

MEHANSKE LASTNOSTI POLIMERNIH KOMPOZITOV

Vir:

- R. O. Ebewele, Polymer Science and Technology, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.
- M. T. Shaw, W. J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, 3. izdaja, John Wiley & Sons, Hoboken, New Yersey, 2005.

TESTIRANJE KOMPOZITOV:

- **Pospešeno staranje** kompozita (izpostavljanje kisiku, UV sevanju, kemikalijam, ekstremnim temperaturam, velikim temperaturnim spremembam)
- **Pospešeno mehansko utrujanje** kompozita pri dinamičnih in statičnih obremenitvah v kombinaciji z določanjem mehanskih lastnosti
- **Testiranje mehanskih lastnosti pri dinamičnih in statičnih obremenitvah, pri destruktivnih in ne-destruktivnih pogojih**
- **Standardni, modificirani in interni testi in metode** za posamezno aplikacijo



MEHANSKE LASTNOSTI POLIMEROV IN POLIMERNIH KOMPOZITOV

Mehanske lastnosti polimernih materialov so:

- odvisne od **mikrostrukture** oziroma morfologije materiala
- odvisne od **temperature**,
- **časovno odvisne** oziroma odvisne od frekvence.




Polimerni materiali in kompoziti imajo **viskoelastične lastnosti**.

Mehanske lastnosti polimernih kompozitov so odvisne od:

- mehanskih lastnosti **uporabljenega polimera ali polimerov**.
- mehanskih lastnosti **polnila**,
- **volumskega deleža uporabljenega polnila**,
- **aspektnega razmerja polnila**,
- orientiranosti oziroma **razporeditve polnila po polimerni matrici**,
- **adhezije med polnilom in matrico**,
- prisotnosti "**Nano-efekta**".

MEHANSKI TESTI

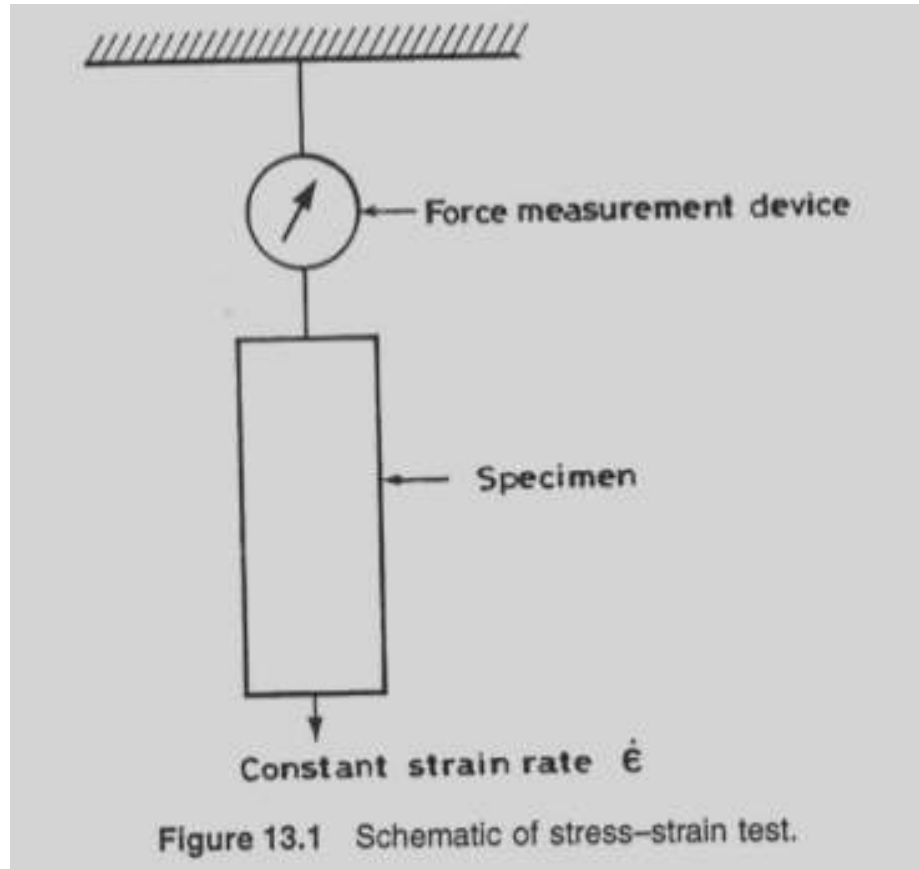
Polimerni material/kompozit/izdelek nima primernih mehanskih lastnosti za določeno uporabo zaradi:

- Prevelike elastične deformacije  Prenizka žilavost materiala.
Prenizek **Youngov modul**.
- Prevelike plastične deformacije  Neprimerna **mehanska trdnost** (napetost, raztezek).
Merimo maksimalno elastično deformacijo, natezno trdnost in odgovarjajoči raztezek, zlomno trdnost.
- Loma materiala 
 - **Krhek lom**: trenuten lom materiala brez predhodnega raztezanja materiala zaradi nastanka lokalnih napetosti v materialu.
 - **Lom zaradi utrujanja materiala**: po dolgotrajni in ponavljajoči se obremenitvi in deformaciji. Lom se zgodi pri napetosti, ki je nižja od natezne trdnosti.

1. Nateznostni preizkus

Preizkušanec dolžine L in preseka A_0 vpnemo v “natezalnico” in njegova konca vlečemo narazen s konstantno hitrostjo. Zasledujemo silo F , ki je potrebna za določen raztezek ΔL .

Natezna napetost σ je definirana na začetni presek (A_0) preizkušanca: $\sigma = F/A_0$.
Relativni raztezek v % ε je $\varepsilon = 100\Delta L/L$. L je začetna dolžina.



Za polimerne materiale in kompozite na rezultat meritve pomembno vplivata temperatura in hitrost deformacije.

2. Lezenje

Preizkušane obremenimo s konstantno silo F oziroma napetostjo σ_0 in spremljamo, kako se relativni raztezek oziroma deformacija $\varepsilon(t)$ spreminja s časom.

Lezenje je ključnega pomena za materiale, ki so izpostavljeni dolgotrajnim obremenitvam.

Spremljamo lahko tudi voljnost materiala $J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0$ ali pa modul $E(t) = \sigma_0 / \varepsilon(t)$. $J(t)$ in $E(t)$ sta odvisna od temperature.

Obremenitev je lahko na nateg, kompresijo, torzijo, strig, upogib.

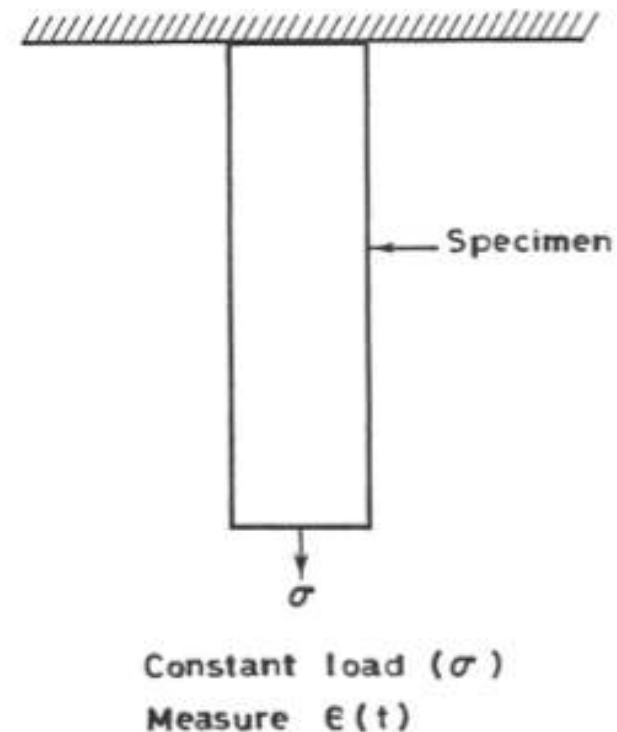


Figure 13.2 Schematic representation of creep experiment.

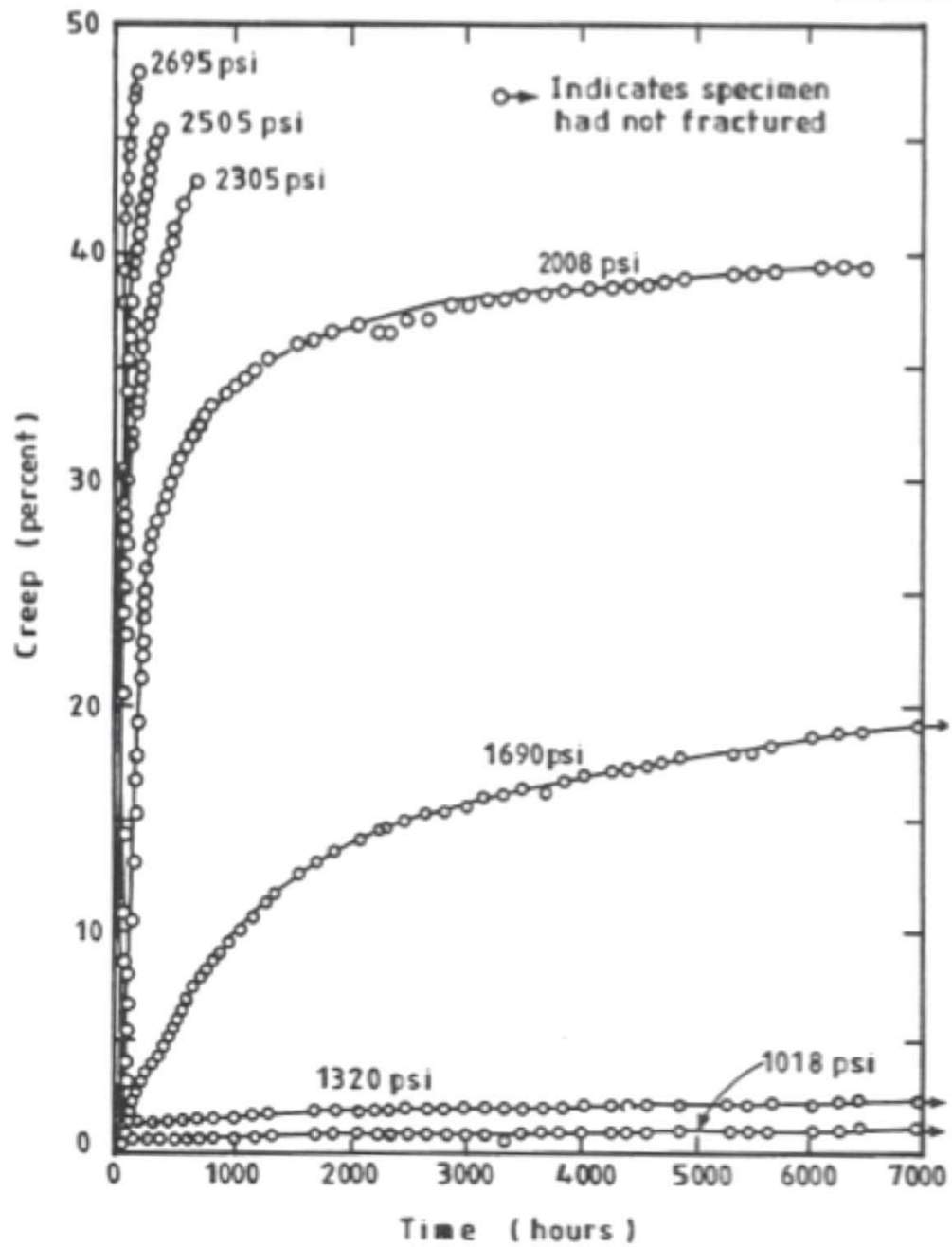


Figure 13.3 Creep of cellulose acetate at 45°C. (From Findley, W.N., *Mod. Plast.*, 19(8), 71, 1942. With permission.)

3. Relaksacija

Preizkušanec obremenimo s konstantno deformacijo ϵ_0 in spremljamo, kako se potrebna napetost za deformacijo spreminja s časom $\sigma(t)$.

Preizkušanec se hitro – trenutno deformira. Deformacija se vzdržuje. Napetost pada s časom.

Spremljamo relaksacijski modul, ki je odvisen od časa in temperature:

$$E_r(t, T) = \sigma(t) / \epsilon_0.$$

Obremenitev je lahko na nateg, kompresijo, torzijo, strig, upogib.

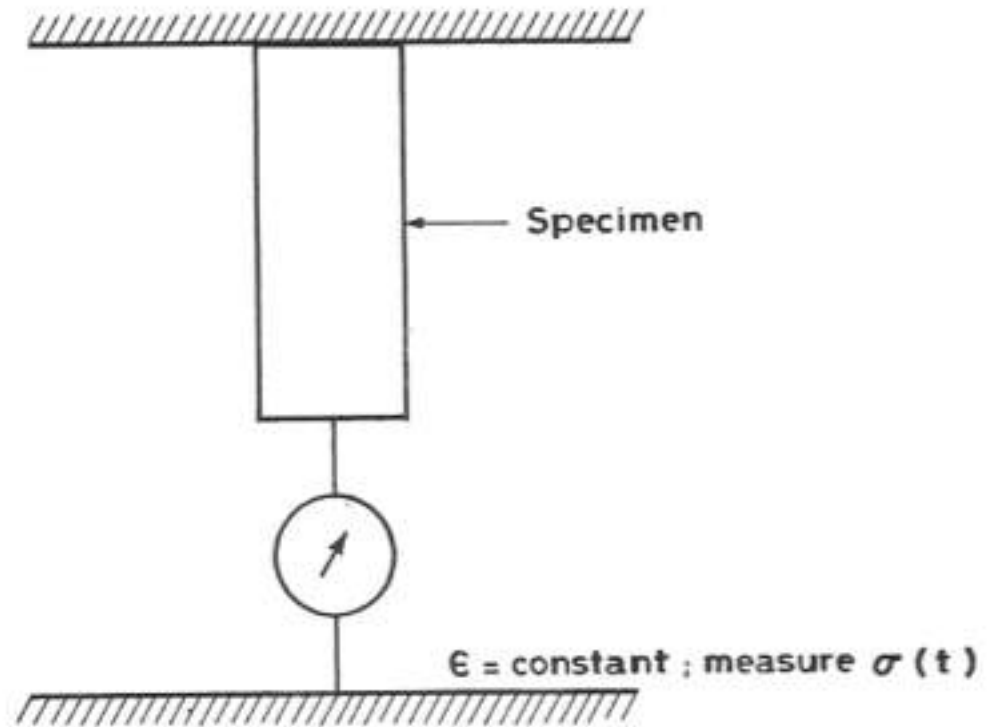


Figure 13.4 Schematic of stress relaxation experiment.

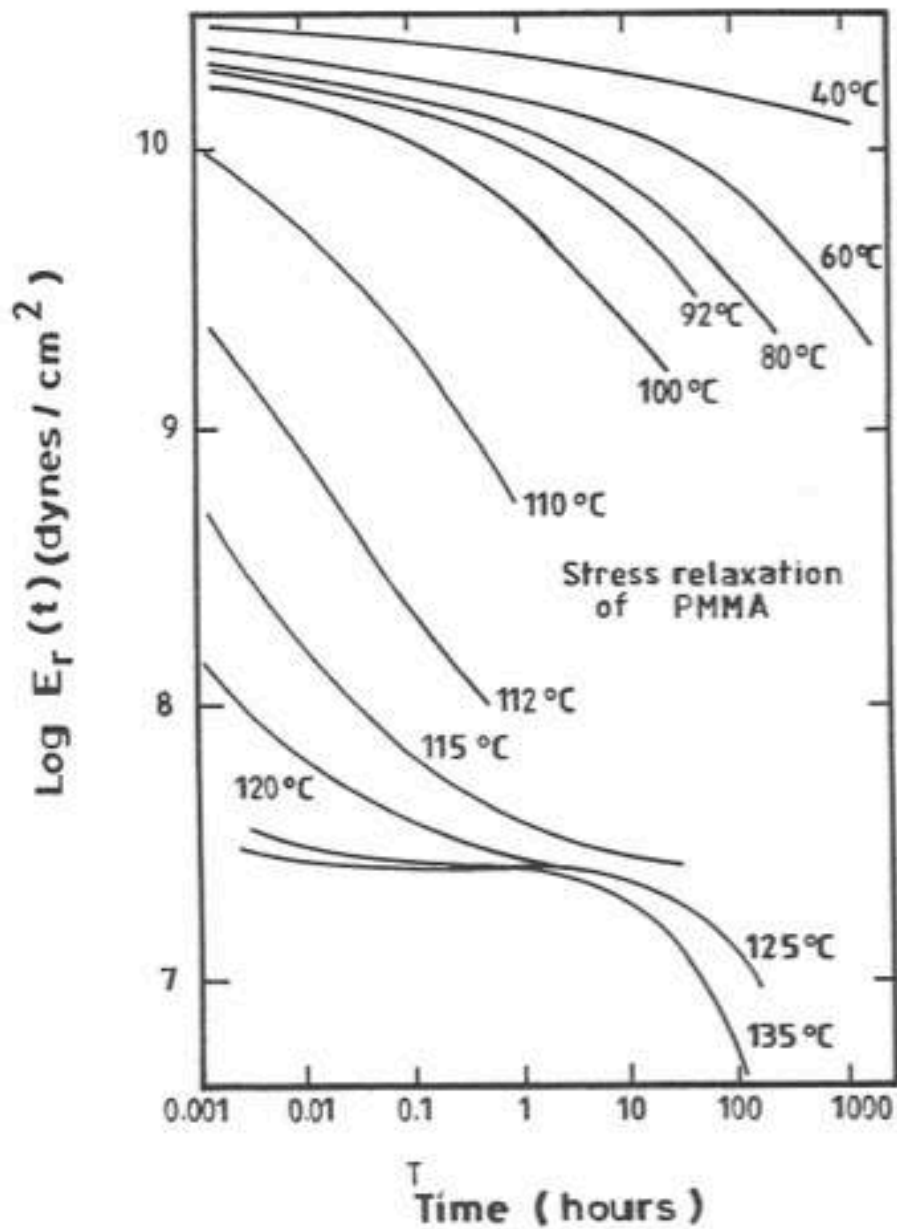


Figure 13.5 $\text{Log } E_r(t)$ vs. $\text{log } t$ for unfractionated poly(methyl methacrylate). (From McLoughlin, J.R. and Tobolsky, A.V., *J. Colloid Sci.*, 7, 555, 1952. With permission.)

4. Dinamični testi

- Preizkušane obremenjujemo z oscilirajočo napetostjo in merimo oscilirajočo deformacijo, ki je odziv na napetost. Ali pa preizkušane obremenjujemo z oscilirajočo deformacijo in je odziv oscilirajoča napetost, ki jo spremljamo (merimo silo).
- Različni instrumenti delujejo v različnih frekvenčnih območjih.
- Od 10^{-5} do 10^6 Hz.
- Torzijsko nihalo je pogosto uporabljen instrument - Torzijska obremenitev.
- Spremljamo viskoelastične lastnosti materiala.
- Za preučevanje vpliva molekularne strukture na mehanske lastnosti.
- Občutljivi testi, primerni za določanje steklastega prehoda in tališča.

Dušeno nihanje.

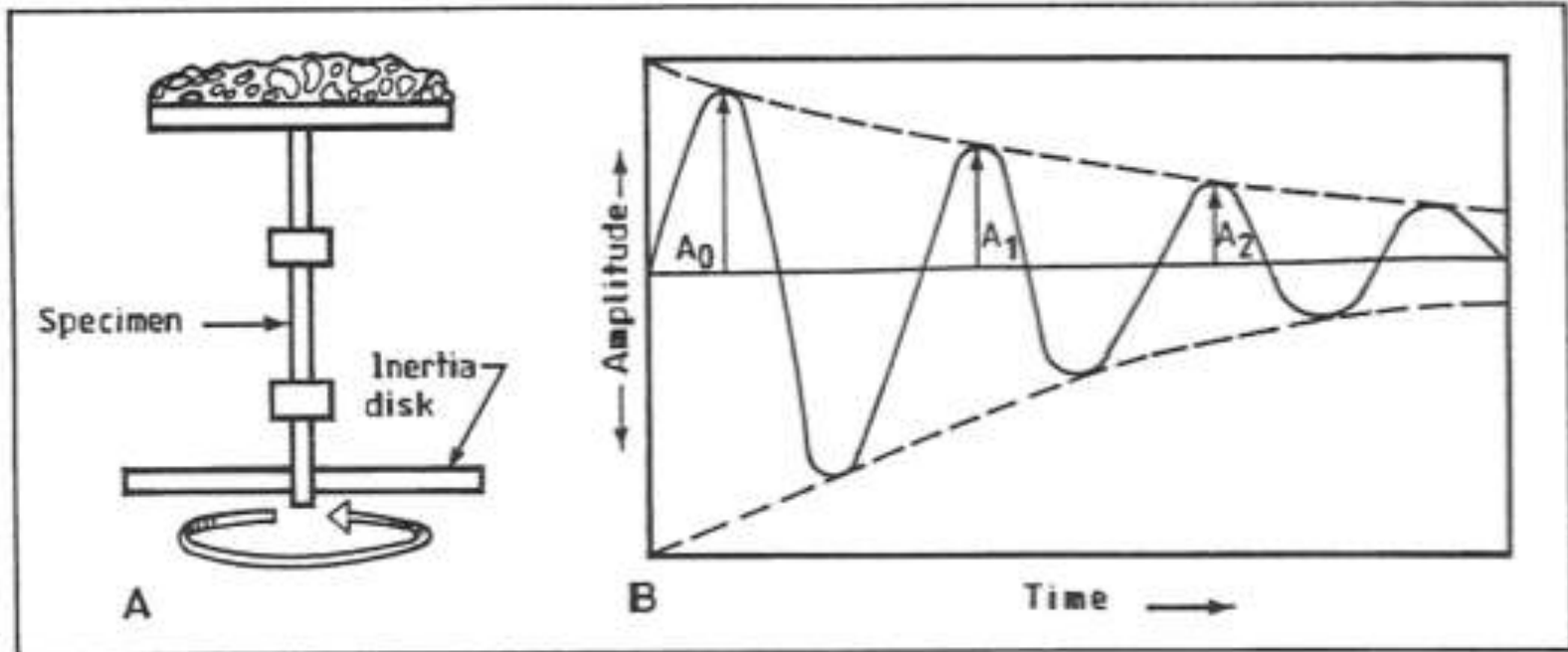


Figure 13.6 Torsion pendulum (A) is used to get data for typical response curve (B), indicating decreasing amplitude of oscillation. (From Fried, J.R., *Plast. Eng.*, 38(7), 27, 1982. With permission.)

Dobimo podatke o elastičnem odzivu (elastični modul) in viskoznem odzivu (viskozni modul) materiala.

Material obremenimo z oscilirajočo deformacijo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Relativna deformacija

Amplituda deformacije

Frekvenca nihanja

Čas

$$\omega = 2\pi f;$$

rad/s

Hz = 1/s

Za idealno elastično telo velja HOOKOV ZAKON: $\sigma = G\varepsilon$

$$\sigma = G\varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Strižni modul

Deformacija in napetost nihata sočasno – imata istočasno amplitudo

Za idealno tekočino velja NEWTONOV ZAKON: $\sigma = \eta(d\varepsilon/dt)$

$$\sigma = \eta\varepsilon_0 \omega \cos(\omega t)$$

viskoznost

Deformacija in napetost nihata s faznim zamikom 90° .

Viskoelastična telesa izkazujejo lastnosti tekočine in elastičnega telesa:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

kotni/fazni zamik

Deformacija in napetost nihata s faznim zamikom (δ) med 0 in 90°.

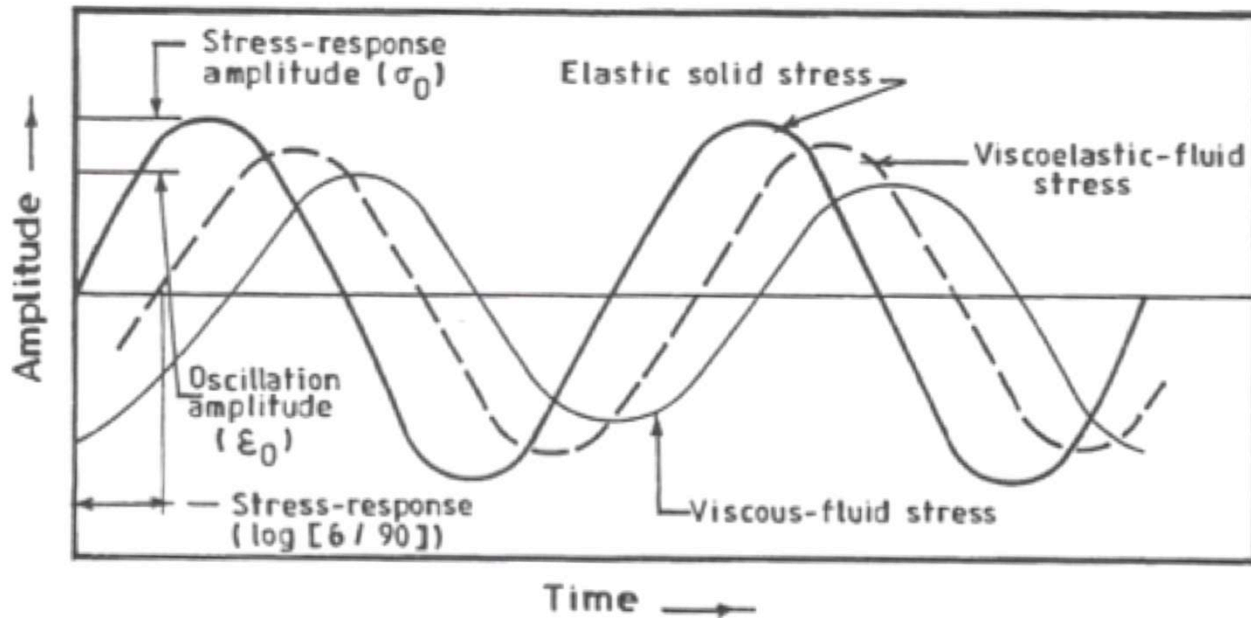


Figure 13.7 The phase relation is shown between dynamic strain and stress for viscous, elastic, and viscoelastic materials.

Viskoelastična telesa izkazujejo lastnosti tekočine in elastičnega telesa:

$$G^* = G' + iG''$$

G^* ... kompleksni modul (Pa)

G' ... realna komponenta modula, elastični modul

G'' ... imaginarna komponenta modula, viskozni modul

$$\tan\delta = G''/G'$$

$\tan\delta$ pove razmerje med energijo, ki se je ireverzibilno izgubila kot sproščena toplota, in energijo, ki je shranjena v materialu, med enim ciklom oscilacije.

$\tan\delta$ je merilo za dušenje.

- **Polimeri so viskoelastični materiali.** Izkazujejo viskozne in elastične lastnosti. Viskoznost je lastnost tekočin. Elastičnost je lastnost trdnih materialov.
- **Kompleksni modul (M^*)** ima elastično in viskozno komponento.
- M^* pove kakšna napetost je potrebna za določeno deformacijo vzorca. Del deformacije je povraten (elastična deformacija), del pa nepovraten (viskozna deformacija)

$$M^* = M' + i M''$$

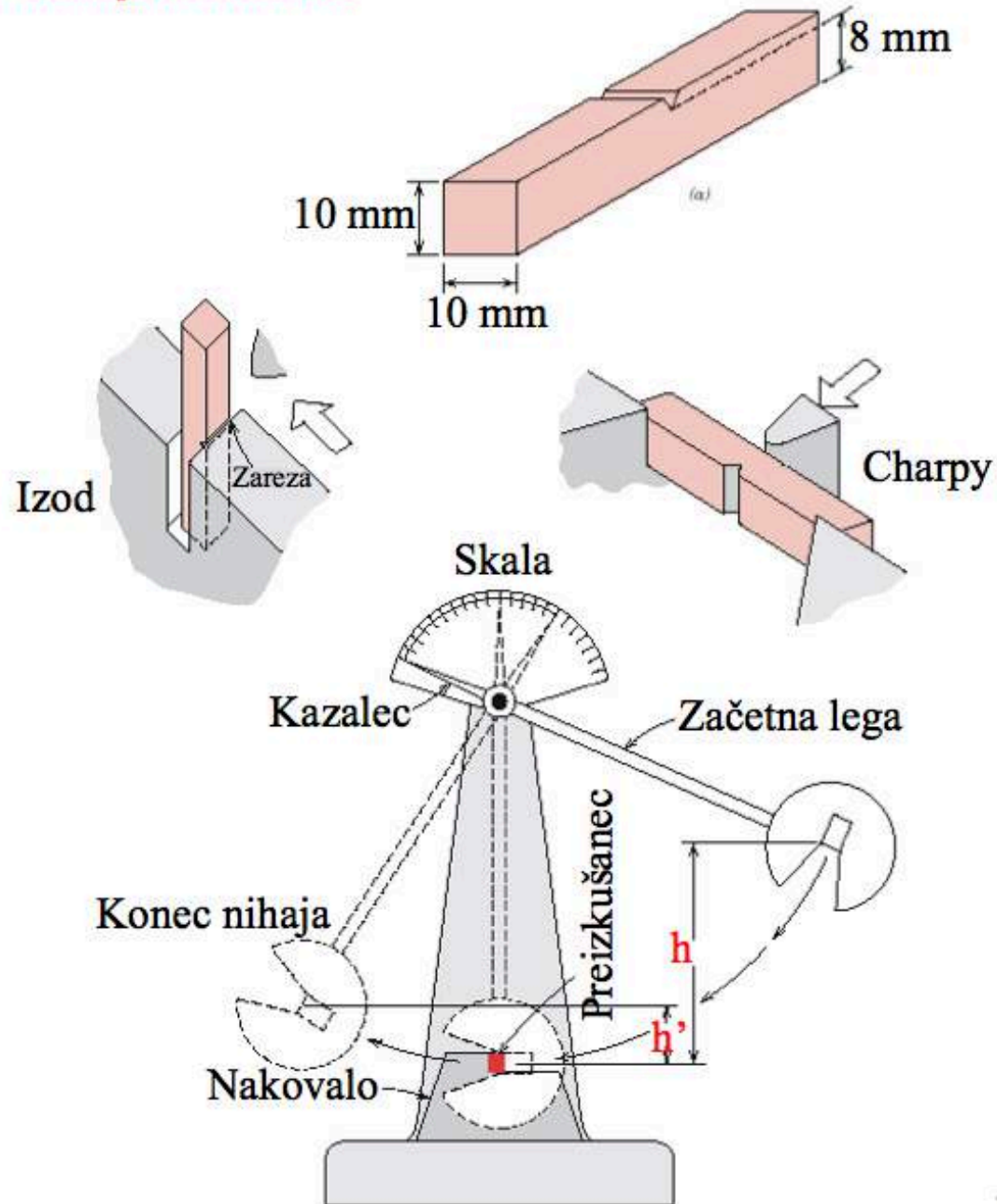
- **M' je elastični modul ali modul akumulacije energije (E' , G').** M' je proporcionalen reverzibilno oz. elastično shranjeni energiji.
- **M'' je viskozni modul ali modul energetskih izgub (E'' , G'').** M'' je proporcionalen energiji, ki se pretvori v toplotno energijo oz. ireverzibilno izgubljeni energiji.
- **Faktor izgub $\tan \delta$,** je razmerje med M'' in M .
- **Kompleksna voljnost pri strižni obremenitvi (J^*)** ima elastično (J') in viskozno komponento (J''). $J^* = J' - i J''$
- **Kompleksna voljnost pri natezni obremenitvi (D^*)** ima elastično (D') in viskozno komponento (D''). $D^* = D' - i D''$

Opomba: oznaki J in D za voljnost se v strokovni literaturi ne uporabljajo dosledno.

5. Udarna žilavost

Udarni preizkus žilavosti

- Obremenitev je trenutna in velika. Hitrost deformacije je velika.
- Merimo površino pod krivuljo napetost-deformacija.
- Charpy test: Energijo potrebno za zlom preizkušanca merimo z izgubo kinetične energije kladiva.



$$\text{Energija} \sim h - h'$$

VRSTE OBREMENITEV (ZA PRIMERE ELASTIČNE DEFORMACIJE)

- Elastična deformacija pri majhnih deformacijah
- Deformacija je povratna z napetostjo.
- Velja Hookov zakon, **napetost : deformacija = konst.**
- Glede na smer delovanja sile in rezultirajočo deformacijo ločimo:
 - **Strižno napetost** in
 - **Natezno napetost.**

STRIŽNA NAPETOST, STRIŽNA DEFORMACIJA

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h}$$

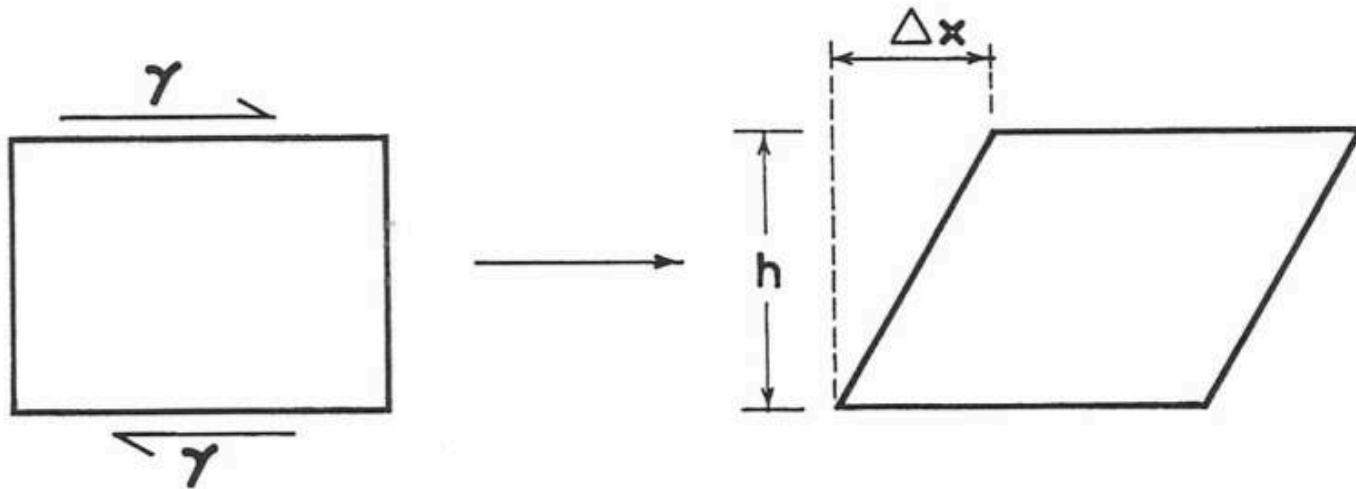


Figure 13.10 Generation of shear strain from simple shear.

Za majhne deformacije (γ) velja: $\gamma = \frac{\Delta x}{h}$ ← Tangens kota deformacije

Hookov zakov za idealen (čisti) strig: $\tau/\gamma = G$ ← Strižni elastični modul

Strižna napetost

V pogojih idealnega striga se spremeni geometrija preizkušanca in ne njegov volumen.

NATEZNA NAPETOST, KOMPRESIJA, DILATACIJA

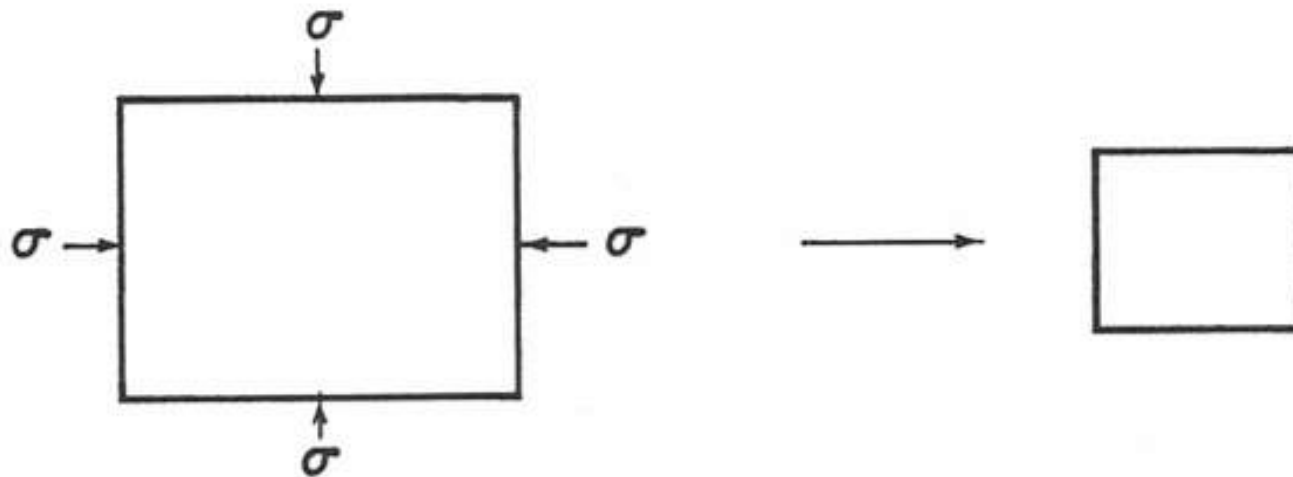


Figure 13.11 Pure dilatation.

V pogojih normalnih napetosti (kompresija, dilatacija) se geometrija preizkušanca ne spremeni, spremeni se njegov volumen.

Hookov zakon za elastično dilatacijo:

$$\sigma = KD \leftarrow \Delta V/V$$

Elastični modul

V večini REALNIH OBREMENITEV vzorci niso izpostavljeni idealni dilataciji ali idealnemu strigu, ampak kombinaciji obeh deformacij.

Primer obremenitve v eni osi:

ΔL je sprememba dolžine, raztezek.
 E Youngov modul.

$$\sigma = E\varepsilon$$

Vzorec se podaljša v smeri x in skrči v smereh y in z ..
 ν je Poissonovo razmerje.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}$$

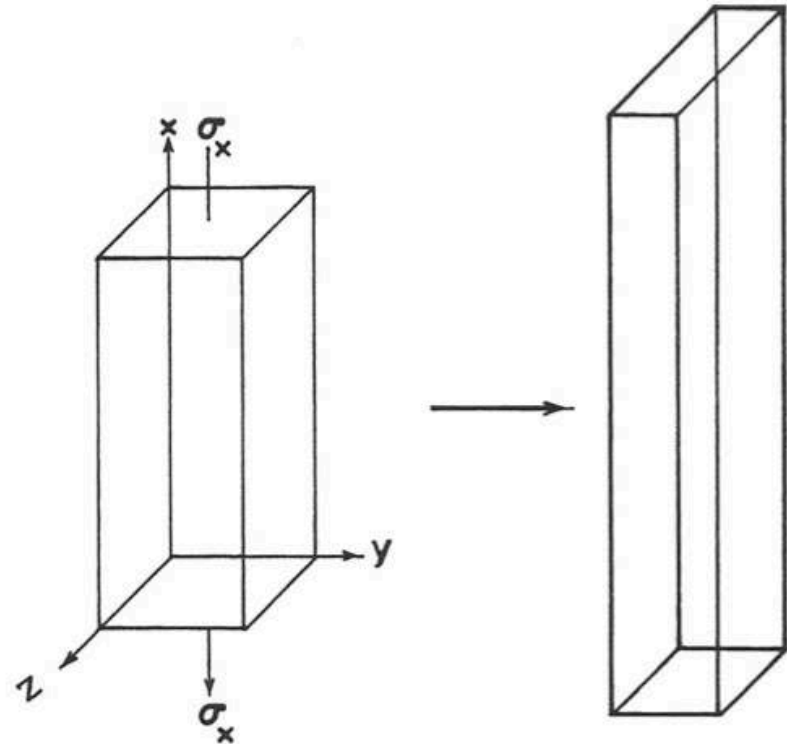


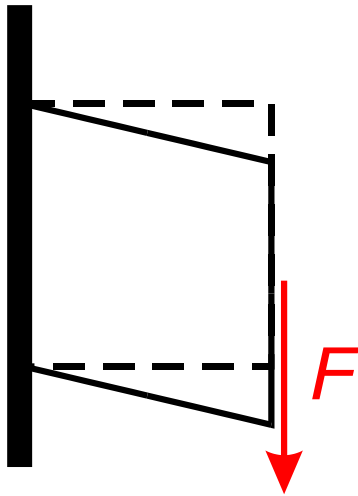
Figure 13.12 Axial elongation accompanied by transverse contractions.

Za nestisljive materiale je $\nu = 0.50$.

Za stisljive materiale (za večino polimerov) : $\Delta V = (1 - 2\nu) \varepsilon V_0$

Splošen zapis: $\nu = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} \right]$

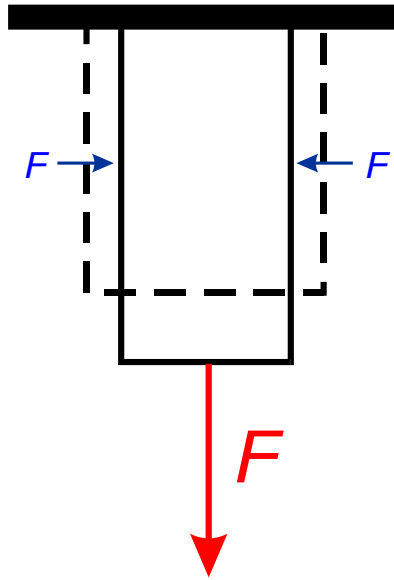
shear



G

$<$

tension



E

- E je definiran za natezno deformacijo.
- Če obremenjujemo vzorec na strig, govorimo o strižnem modulu (G).
- Če ne podajamo (specificiramo) vrste deformacije, modul označimo z M .

Za izotropne materiale velja:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

$$E = 3K(1 - 2\nu)$$

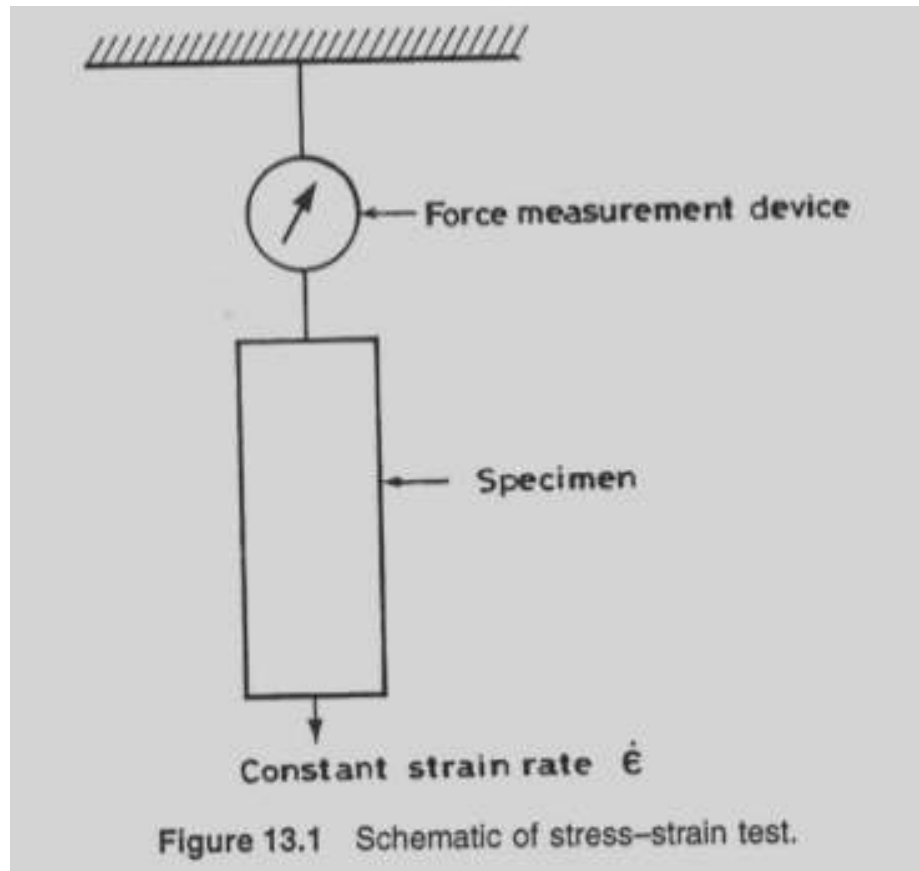
$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)}$$

Lastnosti izotropnih materialov so enake v vse smeri.

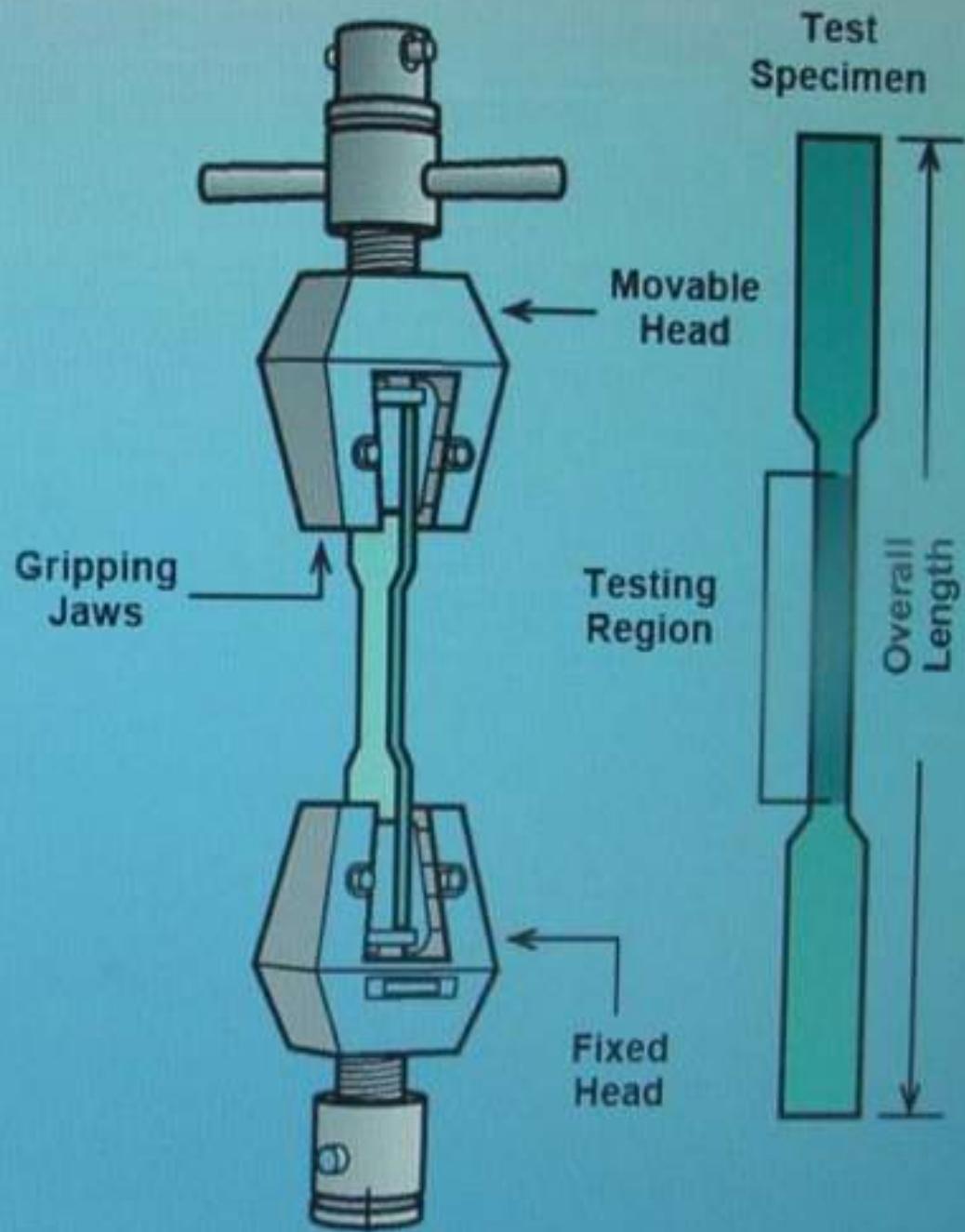
NATEZNOSTNI PREIZKUS

Preizkušanec dolžine L in preseka A_0 vpnemo v “natezalnico” in njegova konca vlečemo narazen s konstantno hitrostjo. Zasedujemo silo F , ki je potrebna za določen raztezek ΔL oziroma napetost σ .

Natezna napetost σ je definirana na začetni presek (A_0) preizkušanca: $\sigma = F/A_0$.
Relativni raztezek v % ε je $\varepsilon = 100\Delta L/L$. L je začetna dolžina.



Za polimerne materiale in kompozite na rezultat meritve pomembno vplivata temperatura in hitrost deformacije.



Inženirska oziroma nominalna napetost in raztezek:

$$\sigma = F/A_0$$
$$\varepsilon = \Delta L/L_0$$

Ker se presek manjša, je prava napetost:

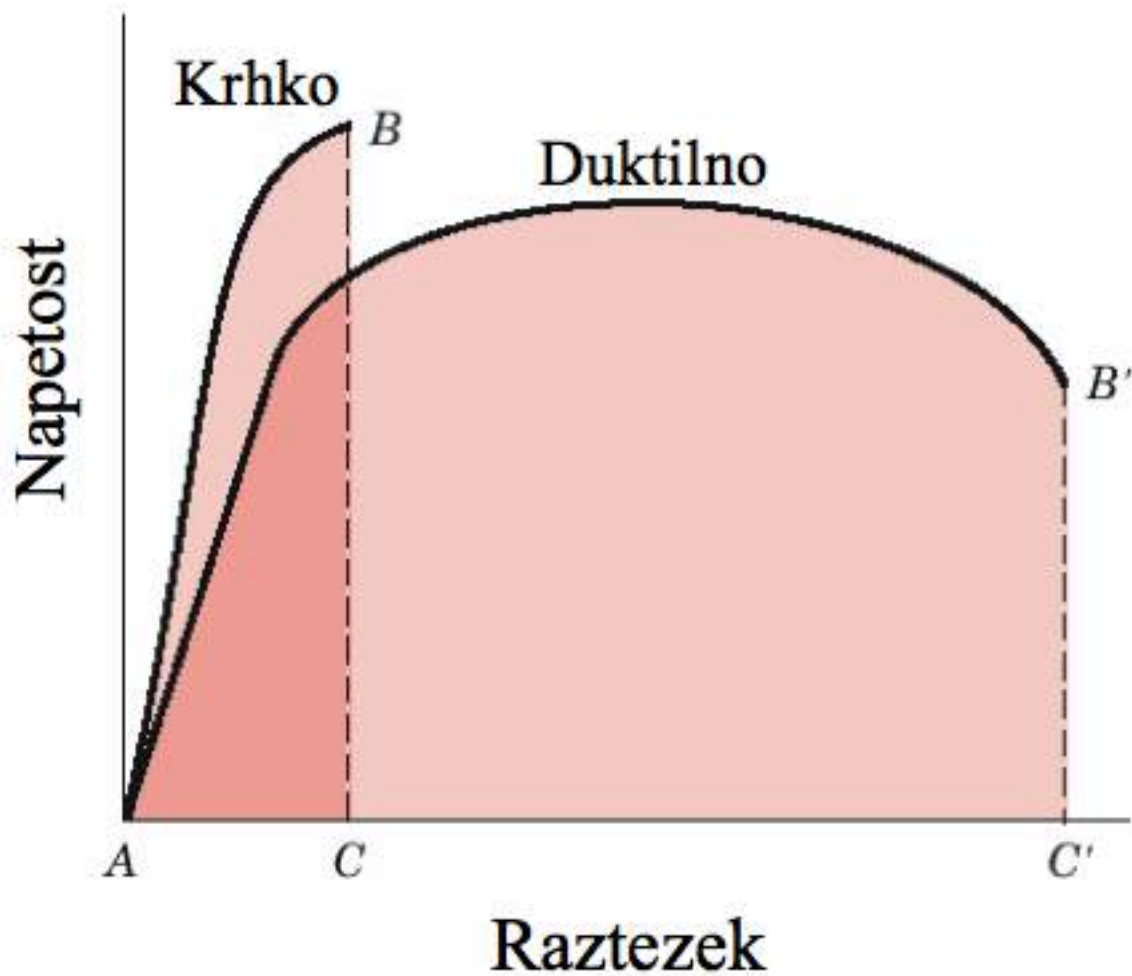
$$\sigma^T = F/A$$

Če ostane volumen vzorca nespremenjen, sta potem prava napetost in pravi raztezek:

$$d\varepsilon_T = dL/L \quad \rightarrow$$

$$\sigma^T = \sigma (L/L_0)$$
$$\varepsilon^T = \ln (L/L_0)$$

Krhek in žilav lom



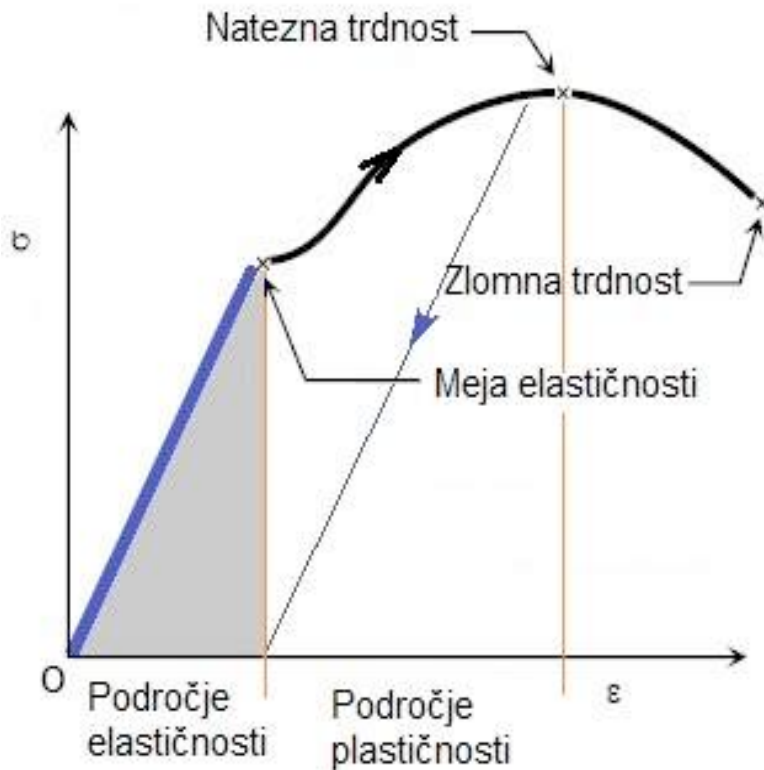
Slikovni material iz:

[\[PDF\] GRADIVA – Lom, utrujanje in lezenje materiala](#)

[lab.fs.uni-lj.si/.../7-Lom,%20utrujanje%20in%20lezenje%20materiala.pdf...](#)

doc. dr. Roman Šturm. GRADIVA – Lom, utrujanje in lezenje materiala. Krhek in žilav lom. Napetost. Raztezek. Krsko. Duktilno ...

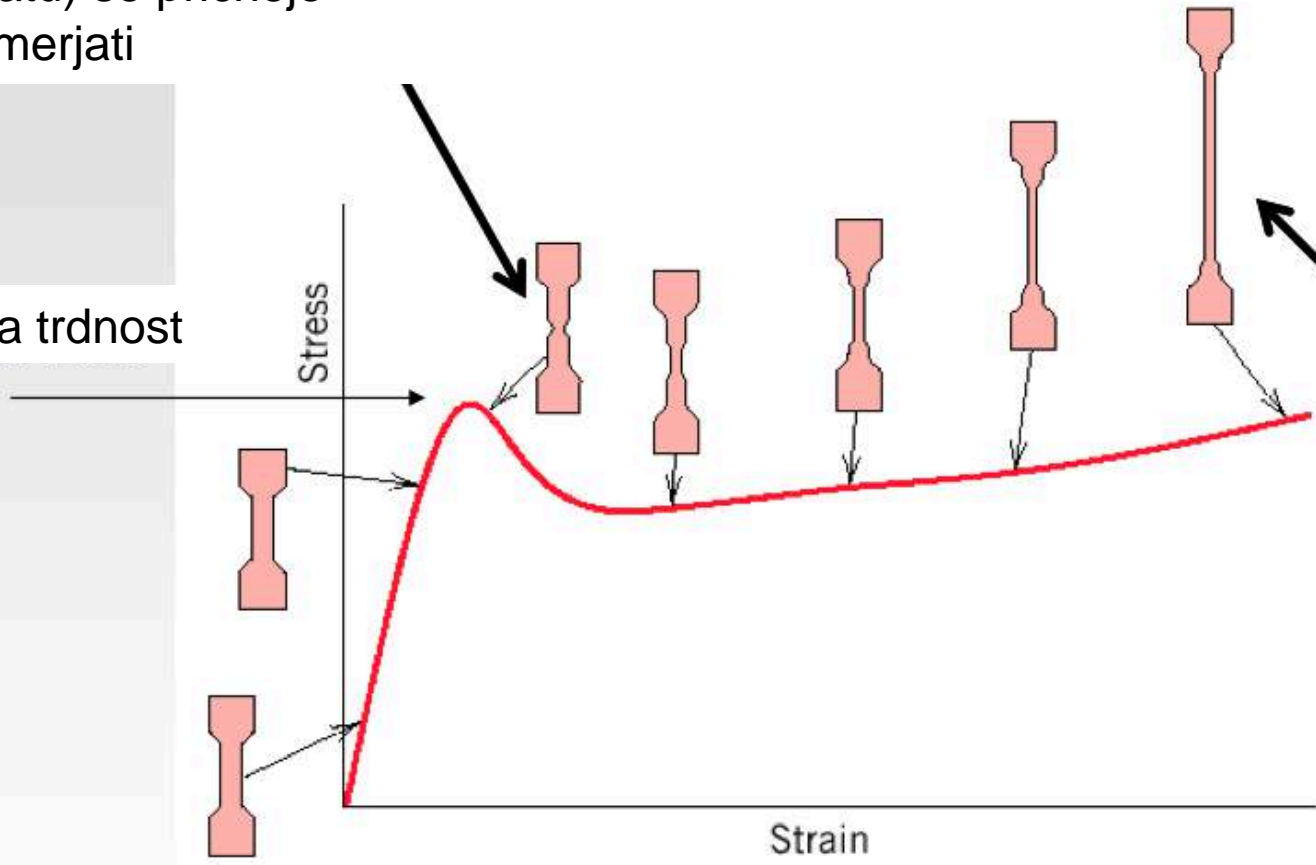
Krivulja pri nateznostnem preizkusu:



- V elastičnem področju velja Hookov zakon. Relativni raztezek je sorazmeren napetosti. Če odstranimo napetost, preizkušanelec zavzame začetno dolžino. Deformacija je trenutna (sočasna z napetostjo).
- Za področje plastične deformacije je značilno, da po odstranitvi napetosti, preizkušanelec ne zasede začetne dolžine. Ostane trajno deformiran.
- Pri raztezkih nad natezno trdnostjo je natezna napetost, potrebna za deformacijo, manjša. Zato, ker se preizkušanelec ne tanjša več homogeno (nastane vrat, zožitev v sredini preizkušanca).
- Maksimalna napetost je natezna trdnost.
- Zlomna trdnost je napetost, pri kateri se preizkušanelec zlomi.

Polimerne verige v zožitvi (vratu) se pričnejo usmerjati

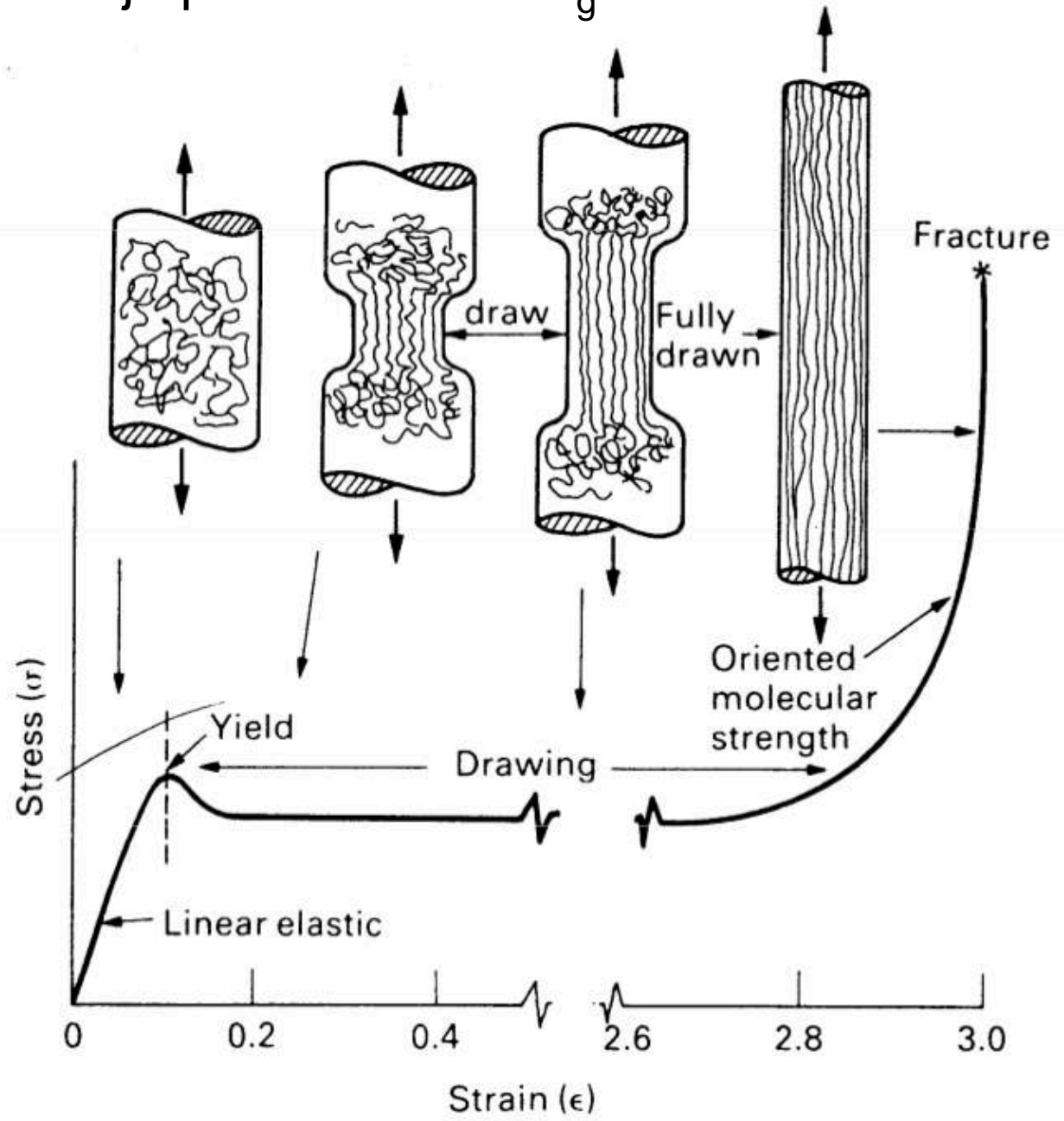
Natezna trdnost

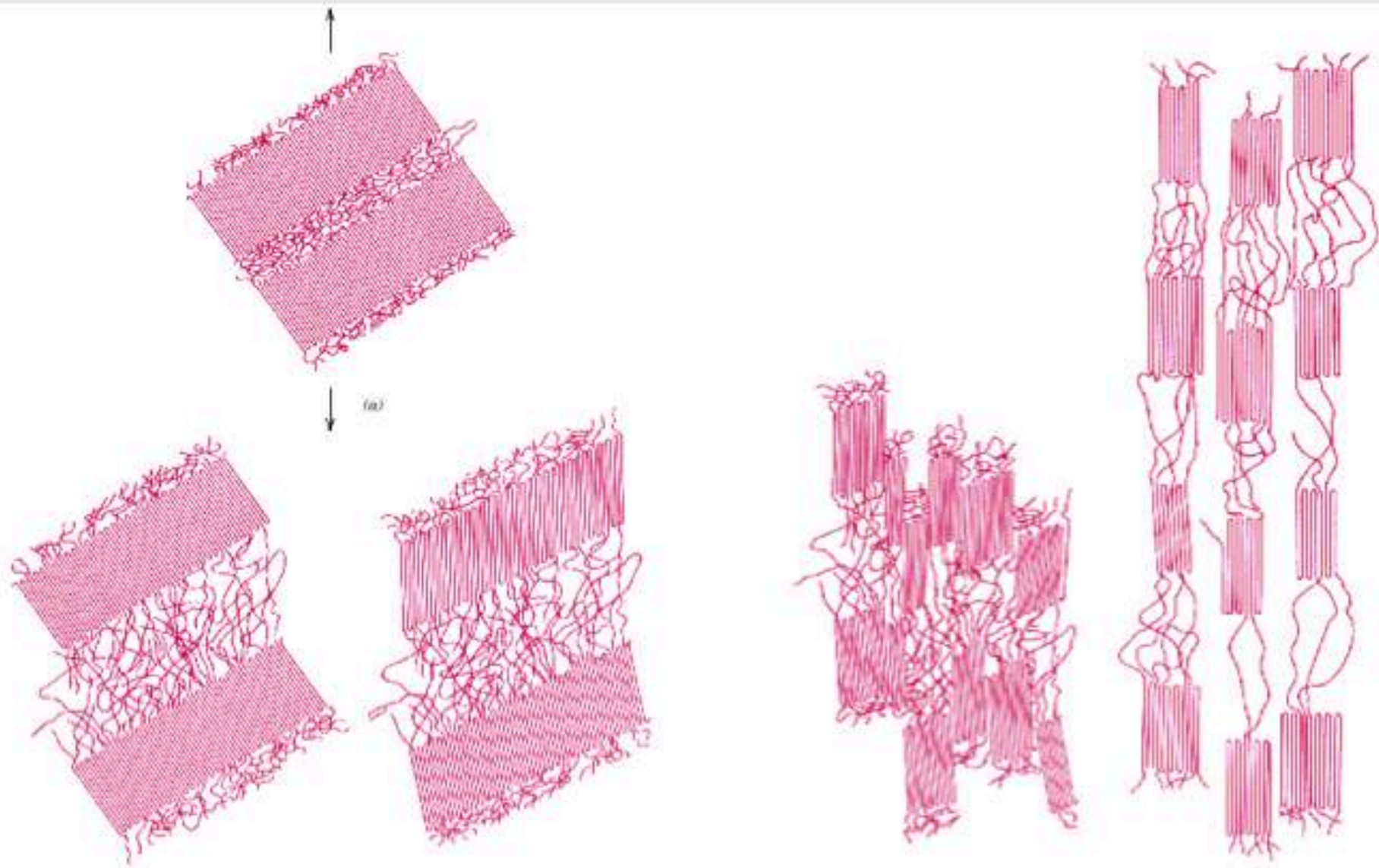


Daljšanje in tanjšanje vratu

Tensile Testing of HDPE

Hladno raztezanje polimerov nad T_g





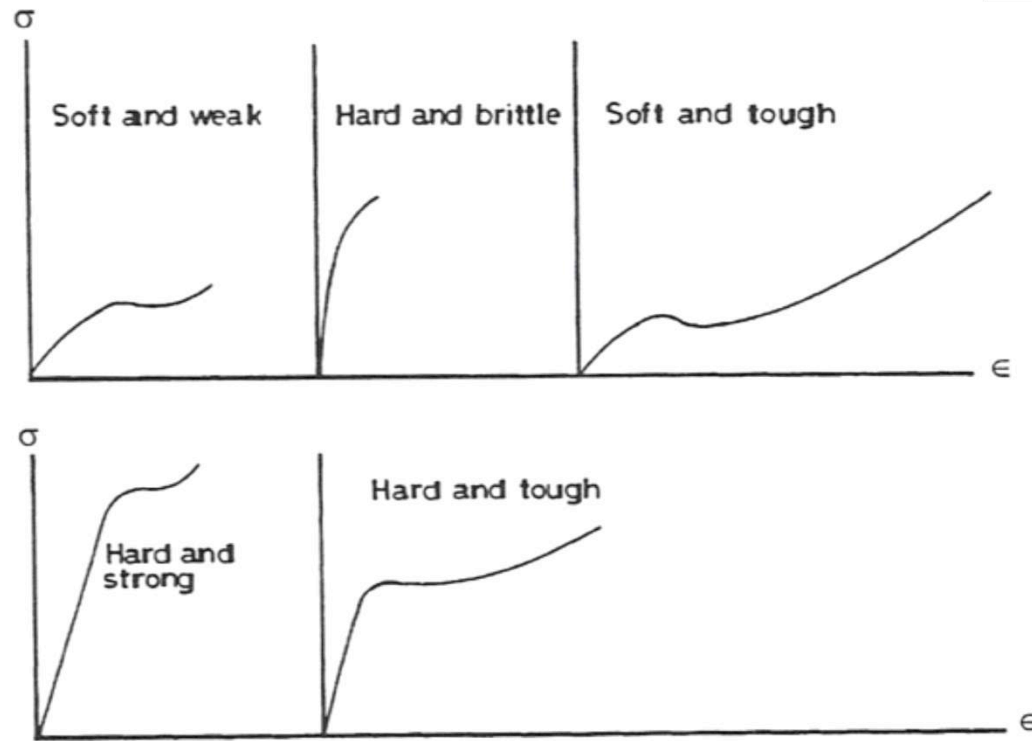


Figure 13.14 Typical stress–strain curves for polymeric materials. (From Winding, C.C. and Hiatt, G.D., *Polymer Materials*, McGraw-Hill, New York, 1961. With permission.)

ŽILAVOST

- Sposobnost materiala, da prenaša **napetost** in **spremembe dimenzij**, brez zloma.
- Je odvisna od temperature.
- Merimo jo z elastičnim modulom.
- Na žilavost polimernih materialov in kompozitov vplivajo predvsem:
 - Molekulske mase polimera
 - Gostota zamreženja polimera
 - Kristaliničnost polimera
 - Sestava kopolimera
 - Vrsta dodanega polnila – modula polnila
 - Aspektno razmerje polnila
 - Količina (volumski delež) dodanega polnila

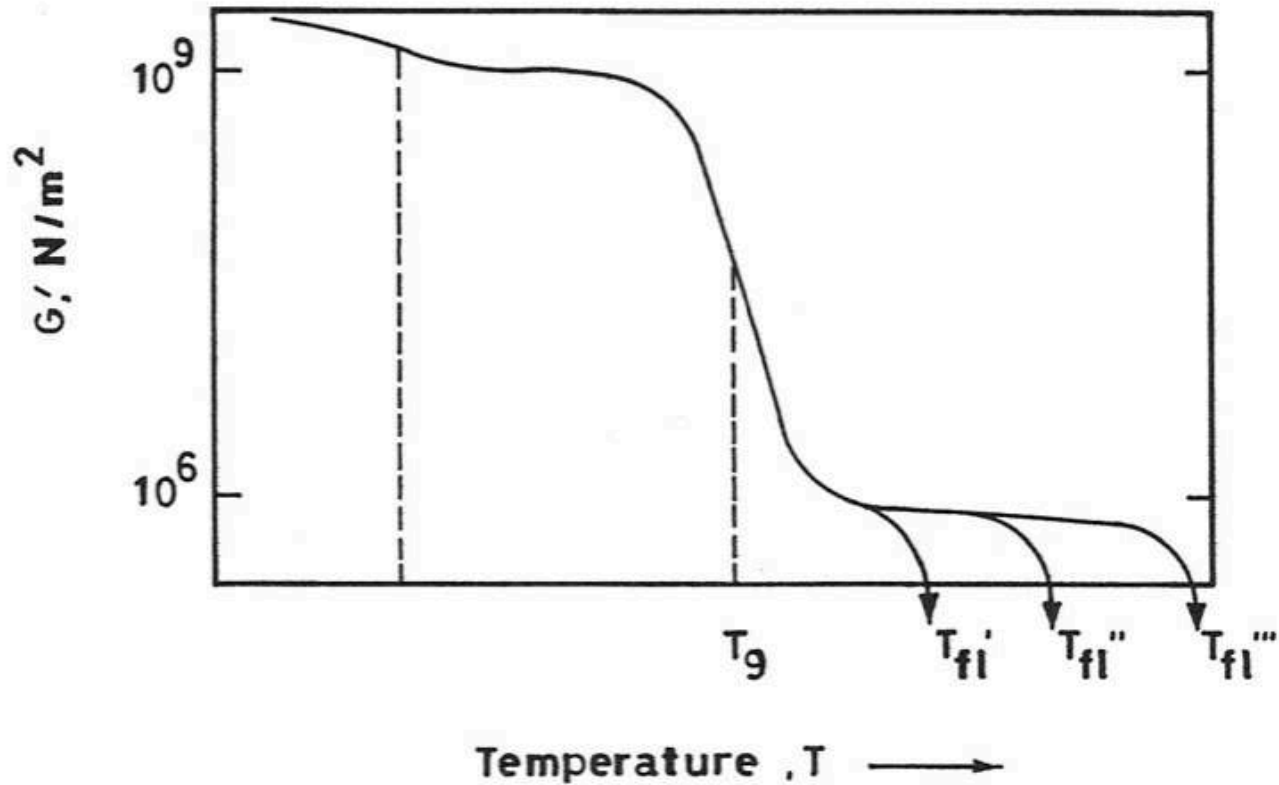


Figure 13.20 Schematic representation of the effect of molecular weight on shear modulus–temperature curve. T_g is the glass transition temperature while T_{fl} is the flow temperature. T_{fl}' , T_{fl}'' , T_{fl}''' represent low-, medium-, and high-molecular-weight materials, respectively.

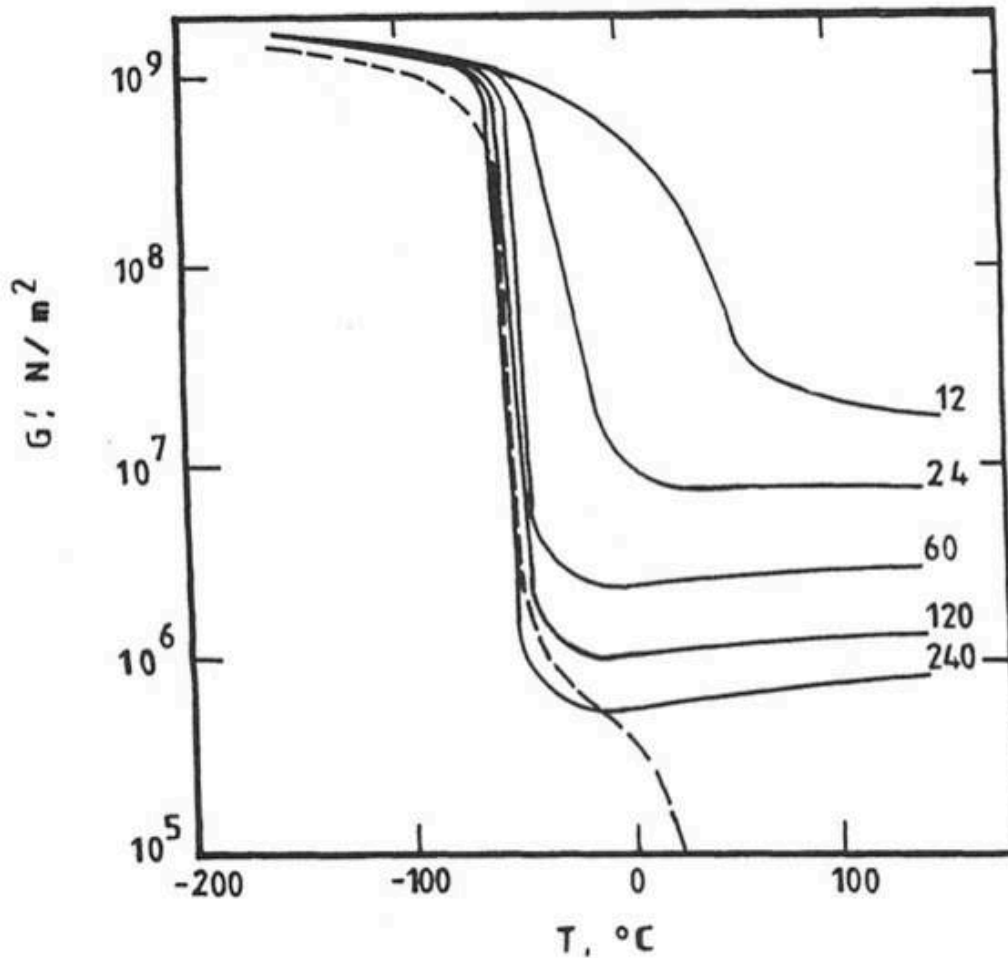


Figure 13.21 Effect of cross-linking on shear modulus of natural rubber: (—) cross-linked, the approximate mean number of chain atoms between successive cross-links is indicated; (---) noncross-linked. (From Heijboer, J., *Br. Polym. J.*, 1, 3, 1969. With permission.)

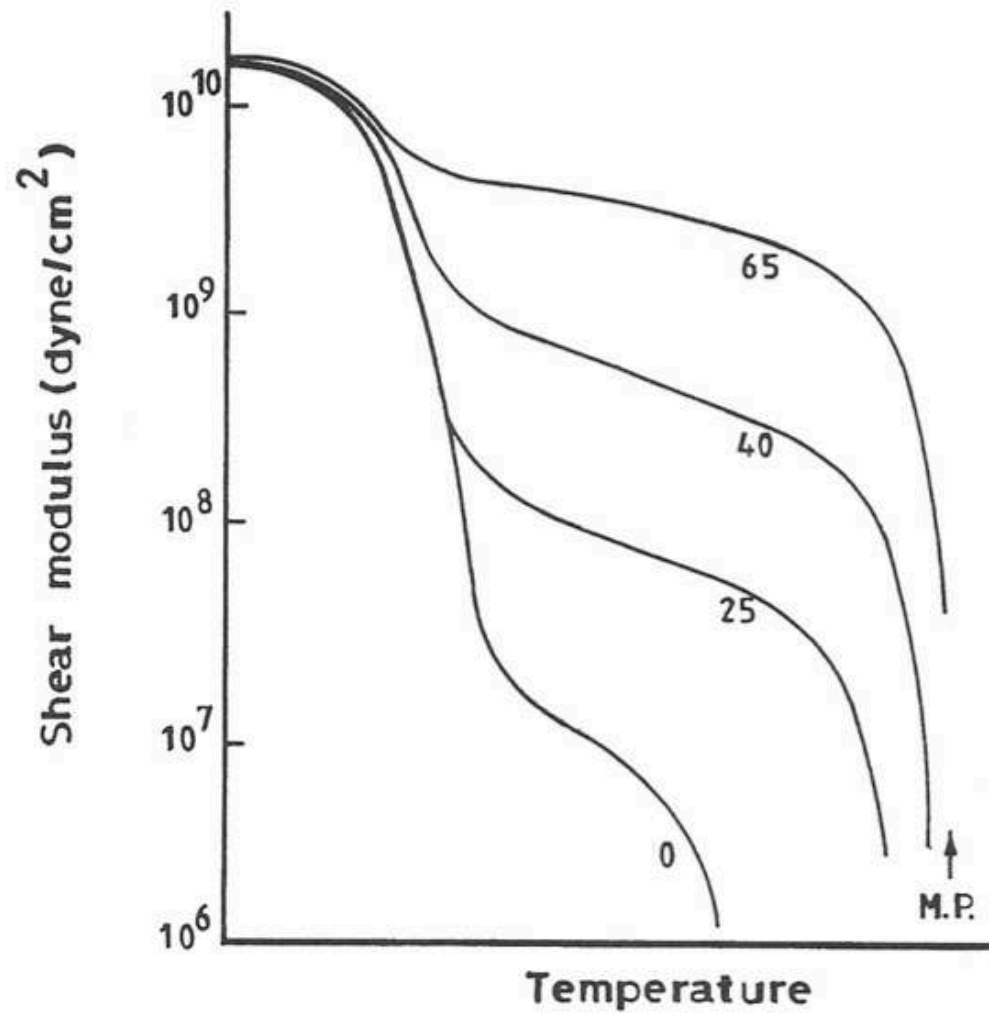


Figure 13.22 Effect of crystallinity on the modulus–temperature curve. The numbers of the curves are rough approximations of the percentage of crystallinity. Modulus units = dynes/cm². (From Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974. With permission.)

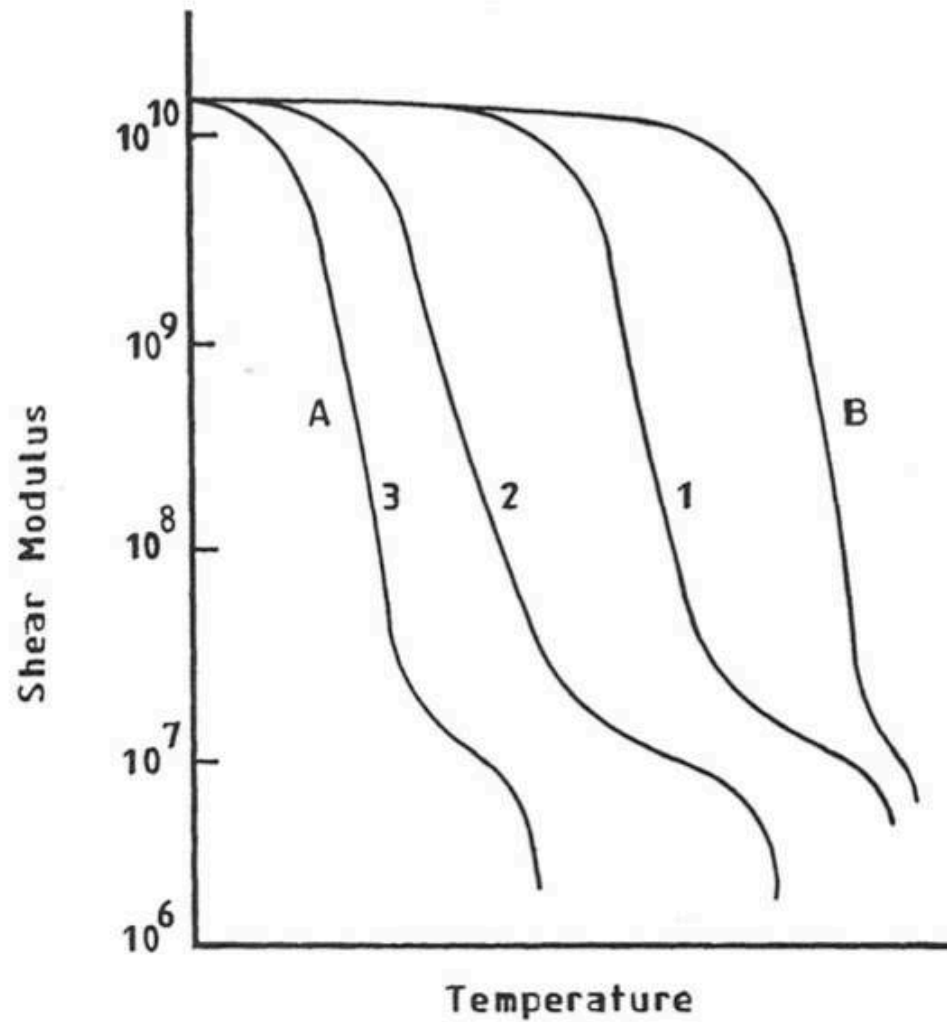


Figure 13.24 Effect of plasticization or copolymerization on the modulus–temperature curve. The curves correspond to different copolymer compositions. (B) Unplasticized homopolymer; (A) either a second homopolymer or plasticized B. (From Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974. With permission.)

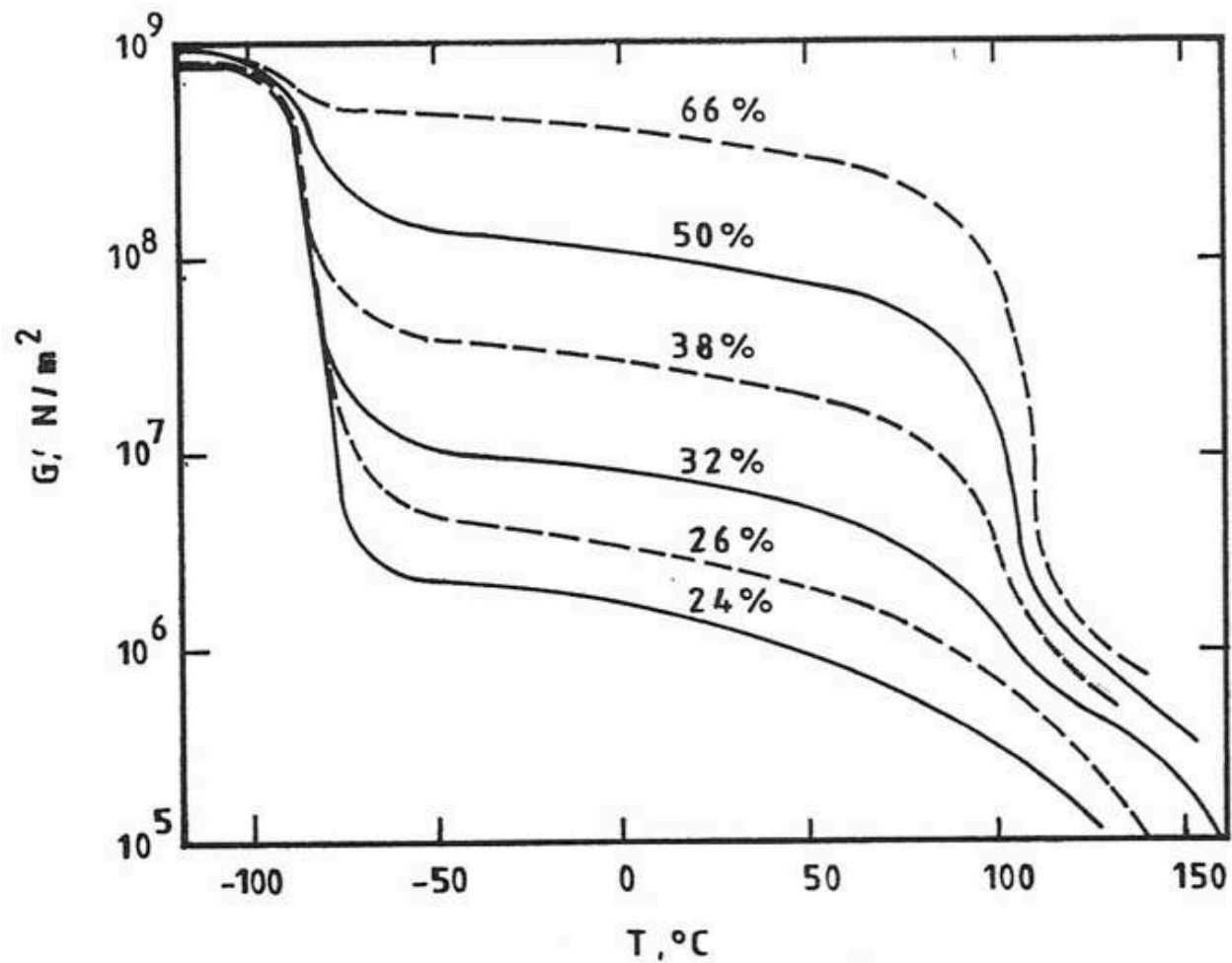
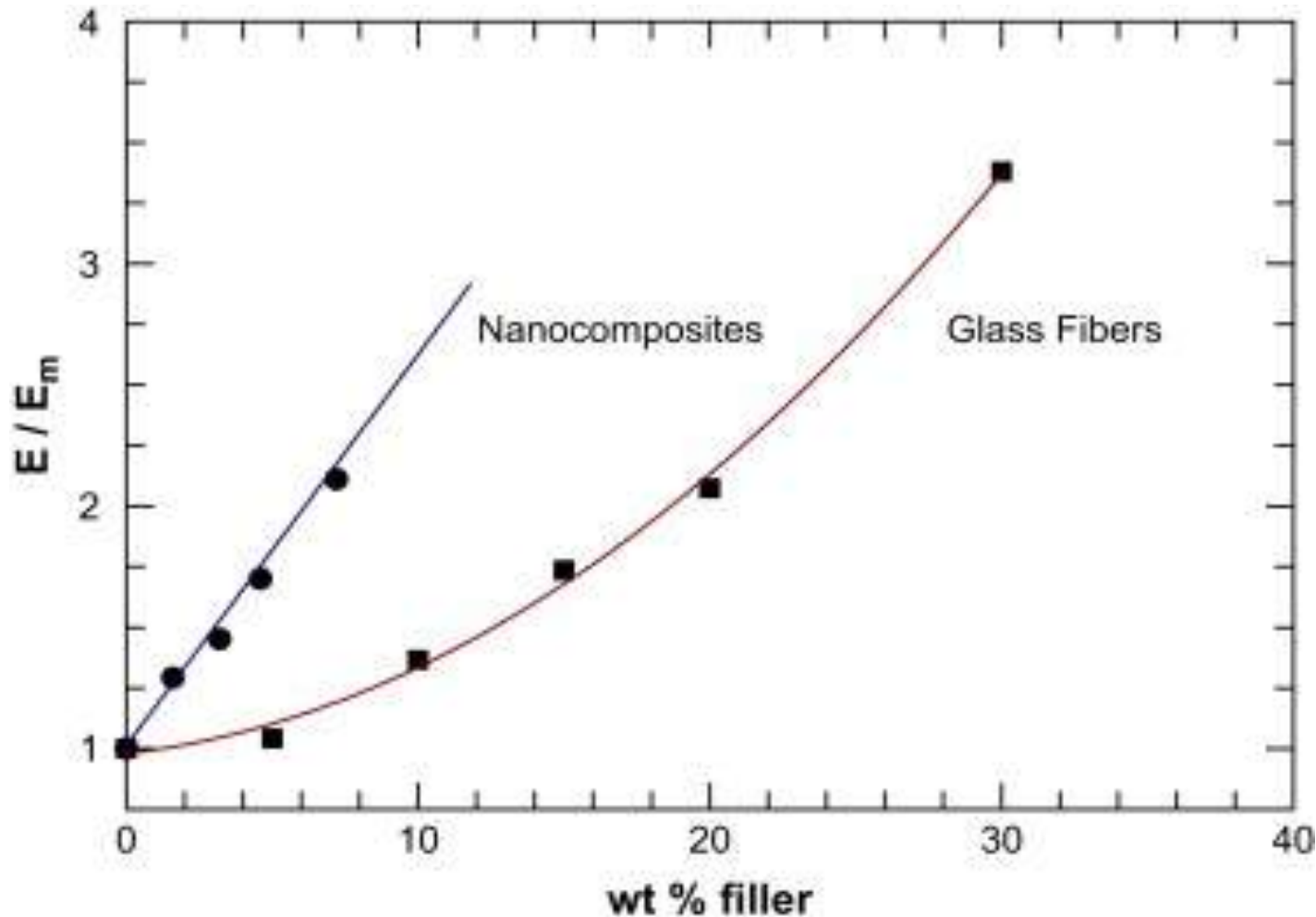


Figure 13.25 Shear modulus as a function of temperature for styrene-butadiene-styrene block copolymers. Wt.% styrene is indicated on each curve. (From Heijboer, J., *Br. Polymer J.*, 1, 3, 1969. With permission.)



Comparison of modulus reinforcement (relative to matrix polymer) increases for nanocomposites based on MMT versus glass fiber (aspect ratio ~20) for a nylon 6 matrix.

Vir: D.R. Paul, L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15 2008 3187 - 3204

- Višji modul nanokompozitov MMT/poliamid 6 oziroma večja žilavost nanokompozitov v primerjavi s klasičnim kompozitom z mikro steklenimi vlakni oziroma polimerom brez polnil

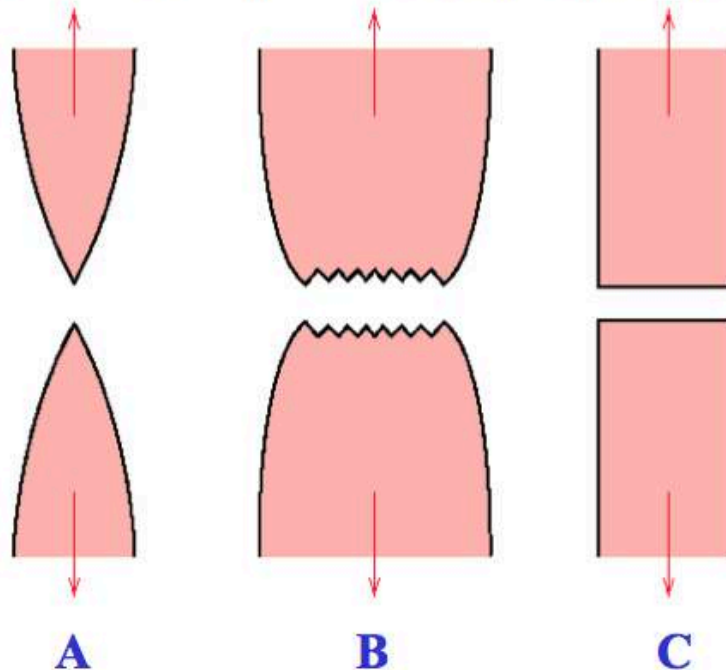
MEHANIKA LOMA

- Za polimerne materiale in kompozite je navadno značilen žilav lom
- Vzrok za krhek lom (že pri majhnih deformacijah) polimernih materialov pri uporabi:
 - Prenizka temperatura
 - Previsoka frekvenca obremenjevanja
 - Velika hitrost obremenitve

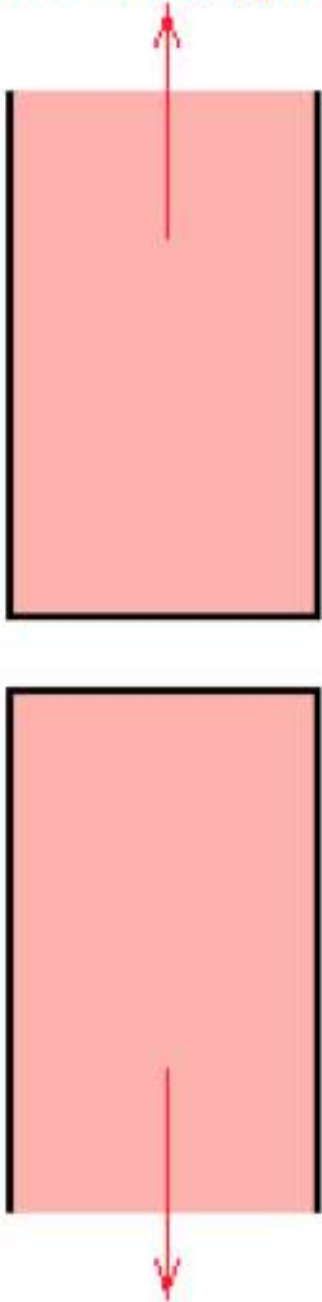
A) Zelo žilav lom: mehke kovine (Pb, Au...) pri sobni temperaturi, polimeri, steklo pri visoki temperaturi.

B) Zmerno žilav lom: tipičen za kovine.

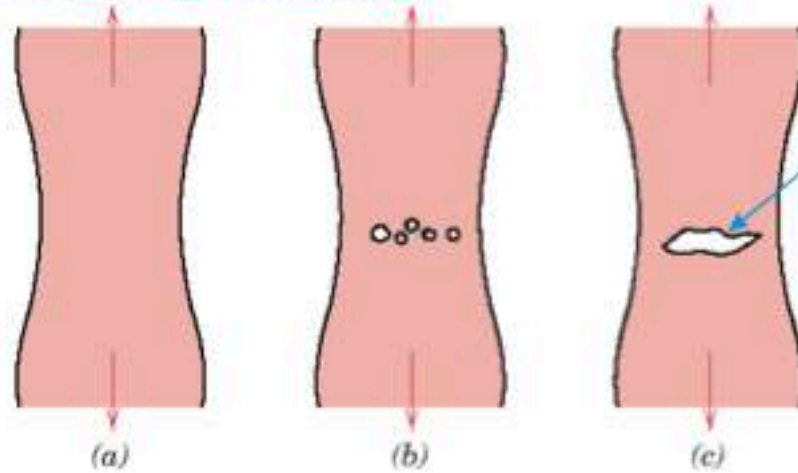
C) Krhek lom: keramike, kovine pri nizkih temperaturah (hladne kovine).



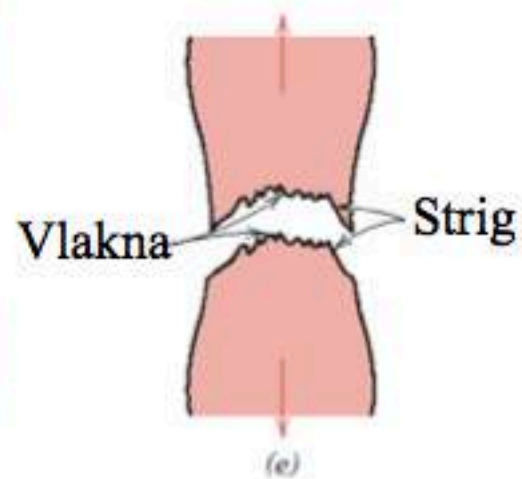
Krhek lom (majhna mobilnost dislokacij)



Žilav lom (gibanje dislokacij)



45° - max. strižna napetost



KRHEK LOM

Teoretična zlomna napetost = teoretična kohezivna jakost med gradniki (σ_c):

Elastični modul

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E \gamma_s}{a_0}}$$

Površinska energija na enoto površine

Ravnotežna razdalja med gradniki v nedeformiranem stanju

Polimerni materiali imajo nižjo zlomno trdnost od σ_c zaradi prisotnosti napak oz. nepravilnosti (mikro razpoke, praske...) v materialu.

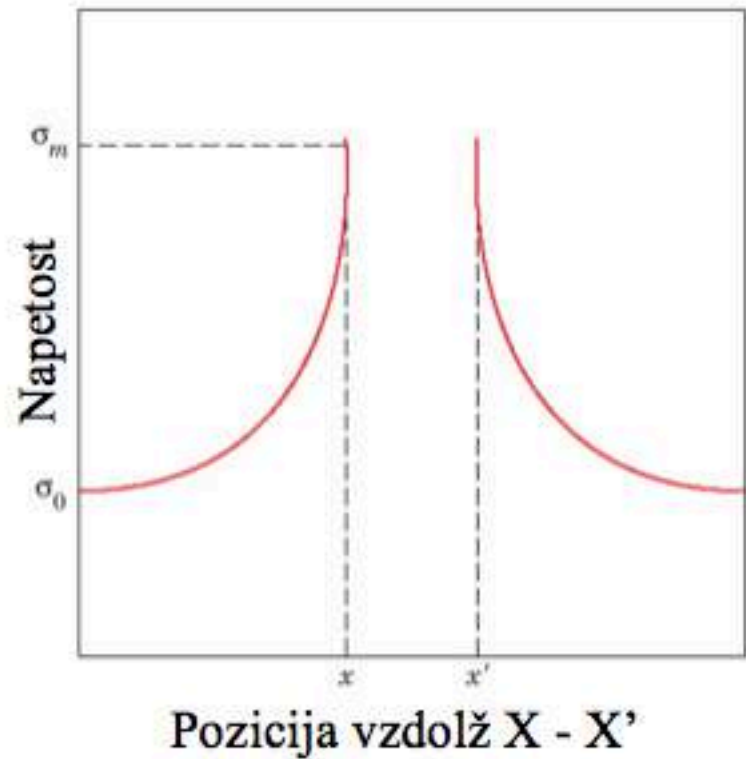
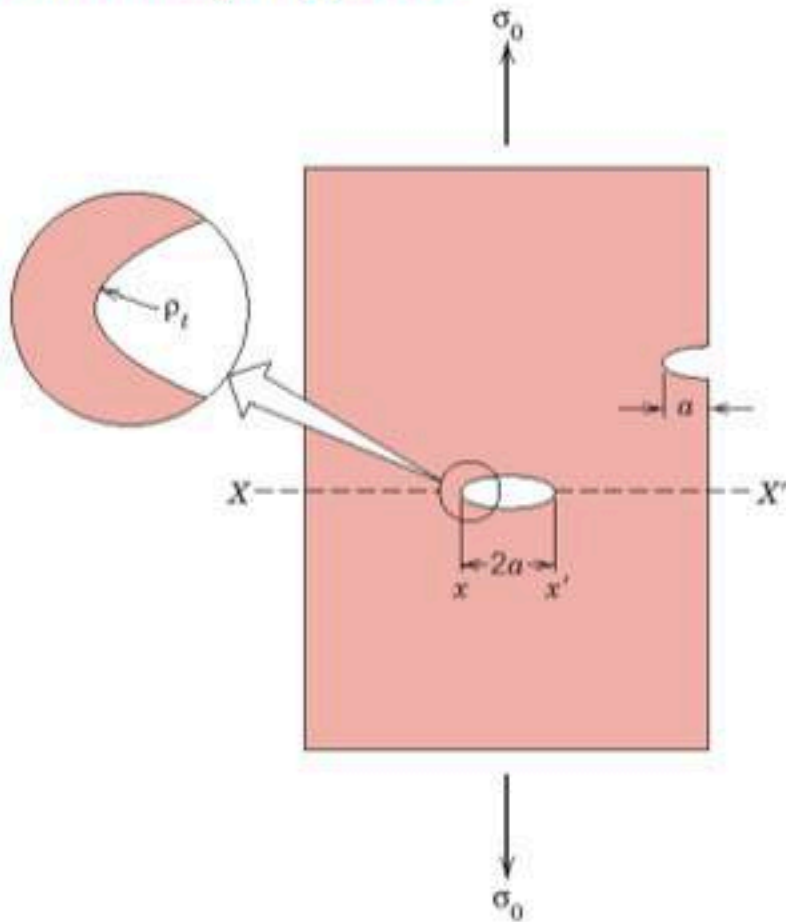
V ponesrečenem primeru, je lahko vzrok za nastanek mikrorazpoke prisotnost nanopolnila (lokalne napetosti, slaba adhezija).

1. Griffith: Polimerni materiali imajo nižjo zlomno trdnost od σ_c , ker so lokalne napetosti v materialu na mestih, kjer se nahajajo nepravilnosti, višje od napetosti, s katero obremenjujemo material.

Griffith:

$$\sigma_t = \sigma_0 \left(1 - 2\sqrt{a/\rho}\right)$$

Koncentracija napetosti



Griffith, krhek lom:

Kriterij za rast razpoke: Razpoka raste, ko je znižanje energije potrebne za elastično deformacijo (znižanje elastičnega modula) enako ali večje od energije, potrebne za nastanek nove površine.

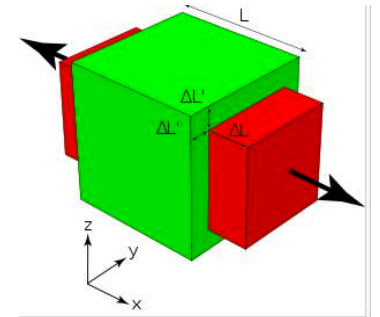
Napetost potrebna za rast razpoke:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E \gamma_s}{\pi a}} \quad \text{for plane stress}$$

Mejna načina deformacije:
napetost v ravnini,
deformacija v ravnini

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E \gamma_s}{(1-\nu^2)(\pi a)}} \quad \text{for plane strain}$$

Poissonovo
razmerje



Ker pa se polimerni materiali deformirajo plastično (niso idealni krhki materiali) je njihova zlomna napetost višja (bistveno višja od površinske napetosti).

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_{\text{trans}}}{d\varepsilon_{\text{axial}}} = -\frac{d\varepsilon_y}{d\varepsilon_x} = -\frac{d\varepsilon_z}{d\varepsilon_x}$$

2. Irvin, modifikacija Griffit-ovih zvez, da so uporabne tudi za plastično deformacijo:

$$\sigma = \sqrt{\frac{EG}{\pi a}}$$

Parameter, ki opisuje hitrost sproščene elastične energije pri deformaciji

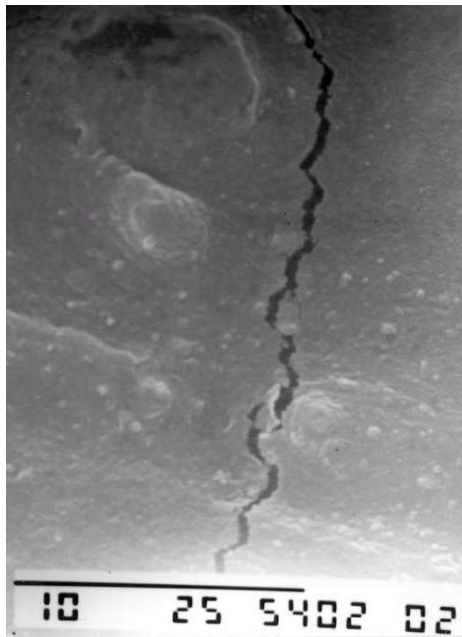
G_C... kritična vrednost G, pri kateri razpoka hitro raste in povzroči lom.

3. Drugačen pristop: Analiza porazdelitve napetosti na mestu rasti razpoke.

Faktor lomne žilavosti $\longrightarrow K = \sigma \sqrt{\pi a}$

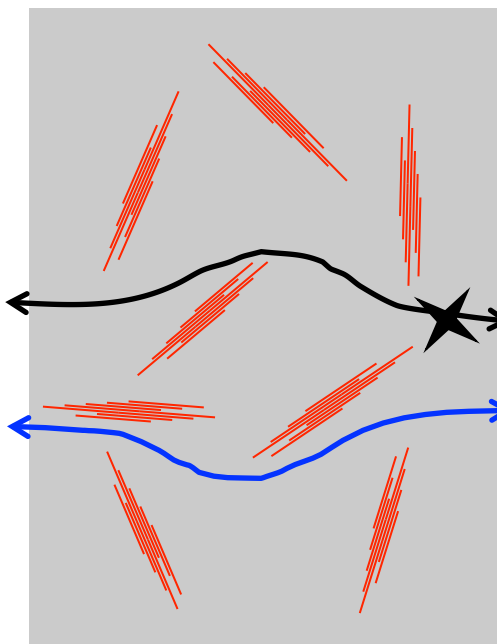
K je funkcija uporabljene napetosti in velikosti razpoke. **K_C** je kritična vrednost faktorja, pri kateri razpoka hitro raste in povzroči lom.

K_C je odvisen od temperature, hitrosti deformacije in vrste obremenitve.



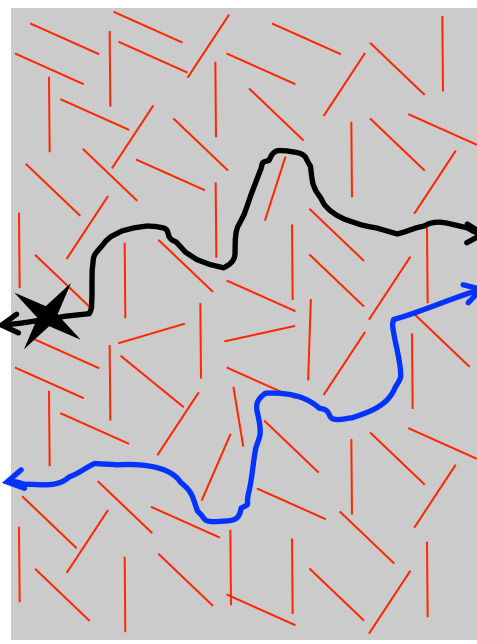
Mikrokompozit

Nanokompozit



Nastanek in
rast razpoke

Pot
plina



VISKOELASTIČNE LASTNOSTI POLIMEROV IN POLIMERNIH KOMPOZITOV

Mehanske lastnosti polimernih materialov in kompozitov so časovno odvisne!

- 1) Natezni diagram (napetost-raztezek) so odvisni od hitrosti deformacije
- 2) Pod konstantno obremenitvijo se s časom deformacija povečuje =
LEZENJE
- 3) Pri konstantni deformaciji napetost v MATERIALU s časom pada =
RELAKSACIJA
- 4) Deformacija, ki je posledica dinamične obremenitve (vsiljene oscilirajoče napetosti) ima komponento, ki niha v fazi z napetostjo, in komponento, ki niha s faznim zamikom.

Viskoelastične lastnosti polimerov in polimernih kompozitov v območju linearne viskoelastičnosti

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

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} \neq f(\sigma, \varepsilon)$$

V omejenih pogojih:

- Homogeni, izotropni, amorfni vzorci
- Majhne deformacije
- Temperatura blizu T_g

IDEALNO ELASTIČNO TELO

Ima elastične lastnosti.

Velja Hookov zakon.

$\sigma = E\varepsilon$ (napetost je linearno odvisna od deformacije)

ε je sočasna z σ .

ε ni funkcija hitrosti ($d\varepsilon/dt$).

ε je popolnoma povratna.

Model je vzmet.

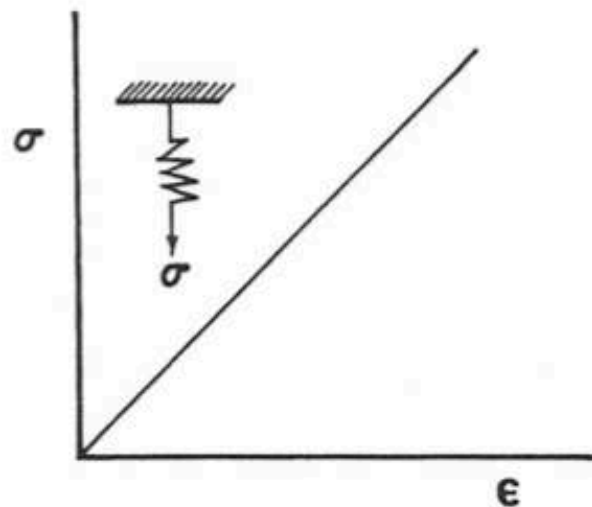
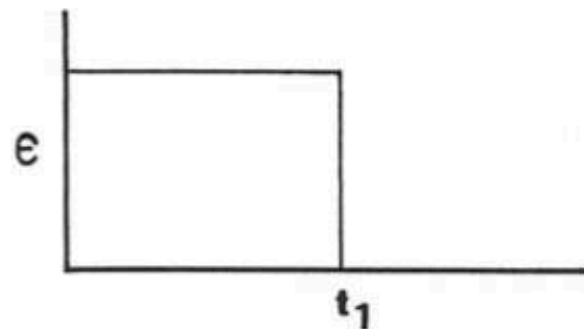
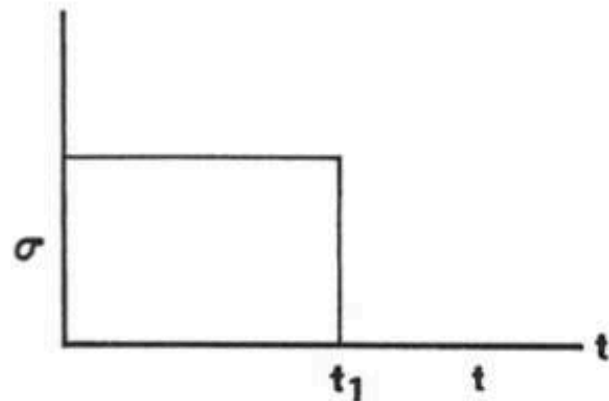


Figure 14.1 Ideal elastic response.

IDEALNA TEKOČINA

Nima elastičnih lastnosti.

Velja Newtonov zakon.

$\tau = \eta(d\gamma/dt)$ (napetost je linearno odvisna od hitrosti deformacije)

$\gamma = f(t, \tau)$

Deformacija ni povratna.

Model je dušilka.

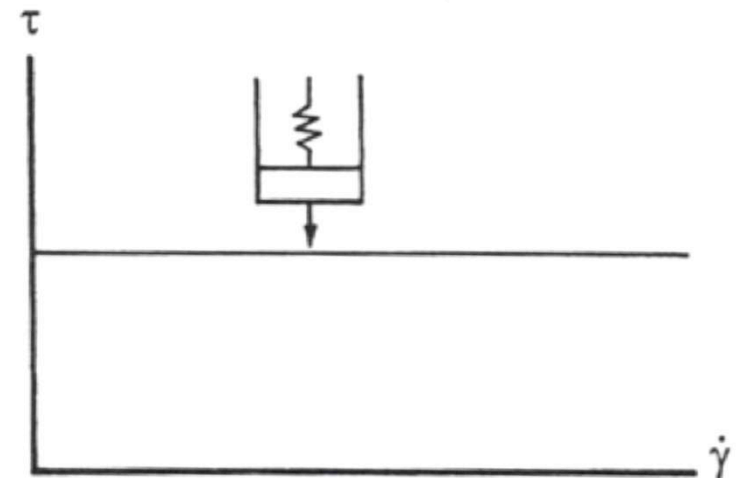
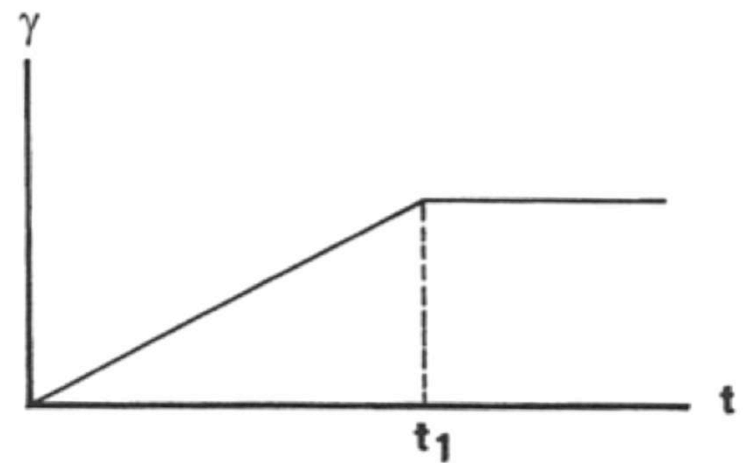
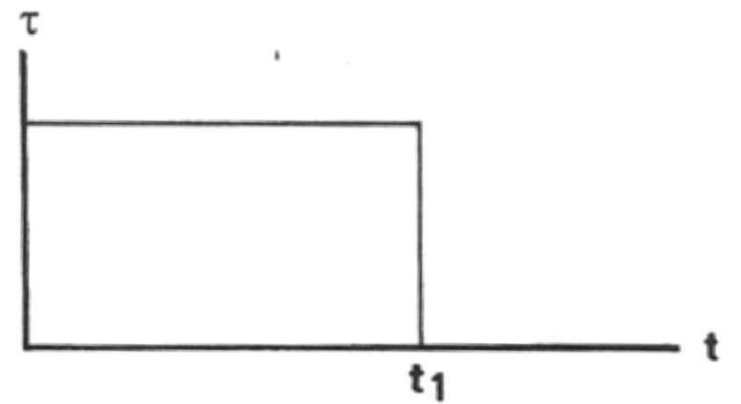


Figure 14.2 Pure viscous behavior.

REALNO TELO

Ima lastnosti elastičnega telesa in viskozne tekočine.

Deformacija ni v celoti povratna.

Modeli so kombinacije je dušilk in vzmeti.

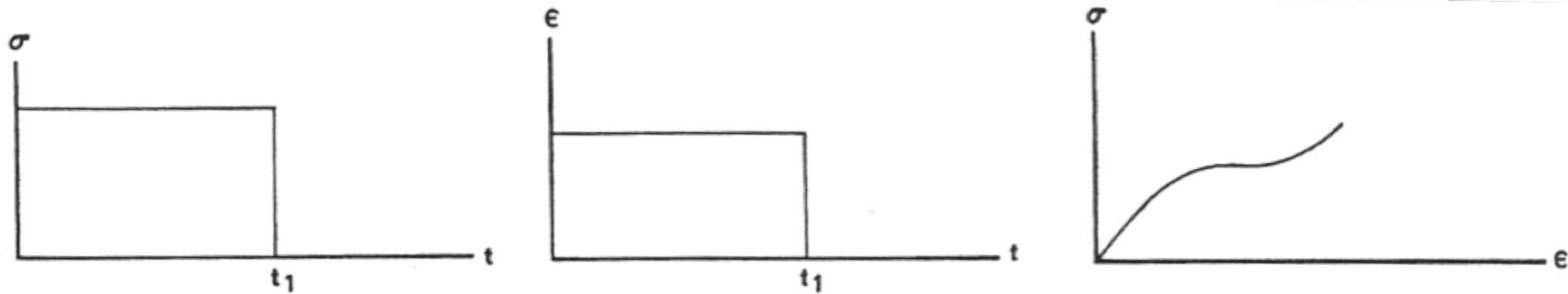


Figure 14.3 Rubber elasticity.

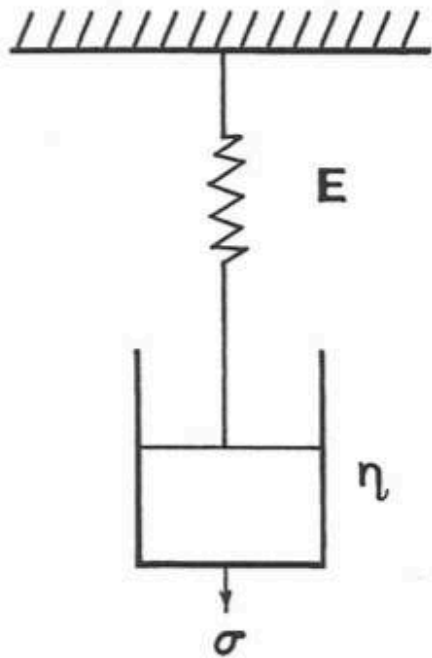


Figure 14.4 The Maxwell element.

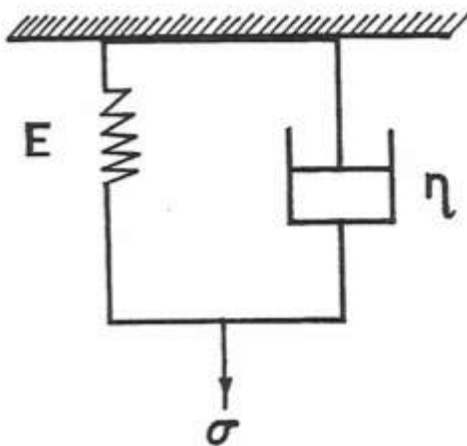


Figure 14.7 The Voigt element.

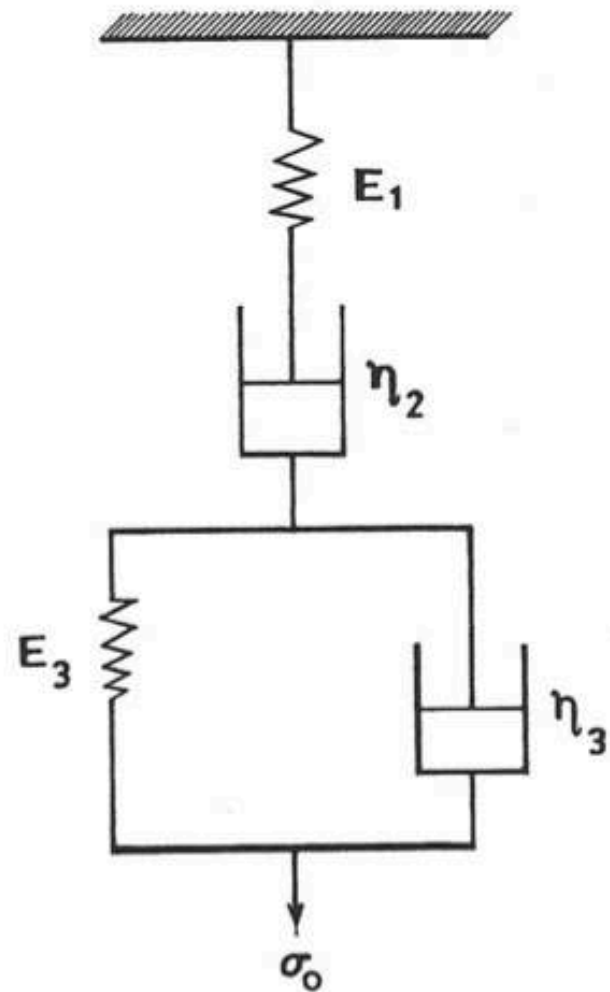


Figure 14.9 Schematic of the four-parameter model.

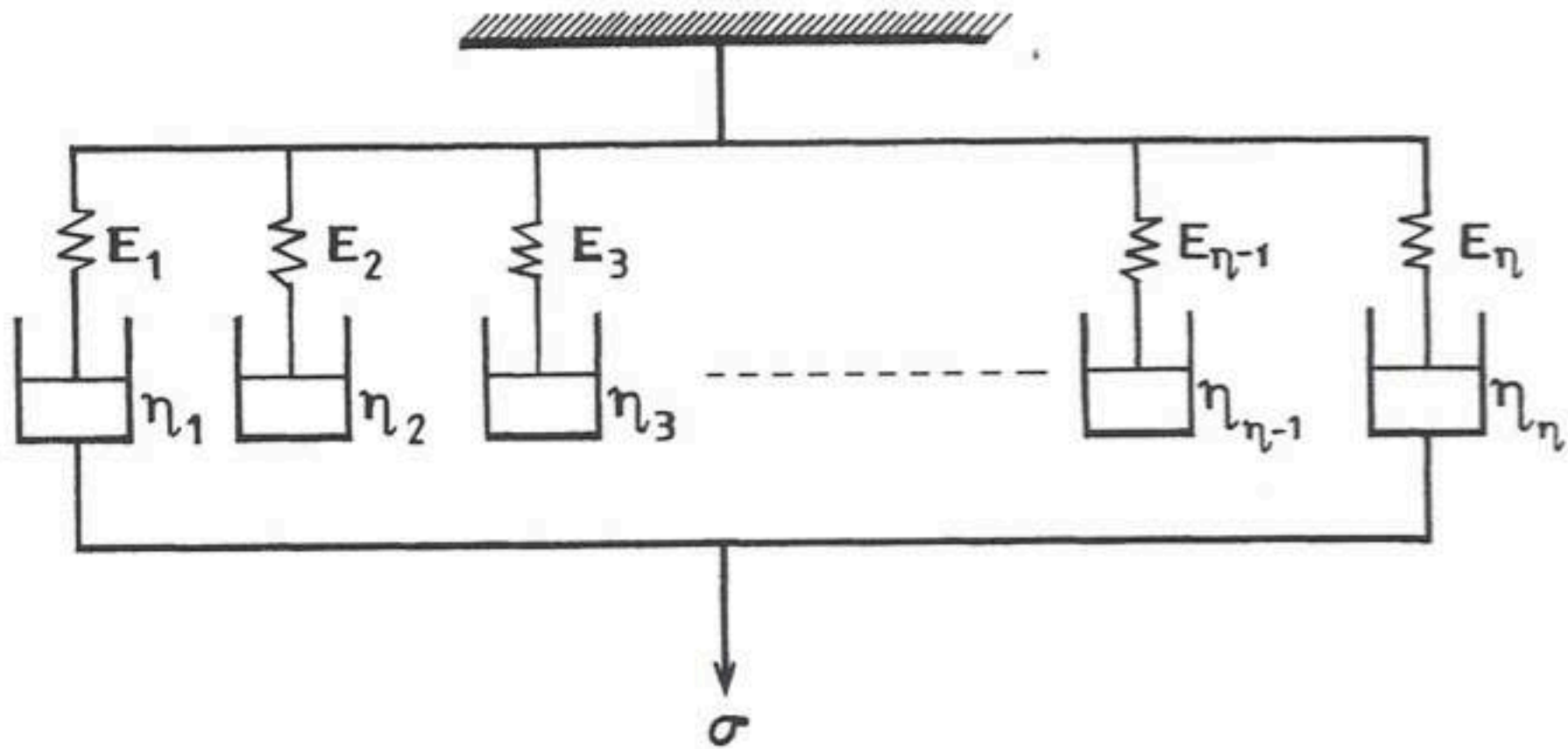
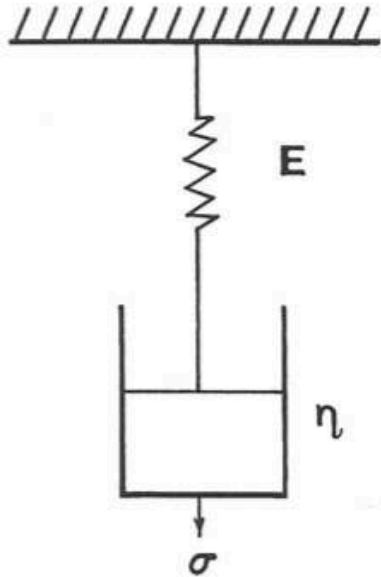


Figure 14.11 The Maxwell-Weichert model.

MAXWELLOV MODEL



Vzmet (s) in dušilka (d) sta obremenjena z enako napetostjo.

$$\sigma = \sigma_s = \sigma_d$$

Deformacija je enaka vsoti deformacij za dušilko in vzmet.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_s + \varepsilon_d$$

Enako velja za hitrost deformacije.

$$\dot{\varepsilon}_T = \dot{\varepsilon}_s + \dot{\varepsilon}_d$$

Deformacijo pišemo ε tudi za dušilko.

Za vzmet: $\sigma = E\varepsilon \quad \dot{\varepsilon}_s = \frac{\dot{\sigma}}{E}$

Napetost pišemo σ tudi za dušilko.

Za dušilko: $\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \dot{\varepsilon}_d = \sigma/\eta$

Dobimo:

$$\dot{\varepsilon}_T = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

MAXWELLOV MODEL in LEZENJE

Preizkušanec obremenimo s konstantno napetostjo σ_0 in spremljamo, kako se relativni raztezek oziroma deformacijo $\varepsilon(t)$ spreminja s časom.

Model:

$$\dot{\varepsilon}_T = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

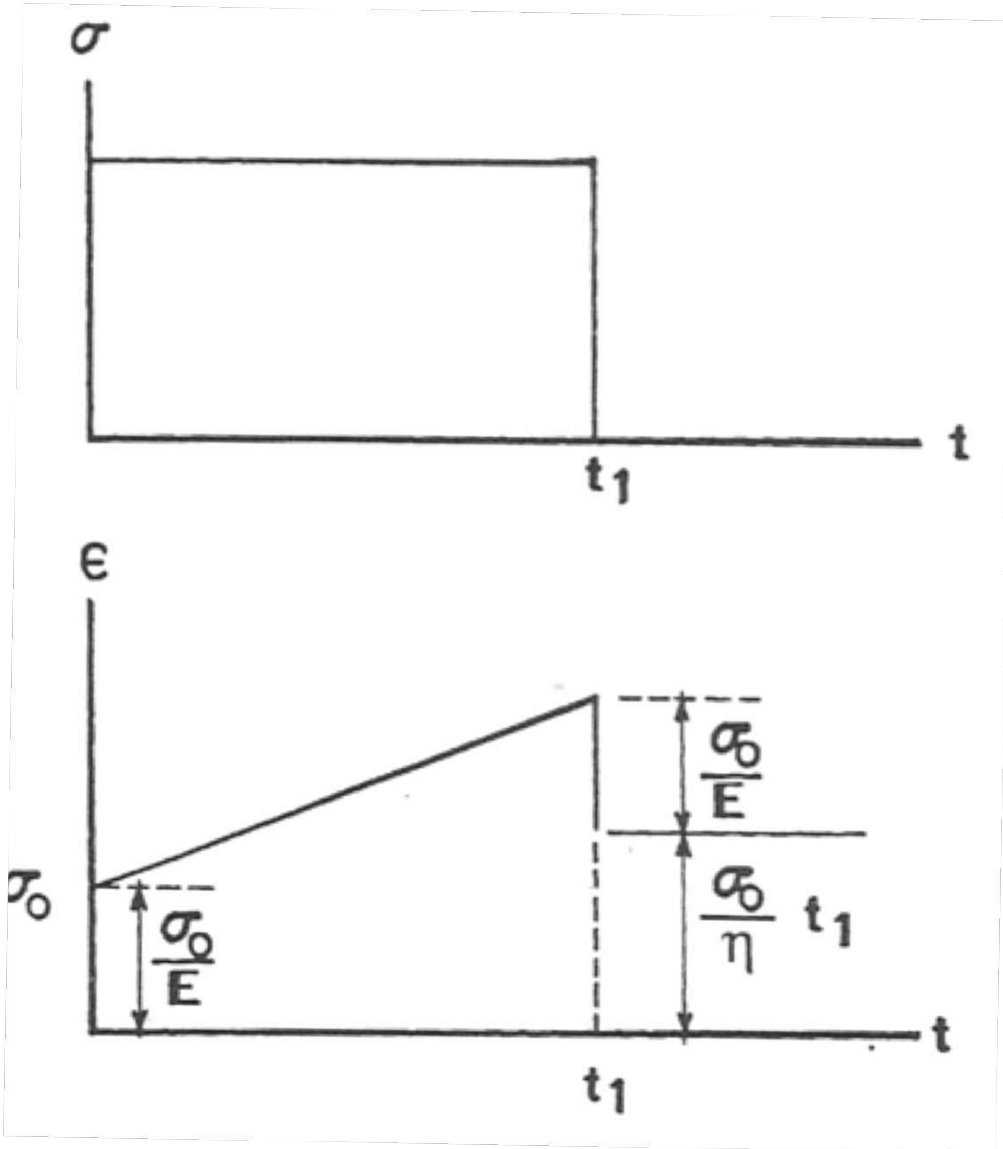
$$d\sigma/dt = 0 \rightarrow \dot{\varepsilon}_T = \frac{1}{\eta} \sigma_0$$

Integriramo od $\varepsilon_0 = \sigma_0/E$ do $\varepsilon(t)$ in od $t=0$ do t in dobimo:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right]$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right]$$



Vzmet se deformira takoj, dušilka pa počasi – linearno s časom.

Istočasno z odstranitvijo napetosti se vzmet vrne v prvoten položaj. Dušilka ostane deformirana – trajna deformacija.

Figure 14.5 Creep and creep recovery behavior of the Maxwell element.

MAXWELLOV MODEL in RELAKSACIJA

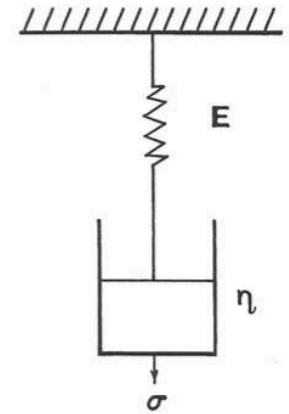
Preizkušanec obremenimo s konstantno deformacijo ε_0 in spremljamo, kako se potrebna napetost za deformacijo spreminja s časom $\sigma(t)$.

Preizkušanec se hitro – trenutno deformira. Deformacija se vzdržuje. Napetost pada s časom.

Model:

$$\dot{\varepsilon}_T = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

$$d\varepsilon/dt = 0 \rightarrow \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma = 0$$



Rešitev diferencialne enačbe 1. reda za robne pogoje $\sigma = E\varepsilon_0$ ob $t = 0$ je:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right)$$

Definiramo relaksacijski čas $\tau = \eta/E$ in dobimo: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$

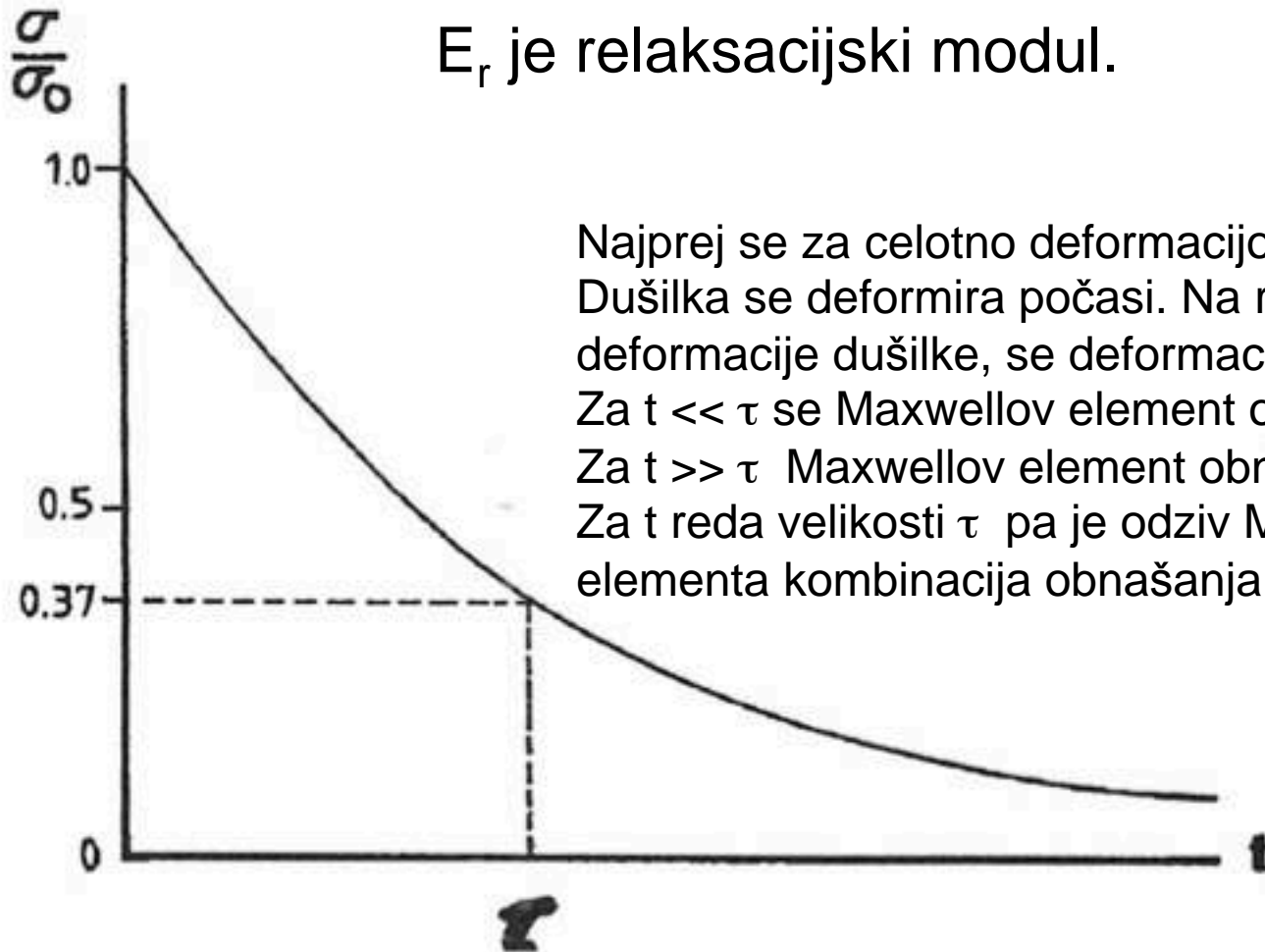
τ je čas potreben, da se napetost zniža na 37% začetne.

Če delimo napetost z začetno deformacijo ε_0 , dobimo:

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{-t/\tau}$$

$$E_r(t) = E e^{-t/\tau}$$

E_r je relaksacijski modul.



Najprej se za celotno deformacijo ε_T deformira vzmet. Dušilka se deformira počasi. Na račun večanja deformacije dušilke, se deformacija vzmeti manjša. Za $t \ll \tau$ se Maxwellov element obnaša kot vzmet. Za $t \gg \tau$ Maxwellov element obnaša kot dušilka. Za t reda velikosti τ pa je odziv Maxwellovega elementa kombinacija obnašanja vzmeti in dušilke.

Figure 14.6 Relaxation time for the Maxwell element.

MAXWELLOV MODEL in DINAMIČNI EKSPERIMENT

Maxwellov element obremenimo z oscilirajočo napetostjo: $\sigma = \sigma_0 \sin \cdot \omega t$

Model:

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

Vstavimo s in $d\sigma/dt$ v model. Dobimo: $\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \omega}{E} \cos \omega t + \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t$

Integriramo med dvema t (med t_1 in t_2) in ϵ (med ϵ_1 in ϵ_2) ob zavedanju, da ϵ v $t = 0$ ni nujno 0. Dobimo:

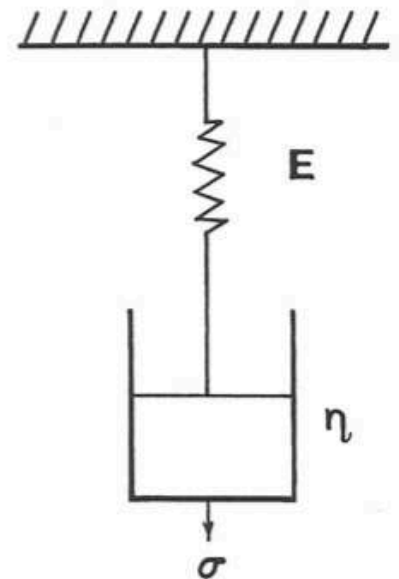
$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \tau}$$

$$E^I = \frac{E \tau^2 \omega^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

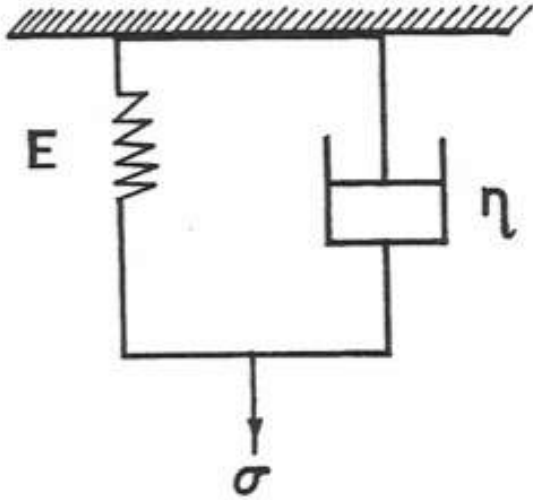
$$E^{II} = \frac{E \tau \omega}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\tau = \eta / E$$

Elastični in viskozni modul Maxwellovega elementa



VOIGTOV MODEL



Vzmet (s) in dušilka (d) sta enako deformirana.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_s = \varepsilon_d$$

Napetost je enaka vsoti napetosti za dušilko in vzmet.

$$\sigma_T = \sigma_s + \sigma_d$$

Deformacijo
pišemo ε tudi za
dušilko.

Za vzmet: $\sigma = E\varepsilon$

Za dušilko: $\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

Napetost pišemo
 σ tudi za dušilko.

Dobimo:

$$\sigma_T = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

VOIGTOV MODEL in LEZENJE

Preizkušane obremenimo s konstantno napetostjo σ_0 in spremljamo, kako se relativni raztezek oziroma deformacijo $\varepsilon(t)$ spreminja s časom.

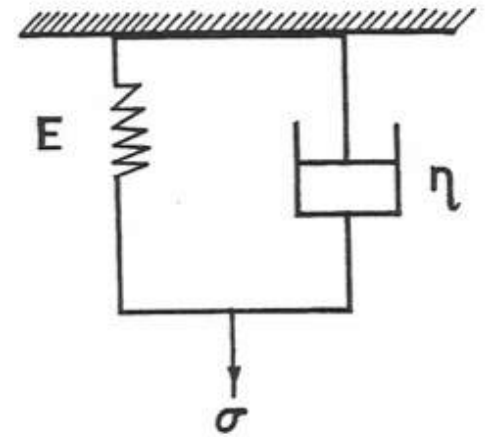
Model:
$$\sigma_T = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$d\sigma/dt = 0 \rightarrow \sigma_0 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Integriramo med $\varepsilon(0) = 0$ do $\varepsilon(\tau)$ in od $t = 0$ do t in dobimo:

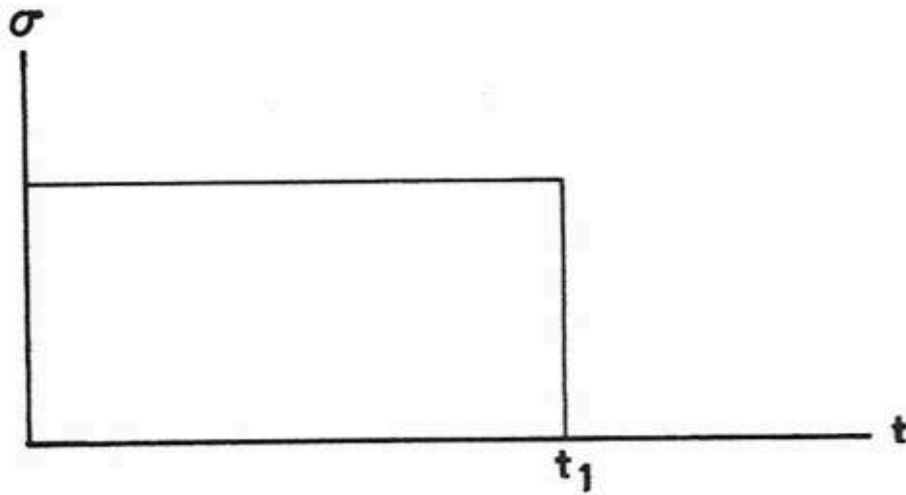
in:
$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J \left[1 - e^{-t/\tau} \right]$$

ker je:
$$J = \frac{1}{E}$$

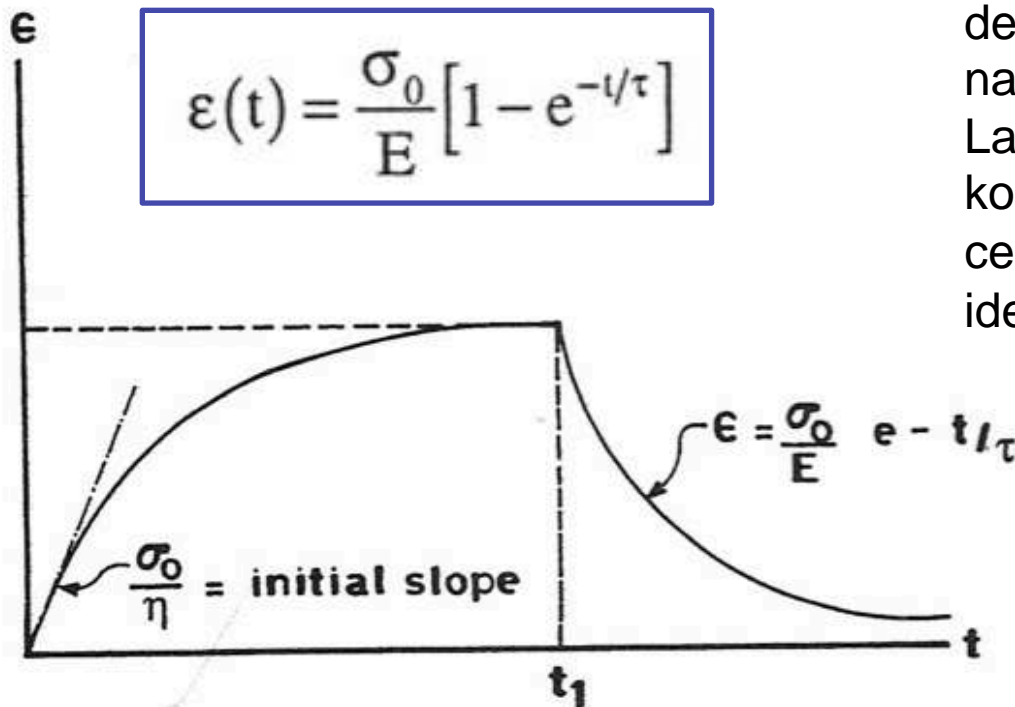


$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - e^{-Et/\eta} \right]$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - e^{-t/\tau} \right]$$



Ob uporabi konstantne napetosti, je deformacija vzmeti kontrolirana z deformacijo dušilke (zaradi vzporedne vezave, $\varepsilon_T = \varepsilon_S = \varepsilon_d$). Zato vrednost začetne napetosti izvira iz dušilke. Pod vplivom konstantne sile se dušilka deformira s časom (teče), del obremenitve pa se prenaša na vzmet. Posledica prenosa obremenitve iz dušilke na vzmet je znižanje hitrosti deformacije (naklon krivulje). Napetost na dušilki pada, na vzmeti pa narašča. Lahko se doseže ravnotežni raztezek, ko je hitrost deformacije 0. Takrat je celotna napetost na vzmeti, kot za idealno elastično telo.



Ko se vzorec preneha obremenjevati, raztezek prične padati eksponentno.

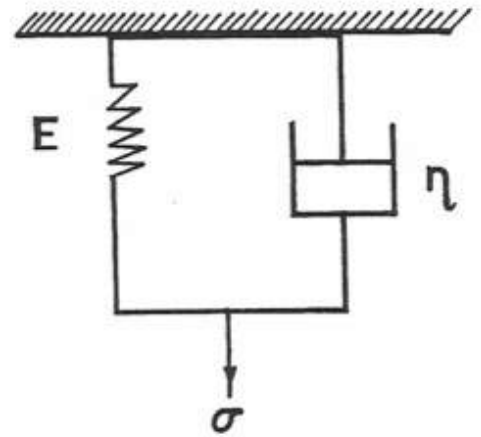
Figure 14.8 Creep and creep recovery curves for the Voigt element.

VOIGTOV MODEL in RELAKSACIJA

Preizkušanec obremenimo s konstantno deformacijo ε_0 in spremljamo, kako se potrebna napetost za deformacijo spreminja s časom $\sigma(t)$.

Model:
$$\sigma_T = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$\varepsilon = \text{konst.} \rightarrow \sigma(t) = E\varepsilon$



Voigtov model je neuporaben za opis relaksacije!

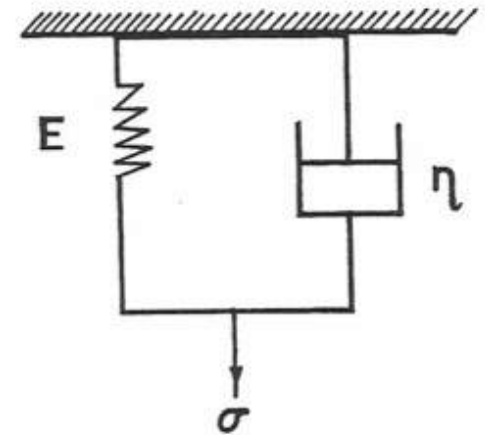
VOIGTOV MODEL in DINAMIČNI EKSPERIMENT

Maxwellov element obremenimo z oscilirajočo deformacijo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

Model:

$$\sigma_T = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



Ker je:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d$$

$$\sigma_s = E\varepsilon_0 = E\varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma_d = \eta \dot{\varepsilon} = \eta \omega \varepsilon_0 \cos \omega t$$

Je odziv: $\sigma = E\varepsilon_0 \sin \omega t + \eta \omega \varepsilon_0 \cos \omega t$

v fazi z ε

z zamikom 90°

→

$$\sigma' = E\varepsilon'$$

$$\sigma'' = \eta \omega \varepsilon''$$

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'}$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \eta \omega$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta \omega}{E} = \tau \omega$$

Principi superpozicije

1. BOLTZMANOVA SUPERPOZICIJA

Modul viskoelastičnih materialov se spreminja s časom in zgodovino deformacije pri dani temperaturi.

V območju linearne viskoelastičnosti se modul spreminja izključno s časom.

Boltzmanov princip temelji na tem, da se vplivi mehanske zgodovine vzorca aditivni. Oziroma, da je odziv linearno viskoelastičnega materiala na dano obremenitev neodvisen od odziva materiala na predhodne obremenitve. Skratka, da je napetost linearno odvisna od deformacije in da so vplivi različnih napetosti aditivni.

Primer: 1

Lezenje – vzorec je ob $t = 0$ obremenjen z σ_0 , ob t_1 z σ_1 , t_2 s $\sigma_2 \dots$ in ob t_n z σ_n . $\sigma_n < \sigma_{n+1}$.

Deformacija, ki je posledica lezenja, je potem:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma_0 + J(t-t_1)[\sigma_1 - \sigma_0] + \dots + J(t-t_n)[\sigma_n - \sigma_{n-1}]$$

Za neprekinjeno obremenjevanje:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t-\theta) [\dot{\sigma}(\theta)] d\theta$$

Opisuje zgodovino napetosti

Primer: 2

Relaksacija – vzorec je ob $t = 0$ obremenjen z ε_0 , ob t_1 z ε_1 , t_2 s $\varepsilon_2 \dots$ in ob t_n

Z $\varepsilon_n \cdot \varepsilon_n < \varepsilon_{n+1}$.

Napetost, ki je posledica relaksacije, je potem:

$$\sigma(t) = E_r(t)\varepsilon_0 + E_r(t-t_1)[\varepsilon_1 - \varepsilon_0] + \dots + E_r(t-t_n)[\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}]$$

Za neprekinjeno obremenjevanje

$$\sigma(t) = \int_0^t E_r(t-\theta) [\varepsilon(\theta)] d\theta$$

2. SUPERPOZICIJA ČASA IN TEMPERATURE (TTS – time-temperature superposition)

Uporabna, ko preučujemo uporabnost materialov, ki morajo ohranjati svoje lastnosti dolgo časa. Pomemben parameter je modul materiala, ki povezuje napetost in deformacijo.

Modul polimernih materialov se s časom znižuje. Zanima nas limitni, najnižji modul, to je modul po zelo dolgem času.

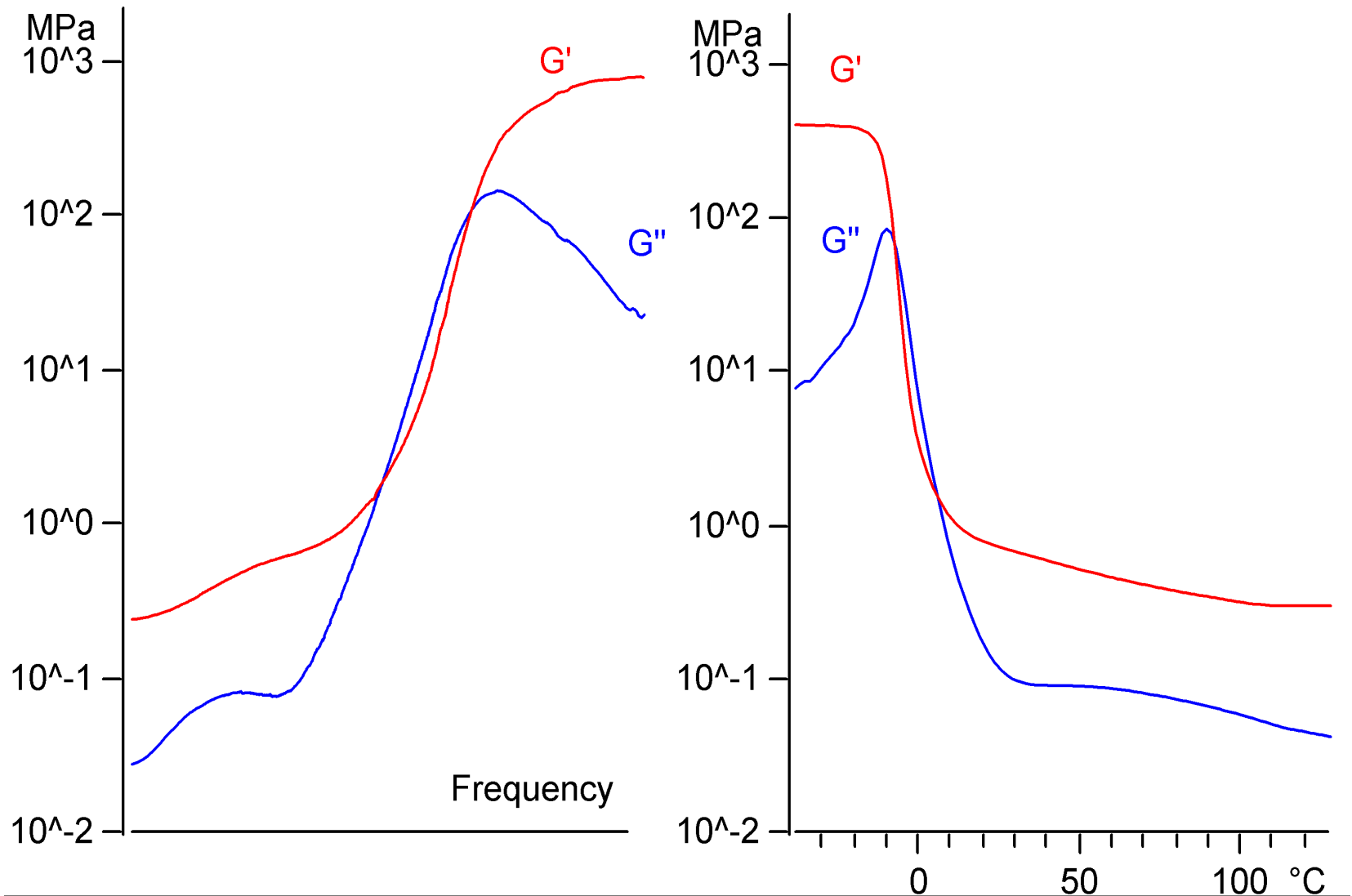
Dolgotrajno testiranje materialov pa je iz praktičnih in ekonomskih razlogov neprimerno.

Superpozicija časa in temperature je način, kako pridobiti želene podatke v krajšem času.

Amorfni polimeri se obnašajo pri nizkih temperaturah kot pri visokih frekvencah in obratno.

Zato lahko z meritvami modula pri povišani povišani temperaturi dobimo vrednosti modula pri nizkih frekvencah, ki odgovarjajo dolgim časom.

Amorfni material se pri visoki frekvenci obnaša tako kot pri nizki temperaturi in obratno



Podobno lahko dobimo podatke pri visokih frekvencah, ki so izven merilnega območja instrumenta.

Izdelamo **glavno krivuljo za široko območje frekvenc**.

Izdelava glavne krivulje:

Opravimo veliko število meritev modula materiala v odvisnosti od frekvence pri različnih temperaturah.

Izberemo referenčno temperaturo T_0 .

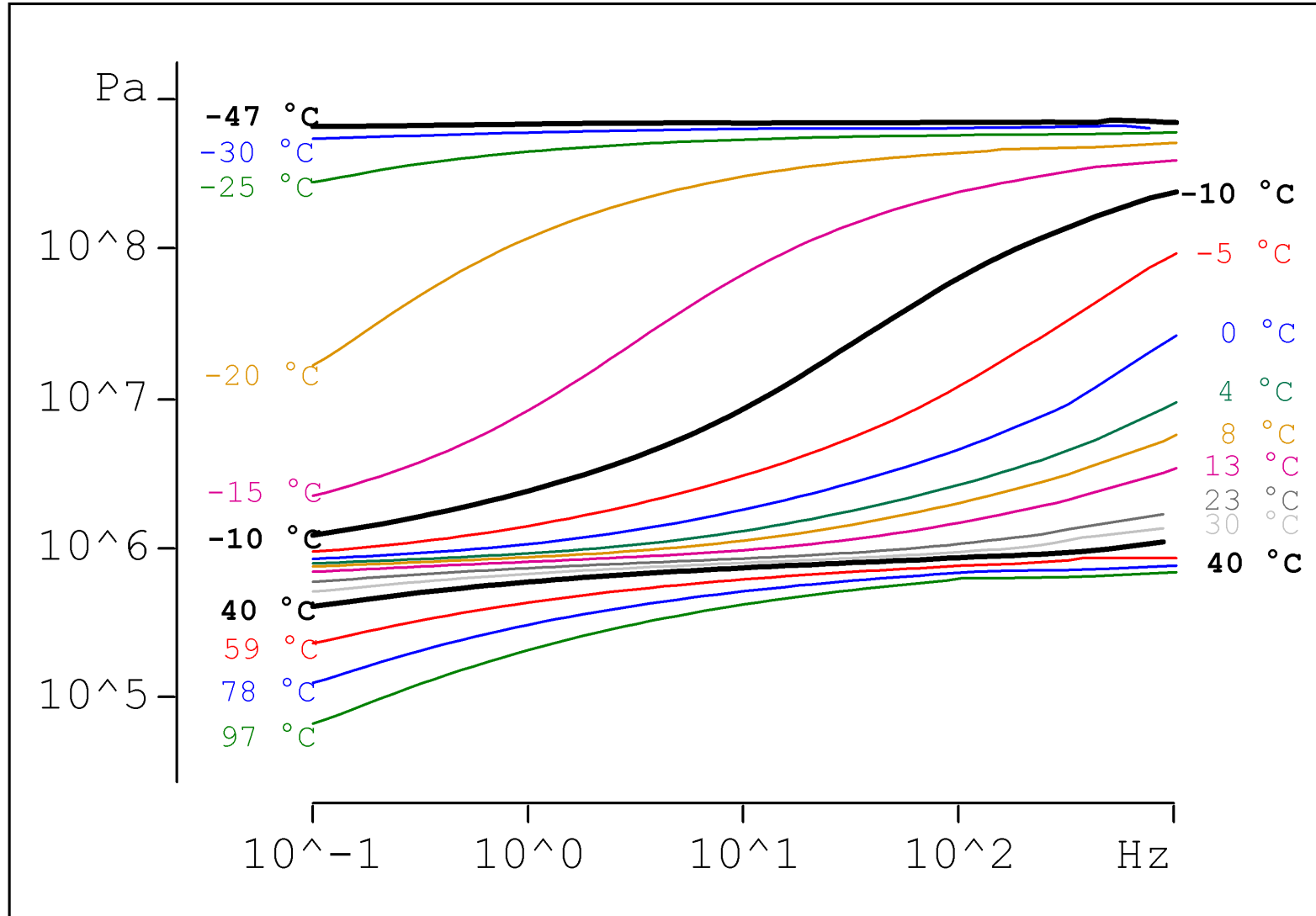
Iz krivulj, ki smo jih dobili, sestavimo glavno krivuljo za referenčno temperaturo. To naredimo z horizontalnimi premiki krivulj na grafu, ki prikazuje modul v odvisnosti od frekvence.

Izdelava glavnih krivulj:

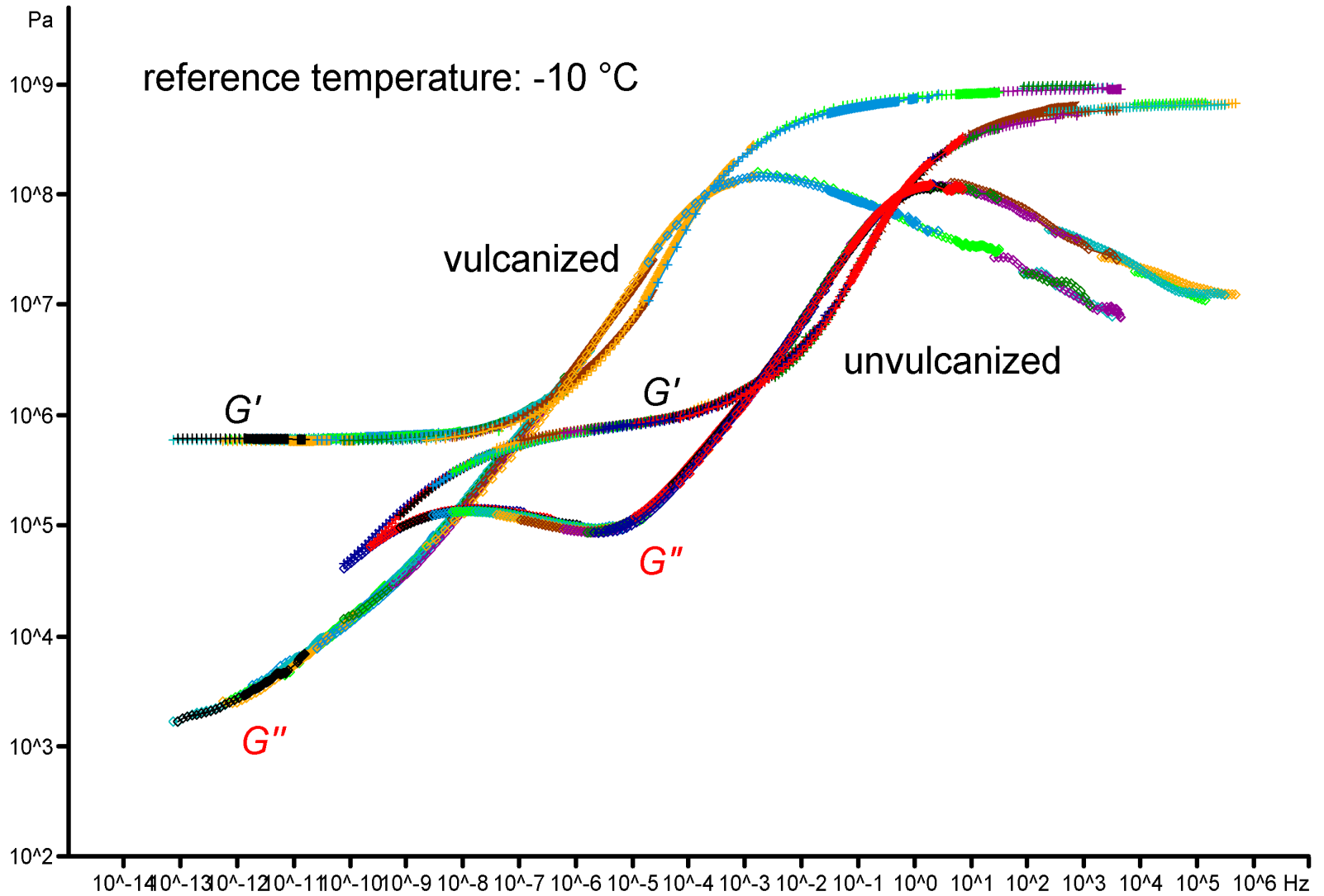
G' of non-vulcanized SBR

Frequency Sweep (Different Temperatures)

13.09.2002 13:41:50




Glavni krivulji za nevulkaniziran in vulkaniziran SBR




Seveda, horizontalno premikanje krivulj ne more biti poljubno.

TTS princip temelji na matematičnem zapisu:

$$E_r(T_1, t) = E_r(T_2, t/a_T)$$


Zapis pove, da vpliv spremembe temperature iz T_1 na T_2 na modul enakovreden množenju/deljenju frekvenčne/časovne skale z a_T .

$$a_T = t_T/t_{T_0} = \tau_T/\tau_{T_0} = \eta_T/\eta_{T_0}$$


Čas potreben za
določen mehanski
odziv pri temperaturi T
oziroma T_0

Empirično določena WILLIAMS, LANDEL, FERRY (WLF) enačba, ki velja za temperaturno območje med T_g in $T_g + 100$ °C:

$$\log_{10} a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

Referenčna temperatura

Eksperimentalno določeni konstanti

V primeru, ko je izbrana referenčna temperatura T_g : $\log_{10} a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$

Ker je modul materialov nad T_g odvisen tudi od gostote, je v primeru znatnih sprememb gostote s temperaturo potrebno upoštevati še odvisnost modula od temperature:

$$E_{\text{reduced}}^{(t)} = \left(\frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) E_r(t)$$

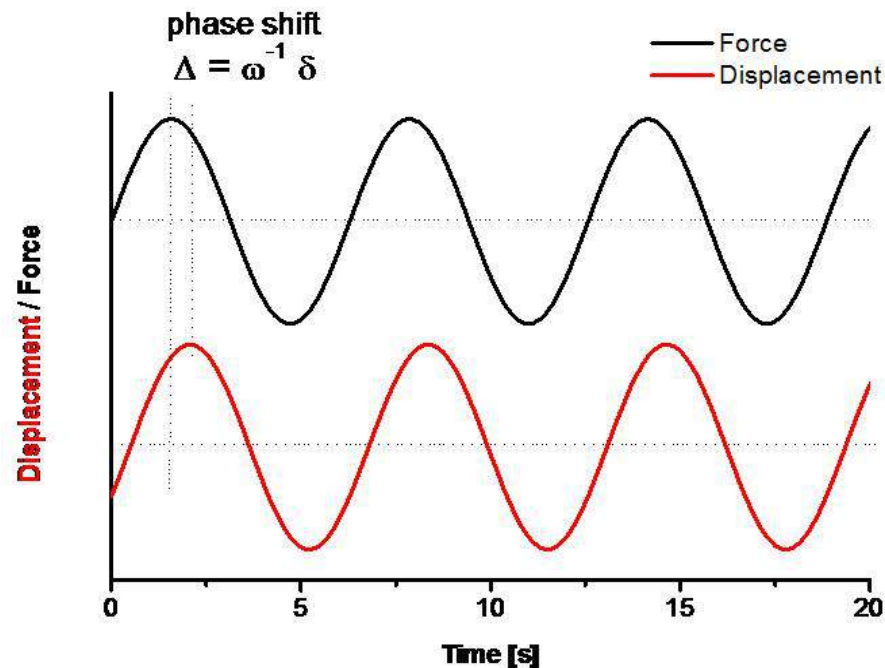
DINAMIČNA MEHANSKA ANALIZA (DMA)

- DMA je tehnika s katero spremljamo mehanske lastnosti materialov. Z DMA instrumentom merimo, kako se spreminjajo mehanske in viskoelastične lastnosti materiala s temperaturo in frekvenco, ko je material izpostavljen oscilirajoči napetosti (ali deformaciji).
- Aparat meri silo in raztezek ter preko geometrije vzorca izračuna modul, ki je mehanska lastnost materiala.
- DMA instrument:
- Moduli materiala (M^* , M' in M'') so odvisni od frekvence (ω), s katero material obremenjujemo.

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + i M''(\omega)$$



- Če material obremenjujemo z oscilirajočo napetostjo oziroma silo, je posledica oscilirajoča deformacija oziroma raztezek materiala. Napetost in deformacija nihata s časovnim (Δ) oziroma faznim (δ) zamikom: $\Delta = \delta \cdot \omega^{-1}$.
- Za idealno trdno telo je $\delta = 0^\circ$ in sta $M'' = 0$ ter $M' = M^*$.
- Za idealno tekočino je $\delta = 90^\circ$ in sta $M' = 0$ ter $iM'' = M^*$.
- Za viskoelastična telesa je $0^\circ < \delta < 90^\circ$ in je $M^* = M' + iM''$.



- Idealno trdno oz. idealno elastično telo: vsiljena napetost in posledična deformacija nihata sočasno. Ni časovnega oz. faznega zamika. $\Delta = 0$; $\delta = 0^\circ$.

$$L = L_0 \sin(\omega t)$$

$$F = F_0 \sin(\omega t)$$

ideal elastic solid

x_0

$t_1 < t_2 < t_3$

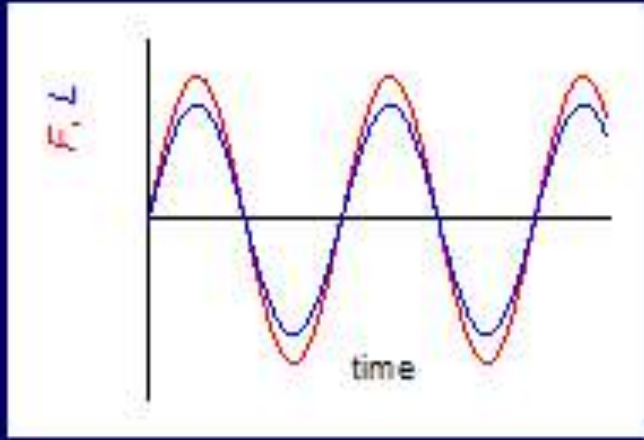
spring constant:

$$S = FL$$

L: Displacement
F: Force

modulus:
 $M \propto S$

periodically force:



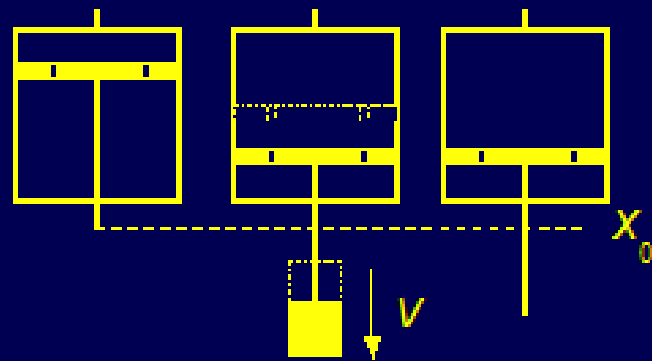
$$M^* = M' = const.$$

- Idealna tekočina oz. idealna viskozna snov: vsiljena napetost in posledična deformacija ne nihata sočasno. Imamo časovni oz. fazni zamik. $\Delta \neq 0$; $\delta = 90^\circ$.

$L = L_0 \sin(\omega t)$
 $F = F_0 \sin(\omega t + \delta)$

$\delta = 90^\circ$

ideal **viscous** liquid



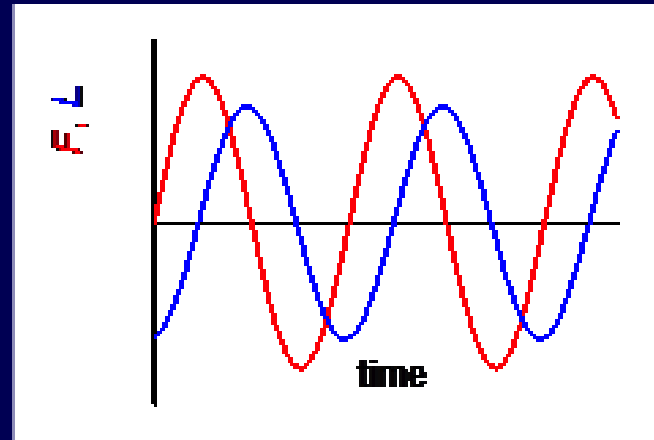
$t_1 < t_2 < t_3$

viscosity:

$\eta \propto F/v$

v: velocity

periodically force:



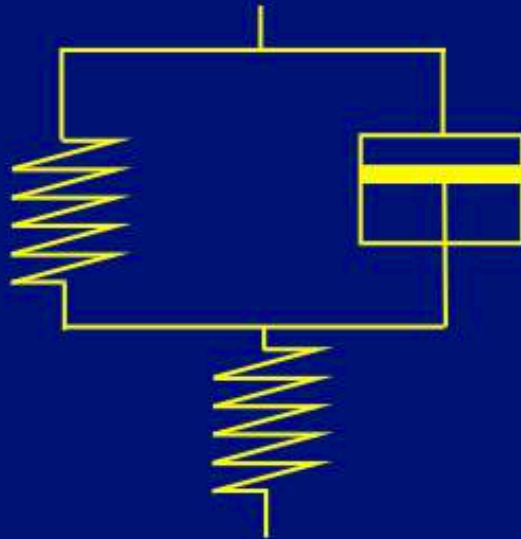
phase shift $\delta = \pi/2$

$M^*(\omega) = iM''(\omega)$

$M''(\omega) = \omega \eta$

- Viskoelastično telo: vsiljena napetost in posledična deformacija ne nihata sočasno. Imamo časovni oz. fazni zamik. $\Delta \neq 0$; $0^\circ < \delta < 90^\circ$.

viscoelastic material

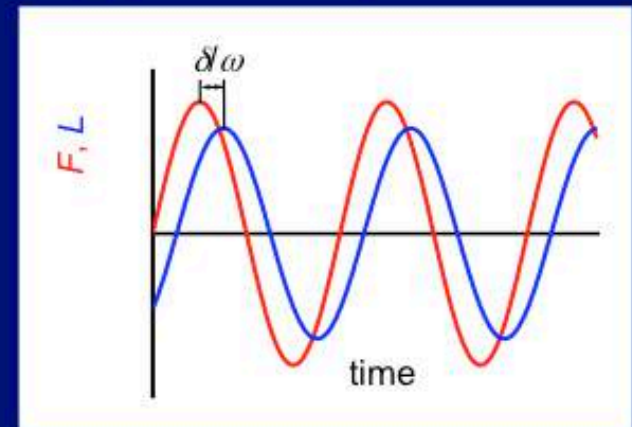


$$L = L_0 \sin(\omega t)$$

$$F = F_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$0 < \delta < 90^\circ$$

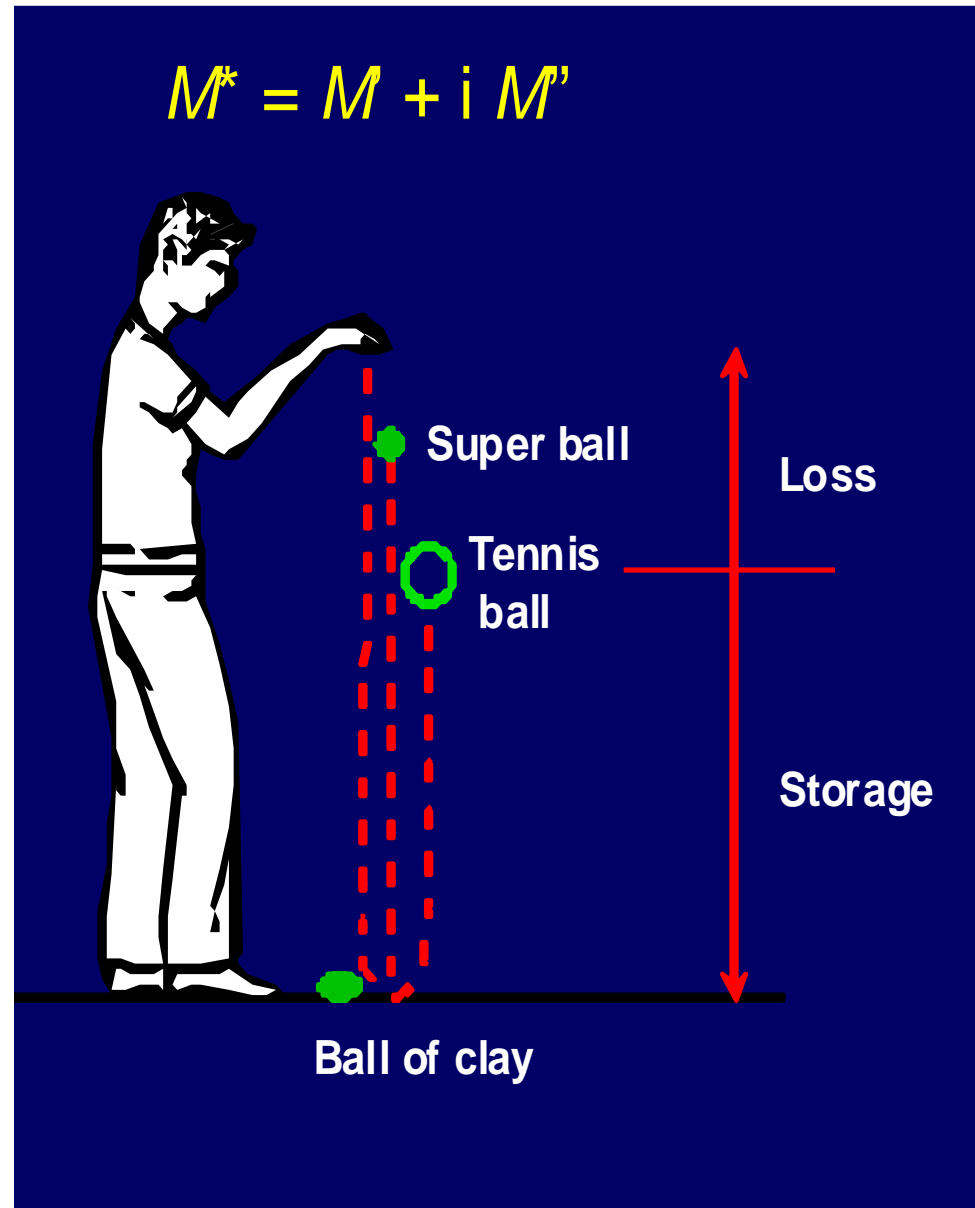
periodically force:

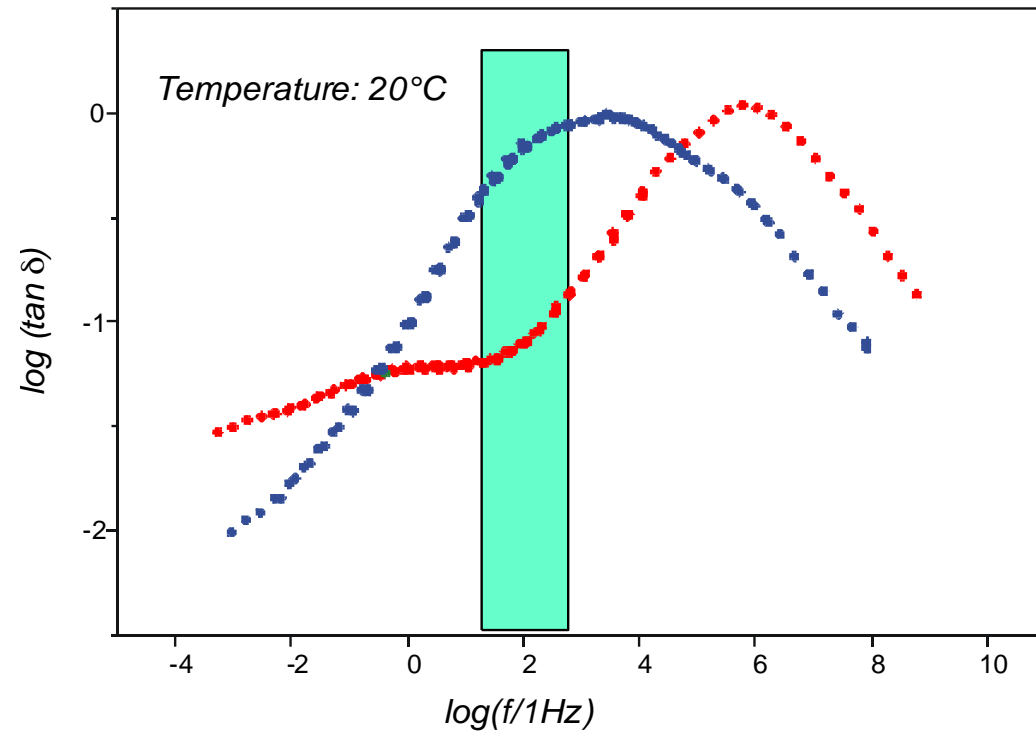
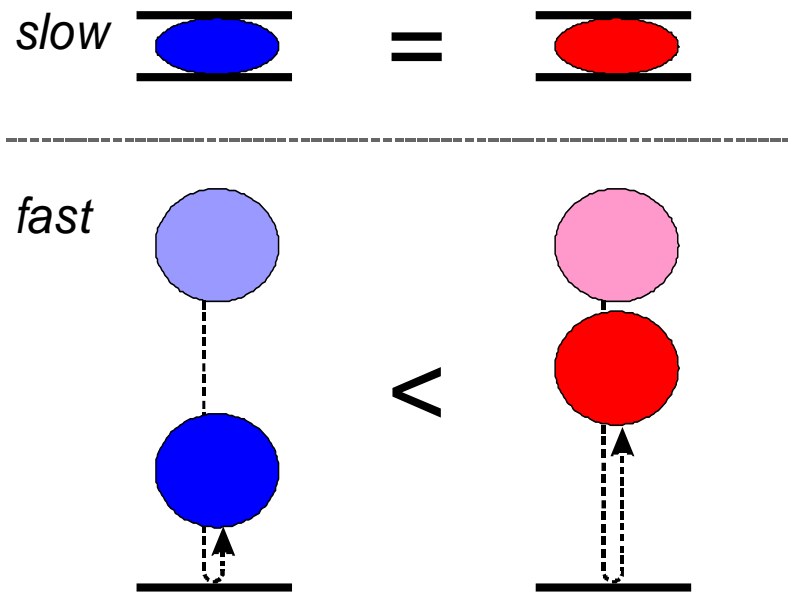


phase shift: $0 < \delta < \pi/2$

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$$

- Primerjava padca, udarca ob tla in odboja glinene žogice in teniške žogice. Teniška žogica (več reverzibilno shranjene energije) se odbije, glinena (več ireverzibilno izgubljene energije) pa ne. Skokica ima največ reverzibilno shranjene energije.
- Primerjava žogic pri različnih frekvencah?





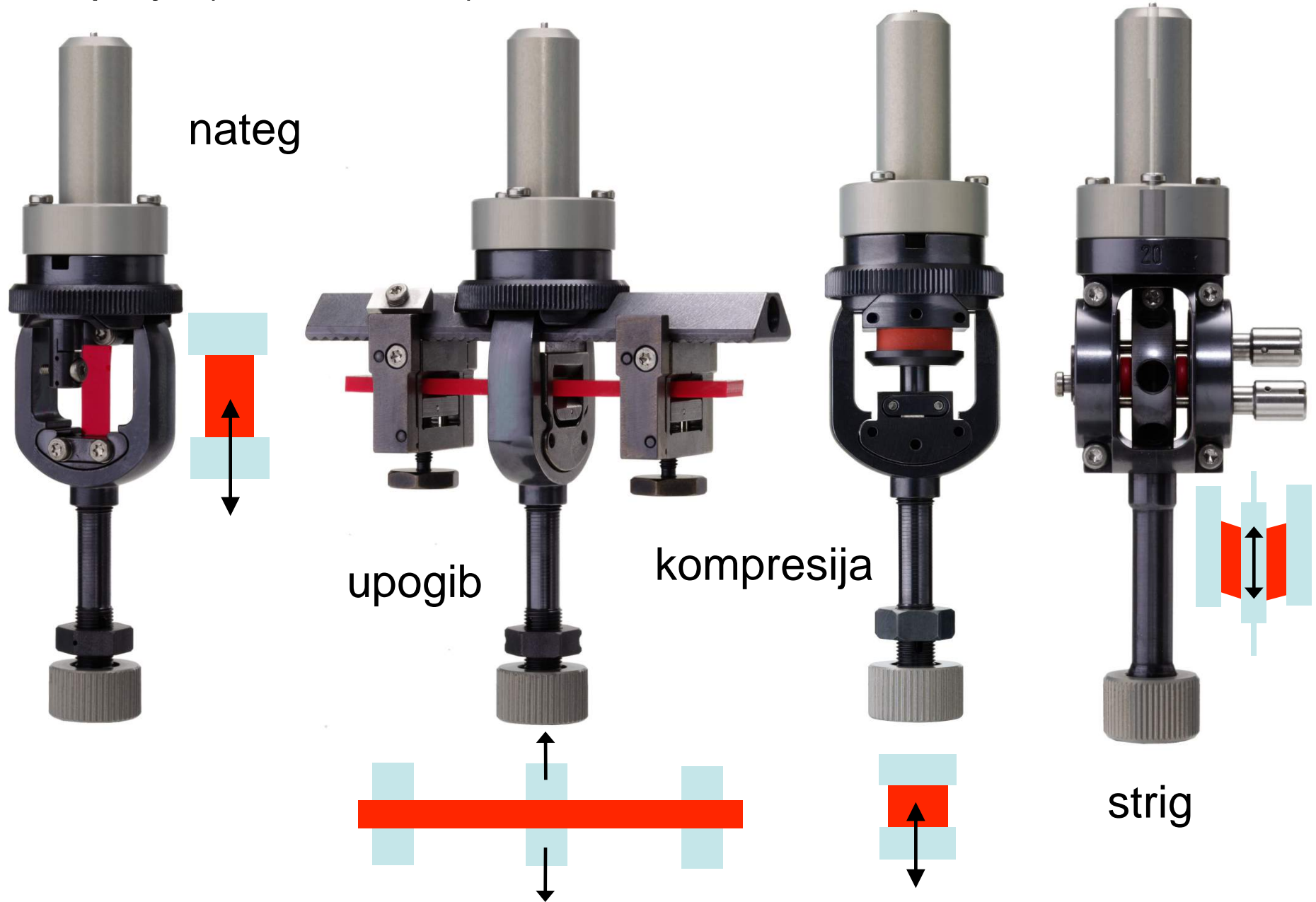
$\tan \delta$ je v frekvenčnem območju, ki odgovarja dejanski frekvenci med udarcem žogice ob tla, za modro žogico večji. Pomeni, da je tudi delež izgubljene energije ob udarcu ob tla večji. Zato se modra žogica odbije do nižje višine.

Pri nižji frekvenci, ki odgovarja počasnemu stisku žogice, pa sta si vrednosti $\tan \delta$ podobni. Zato se pri počasnem stiskanju žogici obnašata enako.

Meritev na DMA instrumentu:

- Z DMA instrumentom merimo, kako se spreminjajo mehanske in viskoelastične lastnosti materiala s temperaturo in frekvenco, ko je material izpostavljen oscilirajoči napetosti ali oscilirajoči deformaciji.
- Aparat meri silo in raztezek ter preko geometrije (dimenzij) vzorca izračuna module, ki so mehanske lastnosti materiala.
- Instrument omogoča obremenitev na nateg, strig upogib in kompresijo.

- Vpetje (obremenitev) vzorca na DMA instrumentu:



- Z DMA instrumentom določimo:
 - **Kompleksni modul M^*** (E^* pri obremenitvi na nateg ali kompresijo, strižni kompleksni modul G^* pri strižnih obremenitvah)
 - **Elastični modul ali modul akumulacije energije M'** (E' , G'). M' je proporcionalen reverzibilno oz. elastično shranjeni energiji.
 - **Viskozni modul ali modul energetske izgube M''** (E'' , G''). M'' je proporcionalen energiji, ki se pretvori v toplotno energijo oz. ireverzibilno izgubljeni energiji.
 - **Faktor izgub $\tan \delta$** , je razmerje med M'' in M' .

$$M^* = M' + i M''$$

$$M' = |M^*| \cos \delta$$

$$M'' = |M^*| \sin \delta$$

$$\tan \delta = M''/M'$$

- Za idealno trdno telo je $M'' = 0$, $M' = M^*$ in $\delta = 0^\circ$
- Za idealno tekočino je $M' = 0$, $iM'' = M^*$ in $\delta = 90^\circ$
- Za viskoelastična telesa je $M^* = M' + iM''$ in $0^\circ < \delta < 90^\circ$

Spreminjanje modula s temperaturo:

- Pri nizki temperaturi je material trd – ima višji modul, pri visoki pa je material mehek ali talina in ima nižji modul.
- Različnim materialom se modul zniža pri različnih temperaturah, enim zaradi taljenja kristaliničnega dela, drugim zaradi steklastega prehoda (primer spodaj).
- Med segrevanjem, se v območju steklastega prehoda modul amorfnih polimerov zmanjša za nekaj velikostnih redov.
- Če med segrevanjem prihaja do hladne kristalizacije ali zamreževanja polimera, modul naraste.
- Določitev steklastega prehoda je odvisna od uporabljene frekvence. Določitev tališča in kristalizacija je neodvisna od uporabljene frekvence.

Spreminjanje modula s frekvenco:

- Mehanske lastnosti materiala so odvisne od dogajanj oz. procesov na molekularnem nivoju, od molekularnih premikov.
- Za različne molekularne premike so potrebni različni karakteristični časi. Tipično so za večje premike potrebni daljši časi. Zato se pri različnih frekvencah, katerim je material izpostavljen, na molekularnem nivoju dogajajo različni procesi, različni molekularni premiki.
- Zato so mehanske lastnosti materiala odvisne od frekvence.

long

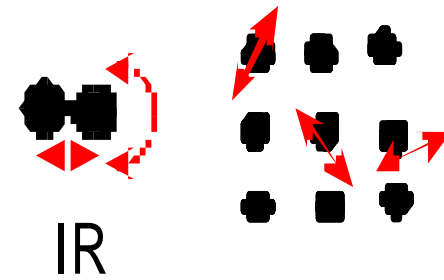
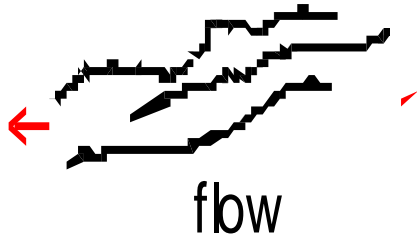
Characteristic length

short



soft (viscous)

hard (elastic)



long

Characteristic time

short



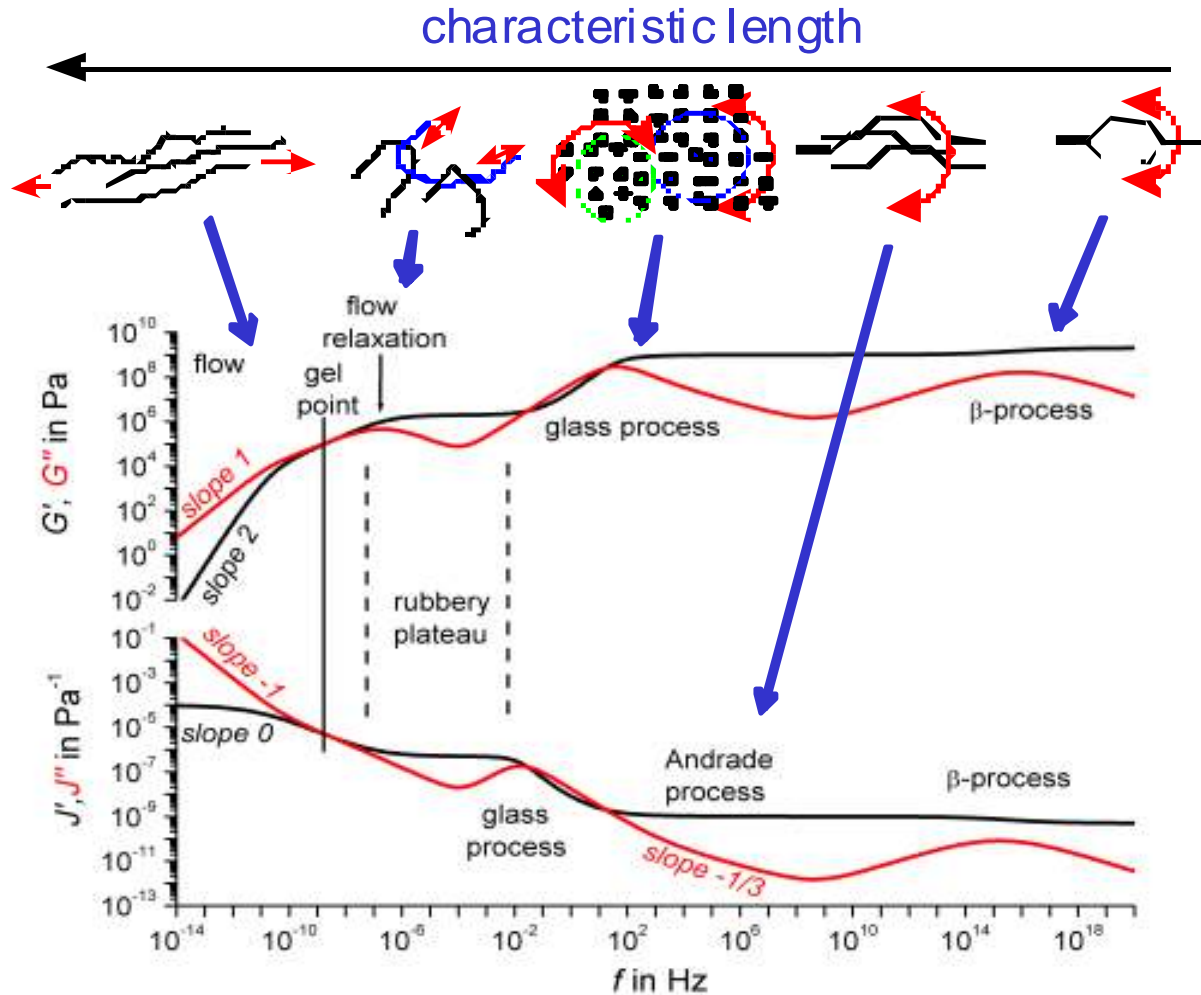
low

Frequency

high



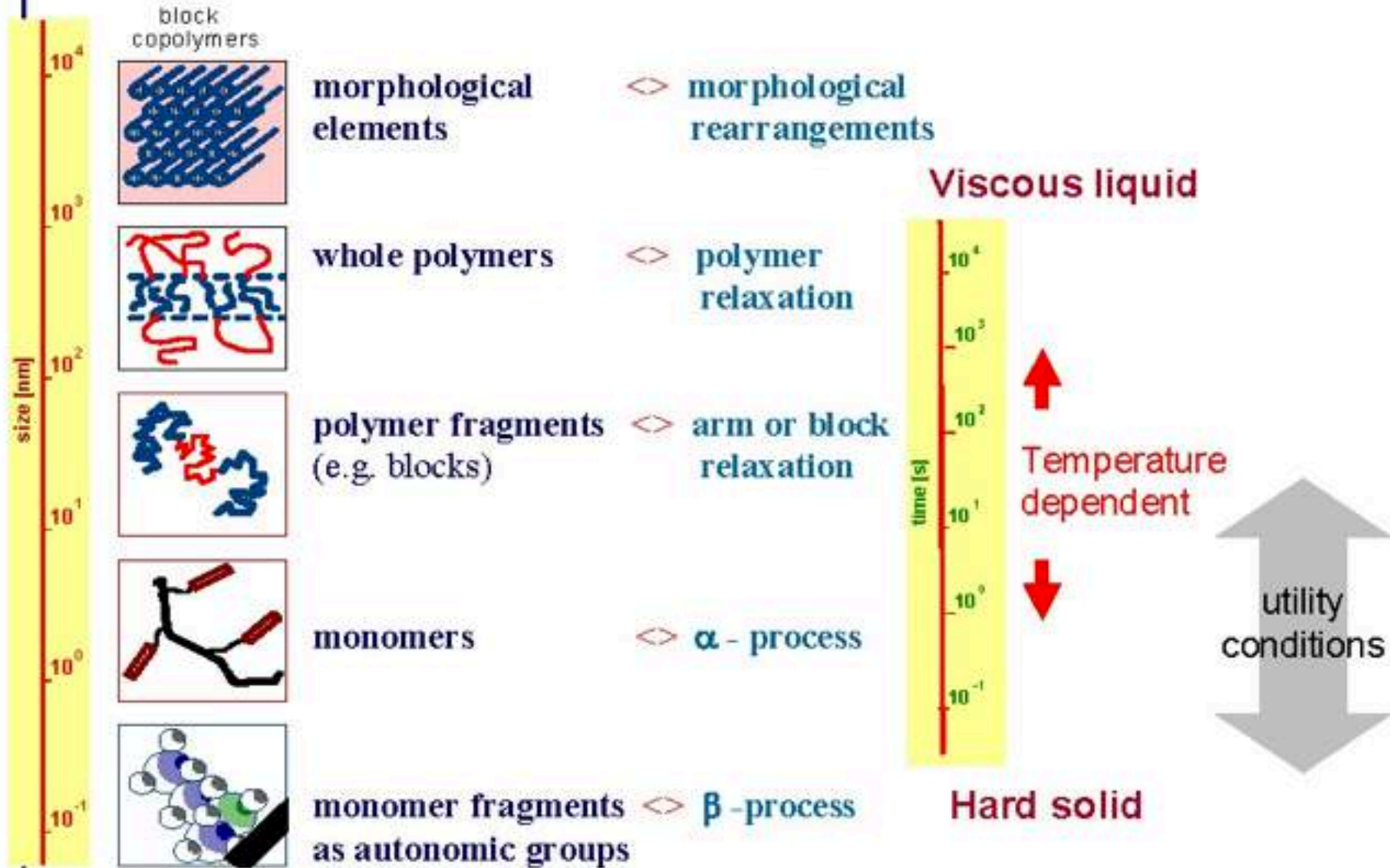
- Da se med meritvijo posamezen molekularni premik zgodi, mora biti nihajni čas (čas med nastankom in prenehanjem obremenitve) daljši od karakterističnega časa, ki je potreben za spremembo (premik).



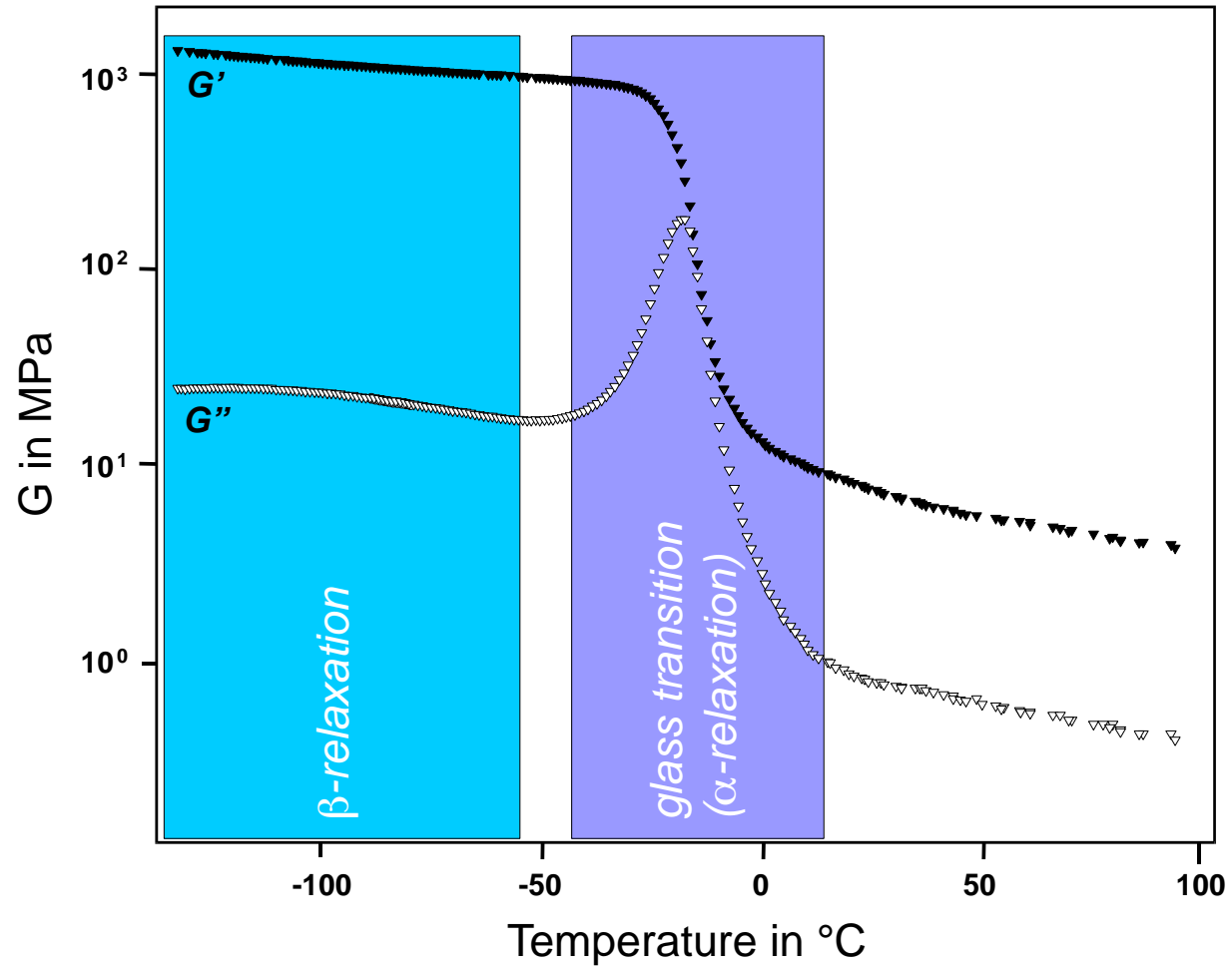
$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)}$$



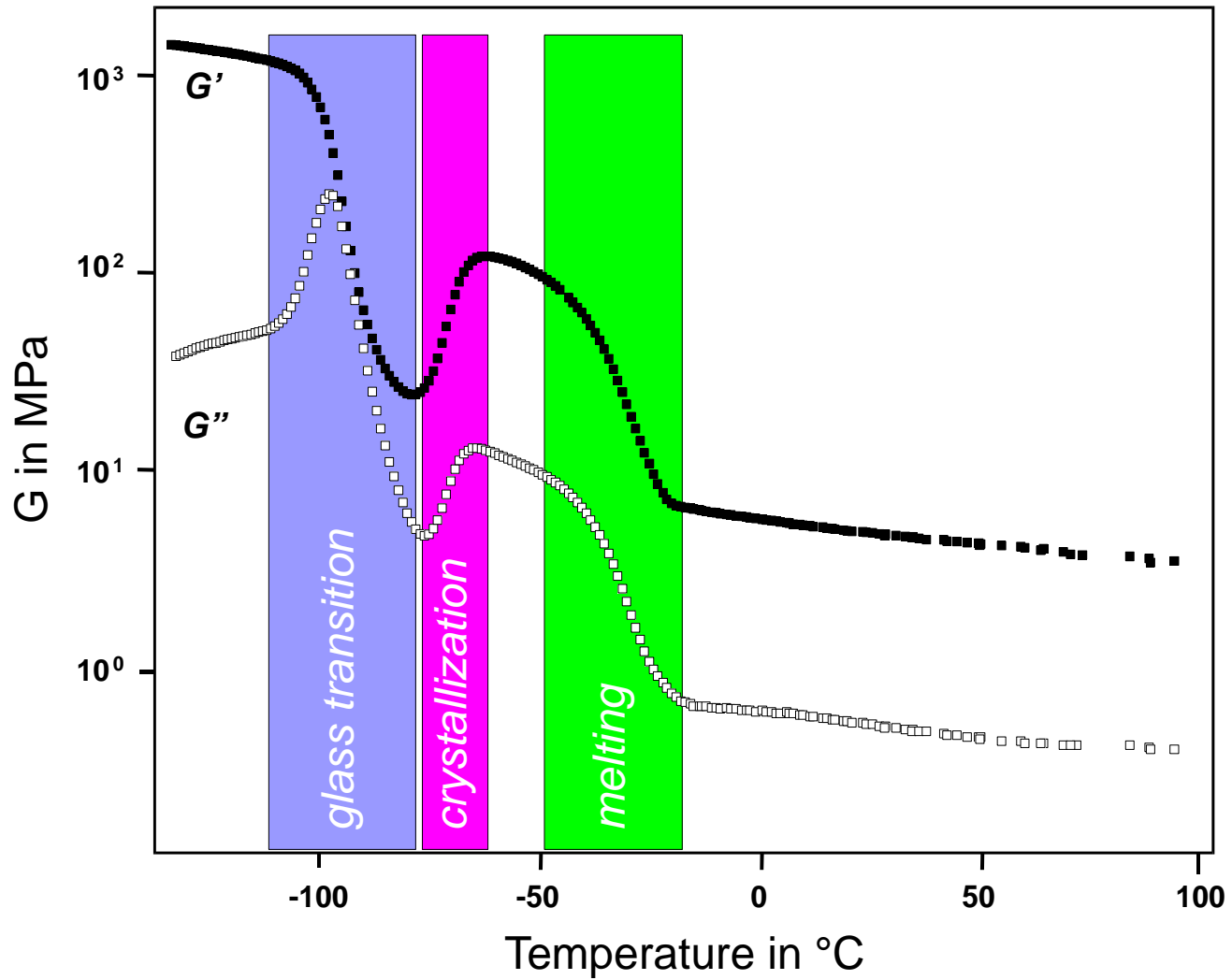
Structure and corresponding dynamic relaxation processes

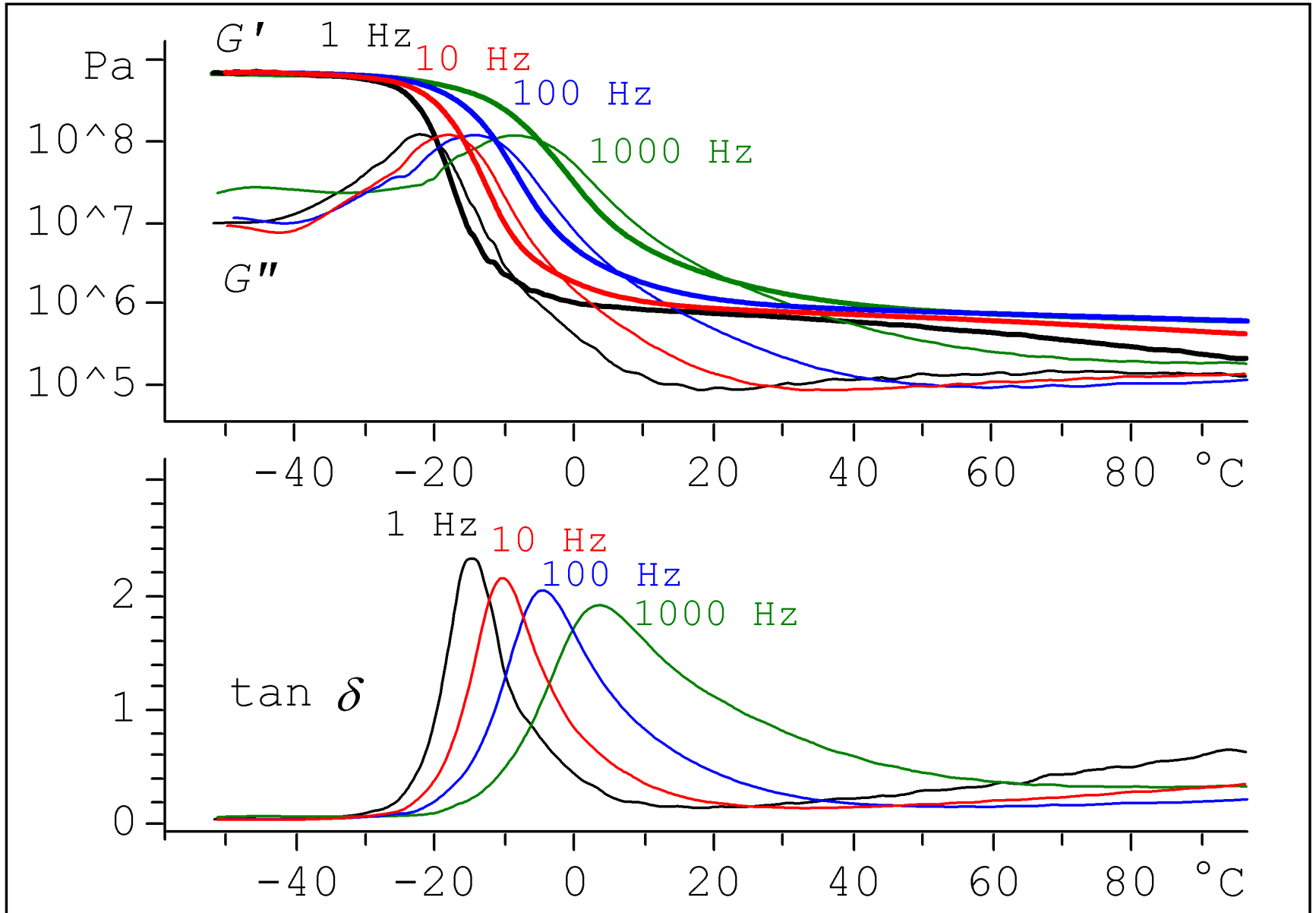


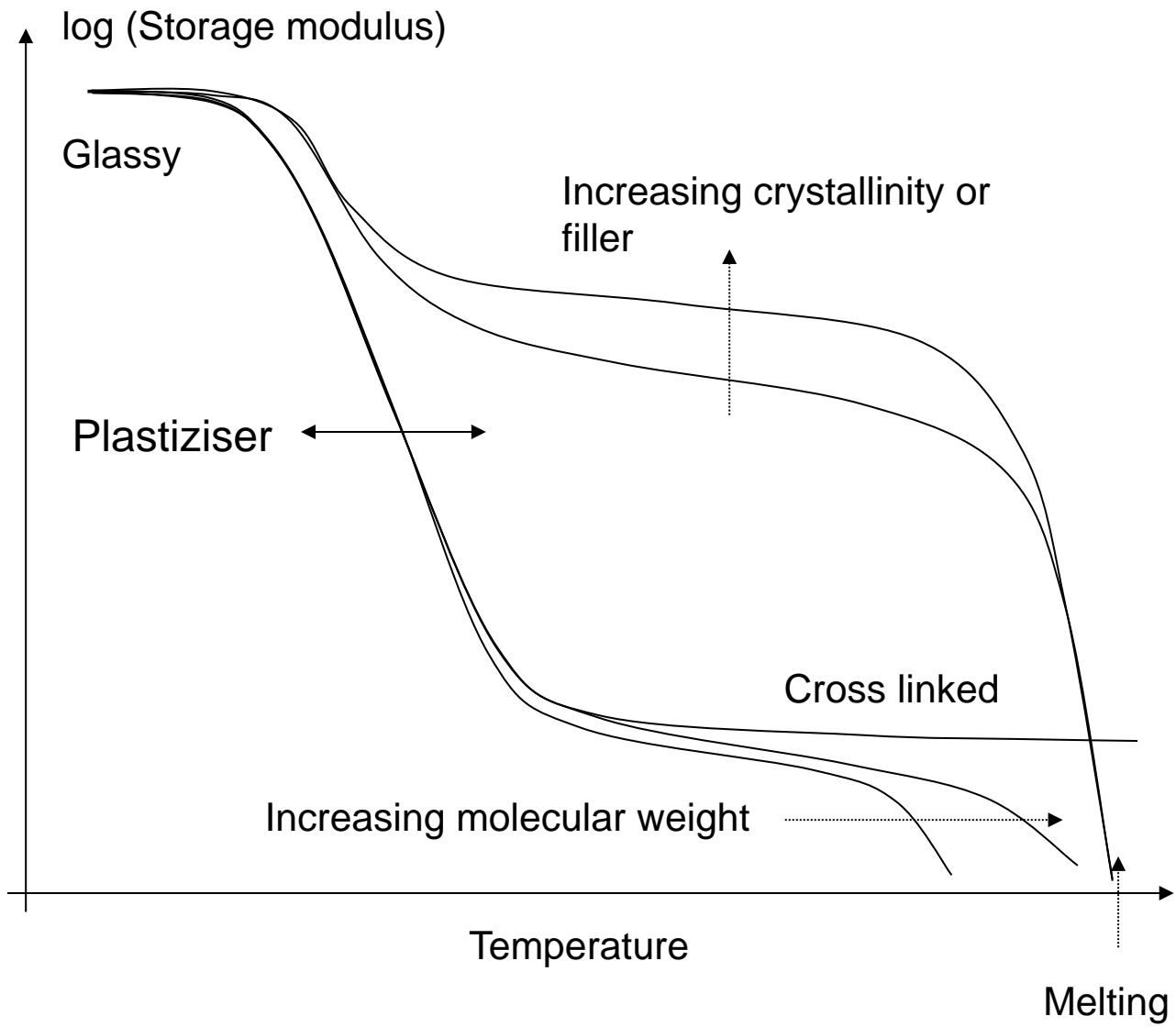
Amorfen polimer



Delno kristaliničen polimer







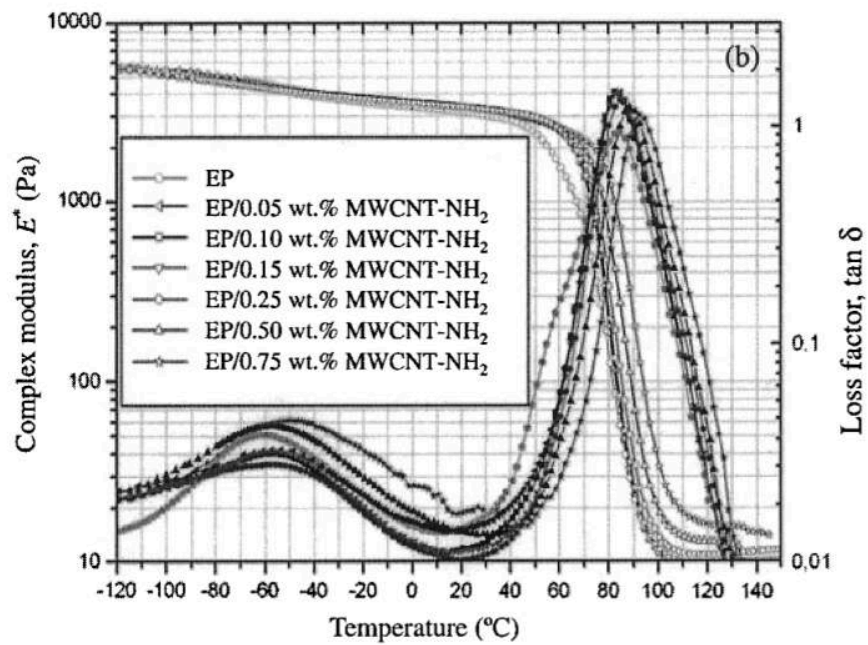
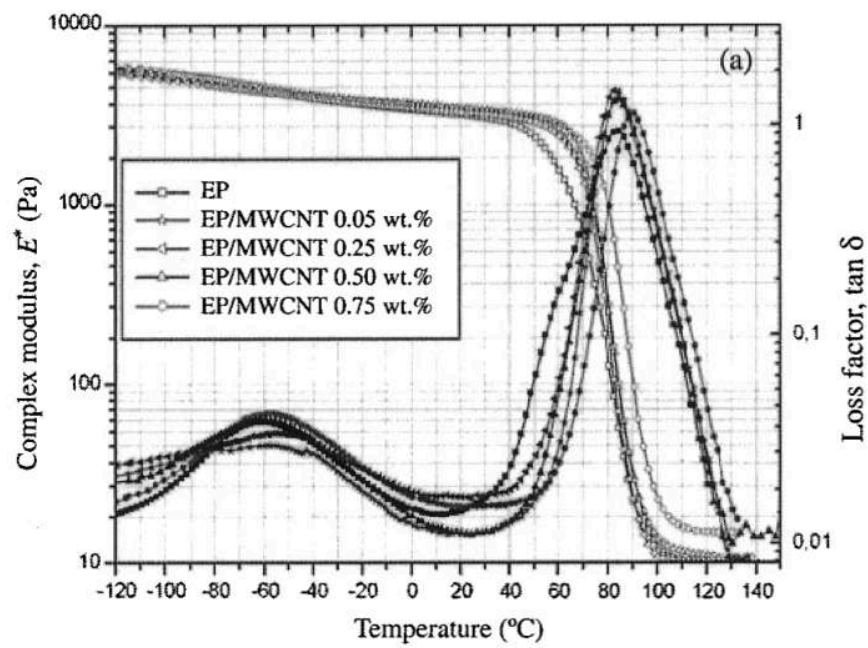


Figure 17. Complex modulus and loss factor of nanotube/epoxy nanocomposites with (a) non-functionalized nanotubes and (b) amino-functionalized nanotubes.¹⁸

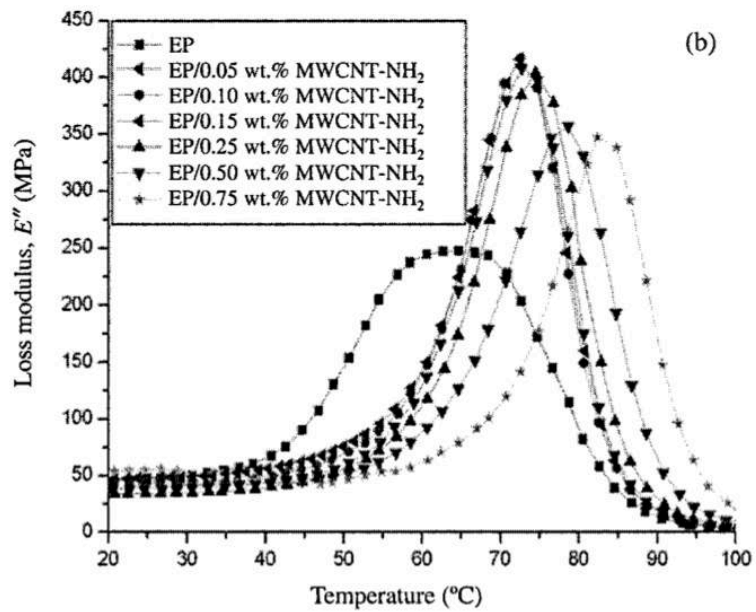
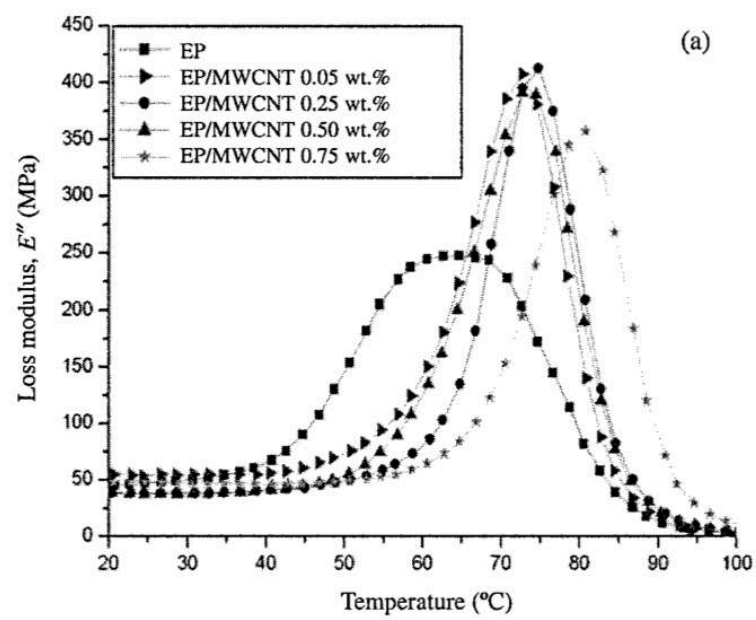


Figure 18. Loss modulus of nanotube/epoxy nanocomposites with (a) non-functionalized nanotubes and (b) amino-functionalized nanotubes.¹⁸

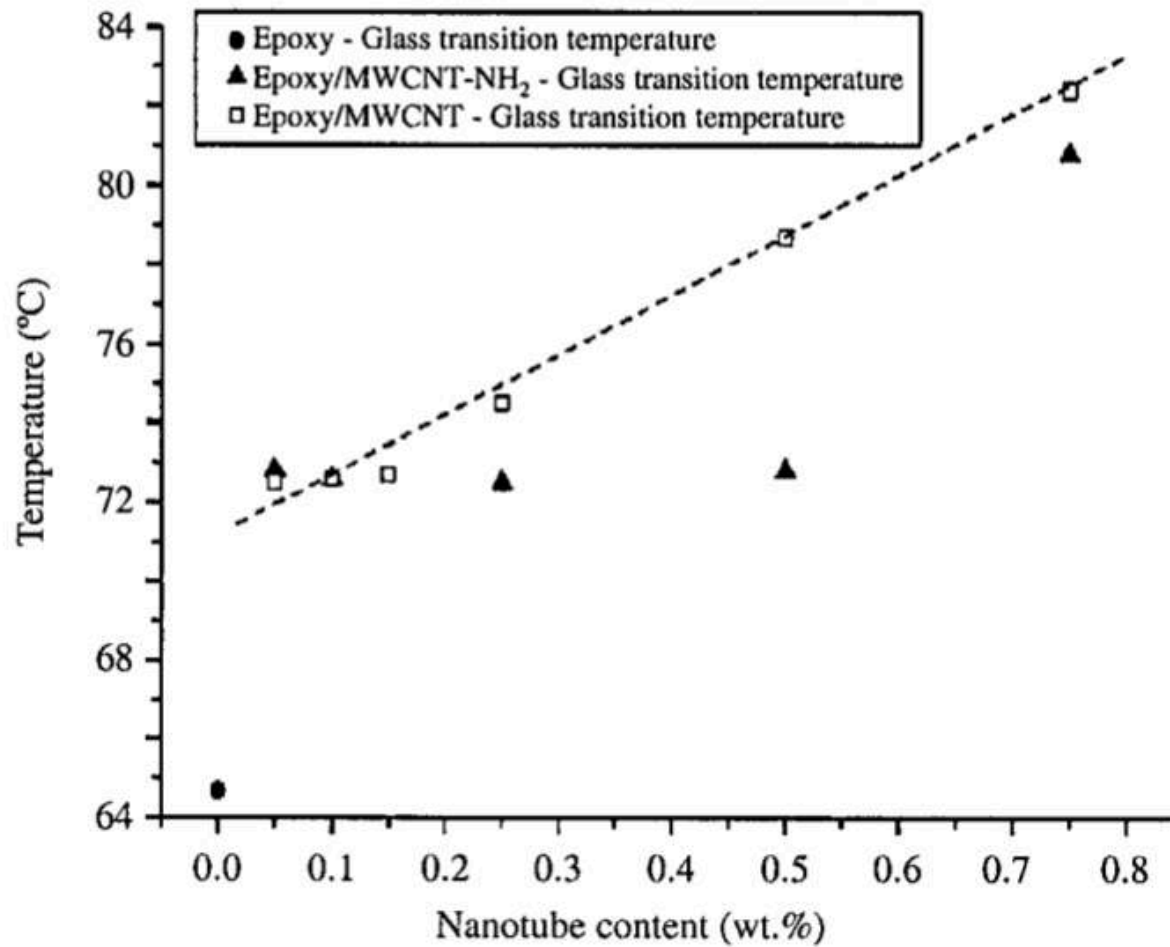


Figure 19. Glass transition temperature (from DMTA) as a function of nanotube content.¹⁸