

Vpliv količine difundirane vlage na mehanske lastnosti polimerov

The Influence of Diffused Moisture on Mechanical Properties of Polymers

V. Pavšek, *Universität Erlangen-Nürnberg, LKT, Am Weichselgarten 9, Erlangen-Tennenlohe, BRD*

I. Emri, *Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za eksperimentalno mehaniko, Aškerčeva 6, Ljubljana*

Predstavljena je analiza vpliva vlage na mehanske lastnosti poli-vinil-acetata (PVAc). Eksperimenti torzijskega lezenja potrjujejo hipotezo časovno-vlažnostnega superpozicijskega principa v gumijastem področju. Potrjeno je, da je vpliv vlage analogen vplivu temperature, kar potrjuje predpostavke Knauss-Emrijevega (KE) nelinearnega modela viskoelastičnosti.

Ključne besede: Vpliv vlage, lezenje, mehanske lastnosti

The analysis of the influence of moisture on the mechanical properties of polyvinylacetat (PVAc) is presented. The analysis of shear compliance functions obtained at several different moisture contents indicate that the effect of moisture could be explained by the timehumidity superposition principle. The similarity with the effect of temperature gives experimental evidence to the basic hypothesis of KnaussEmri (KE) non-linear model of viscoelasticity.

Key words: Influence of moisture, creep, mechanical properties

1 Uvod

Za dimenzioniranje elementov iz polimerov potrebujemo mehanske konstitutivne enačbe in funkcije, ki popisujejo mehanske lastnosti materialov. Pokazalo se je, da je obnašanje polimerov težko modelirati, saj je zelo nelinearno. Njihove mehanske lastnosti so odvisne od časa, temperature, velikosti in hitrosti mehanske obremenitve ter od količine difundirane vlage. V sodelovanju med California Institute of Technology, Pasadena, CA in Laboratorijem za eksperimentalno mehaniko, Fakultete za strojništvo, Univerze v Ljubljani, je bil razvit nelinearni viskoelastični konstitutivni model - KE, ki omogoča popisovanje nelinearnih mehanskih lastnosti polimernih in kompozitnih materialov, ki so hkrati obremenjeni s temperaturo, vlago in mehansko obremenitvijo¹. Model temelji na teoriji (konceptu) *prostega volumna*, ki izhaja iz molekularne statistične mehanike. Prosti volumen si lahko predstavljamo kot medmolekularni prostor, ki ga imajo molekule na razpolago za reorganizacijo. V skladu s tem konceptom je prosti volumen tisti parameter, ki nadzoruje dinamiko procesa reorganizacije molekularnih struktur v polimernem materialu. Dinamika reorganizacije molekularnih struktur pa je nadalje tisti parameter, ki diktira vse makroskopske fizikalne lastnosti materiala. To pomeni, na primer, da neka sprememba prostega volumna, ki jo povzroči temperatura, izvira v enaki spremembi mehanskih lastnosti, kot enako velika sprememba prostega volumna, ki jo povzroči difundirana vlaga. V prispevku so predstavljeni rezultati raziskave, ki je bila usmerjena v potrditev oziroma zavrnitev nelinearnega viskoelastičnega konstitutivnega modela. V tem primeru je bil analiziran vpliv vlage na

mehanske lastnosti materiala in preverjan časovnovlažnostni superpozicijski princip, ki naj velja podobno kot časovnotemperaturni superpozicijski princip, če je vpliv vlage analogen vplivu temperature.

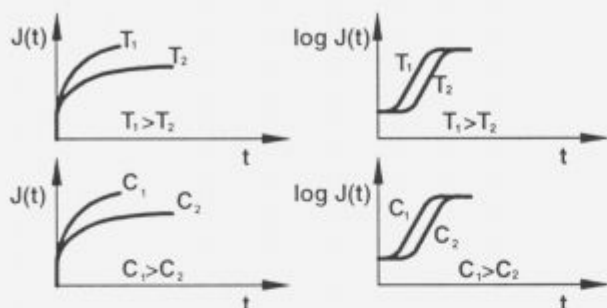
2 Vpliv temperature in vlage

Temperatura ima pri polimernih in kompozitnih materialih zelo pomembno vlogo. Za konstrukcijske materiale je, s stališča mehanskih lastnosti, pomembna samo temperatura glavnega prehoda (angleško: "main transition") T_g . Pri tej temperaturi preide material iz steklastega v gumijasto stanje, ali obratno (odvisno od tega ali material segrevamo ali ohlajamo). Pri vseh ostalih prehodih je sprememba mehanskih lastnosti zanemarljiva. Glede na območje temperatur lahko zato razdelimo mehansko obnašanje polimerov v steklasto, prehodno in gumijasto območje. Vpliv temperature popišemo s časovnotemperaturnim superpozicijskim principom². Funkciji lezenja J pri dveh različnih temperaturah T se razlikujeta samo za premaknitveni faktor a_T :

$$J(t, T_0) = J\left(\frac{t}{a_T}, T\right)$$

Pri tem je t čas in T_0 primerjalna temperatura. V dvojnem logaritemskem diagramu množenje preide v vzporedno premikanje (slika 1). Odvisnost premaknitvenih faktorjev a_T od temperaturne razlike $T-T_0$ opisuje empirična WLF enačba, ki

velja samo za ravnotežna stanja (precej časa je veljalo mnenje, da superpozicijski princip velja samo v gumijastem področju; novejša raziskave so pokazale, da velja za vsa ravnotežna stanja torej tudi v steklastem področju).



Slika 1. Odvisnost funkcije torzijskega modula lezenja $J(t)$ od temperature T in od količine vsebovane vlage C v linearni in dvojni logaritemski skali.

Figure 1. Dependence of the shear creep compliance function $J(t)$ on temperature T and moisture contents C presented in linear and double logarithmic scale.

V skladu s KE modelom¹ je bil pri absorpciji vlage v polimer pričakovan analogen vpliv na mehanske lastnosti materiala, kot pri vplivu temperature. Polimeri lako vsebujejo sorazmerno veliko vode, ki ima velik vpliv na mehanske lastnosti. Za predstavljeno raziskavo je bil uporabljen poli-vinil-acetat (PVAc), ker je občutljiv na vsebnost vlage (absorbira lahko do 4,3% masnega deleža vode) in ima nizko temperaturo steklastega prehoda $T_g \approx 30^\circ\text{C}$, kar olajša eksperimentalno delo. Razen tega so za ta material v literaturi na razpolago rezultati različnih meritev mehanskih in drugih fizikalnih lastnosti.

3 Eksperimentalni del

Za potrditev časovnovlažnostnega superpozicijskega principa, ki naj bi bil analogen časovno-temperaturnem superpozicijskem principu sta bili izvedeni dve vrsti meritev funkcije strižnega modula lezenja³. Meritve so bile izvedene na preizkušancih iz PVAc pri majhnih strižnih obremenitvah znotraj veljavnosti linearne teorije viskoelastičnosti. Preizkušanci so bili valjaste oblike premera 6 in dolžine 25 mm.

Meritve torzijskega lezenja so bile izvedene na napravi, ki je bila razvita in izdelana v Laboratoriju za eksperimentalno mehaniko.⁴ Zaradi zahtevane natančnosti pri izvedbi meritev je bilo potrebno napravo modificirati.

V notranjost obstoječe komore je bila vgrajena dodatna komora, kjer z nasičenimi raztopinami soli vzdržujemo konstantno relativno vlažnost zraka. Preizkušanec, ki se med testom nahaja znotraj te dodatne komore je tako izpostavljen konstantni temperaturi in konstantni vlažnosti okolice. Notranja komora, ki je izdelana iz aluminija debeline 10 mm, deluje kot "integrator" in prispeva k dodatni stabilnosti temperature. Ta komora se nahaja znotraj komore, v kateri vzdržujemo konstantno temperaturo s pomočjo kontaktnega termometra in pretokom zraka. Odvod toplote v okolico po osi, s katero obremenjujemo preizkušanec, "preprečuje" (zmanjšuje) poseben vmesnik, kar dodatno prispeva k dobri homogenosti tempera-

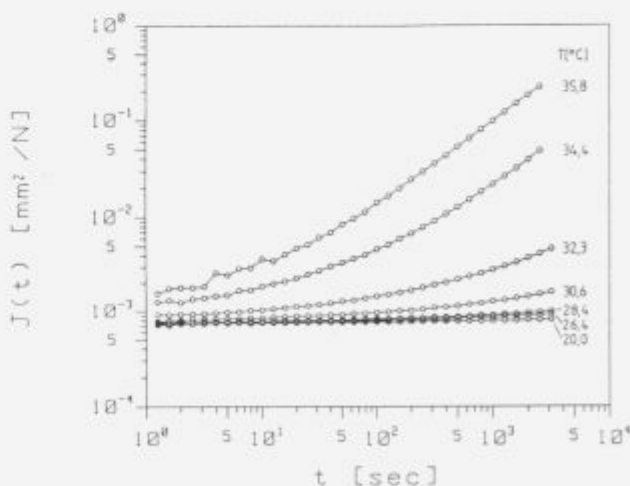
turnega polja v notranji komori. S temi izboljšavami je možno vzdrževati temperaturo preizkušanca znotraj $\pm 0,1\text{K}$.

Izvedeni sta bili dve seriji meritev funkcije torzijskega lezenja PVAc pri različnih pogojih. Zaradi boljše primerljivosti rezultatov sta bili obe seriji meritev izvedeni na istih preizkušancih. Postopek meritev je bil naslednji:

- Prvo skupino predstavljajo meritve funkcije lezenja suhega PVAc pri različnih temperaturah v bližini temperature steklastega prehoda ($\approx 30^\circ\text{C}$). Preizkušanci so bili sušeni pri znižanem tlaku v eksikatorju z uporabo silikagela. Rezultati teh meritev so prikazani na **sliki 2**. Z uporabo časovno-temperaturnega superpozicijskega principa oziroma premikanjem krivulj lezenja v dvojnem logaritemskem diagramu, je bila sestavljena prva sumarna krivulja, ki je predstavljena na **sliki 4**.

- V drugi seriji meritev je bila temperatura vseskozi konstantna, 20°C , spreminjala pa se je količina vsebnosti vlage v preizkušancu. Različne količine v preizkušancih vsebovane vlage so bile vzpostavljene s kondicioniranjem preizkušancev v posodah z različnimi relativnimi vlažnostmi zraka. Rezultati teh meritev so prikazani na **sliki 3**. Analogno kot v primeru časovno-temperaturnega superpozicijskega principa je bilo tudi v tem primeru uporabljeno premikanje krivulj v dvojni logaritemski skali, kar omogoča konstruiranje sumarne krivulje za različne vsebnosti vlage v materialu. Ta princip imenujemo časovnovlažnostni superpozicijski princip. Tudi ta sumarna krivulja, je izrisana na **sliki 4**.

- Na koncu so bile, po sušenju preizkušancev, izvedene še meritve pri različnih temperaturah, da smo preverili, če je proces difuzije vlage zapustil kakšne spremembe v strukturi materiala, ki jih je možno zaznati kot spremembo mehanskih lastnosti.



Slika 2. Krivulje lezenja $J(t, T)$, pri različnih konstantnih temperaturah T .

Figure 2. Creep compliance functions $J(t, T)$ for different constant temperatures T .

4 Sklep

Rezultate meritev in opažanja lahko strnemo v nekaj sklepov:

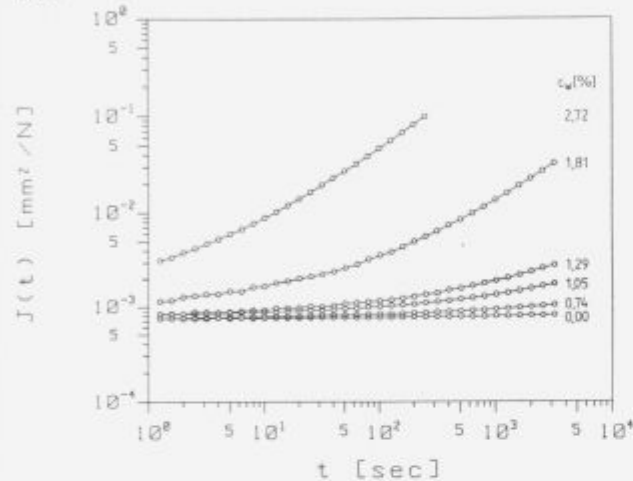
- Izboljšave na napravi za merjenje strižnega modula lezenja so omogočile vzdrževanje temperature znotraj $\pm 0,1\text{K}$ in

vzdrževanje konstantne relativne vlažnosti preizkušanca. Vzdrževanje relativne vlažnosti s pomočjo nasičenih raztopin soli se je izkazalo kot dovolj natančno za to vrsto preizkusov. Po opravljenih meritvah lezenja so bili preizkušanci osušeni pri nizkem tlaku. Vsa vlaga, ki je v procesu navlaževanja vpita v PVAc, pri ponovnem sušenju zapusti preizkušanec in pri ponovnih meritvah dobimo enake rezultate kot pri primarnih meritvah. Iz tega sklepamo, da ima prisotnost vlage v PVAc le fizikalni vpliv na spremembo mehanskih lastnosti. Pri temperaturnih pogojih, kjer se polimerne materiale lahko uporablja kot konstrukcijske materiale, ima vlaga samo mehčalni efekt.

Vidimo, da sta sumarni krivulji praktično identični. Rezultati tako potrjujejo hipotezo o časovnovlažnostnem superpozicijskem principu, kar je tudi delna potrditev Knauss-Emrijevega nelinearnega viskoelastičnega konstitutivnega modela.

5 Literatura

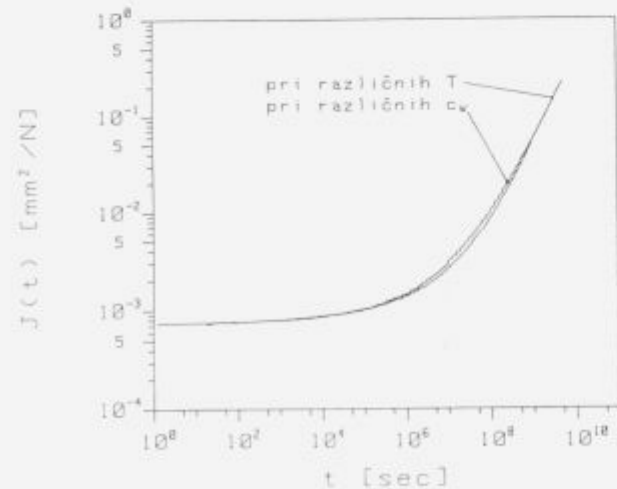
- 1 W.G. Knauss, I. Emri, *Polymer Eng. and Sci.*, 27, 86-91 (1987)
- 2 M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3712 (1955)
- 3 V. Pavšek (Magistrska naloga), Vpliv količine difundirane vlage na mehanske lastnosti polimerov, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1990
- 4 P. Metlikovič (Magistrska naloga), Analiza procesa lezenja viskoelastičnih materialov pod vplivom strižne obremenitve, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1989



Slika 3. Krivulje lezenja $J(C_w, T)$ pri različnih količinah difundirane vlage C_w .

Figure 3. Creep compliance functions $J(C_w, T)$ for different levels of diffused moisture C_w .

• Rezultati meritev kažejo, da je vpliv vlage na viskoelastične materialne funkcije PVAc analogen vplivu temperature. Primerjava sumarnih krivulj, dobljenih s pomočjo časovnotemperaturnega in časovnovlažnostnega superpozicijskega principa je prikazana na sliki 4.



Slika 4. Primerjava sumarnih krivulj dobljenih pri različnih T in različnih C_w .

Figure 4. Comparison of master curves, obtained from experiments at different temperatures, T , and different contents of diffused moisture, C_w .