości reologicznych w reometrze specjalnej konstrukcji (rys. 4.8).

Pomiar plastyczności prasowniczej tłoczyw termoutwardzalnych metodą Raschiga-Krahla polega na prasowaniu badanej próbki w dwudzielnej formie, w kształcie zwężającego się ku dołowi pręta (rys. 4.6.), otwartej w dolnej części (rys. 4.6, p. 6 i 6'). Ciśnienie prasowania wywierane jest przez nacisk obrotowo zamocowanego ramienia (rys. 4.6, p. 3 i 4) obciążonego odważnikami (rys. 4.6 p. 5). W trakcie prasowania następuje wypływ tłoczywa z części cylindrycznej do stożkowej formy aż do momentu, gdy jego lepkość wzrośnie wskutek sieciowania polimeru na tyle, iż nie będzie ono w stanie pokonać zwiększających się oporów płynięcia. Długość uzyskanej wypraski (rys. 4.6) jest miarą plastyczności tłoczywa.

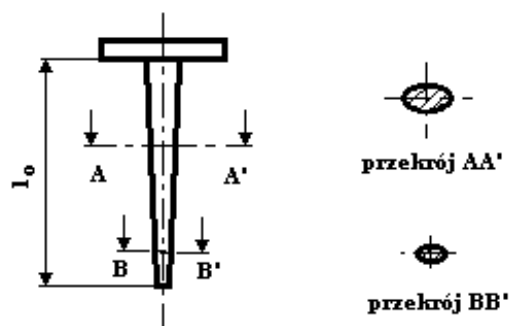


Rys. 4.6 Zasada pomiaru plastyczności prasowniczej tłoczyw termoutwardzalnych metodą Raschiga-Krahla

1 - badane tłoczywo termoutwardzalne, 2 - tłok formy, 3 - ramię obciążające, 4 - punkt obrotu ramienia, 5 - znormalizowane obciążniki, 6, 6' - dwudzielna, ogrzewana forma: lewa (6) i prawa (6'), 7 - układ termostatujący, 8 - izolacja cieplna, 9 - pierścień mocujący formę

Tłoczywa klasyfikowane są więc na podstawie długości uzyskanych wyprasek następująco:

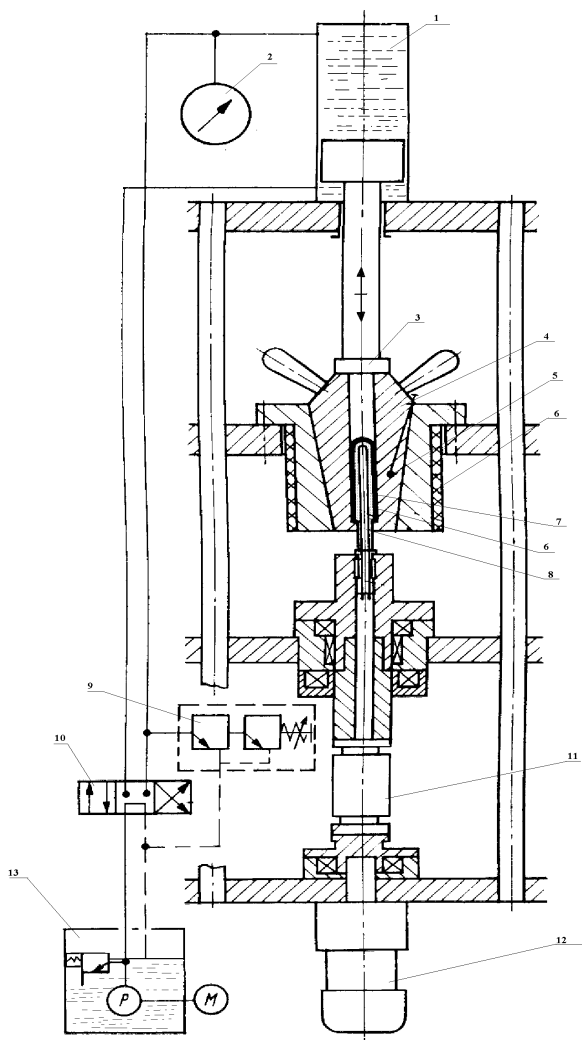
- < 50 mm - plastyczność niewystarczająca do prasowania tłoczego,
- 50÷90 mm - mała plastyczność,
- 90÷120 mm - średnia plastyczność,
- 120÷150 mm i powyżej - duża plastyczność.



Rys. 4.7 Wypraska uzyskiwana po badaniu plastyczności prasowniczej metodą Raschiga-Krahla. Wymiar l_0 stanowi miarę plastyczności prasowniczej (płynności) tłoczywa

Dodajmy, iż pomiar plastyczności tłoczywa tą metodą daje wynik, który jest wystarczający dla oceny przydatności badanych tworzyw do prasowania tłocznego, natomiast zawodzi w przypadku bardziej nowoczesnych technologii: prasowania przetłocznego i wtryskowego. Wynika to z faktu, iż na oznaczoną plastyczność ma wpływ zarówno lepkość kompozycji, jak i reaktywność żywicy. I tak: kompozycje o dużej lepkości, lecz małej reaktywności mogą dawać kształtki o stosunkowo dużej długości, więc i dużej plastyczności prasowniczej, co będzie wynikiem mylącym dla projektowania procesu wtryskiwania. Ponadto metodą Raschiga-Krahla nie można ocenić czasu przebywania tłoczywa w stanie płynnym, co jest bardzo istotne, np.: dla określenia maksymalnego czasu pozostawania polimeru w części uplastyczniającej wtryskarki bez obawy o jego zżelowanie w cylindrze. Te problemy pozwala rozwiązać zastosowanie plastografu Kanawca. W ostatnich latach pojawiły się publikacje, które wykorzystując główną ideę metody Raschiga-Krahla poszerzają jej możliwości, wprowadzając rejestrację w czasie wypływu tłoczywa przez stożkową część formy, bądź przesunięcia stempla w trakcie prasowania próbki. Dzięki temu uzyskuje się więcej informacji na temat reaktywności i płynności badanej żywicy [12].

Plastograf Kanawca stanowi rodzaj reometru rotacyjnego typu cylinder-cylinder przystosowanego konstrukcyjnie do oznaczeń tłoczyw termoutwardzalnych (rys. 4.8). Próbką tłoczywa, najczęściej w postaci tabletki zbliżonej wyglądem do późniejszej kształtki (rys. 4.7), wprowadzana jest do dokładnie wytermostatowanej w odpowiedniej temperaturze otwartej komory plastografu. Po zamknięciu komory i zabezpieczeniu jej odpowiednim ciśnieniem docisku, uruchamiany jest silnik (rys. 4.8, p. 12) napędzający rotor i rozpoczyna się pomiar polegający na rejestracji, zmieniającego się w trakcie bieżącej reakcji sieciowania polimeru, momentu obrotowego (lub działającego naprężenia stycznego) niezbędnego do wprawienia w ruch rdzenia (rys. 4.9). Otrzymany wykres, zwany plastogramem, pozwala na ocenę zmian plastyczności (lepkości) tłoczywa w czasie i na wyznaczenie charakterystycznych czasów: żelowania i utwardzania (rys. 4.10).

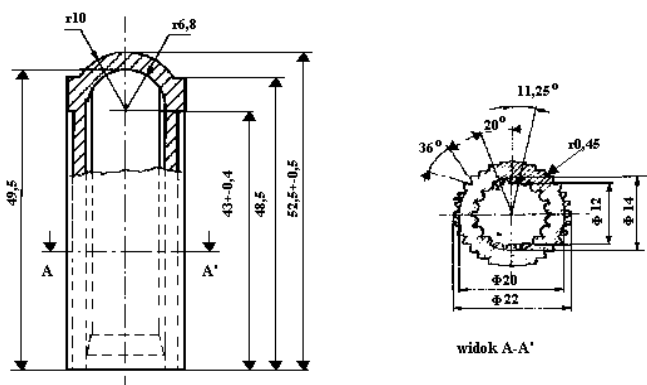


- 1 - cylinder hydrauliczny zamykania i otwierania komory pomiarowej,
- 2 - manometr,
- 3 - ruchomy stempel,
- 4 - dwudzielna matryca,
- 5 - termoelement kontrolny,
- 6 - grzałki,
- 7 - próbka badanego tłoczywa,
- 8 - obrotowy rdzeń (rotor),
- 9 - zawór regulacji ciśnienia zamykania komory (prasowania),
- 10 - rozdzielacz hydrauliczny,
- 11 - układ mierzący moment obrotowy rotora
- 12 - silnik napędzający rotor,
- 13 - zbiornik oleju hydraulicznego z pompą i zaworem przelewowym.

Rys. 4.8 Schemat budowy plastografu Kanawca (firmy Göttfert - Niemcy) służącego do badania plastyczności tłoczyw termoutwardzalnych [12]

Omówione na rysunku 4.8 charakterystyczne punkty typowego plastografu tłoczywa termoutwardzalnego pozwalają na wyznaczenie istotnych parametrów badanej próbki. Z punktu widzenia technologii wtryskiwania ważne jest wyznaczenie czasu żelowania w temperaturze plastyfikacji (120°C), gdyż jego wartość decyduje o maksymalnym dopuszczalnym czasie przebywania tłoczywa w cylindrze wtryskarki.

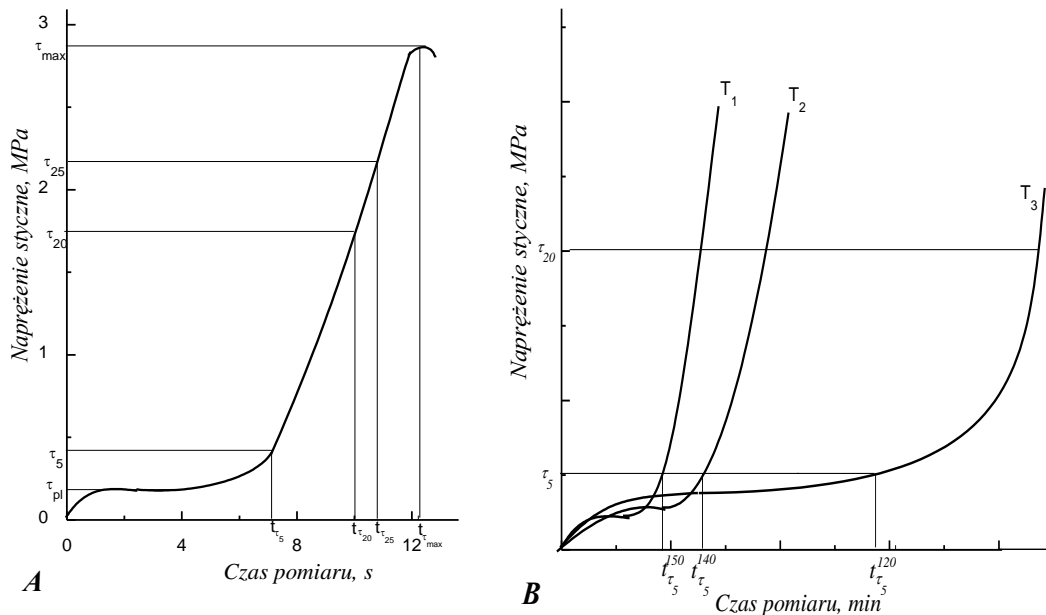
Na podstawie minimalnego naprężenia stycznego można z kolei obliczyć lepkość tłoczywa w cylindrze plastyfikującym i sprawdzić ewentualne obciążenie silnika napędzającego ślimak. W plastometrii duroplastów przyjmuje się, że utajony okres reakcji sieciowania kończy się w momencie, gdy naprężenie styczne wzrośnie o około 0,05 MPa, a czas żelowania, czyli maksymalny czas w jakim w danej temperaturze tłoczywo jest zdolne do formowania, gdy to naprężenie zwiększy się do 0,5 MPa. Za wystarczające usieciowanie dla aminoplastów przyjmuje się moment gdy naprężenie styczne osiągnie wartość 2,0 MPa, zaś dla fenoplastów - 2,5 MPa. Podobnie można wyznaczyć plastyczność tłoczyw epoksydowych i innych.



Rys. 4.9 Usieciowana kształtka z tłoczywa termoutwardzalnego po badaniu jego płynności w plastografie Kanawca

Na podstawie plastogramu można również ocenić reaktywność tłoczyw (V_{20} - szybkość sieciowania):

$$V_{20} = \frac{\tau_{25} - \tau_5}{t_{\tau_{25}} - t_{\tau_5}} \quad (29)$$



Rys. 4.10 Plastogram charakterystyczny dla tłoczyw termoutwardzalnych badanych za pomocą plastografu Kanawca (A - w stałej temperaturze i B - dla kilku temperatur:

$$T_1 = 150^{\circ}\text{C}, T_2 = 140^{\circ}\text{C} \text{ i } T_3 = 120^{\circ}\text{C})$$

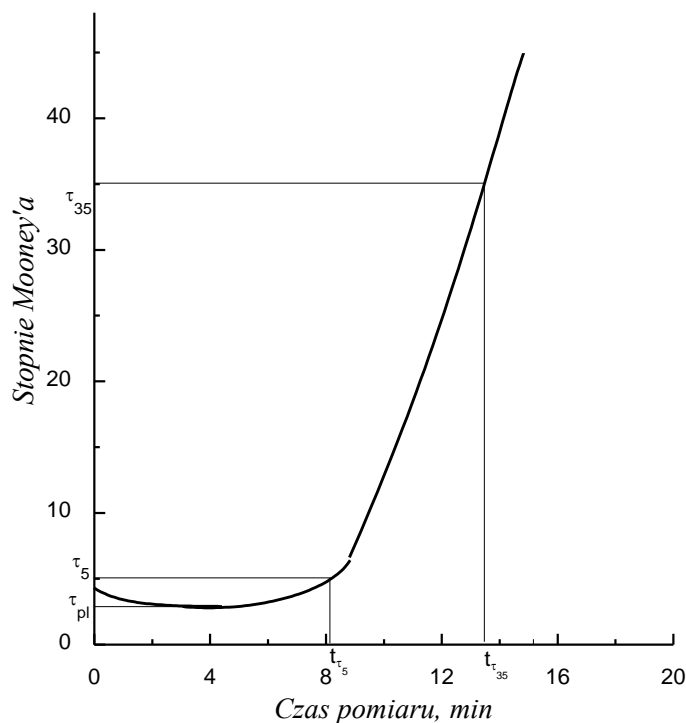
τ_{pl} - naprężenie styczne dla okresu utajonego przebiegu reakcji sieciowania, τ_5 - naprężenie styczne w momencie żelowania, τ_{20} i τ_{25} - naprężenie styczne dla pełnego usieciowania tłoczywa odpowiednio: aminowo- i fenolowo-formaldehydowego, τ_{max} - maksymalne naprężenie styczne, bezpośrednio przed zerowaniem próbki (zmniejszenie naprężenia)

4.4 Badanie płynności mieszanek gumowych

Zmiany właściwości reologicznych mieszanek gumowych przypominają pod wieloma względami podobne zmiany dla wyżej omówionych tłoczyw termoutwardzalnych. Najbardziej rozpowszechnione są w tym przypadku metody plastometryczne z wykorzystaniem poniższych przyrządów:

- plastografu Mooney'a,
- plastografu z oscylującym rotorem.

Zasada działania plastografu Mooney'a jest zbliżona do reometru rotacyjnego cylinder-cylinder. Uzyskany plastogram (rys. 4.11) jest nieco podobny do wcześniej omówionego dla duroplastów.



τ_{pl} - minimalna lepkość mieszanki gumowej w stanie plastycznym

τ_5 - lepkość mieszanki gumowej większa od minimalnej o 5 jednostek wskutek biegnącej reakcji

τ_{35} - lepkość mieszanki gumowej większa o 30 jednostek Mooney'a

t_{τ_5} - czas podwulkanizacji

Rys. 4.11 Plastogram

mieszanki gumowej otrzymany za pomocą plastografu Mooney'a (w stałej temperaturze

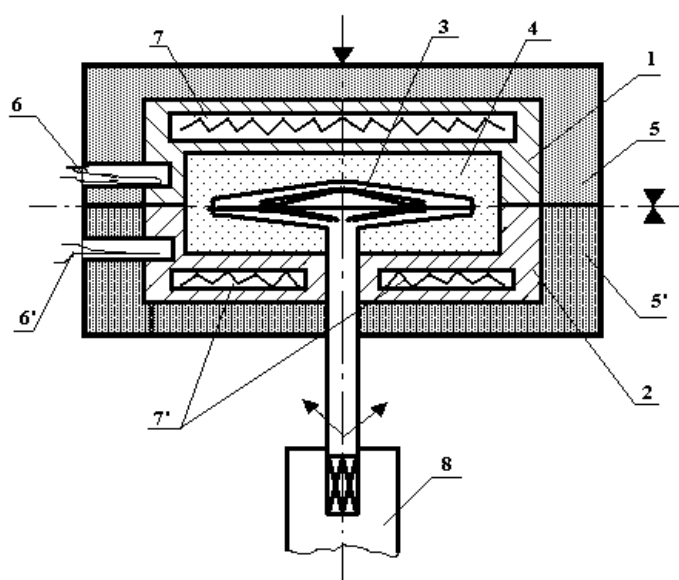
Szybkość wulkanizacji V_{30} można ocenić na podstawie wzoru:

$$V_{30} = \frac{\tau_{35} - \tau_5}{t_{\tau_{35}} - t_{\tau_5}} = \frac{30}{t_{\tau_{35}} - t_{\tau_5}} \quad (30)$$

Zastosowanie plastografu Mooney'a w technologii mieszanek gumowych ograniczone jest praktycznie do wyznaczenia lepkości w stanie plastycznym i parametrów podwulkanizacji. Do wyznaczenia optymalnego czasu wulkanizacji mieszanek gumowych stosowane są reometry z oscylującym rotorem, których zasadę działania przedstawiono na rys. 4.12 [12].

Plastograf z oscylującym rotorem, chociaż jest także typem reometru

rotacyjnego, różni się istotnie od wcześniej opisanych przyrządów zasadą działania i konstrukcją. Rotor wykonuje częściowe obroty wokół własnej osi (zależnie od elastyczności badanej mieszanki gumowej od 1 do 5 stopni) początkowo w kierunku zgodnym, a następnie w kierunku przeciwnym z ruchem wskazówek zegara. Sprawia to efekt oscylacji rotora. Dzięki takim ruchom rotora w trakcie badania następuje początkowo płynięcie mieszanki, a potem w miarę zaniku przez nią płynności pojawia się odkształcenie wysokoelastyczne na tyle małe, że nie prowadzące do zerwania próbki, jak to ma miejsce w przypadku plastografu Mooney'a. Przebieg typowego plastogramu został przedstawiony na rysunku 4.13.



- 1 - ruchoma połowka komory,
- 2 - nieruchoma połowka komory,
- 3 - rotor obracający się o kilka stopni w lewo i kilka stopni w prawo,
- 4 - porcja elastomeru w komorze reometru,
- 5, 5' - izolacja cieplna pokrywy ruchomej i nieruchomej,
- 6, 6' - czujniki regulatorów temperatury,
- 7, 7' - grzałki ruchomej i nieruchomej części komory
- 8 - sprzęgło silnika i urządzenia mierzącego moment obrotowy

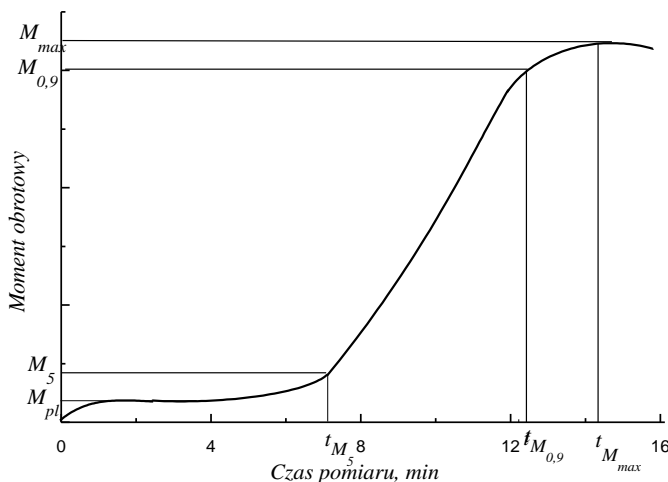
Rys. 4.12 Komora reometru z oscylującym rotorem, służącego do badania właściwości reologicznych mieszanek gumowych

Otrzymany plastogram zawiera kilka charakterystycznych punktów (rys. 4.13) [12], z których należy wymienić:

- czas podwulkanizacji (t_{M5}) - wskazujący na utratę płynności przez mieszankę

wskutek biegnącej reakcji sieciowania, po przekroczeniu tego czasu kompozycja nie nadaje się do przetwórstwa,

- moment obrotowy równy $0,9M_{\max}$ i odpowiadający mu czas - wskazują na prawdopodobny optymalny czas wulkanizacji mieszanki. Przyjmuje się, że po osiągnięciu $0,9M_{\max}$ guma uzyskuje wystarczający stopień wulkanizacji i optymalną wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność.
- z równania podanego przy okazji omawiania plastografu Mooney'a można także obliczyć szybkość wulkanizacji mieszanki gumowej,
- maksymalny moment obrotowy (M_{\max}) i odpowiadający mu czas odpowiada sytuacji, w której biegnącej reakcji sieciowania kauczuku za pomocą mostków wielosiarczkowych towarzyszy ich rozpad na krótsze, bardziej odporne termicznie, ale mniej elastyczne wiązania dwusiarczkowe. Zjawisko to zwane jest rewersją, a powoduje zmniejszenie elastyczności gumy i zwiększenie gęstości jej usieciowania. Trzeba tutaj dodać, iż nie wszystkie kompozycje wykazują odpowiednio wczesne pojawienie się M_{\max} i zjawiska rewersji. Plastogramy mają wówczas w swej końcowej części płaski przebieg.



M_{pl} - moment obrotowy w okresie utajonego przebiegu wulkanizacji,
 M_5 - moment obrotowy odpowiadający podwulkanizacji mieszanki,
 $M_{0,9}$ - moment obrotowy równy wartości $0,9M_{\max}$,
 M_{\max} - maksymalny moment obrotowy,
 t_{M5} - czas podwulkanizacji,
 $t_{M0,9}$ - optymalny czas

wulkanizacji,

$t_{M_{\max}}$ - czas rewersji

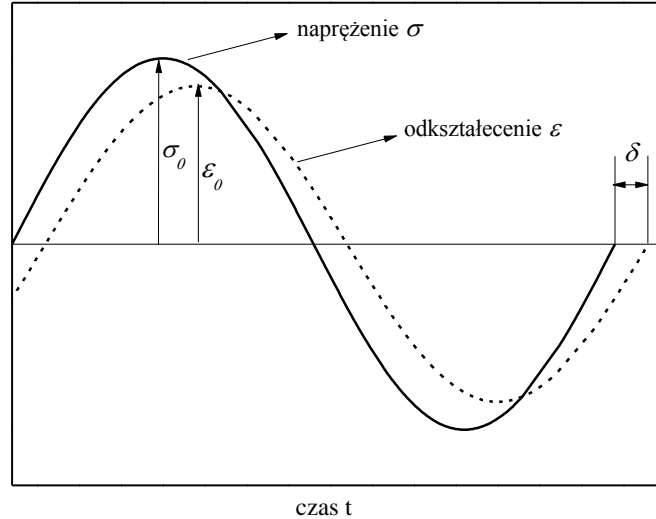
Rys. 4.13 Reogram mieszanki gumowej otrzymany za pomocą plastografu z oscylującym rotorem

5. DYNAMICZNA ANALIZA MECHANICZNA (DMA) CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI TERMOMECHANICZNYCH POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH ORAZ ŻYWIC CHEMO- I TERMOUTWARDZALNYCH

Dynamiczna analiza mechaniczna DMA, określana także skrótem DMTA (dynamiczna analiza termomechaniczna), to technika pomiarowa, w której mierzy się zmiany właściwości mechanicznych i lepkosprężystych badanych materiałów, poddawanych działaniu siły zewnętrznej o charakterze oscylacyjnym. Pomiarów wykonuje się w funkcji czasu, temperatury i częstotliwości. Podstawą rozwoju tej metody pomiarowej stały się teorie dotyczące zachowania się materiałów lepkosprężystych.

Dynamiczne badania właściwości mechanicznych różnego typu materiałów wykorzystywane są coraz częściej w inżynierii materiałów polimerowych, kompozytowych, technologii żywności i w przemyśle farmaceutycznym. Określenie zależności pomiędzy działającą na próbkę oscylującą siłą a powstałym odkształceniem w funkcji częstotliwości i temperatury bądź czasu, umożliwia scharakteryzowanie właściwości reologicznych materiału oraz wyznaczenie parametrów przemian fazowych i strukturalnych.

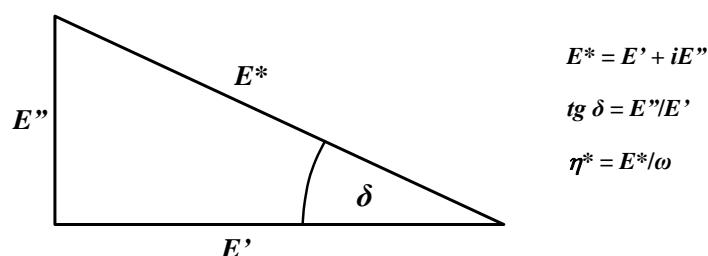
W czasie analizy metodą DMA próbka poddawana jest działaniu siły oscylującej w funkcji temperatury lub czasu. Siła ta powoduje, że na próbkę działa sinusoidalne naprężenie σ , co z kolei skutkuje jej sinusoidalnym odkształceniem ε . Zależności te przedstawiono graficznie na rys. 5.1. Kształt i położenie krzywej odkształcenia zależy od właściwości badanego materiału, od tego, czy dominują w nim cechy lepkie czy sprężyste.



Rys. 5.1 Zależność zastosowanego sinusoidalnego naprężenia i powstałego w wyniku działania tego naprężenia sinusoidalnego odkształcenia od czasu t ; σ_0 – amplituda naprężenia, ε_0 – amplituda odkształcenia, δ – przesunięcie fazowe

Pomiar amplitudy naprężenia σ_0 i odkształcenia ε_0 oraz przesunięcia fazowego δ pomiędzy tymi dwoma funkcjami umożliwia wyznaczenie takich wielkości jak moduł, lepkość i tłumienie. Należy jednak zaznaczyć, że moduł wyznaczony metodą DMA nie jest równoważny z modułem Younga, wyznaczanym klasycznym sposobem w czasie rozciągania w stałej temperaturze, z zależności naprężenie-odkształcenie. Sposób prowadzenia pomiaru w metodzie DMA, w której rejestruje się odpowiedź próbki na sinusoidalne naprężenie, umożliwia wyznaczenie modułu zespolonego E^* oraz jego składowych, modułu zachowawczego E' i stratności E'' . Te różne moduły pozwalają lepiej scharakteryzować właściwości badanego materiału, ponieważ umożliwiają określenie jego zdolności do magazynowania (E') i rozpraszania energii (E'') oraz stosunku tych dwóch efektów ($\tan \delta$), określanego jako tłumienie. Graficzną zależność pomiędzy modułami zespolonym E^* , zachowawczym E' i stratności E'' oraz przesunięciem fazowym δ pokazano na rys. 5.2. Ponadto materiały, także te, które wydają się stałe i sztywne, wykazują skłonność do płynięcia. Niekiedy zaobserwowanie tego efektu wymaga bardzo długiego czasu. Ta tendencja do płynięcia

jest pośrednio wyrażona jako lepkość i jej wartość jest tym mniejsza im większa jest lepkość badanej próbki. W metodzie DMA, w czasie jednego pomiaru, można wyznaczyć wartość lepkości zespolonej η^* w szerokim zakresie temperatury bądź częstotliwości. Wartość tą, tzn. η^* , wyznaczoną przy użyciu DMA przy niewielkiej szybkości ścinania, można powiązać z lepkością stacjonarną η_s , wyznaczaną metodą wiskozymetryczną przy stałej szybkości ścinania.



Rys. 5.2 Graficzna interpretacja zależności pomiędzy modułami E^* , E' , E'' i $\operatorname{tg} \delta$

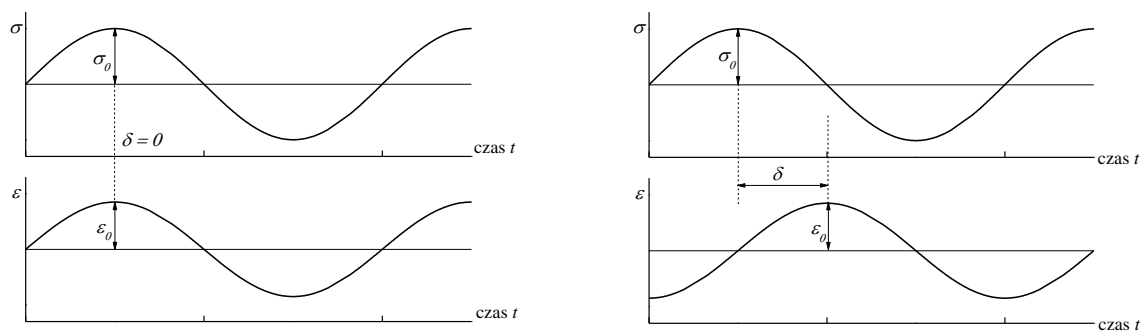
Dla próbki o właściwościach lepkosprężystych, poddanej sinusoidalnie działającej sile z kątową częstotliwością oscylacji ω , naprężenie w chwili t można przedstawić zależnością (por. rys. 5.1):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \quad (1)$$

Powstające w wyniku działania naprężenia odkształcenie ε jest przesunięte w fazie w stosunku do tego naprężenia o wielkość δ , tzw. przesunięcie fazowe, stąd:

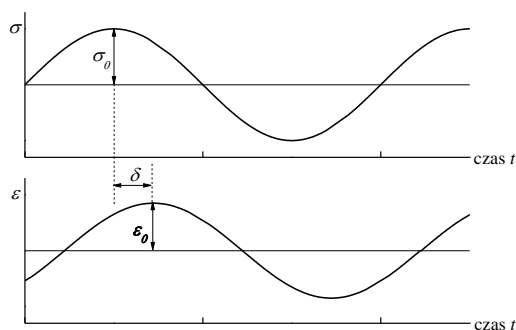
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin (\omega t + \delta) \quad (2)$$

Odkształcenie to jest sumą dwóch składowych, związanych z reakcją materiału na sinusoidalnie działające naprężenie. Pierwsza składowa, zgodna w fazie z naprężeniem, to odpowiedź części sprężystej, a druga, nie zgodna w fazie, to odpowiedź części lepkiej materiału, co graficznie przedstawiono na rys. 5.3.



a)

b)



c)

Rys. 5.3 Odpowiedź „części” sprężystej (a) i lepkiej (b) oraz sumaryczna lepko-sprężysta (c) materiału na działanie sinusoidalnego naprężenia

Przekształcając wzór (2) otrzymujemy wyrażenie:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cos(\omega t) \cdot \sin \delta \quad (3)$$

Porównując zależność (1) i (3) w równaniu (3) można wskazać składową odkształcenia, która jest zgodna w fazie z naprężeniem – jest to pierwsza część tego równania, a amplituda tej składowej wynosi $\varepsilon_0 \cos \delta$. Składowa ta opisuje zależność pomiędzy naprężeniem i chwilowym, odwracalnym, sprężystym odkształceniem próbki. Natomiast druga część sumy w równaniu (3) to składowa odkształcenia niezgodnego

w fazie z naprężeniem, o amplitudzie $\varepsilon_0 \sin \delta$, charakteryzująca odpowiedź cieczy, czyli zależność pomiędzy naprężeniem i szybkością odkształcenia.

Odpowiedź badanego materiału na działanie naprężenia, można wyrazić poprzez moduły zachowawczy E' i stratności E'' . Wielkości te, uwzględniając równanie (3), można zapisać następująco:

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \quad (4)$$

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta \quad (5)$$

Stąd odkształcenie wywołane sinusoidalnie działającym naprężeniem o kątowej częstotliwości oscylacji ω opisuje zależność:

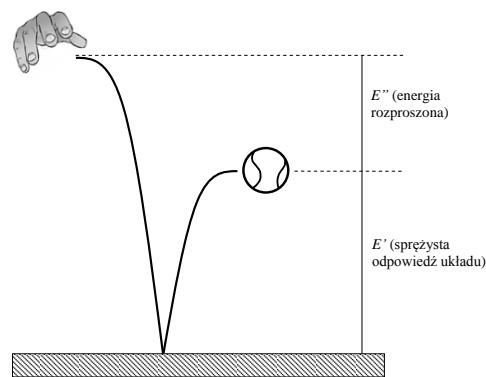
$$\varepsilon = \sigma_0/E' \cdot \sin \omega t + \sigma_0/E'' \cdot \cos \omega t \quad (6)$$

Moduł zachowawczy E' , występuje zgodnie w fazie odkształceniem, charakteryzuje sztywność badanego materiału i zdolność do magazynowania energii. Natomiast moduł stratności E'' przesunięty w fazie względem odkształcenia, jest proporcjonalny do części energii przekształconej w ciepło i nieodwracalnie utraconej. Opisuje on zdolność materiału do rozpraszania energii, czyli charakteryzuje właściwości lepkie materiału. W przypadku ciał doskonale sprężystych $E''=0$, a dla ciał doskonale lepkich $E'=0$. Oba moduły można zapisać w postaci zespolonej:

$$E^* = E' + iE'' \quad (7)$$

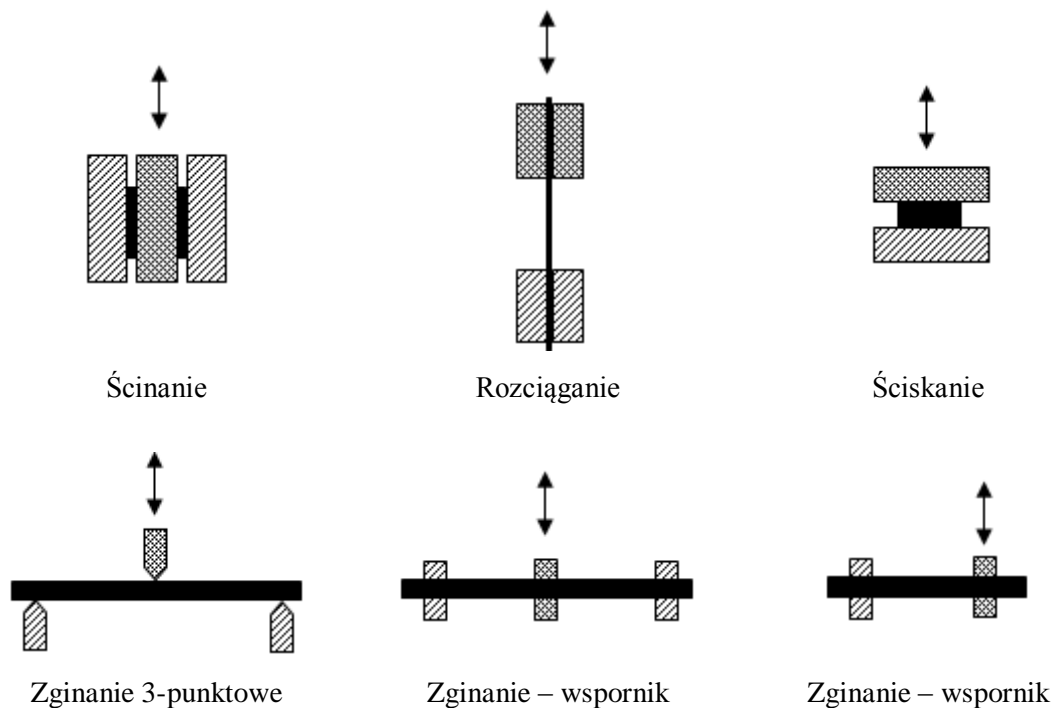
a ich graficzną interpretację pokazano na rys. 6.2. Natomiast stosunek E''/E' , czyli tangens kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ wyraża stosunek energii rozproszonej na jeden cykl odkształcenia do energii zmagazynowanej podczas procesu odkształcenia i jest miarą tarcia wewnętrznego.

Schematycznie interpretację modułów zachowawczego i stratności dla materiałów lepkosprężystych pokazano na rys. 5.4. Podczas odbicia piłki część energii zostaje zużyta na sprężyste odbicie, a część zostaje rozproszona.



Rys. 5.4 Podczas odbicia piłki energia początkowa zostaje podzielona na dwie składowe. Część odzyskiwana, związana jest z wysokością osiąganą przez piłkę po odbiciu- tę część opisuje moduł zachowawczy E' . Druga składowa, związana z modułem stratności E'' , to energia rozproszona, zużyta na tarcie wewnętrzne – powoduje, że piłka po odbiciu nie osiąga pierwotnej wysokości

W aparatach DMA możliwe są różne tryby obciążeń, które dobiera się w zależności od rodzaju pomiaru i właściwości badanego materiału. Najczęściej stosowane rodzaje obciążeń pokazano na rys. 5.5.



podwójny

pojedynczy

Rys. 5.5 Obciążenia stosowane w aparatach DMA

Analizę DMA wykorzystuje się w praktyce do wyznaczenia wielu parametrów oraz do badania właściwości i efektów tj.:

- moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) i moduł sztywności postaciowej (moduł Kirchhoffa), moduł ściskania,
- charakterystyka tłumienia i zachowania lepkosprężystego,
- określenie struktury i morfologii materiałów polimerowych,
- odkształcenia plastyczne i relaksacja naprężeń,
- wyznaczenie temperatury zeszklenia, a także temperatury α , β i γ przemian,
- przejścia fazowe, np. krystalizacja, topnienie,
- proces sieciowania i wyznaczenie punktu żelowania.

6. LITERATURA

- [1]. J. Ferguson, Z. Kęmbłowski. *Reologia stosowana płynów*, Wydawnictwo MARCUS, Łódź 1995.
- [2]. Z. Kęmbłowski *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT Warszawa 1973.
- [3]. G. Schramm: *Reologia – Podstawy i zastosowanie*, OWN Poznań 1998.
- [4]. K. Wilczyński *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT Warszawa 2001.
- [5]. W. L. Wilkinson *Ciecze nienewtonowskie*, WNT Warszawa 1963.
- [6]. M. Oleksy, „*Tiksotropowe kompozycje nienasyconych żywic poliestrowych o wydłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektytów*”, Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2000.
- [7]. Oleksy M., Galina H.; *Polimery* 1999, **44**, 430.
- [8]. Oleksy M., Heneczkowski M.; *Polimery* 2004, **49**, 806.
- [9]. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H., *Polimery* 2006, **51**, 799.
- [10]. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H., *Polimery* 2007, **52**, 345.
- [11]. Dullert K., Mewis J.: *Rheol Acta* 2005, **45**, 23.
- [12]. M. Heneczkowski, M. Oleksy, J. Wojturska *Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej 1999.
- [13]. W. Przygocki, *Metody fizyczne badań polimerów*, PWN, Warszawa 1990.
- [14]. J. Hunt, M.J. James, *Polymer characterization*, Chapman & Hall, London 1993.
- [15]. J.D. Ferry, *Lepkosprężystość polimerów*, WNT, Warszawa 1965.
- [16]. J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2008.
- [17]. K.P. Menard, *Dynamic Mechanical analysis, a practical introduction*, CRC Press, Boca Raton 2008.
- [18]. Instrukcja obsługi modułu DMA/SDTA861^e i oprogramowania STAR^e System

7. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

7.1 BADANIE KRZYWYCH PŁYNIĘCIA STOPIONYCH POLIMERÓW ZA POMOCĄ WISKOZYMETRU KAPILARNEGO TYPU Galaxy 1

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie pewnych właściwości reologicznych stopionych polimerów (wskaźnik szybkości płynięcia oraz krzywa płynięcia dla bardzo ograniczonego zakresu szybkości ścinania), które mają zastosowanie w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Zasada oznaczenia

Badanie parametrów reologicznych przy pomocy reometrów kapilarnych polega na pomiarze przepływu cieczy przez kapilary o określonej średnicy i długości w zależności od zadanego naprężenia stycznego przy określonej temperaturze. Siła powodująca przepływ cieczy wywierana jest przez nacisk obciążonego odważnikami tłoka metalowego. Szybkość ścinania określa się na podstawie pomiaru masy wypływającego stopu w określonym czasie.

Zależność między natężeniem przepływu a spadkiem ciśnienia w laminarnym przepływie cieczy w kanale o przekroju kołowym

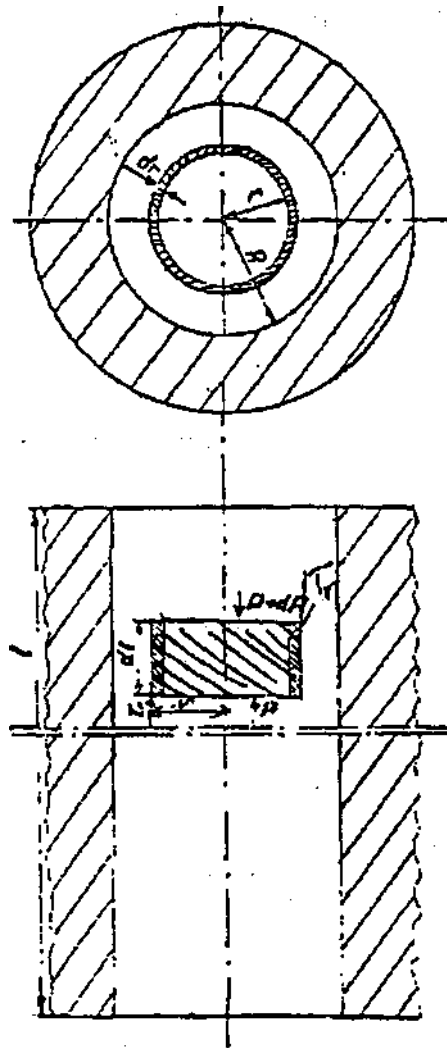
Przepływ cieczy, których właściwości reologiczne nie zmieniają się w czasie wyraża równanie wiążące naprężenie styczne (τ) i szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$), tzw. krzywa płynięcia:

W przypadku przepływu w kanale $\dot{\gamma} = f(\tau)$ o przekroju kołowym równanie to

ma postać:

$$\dot{\gamma} \equiv -\frac{dv_r}{dr} = f(\tau)$$

w którym τ - napężenie styczne w punkcie określonym przez promień r



Rys. 7.1.1. Rozkład sił działających na ciecz lepłą płynącą przez kanał o przekroju kołowym

Równowagę sił działających na elementarny cylinder cieczy płynącej w kapilarze (rys. 7.1.1) można przedstawić zależnością:

$$2\pi \cdot r \cdot l \cdot \tau = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta P \quad \text{stąd} \quad \tau = \frac{r\Delta P}{2l} \quad (1)$$

gdzie: τ - naprężenie styczne,
 l - długość,
 r - promień,
 ΔP - ciśnienie działające na cylinder płynącej cieczy.

Naprężenie styczne na ściance kapilary ($r=R$), τ_w wynosi:

$$\tau_w = \frac{R\Delta P}{2l} \quad (2)$$

gdzie: ΔP - spadek ciśnienia nadługości kapilary l .

Ponieważ nie mierzymy (na ogół) wartości ΔP , można ją oszacować na podstawie założonego obciążenia tłoka G [N]:

$$\tau_w = \frac{G}{2\pi R l} \quad , \text{ponieważ} \quad (3) \quad \Delta P = \frac{G}{\pi R^2}$$

Uwzględniając definicję $\gamma \equiv \frac{dv}{dx}$ warunki płynięcia w kapilarze o przekroju kołowym oraz zakładając, że ciecz spełnia potęgowe równanie płynięcia $\tau = k\gamma^n$, otrzymamy:

$$\gamma = \frac{dv_r}{dr} = \left(\frac{\tau}{k} \right)^{1/n} \quad (4)$$

skąd po scałkowaniu i uwzględnieniu wzoru (1) uzyskamy:

$$(5) \quad dv_r = v_r = \frac{n}{n+1} \cdot \left(\frac{\Delta P}{2l \cdot k} \right)^{1/n} \cdot [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}]$$

oraz

$$v_{\max} = v_{r=0} = \frac{n}{n+1} \cdot \left(\frac{\tau_w}{k} \right)^{1/n} \cdot R^{1+1/n}$$

Z definicji objętościowego natężenia przepływu wynika, że

$$Q = \int_0^R v_r \cdot 2\pi \cdot r dr \quad (6)$$

o co po uwzględnieniu równania (5) daje:

$$Q = \int_0^R 2\pi \cdot r \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Delta P}{2lk} \right)^{1/n} [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}] dr$$

$$Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left(\frac{R\Delta P}{2lk} \right)^{1/n} R^3 \quad (7)$$

a po podstawieniu z równania (4):

$$Q = \frac{n}{3n+1} \pi R^3 \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

co dla cieczy $\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi R^3}$ newtonowskiej (n-1) upraszcza się do wzoru (9):

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (9)$$

oraz, skoro $Q = \frac{m}{t \cdot \rho}$

gdzie:

m - masa odcinka stopu wytłaczanego z kapilary w czasie t

ρ - gęstość polimeru (w temperaturze ważenia)

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4m}{\pi R^3 \cdot t \cdot \rho} \quad (10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_N \quad (11)$$

wyrażenie $\frac{3n+1}{4n}$ nosi nazwę poprawki Rabinowitscha.

Ponieważ jednak wartość n jest nieznaną dla aktualnie badanego stopu (jest jednym z celów pomiarów reologicznych), aby ją wyznaczyć trzeba postępować następująco:

- 1) obliczyć naprężenie styczne τ_w (3) i szybkość ścinania dla badanej cieczy tak jakby spełniała ona prawo Newtona - (10), $\dot{\gamma}_N$
- 2) sporządzić zależność $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma}_N)$ która powinna być prostą

- (analitycznie: metodą najmniejszych kwadratów lub graficznie) i obliczyć wartość $-\lg k$ oraz współczynnika nachylenia prostej - n
- 3) obliczyć poprawioną wartość szybkości ścinania (11),
 - 4) obliczyć (lub wykreślić) zależność $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma})$ i podać poprawione wartości współczynników tego równania,
 - 5) sporządzić zależność lepkości ($\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}$) od szybkości ścinania:

$$\eta = f(\dot{\gamma})$$

Wyznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia

Wskaźnik szybkości płynięcia (WSP, lub wg oznaczenia międzynarodowego MFI (Melt Flow Index) jest wielkością charakteryzującą termoplast w procesie przetwórstwa. Określa się go liczbą gramów polimeru, która wypłynęła przez znormalizowaną kapilarę w ciągu 10 min pod określonym obciążeniem tłoka.

Wskaźnik szybkości płynięcia oblicza się ze wzoru (12):

$$WSP = \frac{10 \text{ min}}{t} \quad (12)$$

[g/1]

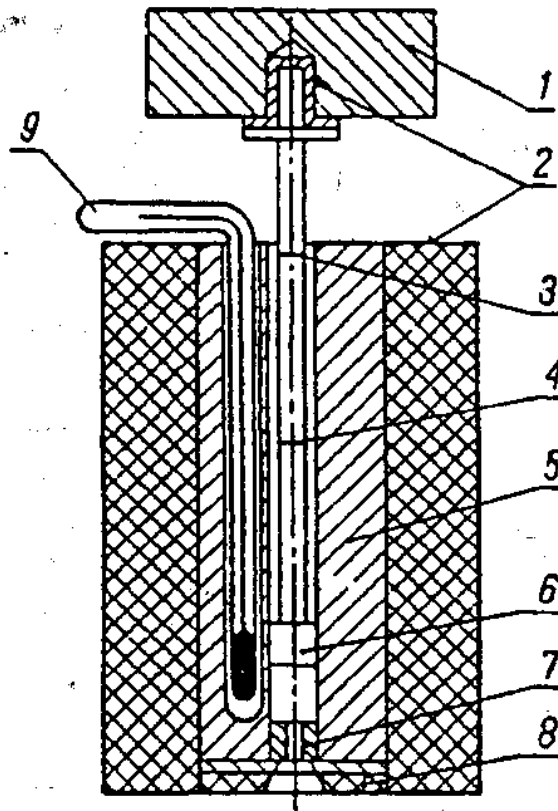
gdzie m - masa polimeru [g], która wypłynęła przez kapilarę w czasie t (min).

Część doświadczalna

Aparatura i odczynniki:

- wiskozymetr kapilarny KAYENESS INC. Model 7050 z wyposażeniem (rys. 7.1.2.),
- stoper,
- waga analityczna,

- naczynka wagowe,
- próbki polimerów (polipropylen).



Rys. 7.1.2 Schemat plastometru do oznaczania MFR [3]: 1 – obciążnik, 2 - izolacja cieplna tłoka i cylindra, 3, 4 - kreski, pomiędzy którymi powinien się odbyć pomiar MFR, 5 - cylinder pomiarowy, 6 - tłok pomiarowy, 7 - kapilara (dysza) o znormalizowanych wymiarach, 8 - płytka izolacyjna i mocująca kapilare, 9 - termopara

Wykonanie ćwiczenia

Oznaczenie MFR:

1. Włączyć aparat do sieci 220V a następnie włącznik znajdujący się w tylnej części aparatu.
2. Za pomocą metalowej pęsety włożyć do cylindra metalową kapilare (fot. 7.1.1).
3. Aby ustalić parametry pracy w/w wiskozymetru na pulpicie sterującym (fot. 7.1.2) nacisnąć klawisz PRGM a następnie kolejno EDIT i YES. W pierwszej kolejności wpisujemy czas odcinania tworzywa potwierdzając klawiszem YES,

następnie kolejno liczbę prób (odcinków), czas termostatowania, pomijając ID, temperaturę cylindra za każdym razem wpisaną wartość potwierdzamy klawiszem YES.

4. Po ustaleniu się temperatury aparat sygnalizuje dźwiękiem gotowość do pomiarów.
5. Rozpocząć napełnianie cylindra tworzywem sypiąc z małej zlewki przez ebonitowy lejek (fot. 7.1.1) po kilka granulek i dokładnie ubijać tłuczkiem (fot. 7.1.3). Napełnianie zakończyć, gdy tłuczek zanurzony będzie w cylindrze do 1/3 wysokości. Czas ładowania nie powinien być dłuższy niż 1 min.
6. Bardzo delikatnie umieścić tłok pomiarowy (fot. 7.1.4) i nałożyć obciążenie wstępne (1100g).
7. Nacisnąć przycisk RUN i rozpocząć termostatowanie (240 s- **UWAGA!- po upływie ½ czasu aparat sygnalizuje dźwiękiem**)
8. Zamienić obciążenie wstępne z właściwym obciążeniem (2040g) dla wykonania MFR
9. Obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie nacisnąć klawisz RUN. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, żeby wypływający polimer nie przyklejał się do spodniej ścianki kapilary i aby nie zawierał pęcherzyków powietrza (świadczy to o złym ubiciu polimeru podczas ładowania). Gdy czas pomiaru będzie się zbliżał ku końcowi aparat ostrzega dźwiękiem, równocześnie z drugim sygnałem odcinamy wytłoczony odcinek.
10. Następnie ponownie obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie naciskając klawisz RUN. Pomiarów wykonać w ten sposób dla kolejno zaprogramowanych prób. Po ostygnięciu zważyć odcinek na wadze analitycznej z dokładnością do 0,002 g.
11. Po zważeniu wytłoczonych odcinków wprowadzamy do aparatu za każdym razem potwierdzając klawiszem YES korzystając z pulpitu (fot. 7.1.1) **UWAGA! -Po wprowadzeniu masy wtłoczonego odcinka aparat za każdym razem oblicza wartość MFR. Następnie naciskamy klawisz END i aparat wyświetla średnią arytmetyczną WSP.**
12. Po zakończeniu pomiarów obciążyć tłok większym odważnikiem w celu całkowitego usunięcia tworzywa z cylindra.

13. Zdjąć obciążnik z tłoka i wyciągnąć go z cylindra. Następnie tłok przetrzeć lnianą lub bawełnianą szmatką.
14. Wyjąć za pomocą tłoczka wąskiego (fot.7.1.5) i metalowej pęsety (fot.7.1.1) kapilarę i oczyścić.
15. Cylinder oczyścić tłoczkiem karbowanym (fot.7.1.6) z nałożoną lnianą szmatką. Po oczyszczeniu cylinder powinien mieć lustrzany połysk. **UWAGA! Do czyszczenia elementów pomiarowych (cylinder, tłok, kapilara) wolno używać tylko materiałów o mniejszej twardości np. mosiężnych i miedzianych — nie wolno używać przedmiotów stalowych lub chromowanych.**

Oznaczenie krzywej płynięcia:

Korzystając z nastawionej temperatury dla danego tworzywa, wykonać kolejno następujące czynności:

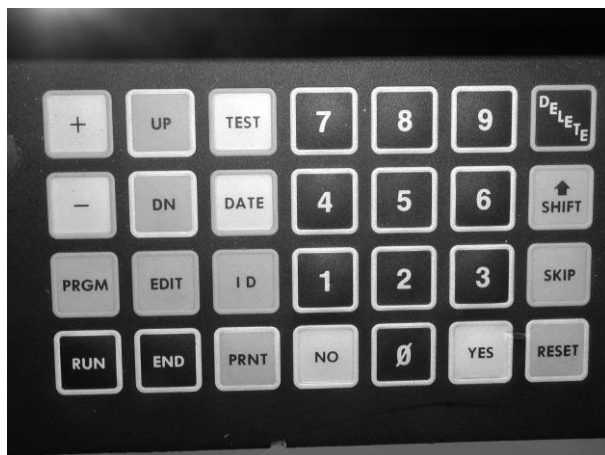
1. Rozpocząć napełnianie cylindra tworzywem sypiąc z małej zlewki przez ebonitowy lejek (fot.7.1.1) po kilka granulek i dokładnie ubijać tłuczkiem (fot.7.1.3). Napełnianie zakończyć, gdy tłuczek zanurzony będzie w cylindrze do 1/3 wysokości. Czas ładowania nie powinien być dłuższy niż 1 min.
2. Bardzo delikatnie umieścić tłok pomiarowy (fot.7.1.4) i nałożyć obciążenie wstępne (1100 g).
3. Nacisnąć przycisk RUN i rozpocząć termostatowanie (240 s-
UWAGA!- po upływie ½ czasu aparat sygnalizuje dźwiękiem)
4. Zamienić obciążenie wstępne z pierwszym obciążeniem (2040 g)
5. Obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie włączyć stoper. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, żeby wypływający polimer nie przyklejał się do spodniej ścianki kapilary i aby nie zawierał banieczek powietrza (świadczy to o złym ubiciu polimeru podczas ładowania). Gdy wytłoczony odcinek osiągnie 2-3 cm odciąć go równocześnie wyłączając stoper. Pomiar powtórzyć jeszcze dwukrotnie dla danego obciążenia .Po ostygnięciu zważyć odcinek na wadze analitycznej z dokładnością do 0,002 g.
6. Po zakończeniu pomiaru z 2 obciążnikami (tabela 7.1) obciążyć układ

kolejnymi zestawami obciążników od 3 do 6 i wykonać pomiary.

7. Po zakończeniu pomiarów obciążyć tłok większym odważnikiem w celu całkowitego usunięcia tworzywa z cylindra.
8. Zdjąć obciążnik z tłoka i wyciągnąć go z cylindra. Następnie tłok przetrzeć lnianą szmatką.
9. Wyjąć za pomocą tłoczka wąskiego (fot.7.1.5) i metalowej pęsety (fot.7.1.1) kapilarę i oczyścić.
10. Cylinder oczyścić tłoczkiem karbowanym (fot.7.1.6) z nałożoną lnianą szmatką. Po oczyszczeniu cylinder powinien mieć lustrzany połysk.
UWAGA! Do czyszczenia elementów pomiarowych (cylinder, tłok, kapilara) wolno używać tylko materiałów o mniejszej twardości np. mosiężnych i miedzianych — nie wolno używać przedmiotów stalowych lub chromowanych.
11. Po skończonej pracy wyłączyć aparat (włącznik w tylnej części aparatu) i odłączyć aparat z sieci.



Fot.7.1.1 Zestaw urządzeń pomocniczych do wykonania ćwiczenia: 1-metalowa pęseta, 2-łopatka do odcinania, 3-zlewka, 4-kapilara, 5-ebonitowy lejek



Fot.7.1.2 Pulpit sterujący aparatem



Fot.7.1.3 Tłuczek do ubijania tworzywa



Fot.7.1.4 Tłok



Fot.7.1.5 Wąski tłoczek do usuwania kapilary z cylindra



Fot.7.1.6 Karbowany tłoczek do czyszczenia cylindra

Wyniki pomiarów należy zebrać w tabeli:

Nazwa polimeru	Temperatura pomiaru	Wielkości mierzone			Wielkości obliczone				
		G	m	t	τ	$\dot{\gamma}_N$	η	$\lg \tau$	$\lg \dot{\gamma}_N$
	°C	[g]	[g]	[s]	[Nm ⁻²]	[s ⁻¹]	[Nm ⁻²]		

Zagadnienia do kolokwium:

- lepkość, istota, jednostki, pomiary, zależność lepkości od temperatury,
- charakterystyka cieczy newtonowskich i nienewtonowskich,
- zjawisko płynięcia,
- wiskozymetryczne metody badań cieczy nienewtonowskich:

Tabela 7.1.1. Wykaz obciążników nakładanych na tłok pomiarowy

Lp.	Wielkość obciążenia, g
1.	1100
2.	2060
3.	3700
4.	4900
5.	9900
6.	21500

7.2 BADANIE PŁYNIĘCIA CIECZY TIKSOTROPOWYCH

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest prześledzenie zjawiska tiksotropii wybranych cieczy nienewtonowskich, wyznaczenie krzywej histerezy płynięcia oraz współczynników chrono- i mobilotiksotropii przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego.

Wykonanie ćwiczenia

Zbadanie zjawiska tiksotropii:

Sposób obsługi wiskozymetru, wzory i dane ze świadectwa aparatu niezbędne do obliczania wyników podano w instrukcji do ćwiczenia nr 7.3.

Odpowiednia ilość badanej substancji (tabela 7.2.5) wprowadzić do cylindra pomiarowego i termostatować 10 min w temperaturze 298 K w układzie pomiarowym. Zbadać przebieg zmian wychylenia miernika w czasie 15 min, przy ustalonej prędkości

obrotowej, wartości odczytywać początkowo co 20 s przez 1min, później co 1 min. Podobny pomiar wykonać dla innej prędkości obrotowej w temp. 298 K po godzinnej przerwie.

Wyznaczanie pętli histerezy płynięcia cieczy tiksotropowej, wyznaczenie współczynników chrono- i mobilotiksotropii w temperaturze 298 K.

Dla badanej substancji prześledzić przebieg zmian wychyleń miernika dla wzrastających szybkości ścinania a następnie dla malejących i sporządzić wykres zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$. Po 0,5 h przerwie badaną substancję poddać ścinaniu przy wzrastającej szybkości do pewnej ustalonej wartości i poddać ją ścinaniu w czasie $t_1=120$ s. Po upływie tego czasu naprężenie styczne opadnie do pewnej wartości i wtedy rozpocząć zdejmowanie krzywej opadającej. Podobny pomiar dla czasu $t_2=300$ s wykonać po uprzednim 0,5 h postoju przyrządu. W celu wyznaczenia współczynnika mobilotiksotropii należy zdjąć 2 pętle histerezy tiksotropowej, każdą przy innej maksymalnej szybkości ścinania.

Opracowanie wyników

1) Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.2.1 i 7.2.2, która powinna zawierać następujące informacje:

a/ wyniki pomiarów wyznaczone

b/ obliczone wyniki pomiarów: jednostkowe i średnie

2) Obliczyć $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ i sporządzić wykres $\eta = f(t)$.

3) Wykreślić krzywe histerezy tiksotropowej dla czasów t_1 i t_2 oraz wyznaczyć współczynnik chronotiksotropii B ze wzoru 1:

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\log \frac{t_1}{t_2}} \quad (1)$$

gdzie:

η_1 , η_2 - lepkości wyznaczone na podstawie krzywych opadających odpowiadające czasom t_1 i t_2 .

4) Wykreślić krzywe histerezy tiksotropowej dla 2 różnych maksymalnych szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ i $\dot{\gamma}_2$ i wyznaczyć współczynnik mobilotiksotropii M na podstawie wzoru 2:

$$M = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\log \frac{\dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2}} \quad (2)$$

5) Przeanalizować uzyskane wyniki, omówić wpływ szybkości ścinania na tiksotropię układu.

Tabela 7.2.1. Wyniki pomiarów wyznaczonych i obliczonych dla krzywych płynięcia badanej żywicy:

Nazwa badanej substancji	Temperatura pomiaru	Szybkość ścinania	Wielkości mierzone		Wielkości obliczone	
			α , działka	t , s	τ , Nm ⁻²	η , Nsm ⁻²
	T, °C	$\dot{\gamma}$, s ⁻¹				

Tabela 7.2.2. Wyniki pomiarów wyznaczonych i obliczonych dla krzywych płynięcia oraz współczynników chrono- i mobilotiksotropii badanej żywicy:

Nazwa substancji	Temperatura	Wielkości mierzone			Wielkości obliczone		Wielkości wyznaczone, współczynniki	
		α , działka	t , s	$\dot{\gamma}$, s ⁻¹	τ , Nm ⁻²	η , Nsm ⁻²	B	M
	T, °C							

Zagadnienia do kolokwium:

1. Podział cieczy nienewtonowskich i ich charakterystyka,
2. Zjawisko tiksotropii i reopeksji,
3. Wiskozymetry stosowane do badania cieczy tiksotropowych,
4. Dodatki powodujące tiksotropię cieczy.

Tabela 7.2.3. Wartości stałych cylindrów dla różnych układów pomiarowych:

Układ pomiarowy	Stała cylindra, [Nm ⁻² *działka]	
	Zakres I	Zakres II
S 1	0,576	6,08
S 2	0,613	6,65
S 3	0,796	8,51
H	2,87	31,1

Tabela 7.2.4. Dobór układu pomiarowego w zależności od lepkości badanej substancji:

Układ pomiarowy	Zakres	Napężenie styczne, $\tau \cdot 10^{-5}$, Nm ⁻²	Lepkość dynamiczna, $\eta \cdot 10^{-3}$, Pa s	
			Zakres całkowity	Zakres uprzywilejowany
S 1	I	110÷1100	10÷7,5x10 ⁴	10÷6x10 ⁴
S 1	II	550÷5500	50÷37,5x10 ⁴	
S 2	I	120÷1200	30÷0,24x10 ⁶	10 ² ÷2x10 ⁵
S 2	II	600÷6000	150÷1,2x10 ⁶	
S 3	I	160÷1600	120÷1x10 ⁶	5x10 ² ÷1x10 ⁶
S 3	II	800÷8000	600÷5x10 ⁶	
H	I	600÷6000	400÷3,6x10 ⁶	2,5x10 ³ ÷1x10 ⁷
H	II	3000÷30000	2000÷10x10 ⁶	

Tabela 7.2.5. Ilość substancji badanej w zależności od układu pomiarowego:

Układ pomiarowy	S 1	S 2	S 3	H
Ilość substancji, ml	25	30	50	17

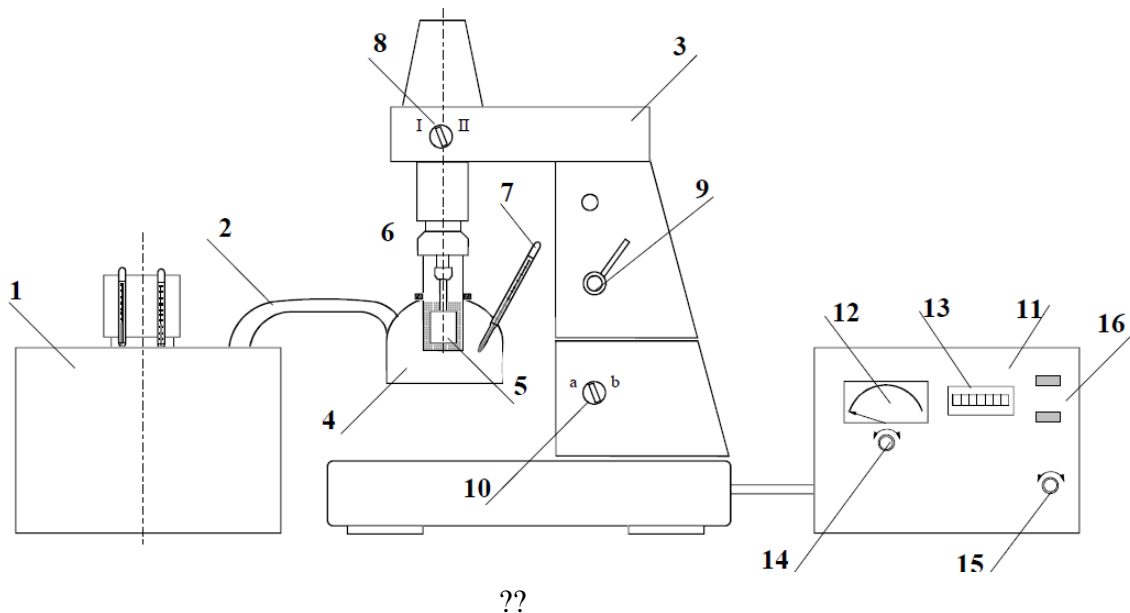
7.3 BADANIE ZJAWISKA PŁYNIĘCIA NIENEWTONOWSKICH UKŁADÓW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU OBROTOWEGO

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest uzyskanie krzywych płynięcia (tzn. zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$) dla wybranych żywic syntetycznych.

Wykonanie ćwiczenia

Badanie tych zależności polega na pomiarze momentu obrotowego walca znajdującego się wewnątrz cieczy poddawanej ścinaniu między dwoma walcami z których wewnętrzny jest ruchomy a zewnętrzny nieruchomy.



Rys. 7.3.1. Schemat stanowiska pomiarowego do określania własności reologicznych płynów. 1 - termostat; 2 - przewody łączące termostat z przyrządem Rheotest 2; 3 - przyrząd Rheotest 2; 4 - zbiornik termostatyczny; 5 - cylinder z badaną cieczą; 6 - cylinder wewnętrzny wraz z wałem napędowym; 7 - termometr; 8 - przełącznik zakresów pomiarowych; 9 - dźwignia zmiany obrotów wraz ze wskaźnikiem; 10 - przełącznik silnika; 11 - rejestrator; 12 - wskaźnik momentu skręcającego; 13 - wskaźnik częstotliwości prądu; 14 - śruba zerowania mechanicznego; 15 - śruba zerowania elektrycznego; 16 - włączniki obrotów i wskaźników rejestratora

Wyznaczanie krzywych płynięcia dla żywicy poliestrowej Polimal 109 i epoksydowej Epidian 5 w temp. 293 K, 303 K i 313 K.

Dla badanej cieczy dobrać odpowiedni układ pomiarowy w zależności od orientacyjnej lepkości badanych substancji. W przypadku w/w żywic stosuje się układ pomiarowy S2. Zbiornik pomiarowy napełnić odpowiednią ilością badanej substancji (tabela 7.2.5.). Zamontować układ pomiarowy poprzez zamocowanie odpowiedniego cylindra wewnętrznego w viskozymetrze, a następnie nasunąć cylinder wypełniony badaną cieczą. Sprawdzić prawidłowość zamknięcia. Nałożyć naczynie termostatujące z termometrem i połączyć z termostatem. Włączyć ogrzewanie termostatu i przepływ cieczy. Przełącznik ustawić w pozycji A, przekładnię w pozycji 1 i przekładnię zakresu naprężeń w pozycji I. Po osiągnięciu żądanej temperatury odczekać 10 min i rozpocząć pomiary. Pomiary wykonywać dla zakresu "a" lub "b" zwiększając prędkości obrotowe od 1 do 12 odczytując każdorazowo wielkość wychylenia na skali oraz częstotliwość prądu. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć termostat, odłączyć naczynie termostatujące, wyjąć zbiornik pomiarowy, opróżnić go i wyczyścić.

Opracowanie wyników

- 1) Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.2.1..
- 2) Wykonać wykresy zależności $\lg \tau = f(\dot{\gamma})$ i $\eta = f(\dot{\gamma})$ dla badanych substancji lub obliczyć analitycznie, zakładając, że $\lg \tau$ jest liniową funkcją $\dot{\gamma}$.
- 3) Omówić przebieg uzyskanych krzywych, wyznaczyć charakterystyczne stałe. Określić jaki rodzaj cieczy nienewtonowskich stanowiły badane substancje i stopień ich odstępstwa od układów newtonowskich, wywody poprzeć danymi doświadczalnymi.

Zagadnienia do kolokwium:

- 1) Lepkość, jednostki, sposoby pomiarów.
- 2) Podział cieczy nienewtonowskich i ich charakterystyka.
- 3) Zjawisko tiksotropii, reopeksji, płynięcia.

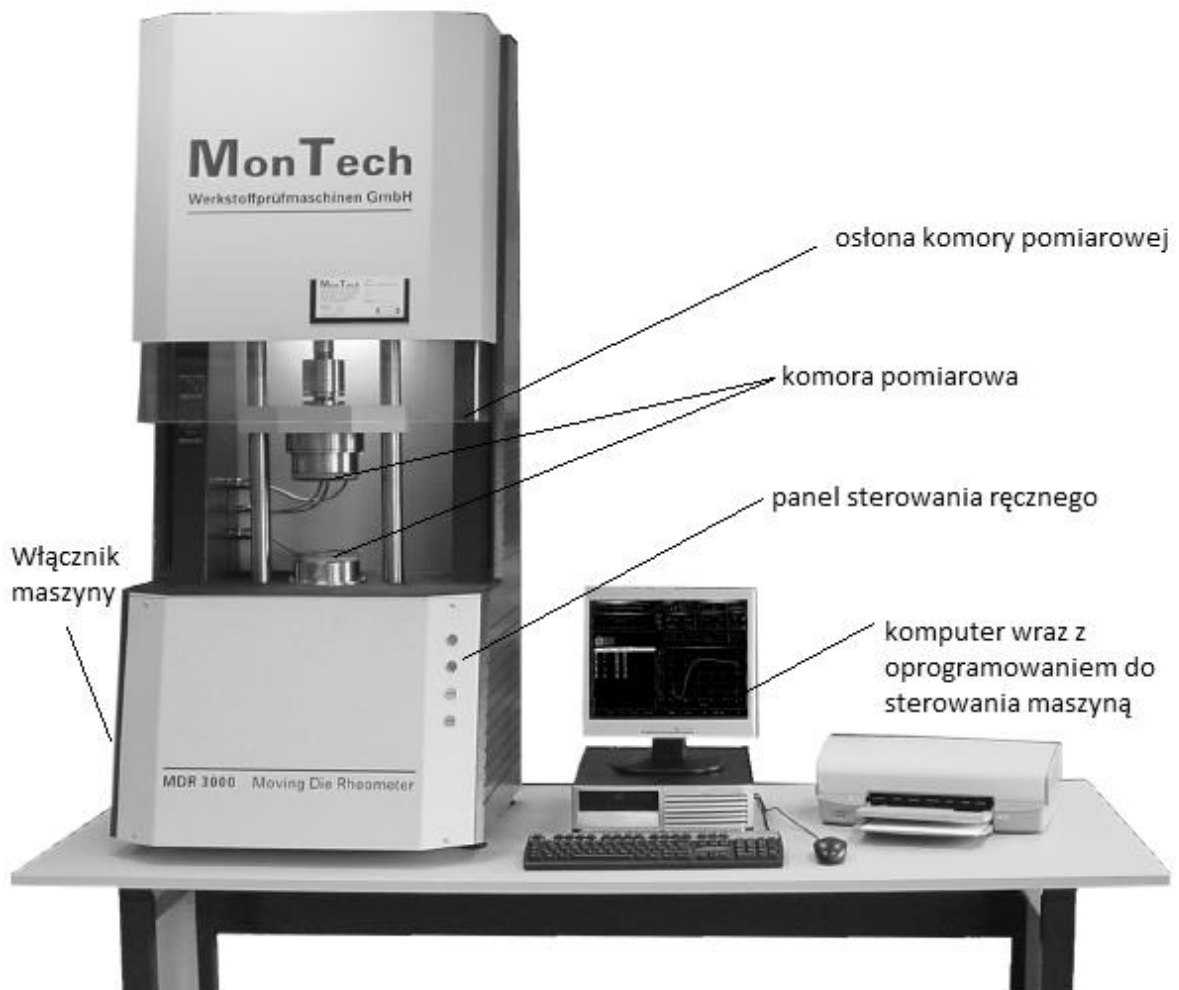
4) Lepkość roztworów polimerów.

7.4 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZYCH MIESZANEK GUMOWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU OSCYLACYJNEGO *MonTech MDR 3000*

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie się z działaniem reometru oscylacyjnego, oraz zbadanie wpływu stężenia substancji wulkanizujących i temperatury na proces wulkanizacji.

Wykonanie ćwiczenia



Budowa reometru oscylacyjnego przedstawiono na rys.7.4.1.



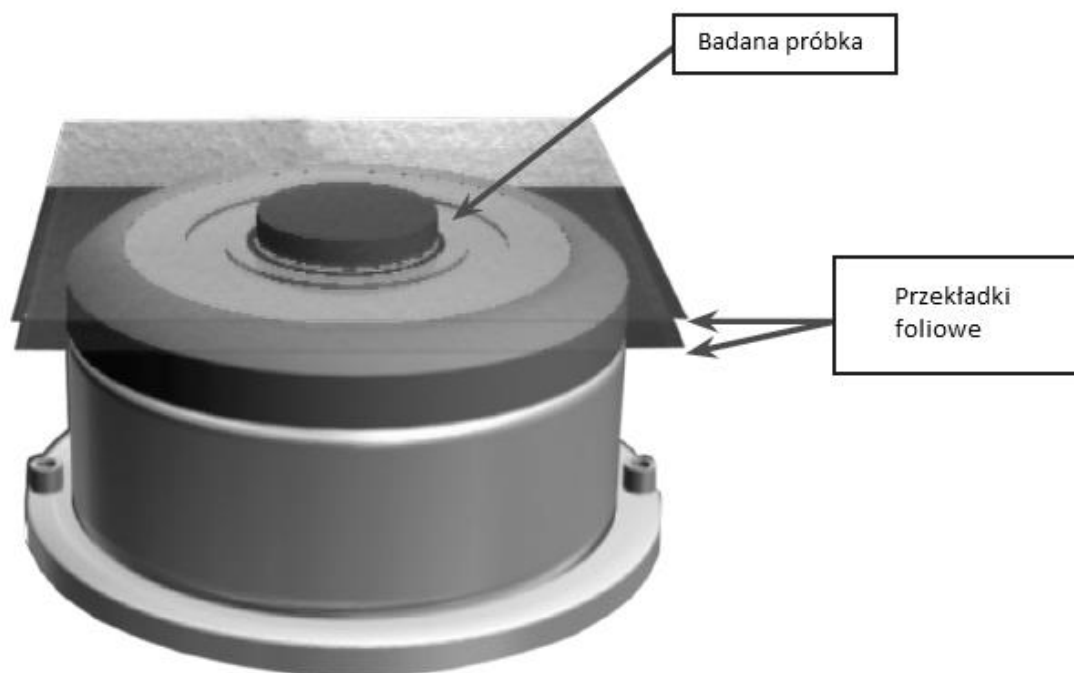
Rys. 7.4.1. Schemat reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.

Zbadanie procesu wulkanizacji za pomocą reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.

Dla zbadania procesu wulkanizacji wulkanizowania mieszanki gumowej należy przygotować paski walcowanej kompozycji o grubości $6\div 8$ mm takie, aby można było z nich wyciąć minimum 3 krążki lub paski nie przekraczających średnicy $D \cong 50$ mm i masie 7,0 g. Próbkę można wyciąć z niewulkanizowanej mieszanki przy pomocy odpowiedniego wykrojnika lub nożyczek i wzornika.

Do rozpoczęcia pomiaru potrzebne jest włączenie sprężonego powietrza, które powoduje zamykanie komór pomiarowych. Przed pomiarem należy wcześniej włączyć maszynę oraz komputer, następnie uruchomić program sterujący maszyną. Najeżdżać myszką na ikonę  i  a następnie klikając dwukrotnie dla utworzenia nowego szablonu w którym należy określić parametry procesu wulkanizacji (temperaturę oraz czas). **Uwaga! Można użyć do badań wcześniej skonfigurowany szablon.**

Przygotowaną próbkę przekłada się dwoma kawałkami folii i umieszcza w komorze tak jak przedstawiono na rys.7.4.2.



Rys. 7.4.2. Widok komory badawczej reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.

Następnie należy odsunąć ręce z komory badawczej i nacisnąć w programie sterującym ikonkę start



Uwaga! Po uruchomieniu osłona komory badawczej samoczynnie opuści się do dołu.

Po wyłączeniu się silnika i otwarciu komory wyjąć badaną próbkę, oczyścić komorę pomiarową z resztek zwulkanizowanej gumy.

Warianty wykonania badań

- 1) Zbadać wpływ temperatury na reologiczne właściwości mieszanki gumowej: temperatura oznaczenia: 323, 333 i 343 K.
- 2) Zbadać wpływ stężenia przyspieszaczy na reologiczne właściwości mieszanek o składzie wg tabeli 7.4.1.

Opracowanie wyników pomiarów

- 1) Ocenić wpływ badanych parametrów na przebieg wulkanizacji na podstawie otrzymanej krzywej wulkanizacji.
- 2) Wyjaśnić zmiany tych wielkości w zależności od składu mieszanek gumowych oraz od temperatury pomiaru.

Zagadnienia literaturowe niezbędne do wykonania ćwiczenia

1. Wulkanizacja kauczuków.
2. Zmiany właściwości kauczuków podczas wulkanizacji.
3. Surowce stosowane do wyrobu mieszanki gumowej oraz ich wpływ na właściwości gotowych wyrobów.
4. Badanie właściwości reologicznych mieszanek gumowych na plastografie Mooney'a i wulkametrze z oscylującym rotorem.

Tabela 7.4.1. Skład mieszanek gumowych przeznaczonych do badania wpływu stężenia przyspieszacza wulkanizacji na ich podstawowe właściwości reologiczne:

Nazwa składnika	Oznaczenie mieszanek		
	A	B	C
	Zawartość składnika, cz.wag.		

Kauczuk SKI	100	100	100
Biel cynkowa	6	6	6
Stearyna	3	3	3
Napełniacz aktywny	50	50	50
Ftalan dibutyłu	15	15	15
Siarka	2	2	2
Przyspieszacz HBS	0,5	2,0	4,0

7.5 OZNACZANIE UDARNOŚCI METODĄ CHARPY'EGO

Cel ćwiczenia

Oznaczenie udarności metodą Charpy'ego polega na dynamicznym złamaniu prostopadłościennej próbki bez karbu lub z karbem. Próbki powinny mieć wymiary zgodne z tabelą 7.5.1.:

Tabela 7.5.1. Wymiary próbek:

Długość l , mm	Szerokość b , mm	Wysokość h , mm
120±2	15±0.5	10±0.5
80±1	10±0.2	4±0.2
50±1	6±0.2	4±0.2

W zależności od rodzaju tworzywa, próbki do oznaczeń udarności powinny być wykonane jednym z podanych sposobów:

- z tworzyw termoutwardzalnych należy wykonać próbki metodą prasowania,
- z tworzyw termoplastycznych należy wykonać próbki przez prasowanie lub wtrysk,
- z tworzyw warstwowych uformowanych w płyty należy wykonać próbki przez wycięcie lub wyfrezowanie (kierunek uderzenia młota powinien być równoległy lub prostopadły do warstw).

Do pomiarów należy przygotować co najmniej 10 próbek o ile w norma przedmiotowa dla danego tworzywa nie przewiduje się inaczej. Do oznaczenia stosuje się młoty typu Charpy'ego parametrach podanych w tabeli 7.5.2.

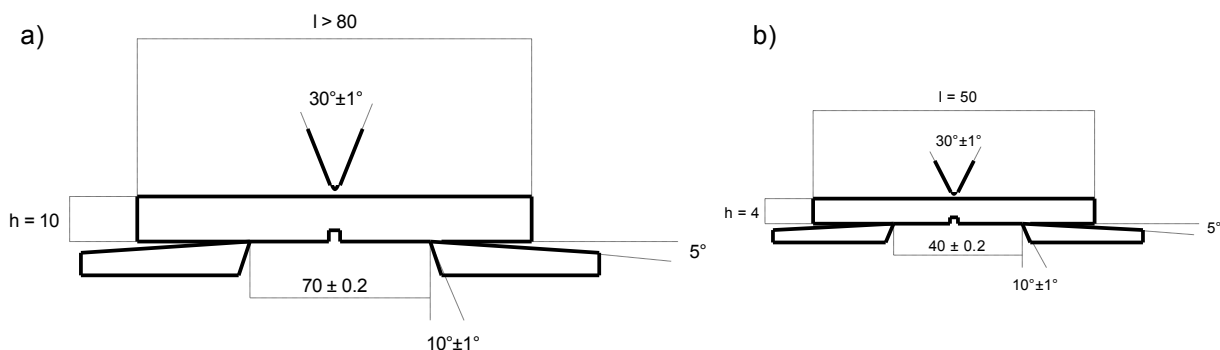
Młot powinien być umocowany trwale na niesprężystym podłożu i tak ustawiony, aby w chwili uderzenia styk ostrza wahadła z próbką był liniowy. Wyboru odpowiedniego zakresu pracy należy dokonywać w zależności od rodzaju badanego tworzywa - pomiar powinien być dokonany w zakresie 10 ÷ 80% maksymalnego

zakresu młota.

Tabela 7.5.2. Parametry młotów typu Charpy'ego:

Maksymalny zakres pracy młota, J	Średnia prędkość ostrza wahadła w chwili uderzenia o próbkę, m/s	Masa młota, kg
0.5	2.9	0.119
1.0		0.239
4.0		0.955

Kształt ostrza wahadła i podpór oraz rozstaw podpór przedstawiono na rys.7.5.1:



Rys.7.5.1 Rozstaw podpór dla a) dużych próbek, b) małych próbek

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie należy wykonać w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Należy zmierzyć w połowie długości próbki jej szerokość i wysokość (dla próbek z karbem - w środku karbu) z dokładnością do 0.1 mm. Próbkę ułożyć na podporach zgodnie ze schematem w ten sposób, aby środek długości próbki przypadał w płaszczyźnie ruchu wahadła. Następnie należy podnieść wahadło w położenie górne, zaczepić je o występy dźwigni zwalniającej i zabezpieczyć przez wciśnięcie sworznia. Wyzerować wskazówkę pomiarową. Odblokować dźwignie zwalniająca przez wyciągnięcie sworznia zabezpieczającego. Przez nacisk dźwigni następuje zwolnienie wahadła, które po swobodnym spadku uderza ostrzem w badaną próbkę.

Opracowanie wyników

Należy oznaczyć następujące parametry wytrzymałościowe:

- udarność próbek bez karbu a_n w kJ/m^2 obliczyć wg wzoru 1:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \quad (1)$$

gdzie:

- A_n - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki bez karbu, J,
- b - szerokość próbki, mm,
- h - wysokość próbki, mm.

- udarność próbek z karbem a_k obliczyć w kJ/m² wg wzoru 2:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k} \quad (2)$$

gdzie:

- A_k - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki z karbem, J,
- b - szerokość próbki, mm,
- h_k - wysokość próbki w miejscu karbu, mm.

- udarność względną KZ obliczyć w % wg wzoru 3:

$$KZ = \frac{a_k}{a_n} \cdot 100, \quad (3)$$

gdzie:

- a_n - udarność próbki bez karbu, kJ/mm²,
- a_k - udarność próbki z karbem, kJ/mm².

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń wykonanych przynajmniej na pięciu próbkach 4:

$$\bar{a}_n = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 a_{ni} \quad (4)$$

Jeżeli średnia arytmetyczna wszystkich bezwzględnych wartości różnic wyników poszczególnych oznaczeń: $\Delta \bar{a}_n = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |a_{ni} - \bar{a}_n|$, przewyższa 10% wartości średniej arytmetycznej wyników: $\Delta \bar{a}_n > 0.1 \cdot \bar{a}_n$, wówczas badaniom należy poddać następną pięć próbek. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dziesięciu oznaczeń. W ten sam sposób opracować wyniki oznaczania udarności z karbem a_k .

7.6 BADANIE TWARDOŚCI

Oznaczanie twardości tworzyw sztucznych metodą Brinella

Oznaczenie polega na wciskaniu w badaną próbkę stalowej kulki o średnicy $5 \pm 0,05$ mm pod działaniem obciążenia całkowitego F . Za położenie wyjściowe kulki przyjmuje się wielkość zagłębienia powstałego na próbce pod działaniem obciążenia wstępnego F_0 ($9,81 \text{ N} \pm 1\%$). Przyłożone obciążenie całkowite powinno działać prostopadle do powierzchni badanej próbki oraz powinno wzrastać w sposób równomierny, a osiągnięta pełna wielkość tego obciążenia powinna być w określonym czasie stała i dobrana tak, aby zagłębienie h zawierało się w przedziale $0,15 \leq h \leq 0,35$ mm. Obciążenie całkowite powinno być zgodne tabelą nr 7.6.1.

Tabela 7.6.1. Obciążenie całkowite próbek w zależności od zastosowanych ciężarków:

Numer lub nazwa obciążnika	Obciążenie całkowite, N
Wieszak (bez obciążników)	49,0
Wieszak + obciążnik: 1	132,4
Wieszak + obciążnik: 1 + 2	358,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3	490,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3 + 4a + 4b	961,0

Próbki użyte do badań powinny mieć powierzchnie gładkie, równe, wzajemnie równoległe, bez pęcherzy, rys, wżerów i innych widocznych wad. Grubość próbki winna wynosić co najmniej 4 mm, a wielkość jej powierzchni powinna być wystarczająca do wykonania 10 pomiarów w odległości co najmniej 5 mm od krawędzi próbki i co najmniej 5 mm między środkami zagłębień kulki.

Wykonanie oznaczenia

Badaną próbkę należy umieścić na płycie stolika tak, aby szczelnie przylegała do płyty. Przyłożyć obciążenie F_0 (przez zmianę położenia płyty stolika). Ustawić czujnik w położeniu zerowym a następnie przyłożyć obciążenie całkowite F (zgodnie z kolejnością podaną w tabeli 7.6.1 w sposób równomierny. Po przyłożeniu obciążenia całkowitego zagłębienie kulki powinno mieścić się w zakresie $0,15 \pm 0,35$ mm. Jeżeli wielkość zagłębienia kulki znajduje się poza poprawnym zakresem należy zmieniać obciążenie całkowite tak, aby uzyskać zagłębienie kulki w określonym zakresie. W przypadku uzyskiwania zagłębienia kulki w poprawnym zakresie dla kilku różnych obciążeń całkowitych, należy przyjąć obciążenie najmniejsze. Wykonać co najmniej

10 pomiarów dla każdej z co najmniej 3 próbek.

Opracowanie wyników

Twardość HK wyrażona w MPa jest to stosunek przyłożonej siły F do powierzchni wgłębienia sferycznego odcisku kulki o średnicy 5 mm utworzonego w badanej próbce pod działaniem siły w określonym czasie.

Twardość HK należy obliczyć wg wzoru 1:

$$HK = \frac{F \cdot 0,21}{\pi \cdot d \cdot h_o \cdot (h - h_o + 0,21)} = \frac{0,0535 \cdot F}{h - 0,04} \quad (1)$$

w którym:

F - obciążenie całkowite, N,

d - średnica kulki równa 5 mm,

h_o - zagłębienie kulki pod obciążeniem wstępnym równe 0,25 mm,

h - zagłębienie kulki pod całkowitym obciążeniem, mm,

0,21 - współczynnik zredukowanego obciążenia do zagłębienia h_o , (h powinno się zawierać

między 0,15 ÷ 0,35 mm).

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników ca najmniej 10 pomiarów, zaokrąglając ją do liczby całkowitej (tabela 7.6.2.).

Tabela 7.6.2. Wielkości twardości przy różnych obciążeniach całkowitych i zagłębieniu kulki w zakresie 0,15 ÷ 0,35 mm w odstępach co 0,005 mm:

Zagłębienie h , mm	Twardość HK w MPa dla obciążenia F			
	49,0	132,4	358,0	961,0
0,150	23,84	64,35	174,0	467,2
0,155	22,80	61,56	166,4	446,9
0,160	21,85	58,99	159,5	428,3
0,165	20,98	56,63	153,1	411,1
0,170	29,17	54,45	147,2	395,3
0,180	18,73	50,56	136,7	367,1
0,185	18,08	48,82	132,0	354,4
0,190	17,48	47,19	127,6	342,6
0,195	16,92	45,67	123,5	331,6
0,200	16,39	44,24	119,6	321,2
0,205	15,89	42,90	116,0	311,5

0,210	15,42	41,64	112,6	302,3
0,215	14,98	40,45	109,4	293,7
0,220	14,57	39,33	106,3	285,5
0,225	14,17	38,26	103,5	277,8
0,230	13,80	37,26	100,7	270,5
0,235	13,45	36,30	98,2	263,6
0,240	13,11	35,39	95,7	257,0
0,245	12,79	34,53	93,4	250,7
0,250	12,49	33,71	91,2	244,7
0,255	12,20	32,93	89,0	239,0
0,260	11,92	32,18	87,0	233,6
0,265	11,65	31,46	85,1	228,4
0,270	11,40	30,78	83,2	223,4
0,275	11,16	30,12	81,5	218,7
0,280	10,93	29,50	79,8	214,1
0,285	10,70	28,89	78,1	209,8
0,290	10,49	28,32	76,6	205,6
0,295	10,28	27,76	75,1	201,6
0,300	10,08	27,23	73,6	197,7
0,305	9,89	26,71	72,2	193,3
0,310	9,71	26,22	70,9	190,4
0,315	9,53	25,74	69,6	186,9
0,320	9,36	25,28	68,4	183,6
0,325	9,20	24,84	67,2	180,3
0,330	9,04	24,41	66,0	177,2
0,335	8,89	24,00	64,9	174,2
0,340	8,74	23,60	63,8	171,3
Zagłębienie <i>h</i>, mm	Twardość <i>HK</i> w MPa przy obciążeniu <i>F</i>	Zagłębienie <i>h</i>, mm	Twardość <i>HK</i> w MPa przy obciążeniu <i>F</i>	Zagłębienie <i>h</i>, mm
0,345	8,60	23,21	62,8	168,5
0,350	8,46	22,85	61,8	165,9

Oznaczenie twardości gumy wg metody Shore'a

Oznaczenie polega na pomiarze oporu jaki stawia badana guma podczas zgłębiania się w niej iglicy o określonym kształcie i wymiarach. Opór ten mierzy się za pomocą sprężyny o znanej charakterystyce i wyraża się w umownych jednostkach twardości Shore'a A, C lub D. Do gumy o twardości poniżej 90 jednostek Shore'a

należy stosować twardościomierz Shore'a typu A, do gumy o twardości powyżej 90 jednostek Shore'a - twardościomierz typu C lub D.

Twardość jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości zagłębienia się iglicy. Umownych jednostek Shore'a nie można porównywać z innymi jednostkami twardości.

Próbki do badań powinny mieć kształt krążków lub prostokątnych płytek o grubości nie mniejszej niż 5 mm i pozostałych wymiarach umożliwiającym wykonanie pomiarów w trzech punktach odległych od siebie co najmniej o 5 mm oraz co najmniej o 13 mm od krawędzi próbki. Dopuszcza się prowadzenie badań twardości na próbkach złożonych z kilku warstw gumy. Grubość pojedynczej warstwy gumy nie powinna być mniejsza niż 2 mm. Liczba warstw nie może przekraczać 3, a łączna grubość próbki nie może być mniejsza od 5 mm.

Próbki powinny być przygotowane przez zwulkanizowanie w formie lub wycięte z wyrobu gotowego. Powierzchnie próbek powinny być gładkie, bez pęknięć, pęcherzy i obcych wtrąceń widocznych gołym okiem. Powierzchnie dolna i góra próbek powinny być wzajemnie równoległe.

Wykonanie oznaczenia

Badaną próbkę umieścić na stoliku pomiarowym. Ruchem płynnym bez gwałtownych wstrząsów i uderzeń należy docisnąć twardościomierz tak, aby stopka oporowa przylegała do próbki. Podczas badania iglica powinna być ustawiona prostopadłe do próbki. Wykonać po trzy pomiary na każdej próbce. Twardość należy odczytać po 3 s od chwili przyłożenia twardościomierza do próbki. Dla próbek, przy których po 3 s obserwuje się dalsze zgłębianie iglicy, twardość należy odczytać po 15 s i w protokole zamieścić odpowiednią uwagę.

Opracowanie wyników

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów zaokrągloną do całości. Różnica pomiędzy poszczególnymi wynikami a średnią arytmetyczną nie może być większa niż ± 2 jednostki Shore'a.

Przy pomiarze twardości metodą Shore'a konieczne jest podawanie typu twardościomierza i temperatury (w przypadku gdy jest różna od 20°C) np. tworzywo ma twardość 70°ShA/25°C co oznacza 70°Sh przy użyciu twardościomierza typu A przy oznaczaniu wykonywanym w temperaturze 25°C.

7.7 BADANIE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNYCH POLIMERÓW

Oznaczenie temperatury mięknięcia wg Vicata:

Metoda polega na określeniu temperatury, w której stalowa igła o kołowym przekroju poprzecznym o powierzchni $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ zagłębi się w próbkę tworzywa pod działaniem jednego z dopuszczalnych obciążeń ($10 \pm 0.2 \text{ N}$ lub $50 \pm 1 \text{ N}$) na głębokość $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ przy stałej prędkości wzrostu temperatury ($50 \pm 5^\circ\text{C/h}$ lub $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$).

Próbki do badań powinny mieć kształt krążka o średnicy 10 mm lub płytki prostokątnej o długości boku co najmniej 10 mm i grubości 3÷6,5 mm. Cieńsze próbki należy układać w kilku warstwach aż do uzyskania wymaganej grubości. Do badań należy użyć próbek z tworzyw termoplastycznych np.: poliamidu, poliformaldehydu poliwęglanu, poliolefin, kopolimerów styrenowych

Wykonanie oznaczenia

Z termostatu wyjąć stanowiska pomiarowe. Założyć próbki tworzywa i ustawić igły na powierzchni próbek (nie bliżej niż 3 mm od każdej krawędzi próbki). Zanurzyć układ w łaźni pomiarowej. Nałożyć obciążniki tak aby uzyskać wymagane całkowite obciążenie. Ustawić mechanizm czujników zegarowych w ten sposób, aby przesunięcie igły o 1 mm wywołało sygnał świetlny - krótsza wskazówka powinna znajdować się w położeniu "1" a dłuższa w położeniu "0". W celu sprawdzenia poprawności układu, pokręcając śrubą kontaktową, spowodować sygnał świetlny. Następnie poluzować nieco śrubę i przekręcić tarczę czujników w ten sposób, aby wskazówki ustawione w położeniu wyjściowym tzn. krótsza na "1" a dłuższa na "0".

Włączyć mieszanie oleju. Włożyć termometry do otworów. Ustawić pożądaną szybkość ogrzewania i włączyć przyrost temperatury. Po ukazaniu się sygnału świetlnego ?? przy stanowisku, odczytać temperaturę na odpowiednim termometrze i zanotować ją przy numerze próbki. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć ogrzewanie, włączyć przepływ wody chłodzącej olej i po ostygnięciu urządzenia pomiarowego wyjąć badane próbki.

UWAGA ! Nie powinno się przepuszczać wody przez węzownicę dopóki temperatura oleju nie spadnie poniżej 100°C . Woda powinna być włączana powoli, aby nie wytworzyła się para wodna i nie spowodowała wzrostu ciśnienia w węzownicy (możliwość zerwania węża i poparzenia operatora).

Opracowanie wyników

Jako wynik badania danej próbki przyjmuje się wartość średnią arytmetyczną wykonanych pomiarów nie różniących się od siebie o więcej niż 2 K.

Oznaczenie temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT):

Metoda polega na określeniu temperatury, w której prostopadłościenna próbka obciążona naprężeniem zginającym przyłożonym w środku rozstawu podpór, osiągnie określoną strzałkę ugięcia. Próbkę ogrzewa się ze stałą prędkością przyrostu temperatury wynoszącą $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$ przy jednym z dopuszczalnych naprężeń zginających: 0.45 MPa, 1.8 MPa. Zastosowane obciążenie powinno odpowiadać obciążeniu obliczonemu z tolerancją $\pm 2.5\%$. Obciążenie F w N należy obliczyć wg wzoru 1:

$$F = \frac{2\sigma \cdot b \cdot h^2}{3l} \quad (1)$$

gdzie:

σ - maksymalne naprężenie występujące na powierzchni próbki wynoszące odpowiednio

44,98 N/m² lub 181 N/m² (w zależności od wytrzymałości tworzywa),

b - szerokość próbki, m,

h - wysokość próbki, m,

l - rozpiętość osi podpór, m.

Wymiary próbki konieczne do wyznaczenia obciążenia należy zmierzyć z dokładnością do 0.1 mm. Próbki do badań powinny mieć kształt prostopadłościanu o wymiarach podanych w tabeli 7.7.1.

Tabela 7.7.1. Wymiary próbek do badań:

Sposób przygotowania próbki	Długość, l	Szerokość, b	Wysokość, h
metodą formowania	110÷120	3÷4,2	9,8÷15
metodą mechanicznej obróbki	110÷120	3÷13	9,8÷15

Do oznaczenia należy przygotować co najmniej 2 próbki.

Wykonanie oznaczenia

Należy zmierzyć szerokość i wysokość próbki z dokładnością do 0.1 mm i **ułożyć** ją na podporach (rozstaw osi podpór powinien wynosić 10^{-2} m) **tak, aby jej wysokość była w płaszczyźnie pionowej**. Obciążyć próbkę odważnikami zgodnie z wytycznymi w normie. Trzpień wywierający nacisk na próbkę powinien mieć promień $3\pm 0,2$ mm i szerokość co najmniej 13 mm. Po 5 min odczytać wynik ugięcia wstępnego. Strzałkę ugięcia dobrać na podstawie tabeli 7.7.2. w zależności od wysokości próbki,

Tabela 7.7.2. Strzałki ugięcia odpowiadające danym wysokościami próbek:

Wysokość próbki h , mm	Strzałka ugięcia, mm
9,8÷9,9	0,33
10,0÷10,3	0,32
10,4÷10,6	0,31
10,7÷10,9	0,30
11,0÷11,4	0,29
11,5÷11,9	0,28
12,0÷12,3	0,27
12,4÷12,7	0,26
12,8	0,25

Ustawić mechanizm czujników zegarowych w ten sposób, aby przesunięcie igły o określoną strzałkę ugięcia, wywołało sygnał świetlny - krótsza wskazówka powinna znajdować się w położeniu odpowiadającym strzałce ugięcia a dłuższa w położeniu "0". Włączyć mieszanie oleju (włącznik „circulator”). Włożyć termometry do otworów. Ustawić szybkość ogrzewania równą $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ i włączyć przyrost temperatury (włącznik „start test”). Po ukazaniu się sygnału świetlnego przy stanowisku, odczytać temperaturę na odpowiednim termometrze i zanotować ją przy numerze próbki. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć ogrzewanie, włączyć chłodzenie oleju i po ostygnięciu urządzenia pomiarowego wyjąć badane próbki.

Opracowanie wyników pomiaru

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń, przy czym różnica pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami a ich średnią arytmetyczną nie powinna być większa niż: 2°C dla tworzyw bezpostaciowych lub 5°C dla tworzyw semikrystalicznych.

7.8 WYZNACZANIE KRZYWEJ TERMOMECHANICZNEJ POLIMERÓW PRZY POMOCY KONSYSTOMETRU HÖPPLERA (T_g)

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie temperatury przejścia ze stanu szklanego do wysokoelastycznego (temperatury zeszklenia) dla wybranego polimeru termoplastycznego na podstawie badania wielkości odkształcenia polimeru pod wpływem temperatury ($\varepsilon = f(T)$) przy przyłożonym stałym obciążeniu (σ). Odkształcenie bada się jako głębokość wciśnięcia metalowego stożka w powierzchnię próbki polimeru wraz ze wzrostem temperatury. Zależność $\varepsilon = f(T)$ gdy $\sigma = \text{const}$ nosi nazwę krzywej termomechanicznej.

Część doświadczalna

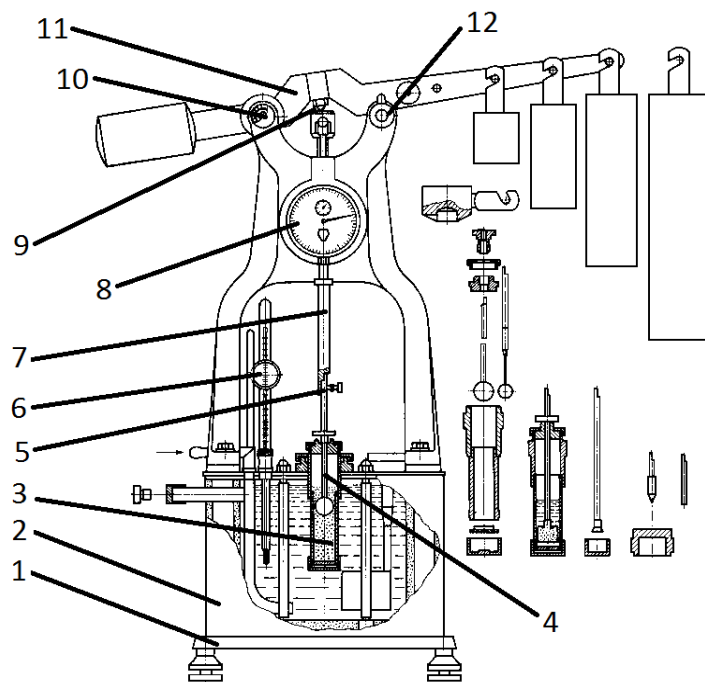
1. Aparatura i odczynniki:

- a) konsystometr Höpplera z oprzyrządowaniem,
- b) termostat z olejem silikonowym,
- c) polistyren lub polimetakrylan metylu (krążek o grubości ok. 6 mm i średnicy 1,5 cm) lub próbki wtryskiwanego ABS.

2. Konsystometr Höpplera

Przeznaczenie:

- badanie zjawisk płynięcia substancji o dużej lepkości,
- badanie twardości polimerów,
- badanie grubości,
- wyznaczenie krzywej termomechanicznej.



Rys. 7.8.1. Schemat konsystometru Höpplera

Budowa:

Konsystometr Höpplera składa się z następujących części:

- podstawy (1),
- zbiornika termostatującego (2) wraz z termometrem i zbiornikiem pomiarowym (3),
- urządzenia obciążającego - dźwigni (11) z obciążnikami,
- penetratora (4), którego przesuw sprzężony jest magnetycznie (9) z czujnikiem zegarowym (8).

Zbiornik termostatujący posiada w płycie dodatkowe miejsce do wprowadzania zbiorników pomiarowych. W czasie, gdy jeden ze zbiorników wykorzystany jest w pomiarach, drugi termostatuje się.

Zbiornik pomiarowy składa się z cylindra pomiarowego zamkniętego od dołu nakrętką, umieszczoną wewnątrz pokrywy z uszczelką (rysunek obok przyrządu głównego). Do zbiornika wprowadza się badaną próbkę. W płycie konsystometru znajduje się termometr wraz z soczewką do obserwacji temperatury (6). W górnej części

konsystometru zamocowane jest ramię dźwigni (11) wraz z lewostronnym przeciwociążeniem. Siłę przykłada się nakładając obciążniki na poszczególne zawieszki. Miejsce obciążnika nie jest dowolne, lecz uwarunkowane numerem zawieszki (dotyczy to pomiarów lepkościowych lub twardości polimerów).

Nr zawieszki	Obciążenie [daN x 0,981]
3	0,25
4	0,50
5	1
6	3

Badania zależności $\varepsilon = f(T)$ dokonuje się najczęściej dla najmniejszych obciążeń, tj. 0,25 i 0,50 daN. Pod ostrzem dźwigni znajduje się pionowy drążek (7) połączony śrubą (5) z wgłębniakiem stożkowym. Drążek ten może być magnetycznie sprzężony z czujnikiem pomiarowym (8). Czujnik pomiarowy posiada dwie wskazówki, z których mała wskazuje pełne milimetry, obrót dużej odpowiada wartości 1 mm. Przed rozpoczęciem pomiaru stożek pomiarowy powinien być odaretowany (śruba 12) i dotykać powierzchni próbki, wówczas można wyzerować czujnik pomiarowy.

Oprzężenie konsystometru:

- 2 zbiorniki pomiarowe,
- zestaw termometrów,
- stożek pomiarowy,
- zestaw obciążników (0,25; 0,50; 1; 3; 4 daN).

Wykonanie pomiarów

1. Wyciągnąć zbiornik pomiarowy. W tym celu odkręcić śrubę (10) na pionowym drążku, odaretować drążek (7), podnieść go do góry i wyjąć z niego wgłębniak. Drążek zaaretować w jego górnym położeniu. Odkręcić nakrętkę mocującą i wyjąć zbiornik wraz z wgłębniakiem.
2. Wyjąć ze zbiornika wgłębniak, odkręcić dolną nakrętkę i zdjąć pokrywę. Wyczyścić zbiornik i wprowadzić do niego krążek badanego polimeru. Zbiornik zamknąć od dołu i wprowadzić wgłębniak. Zbiornik umieścić w komorze termostatujującej konsystometru i unieruchomić odpowiednimi nakrętkami mocującymi.

Uwaga! Nakrętki muszą być silnie dokręcone, aby w czasie pomiaru olej nie wypływał przez ewentualne nieszczelności.

3. Złączyć wgłębnik z drążkiem pionowym śrubą (5).
4. Wprowadzić tulejkę rozprężną do otworu zbiornika.
5. Włączyć termostat do sieci 220 V, włączyć ogrzewanie i przepływ oleju.
6. Po osiągnięciu żądanej temperatury odczekać 10 minut i rozpocząć pomiary.
7. Odaretować wgłębnik i opuścić go w dół aż do oporu. Podnieść widełki aż do sprzęgnięcia z magnesem (9) połączonym z czujnikiem zegarowym. Czujnik zegarowy ustawić na zero i drążek wraz z wgłębniakiem zaaretować.
8. Sprawdzić położenie drążka podtrzymującego dźwignię (12). Na zawieszkach drążka umieścić obciążniki.

Uwaga! Najczęściej stosuje się obciążenie 0,25 daN.

9. Podtrzymać dźwignię prawą ręką, a lewą odciągnąć trzpień (12) do siebie i powoli opuścić dźwignię aż do oporu. Wskazówka na skali czujnika wskaże głębokość wciśnięcia wgłębniaka w polimer. Odczytu dokonać po ustaleniu się wartości wgłębienia.
10. Wgłębnik zaaretować, podnieść ramię dźwigni i unieruchomić je śrubą (10).
11. Podnieść temperaturę i ponownie wykonać pomiary odaretowując dźwignię, a następnie drążek z wgłębniakiem.
12. Po zakończeniu pomiaru wyciągnąć ze zbiornika próbkę polimeru, zbiornik umieścić w otworze płyty konsystometru i drążek z wgłębniakiem zaaretować w pozycji górnej oraz rozpręgnąć czujnik z drążkiem.

Wykonanie ćwiczenia

Wyznaczyć temperaturę zeszklenia T_g dla:

- | | |
|-----------|------------------------|
| wariant A | polistyrenu |
| wariant B | polimetakrylanu metylu |
| wariant C | terpolimeru ABS |

Dla polistyrenu i ABS pomiary wykonać dla zakresów:

293 - 343 K co 20 K

343 - 353 K co 5 K

353-373 K co 2 K

373-393 K co 5 K

Dla polimetakrylanu metylu pomiary wykonać dla zakresów:

303 - 343 K co 20 K

343 - 353 K co 2 K

353-383 K co 5 K

Zestawianie wyników pomiarów:

Nazwa polimeru	Temperatura T, [K]	Odształcenie ε [mm]	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ [mm/K]

1. Sporządzić wykres $\varepsilon = f(T)$ i wyznaczyć T_g .
2. W celu dokładniejszego wyznaczenia T_g sporządzić wykres pierwszej pochodnej:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = f(T)$$

Dyskusja wyników

1. Opis przebiegu krzywej.
2. Sposób wyznaczania T_g za pomocą I pochodnej funkcji $\varepsilon = f(T)$.
3. Czynniki wpływające na temperaturę przejść fizycznych polimerów.

Zagadnienia do kolokwium

1. Stany fizyczne polimerów bezpostaciowych.
2. Czynniki wpływające na temperatury zmian stanów fizycznych polimerów.
3. Zjawisko krystaliczności w polimerach, procesy rozkładu termicznego.
4. Metody badań zmian stanów fizycznych i fazowych w polimerach.

Literatura

1. S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski: Chemia związków wielkocząsteczkowych, WNT, W-wa 1974.

2. E. Hałasa, A. Żmihorska-Gotfryd, Chemia fizyczna polimerów - laboratorium, Wyd. Uczeln. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1990.

7.9 WYZNACZENIE TEMPERATURY ZESZKLENIA I MODUŁ SZTYWNOŚCI W STANIE SZKLISTYM WYBRANYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH METODĄ DMA

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie temperatury przemian fazowych (temperatury zeszklenia) oraz charakterystyka właściwości lepkosprężystych wybranych materiałów polimerowych z wykorzystaniem dynamicznej analizy mechanicznej DMA.

Część doświadczalna

Aparatura i odczynniki

Do badań termomechanicznych wykorzystany będzie analizator dynamiczno-mechaniczny DMA/SDTA861^e firmy Mettler Toledo z oprogramowaniem Star^e System. Aparat wyposażony jest w system chłodzący umożliwiający wykonywanie analiz w temperaturze od -150°C (ciekły azot). Maksymalna temperatura pracy aparatu to 500°C.

Elementami aparatury pomiarowej są m. in.:

- duża i mała głowica,
- uchwyty próbek umożliwiające wykonywanie pomiarów w trybie zginania 3-punktowego, ścinania, rozciągania i ściskania,
- śruba i suwmiarka mikrometryczna,
- zestaw narzędzi, w tym klucz i śrubokręt dynamometryczny.

W ramach zajęć zaplanowano wykonanie analizy DMA próbek wybranych polimerów. Warunki analizy, a w szczególności rodzaj mocowania próbki, zostaną dobrane w zależności od właściwości badanego materiału, zgodnie zaleceniami instrukcji obsługi aparatu DMA.

Wykonanie pomiarów

Pomiar obejmuje:

- 1) przygotowanie aparatu – montaż głowicy i wybranego uchwytu pomiarowego,
- 2) przygotowanie próbki,
- 3) wybór metody, w jakiej wykonany będzie pomiar,
- 4) wykonanie pomiaru,
- 5) interpretacja uzyskanych wyników.

Przygotowanie analizatora DMA, próbek i wykonanie analizy przeprowadzone będzie wg instrukcji obsługi aparatu umieszczonej na stanowisku badawczym. Wyniki pomiarów opracowane będą w trakcie ćwiczenia przy pomocy oprogramowania Star^e System (wersja 11.0).

Opracowanie sprawozdania i dyskusja wyników

1. Opis przebiegu uzyskanych termogramów DMA.
2. Wyznaczenie temperatury zeszklenia i temperatury innych przemian fazowych.
3. Czynniki wpływające na wartości temperatury przemian fazowych.

Zagadnienia do kolokwium

1. Zasada pomiaru w dynamicznej analizie mechanicznej (DMA).
2. Stany fizyczne polimerów termoplastycznych i usieciowanych.
3. Czynniki wpływające na temperatury przemian fazowych polimerów.

Literatura

- 1) W. Przygocki, *Metody fizyczne badań polimerów*, PWN, Warszawa 1990.
- 2) J. Hunt, M.J. James, *Polymer characterization*, Chapman & Hall, London 1993.
- 3) J.D. Ferry, *Lepkosprężystość polimerów*, WNT, Warszawa 1965.
- 4) J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2008.
- 5) K.P. Menard, *Dynamic Mechanical analysis, a practical introduction*, CRC Press, Boca Raton 2008.
- 6) Instrukcja obsługi modułu DMA/SDTA861^e i oprogramowania STAR^e System.