

# AIKA - LÄMPÖTILASUPERPOSITIOPERIAATTEEN SOVELTAMINEN MUOVIEN KÄYTTÄYTYMISEEN

PAULI JUMPPANEN ja PENTTI MÄKELÄINEN

Rakenteiden Mekaniikka  
7 (1974) 3, s. 128...156  
Rakenteiden Mekaniikan  
Seura, Helsinki

---

## YHTEENVETO

Artikkelissa esitetään lineaarisen viskoelastisen aineen perusyhtälöistä lähtien vastaavat lämpötilasta riippuvat konstitutiiviset yhtälöt ns. aika-lämpötilasuperpositioperiaatetta käyttäen sekä tarkastellaan niiden soveltuvuutta eri tyyppisten muovien virumis- ja relaksaatioilmiön kuvaamiseen sekä kumimaisessa että lasimaisessa vyöhykkeessä.

Em. teorian sovellutuksena on tutkittu PVC-muovin aika-lämpötilariippuvuutta eri lämpötiloissa suoritettuja virumiskokeita käyttäen. Lisäksi on tarkasteltu mahdollisuutta käyttää kohotetussa lämpötilassa suoritettuja virumiskokeita pitkäaikaisten virumisarvojen ennustamiseen.

## 1. JOHDANTO

Muovien mekaaniset ominaisuudet poikkeavat huomattavasti klassisten rakennusaineiden teräksen ja betonin vastaavista ominaisuuksista. Samoin ne poikkeavat myös eri puulajien ominaisuuksista, vaikka nämä muovien tapaan ovatkin orgaanisia aineita.

Aineiden väliset erot johtuvat erilaisesta sisäisestä rakenteesta. Muovit

ovat suurimolekyylisiä aineita, joissa sama perusyksikkö (monomeeri) kertaantuu kiinteään aineen kysymyksessä ollessa 1000 - 100 000 kertaiseksi muodostaen pitkiä polymeeriketjuja. Ketjut voivat olla haarautuneita ja niiden välillä voi olla poikittaissiteitä, jolloin syntyy verkkomainen molekyylirakenne. Poikittaissiteet ovat ominaisia kertamuoveille, kun taas kestumuoveilla niitä ei sanottavasti ole. Atomien välinen primäärisidostyyppi on kovalentti sidos. Molekyylien koossa pysymiseen ja siten myös mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat huomattavasti molekyylien väliset sekundäärisidokset, ns. Van Der Waalsin voimat.

Molekyylirakenteesta johtuen muoveilla on siten sekä kiinteään aineen että nesteeseen ominaisuuksia. Niitä voidaan siten kutsua viskoelastisiksi aineiksi. Mekaaniselle käyttäytymiselle on ominaista ajan mukana tapahtuva voimakkaasti lämpötilasta riippuva viruminen. Viruminen tulee hyvin voimakkaaksi ns. transitiovyöhykkeessä, jossa muovin olotila muuttuu "lasimaisesta" "kumimaiseksi".

Koska muovien virumisilmiö tai vastaavat jännitystilän muutokset (relaksaatio) kestävät yleensä useita vuosia tai vuosikymmeniä, niiden käyttö kantavissa rakenteissa edellyttää aineiden pitkäaikaiskäyttämistä kuvaavien lujuus- ja jäykkyyssarvojen määrittämistä. Käytännössä suunnittelun lähtökohdaksi on usein otettu aineen lujuusarvot 50 käyttövuoden sisällä.

Pitkäaikaiskäyttämisen tutkimisessa voidaan käyttää hyväksi lämpötilakokeita, joissa käyttöolosuhteita korkeammassa lämpötilassa saadaan haluttu mekaaninen prosessi tapahtumaan tavallista nopeammin. Kiihdystyslämpötila on kuitenkin valittava siten, ettei huomattavia aineen molekyylirakenteen muutoksia tapahdu. Jos tällöin saadaan selvitettyksi jonkin mekaanisen ominaisuuden riippuvuus ajasta ja lämpötilasta, lyhytaikaisen lämpötilakokeen perusteella voidaan ennustaa ko. ominaisuuden muuttuminen huomattavasti pitemmän aikajakson sisällä.

Sopivan lähtökohdan useiden muovien aika-lämpötilariippuvuuden esittämiseksi tarjoaa ns. termoreologisesti yksinkertaisten aineiden teoria. Sen sisältämän aika-lämpötilasuperpositioperiaatteen on ensimmäisenä esittänyt Leaderman [1]. Teorian soveltamista amorfisiin polymeereihin ovat ensimmäisinä tutkineet Ferry [2], [3] sekä Schwarzl ja Staverman [4]. Aika-lämpötilasuperpositioperiaatetta on pyritty soveltamaan myös muihin aineisiin. Metallien virumista korkeissa lämpötiloissa ovat ko. teorian mukaan tutkineet ensimmäisinä Dorn ja Sherby [5] ja esimerkiksi keraamisiin aineisiin sitä ovat soveltaneet Crosby ja Evans [6].

Tässä artikkelissa tarkastellaan lyhyesti aika-lämpötilasuperpositioperiaatetta lähtien lineaarisen viskoelastisen aineen perusyhtälöistä. Saatuja yhtälöitä sovelletaan PVC-muovin pitkäaikaisten virmusarvojen ennustamiseen.

2. KONSTITUTIIVISET YHTÄLÖT VAKIOLÄMPÖTILASSA

Lineaarisen viskoelastisen aineen konstitutiiviset yhtälöt voidaan esittää differentiaali- tai integraalimuotoista esitystapaa käyttäen. Koska niiden välinen yhteys on melko yksinkertaisesti määritettävissä, tarkastellaan seuraavassa vain jälkimmäistä tapausta.

Yksidimensioisessa tapauksessa venymän ja jännityksen välinen riippuvuus voidaan kirjoittaa muotoon

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t D(t-\tau) \dot{\sigma}(\tau) d\tau \quad (1)$$

tai kääntäen muotoon

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-\tau) \dot{\epsilon}(\tau) d\tau, \quad (2)$$

joissa  $\dot{\sigma} = d\sigma/dt$  ja  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ .  $D(t)$  voidaan tulkita yksikön suuruisen jännityksen aiheuttamaksi venymäksi ajan funktiona, ja se on aineen virumismoduuli. Vastavasti  $E(t)$  esittää yksikön suuruisen venymän aiheuttamaa jännityksen muutosta, ja se on nimeltään aineen relaksaatiomoduuli.

Yleinen esitys virumisfunktiolle  $D$  saadaan kuvassa la esitetyn reologisen mallin avulla. Se sisältää  $n$  kpl. sarjaan kytkettyjä Kelvin-Voigtin malleja ja lisäksi yhden jousi- ja sylinterielementin. Ratkaisemalla malli vakiojännitykselle  $\sigma = \sigma_0 h(t)$  ( $h(t)$  on Heavisidén funktio) saadaan virumisfunktiksi

$$D(t) = D_0 + \sum_{i=1}^n D_i (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) + \frac{t}{\eta_{\infty}} h(t), \quad (3)$$

jossa

$$D_0 = \frac{1}{E_0}, \quad D_i = \frac{1}{E_i}, \quad \tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}. \quad (4)$$

$\tau_i$ :llä on ajan dimensio ja se voidaan tulkita vastaavan Kelvin-Voigtin mallin viivästymisajaksi.

Ottamalla käyttöön suure (ks. [7], [8]),

$$L(t) = \sum_{i=1}^n D_i \delta(t-\tau_i), \quad (5)$$

jossa  $\delta(t)$ =Diracin  $\delta$ -funktio, virumisfunktio voidaan kirjoittaa muotoon

$$D(t) = D_0 + \frac{t}{\eta_\infty} + \int_0^\infty L(\tau) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) d\tau \quad h(t). \quad (6)$$

Suure  $L(t)$  on nimeltään aineen virumisspektri.

Vastaavasti yleinen relaksaatiofunktion esitys saadaan jousi- ja sylinterielementeillä täydennetystä ryhmästä rinnakkain kytkettyjä Maxwellin malleja (kuva 1 b) Ratkaisemalla yhdistetty malli vakiovenymälle,  $\epsilon = \epsilon_0 h(t)$ , saadaan relaksaatiofunktion

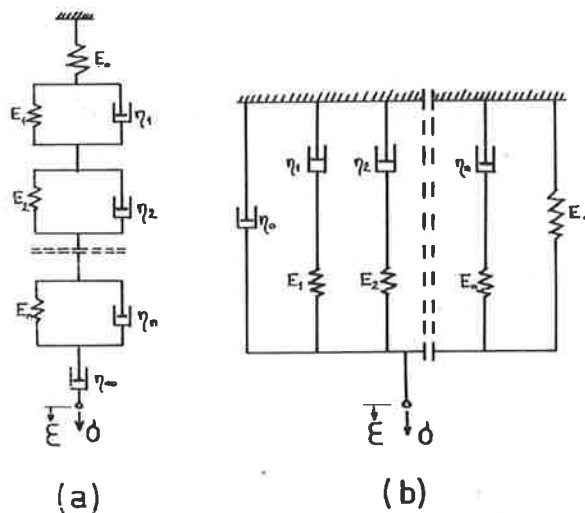
$$E(t) = \eta_0 \delta(t) + (E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + E_\infty) h(t). \quad (7)$$

Määrittelemällä relaksaatiospektri,

$$H(t) = \sum_{i=1}^n E_i \delta(t-\tau_i), \quad (8)$$

aineen relaksaatiofunktion saadaan ilmaistuksi muodossa

$$E(t) = \eta_0 \delta(t) + \int_0^\infty H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau + E_\infty h(t). \quad (9)$$



Kuva 1. Yleistetyt Kelvin-Voigtin (a) ja Maxwellin (b) mallit

Fig. 1. Generalized Kelvin-Voigt (a) and Maxwell (b) models

Jos viskoelastinen malli (kuva 1a) saatetaan vakiojännityksen asemasta harmoniseen värähdysliikkeeseen kuormalla  $\delta(t) = \delta_0(\omega)e^{i\omega t}$ , saadaan virumismoduulin asemasta ratkaistuksi ns. kompleksinen virumismoduuli (esim. [3], [7], [8])

$$D(i\omega) = D_0 + \sum_{i=1}^n D_i \frac{1}{(1+i\omega\tau_i)} + \frac{1}{i\omega\eta_\infty}. \quad (10)$$

Tämä voidaan edelleen jakaa reaali- ja imaginaariosaan

$$D(i\omega) = D'(\omega) - iD''(\omega). \quad (11)$$

Jos vastaavasti kuvan 1b esittämälle reologiselle mallille annetaan harmoninen liike  $\epsilon(t) = \epsilon_0(\omega)e^{i\omega t}$ , saadaan ratkaistuksi kompleksinen relaksaatiomoduuli eli lyhyesti kompleksimoduuli

$$E(i\omega) = i\omega\eta_0 + \sum_{i=1}^n E_i \left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_i}\right)^{-1} + E_\infty. \quad (12)$$

Tämä jaetaan vastaavasti reaali- ja imaginaariosaan,

$$E(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega), \quad (13)$$

joiden avulla määritellään ns. häviötangentti.

$$\tan \delta(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}. \quad (14)$$

Edellisen mukaan viskoelastisen aineen materiaaliominaisuudet voidaan ilmaista virumis- ja relaksaatiomoduulia, virumis- ja relaksaatiospektriä tai kompleksista virumis- ja relaksaatiomoduulia käyttäen. Kaksi ensimmäistä voidaan määrittää staattisista virumis- ja relaksaatiokokeista, kun taas kompleksimoduuleihin päädytään dynaamisia kokeita käytettäessä.

Lineaarisen viskoelastisen aineen virumis- ja relaksaatiofunktioiden välillä on yksinkertaiset riippuvuudet

$$\tilde{D}(s) \tilde{E}(s) = \frac{1}{s^2} \quad (15)$$

ja

$$D(i\omega) E(i\omega) = 1, \quad (16)$$

joten aineen mekaanisten ominaisuuksien esittämiseen tarvitaan vain toinen niistä. Yhtälössä (15)  $D(s)$  ja  $G(s)$  merkitsevät  $D(t)$ :n ja  $E(t)$ :n Laplace-muunnoksia.

3-dimensioisessa tapauksessa yhtälöt (1) ja (2) korvataan yleisemmillä yhtälöillä (esim. 8)

$$E' = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \tau(t-\tau) \dot{S}' d\tau, \quad \text{tr } E = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^t B(t-\tau) \text{tr } \dot{S} d\tau, \quad (17)$$

$$S' = 2 \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \dot{E}' d\tau, \quad \text{tr } S = 3 \int_{-\infty}^t K(t-\tau) \text{tr } \dot{E} d\tau. \quad (18)$$

Näissä  $E$  ja  $S$  ovat muodonmuutos- ja jännitysmatriisi

$$E = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \frac{1}{2}\nu_{xy} & \frac{1}{2}\nu_{xz} \\ \frac{1}{2}\nu_{xy} & \epsilon_{yy} & \frac{1}{2}\nu_{yz} \\ \frac{1}{2}\nu_{xz} & \frac{1}{2}\nu_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}.$$

Edelleen

$$\text{tr}[E] = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}, \quad \text{tr}[S] = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}, \quad (19)$$

ja  $E'$  ja  $S'$  ovat muodonmuutos- ja jännitysmatriisin deviaatio-osat

$$\begin{aligned} [E'] &= [E] - \frac{1}{3} [I] \text{tr}[E], \\ [S'] &= [S] - \frac{1}{3} [I] \text{tr}[S]. \end{aligned} \quad (20)$$

$J$  ja  $B$  ovat aineen virumismoduuleja, joista edellinen liittyy leikkausmuodonmuutokseen ja jälkimmäinen tilavuudenmuutokseen. Samoin  $G$  on aineen leikkausrelaksaatiomoduuli ja  $K$  puristusrelaksaatiomoduuli. Vastaavien virumis- ja relaksaatiomoduulien välillä on voimassa kaavan (15) mukainen riippuvuus.

$J$ :lle,  $B$ :lle,  $G$ :lle ja  $K$ :lle voidaan samoin kuin 1-dimensioisessa tapauksessa kirjoittaa yleiset yhtälöt (3) ja (7), muodostaa virumis- ja relaksaatio-spektrit (5) ja (8) sekä antaa kompleksimuotoiset lausekkeet (10) ja (12).

### 3. KONSTITUTIIVISET YHTÄLÖT LÄMPÖTILAN MUUTTUESSA

#### 3.1 Aika-lämpötilasuperpositio

Kun muovissa tapahtuvan viskoelastisen prosessin, virumisen tai relaksaation, otaksutaan tapahtuvan yksityisten molekyyliketjujen liikkeiden summana, saadaan Rousén ja Zimin teorioiden mukaan lasimaisen ja kumimaisen tilan välisessä transitiiovyöhykkeessä relaksaatiopektrille (8) lauseke ([3] § 10)

$$H(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_i \tau_i \delta(t - \tau_i), \quad (21)$$

jossa relaksaatioajoilla on arvot

$$\tau_i = \frac{6(\eta - \eta_s) M}{\Pi_i^2 \rho RT}. \quad (22)$$

Yhtälöissä (21) ja (22)  $\rho$  = tiheys,  $R$  = Avogadron luku,  $T$  = lämpötila,  $M$  = molekyyli-paino,  $\eta$  = polymeerinen viskoosisuuskerroin jatkuvassa virtauksessa ja  $\eta_s$  = liuttominen viskoosisuuskerroin. Suureista  $\eta$  riippuu voimakkaasti lämpötilasta, kun taas  $\rho$  riippuu siitä vain tilavuudenmuutoksen kautta. Kun suureita  $H(t)$  ja  $\tau_i$  tarkastellaan kahdessa lämpötilassa  $T$  ja  $T_0$  ( $T > T_0$ ), relaksaatiopektrin kertoimien suhde on

$$a_0 = \frac{\rho(T) T}{\rho(T_0) T_0}, \quad (23)$$

ja relaksaatioajat suhtautuvat:

$$a_T = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_0)} = \frac{\eta(T) \rho(T_0) T_0}{\eta(T_0) \rho(T) T}. \quad (24)$$

Tällöin liuotinta ei ole tai  $\eta_s$ :n vaikutus voidaan jättää huomiotta. On huomattava, että  $a_T$  ei riipu  $i$ :stä ja on siten sama kaikille relaksaatioajoille. Pienten lämpötilaerojen kysymyksessä ollessa  $a_0$  (23) on käytännössä merkityksetön ja

$$a_T \approx \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}. \quad (25)$$

Termien  $a_0$  ja  $a_T$  merkitys saadaan selville tarkastelemalla relaksaatio-spektrin (21) kuvaajaa lämpötiloissa  $T_0$  ja  $T$ . Sama pätee kaavan (9) mukaan myös relaksaatiofunktioon  $E(t)$  (kuva 2a), koska transiiovyöhykkeessä  $E_\infty \cong 0$ . Logaritmisessa asteikossa  $E(t)$ :n kuvaaja siirtyy pystysuorassa suureen  $(a_0 - 1)E$  verran ja vaakasuorassa suureen  $\log a_T$  verran. Dominoivampaa suuretta  $a_T$ , joka on (24):n mukaan lämpötilan funktio, kutsutaan "siirrosfunktiksi". Useissa käytännön tapauksissa pystysiirros voidaan jättää huomiotta.

Jos lämpötilassa  $T_0$  merkitään relaksaatiofunktia

$$E(t, T_0) = E(t) , \quad (26)$$

vastaava relaksaatiofunktio lämpötilassa  $T$  saadaan korvaamalla muuttuja  $t$   $t/a_T$ :llä:

$$E(t, T) = E\left(\frac{t}{a_T}\right) . \quad (27)$$

Kun logaritmissa aika-asteikossa esitettyä relaksaatiofunktia merkitään  $E(t) = E_\ell(\log t)$ , saadaan yhteydet

$$E(t, T) = E_\ell(\log t, T) = E_\ell(\log t - \log a_T) \quad (28)$$

Siten relaksaatiokäyrä siirtyy vasemmalle määrän  $\log a_T$  verran (kuva 2a).

Vastaava esitysmuoto (21), (22) voidaan johtaa amorfisten muovien viivästymisajoille  $\tau_i$  (4) ja virumisspektrille  $L(t)$  (5). Tällä perusteella saadaan lämpötilassa  $T$  virumisfunktion (6) lauseke

$$D(t, T) = D\left(\frac{t}{a_T}\right) . \quad (29)$$

Kaava (29) edellyttää kuitenkin, että vakionopeudella tapahtuvaa virtausta esittävä termi  $t/\eta_\infty$  (kaava (6)) saa lämpötilan kohotessa saman vaakasiirtymän  $\log a_T$ . Pystysiirros  $a_0$  on voimassa vain silloin, kun termi  $D_0$  on merkityksetön. Virumisfunktion kuvaajat lämpötiloissa  $T_0$  ja  $T$  on esitetty kuvassa 2b.

Jos tarkastellaan vastaavasti kompleksimoduulin muuttumista lämpötilan kohotessa  $T_0$   $T$ , kaavojen (12) ja (24) perusteella saadaan moduulien reaali- ja imaginaariosien (13) lausekkeet lämpötilassa  $T$  korvaamalla muuttuja  $\omega$   $\omega a_T$ :llä:

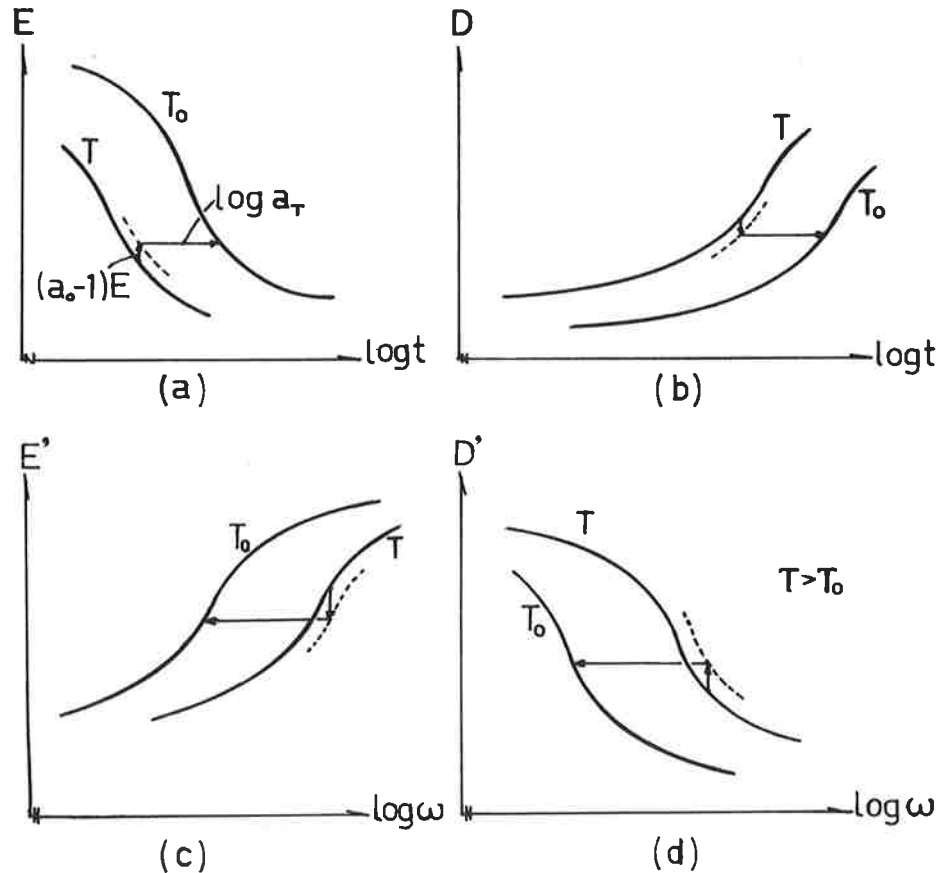
$$E'(\omega, T) = E'(\omega a_T) , \quad E''(\omega, T) = E''(\omega a_T) . \quad (30)$$



Logaritmisessa asteikossa muuttuja  $\log(\omega a_T) = \log \omega + \log a_T$ , joten moduulit siirtyvät lämpötilan kohotessa  $\log a_T$ :n verran  $\log \omega$  akselin positiiviseen suuntaan. Vastaavasti saadaan kompleksisen virumismoduulin (10) osille (11) lausekkeet

$$D'(\omega, T) = D'(\omega a_T), \quad D''(\omega, T) = D''(\omega a_T). \quad (31)$$

Lausekkeiden (31) käyttö edellyttää termin  $1/\omega \eta_\infty$  käyttäytyvän muiden moduulien  $J(i\omega)$  (10) termien tavoin. Moduulien  $E'$  ja  $G'$  kuvaajat lämpötiloissa  $T_0$  ja  $T$  on esitetty kaaviomaisesti kuvissa 2c ja 2d.



Kuva 2. Yksidimensioisten relaksaatio- ja virumismoduulien siirros-ilmiöt

Fig. 2. The shift phenomenon illustrated by the uniaxial relaxation (a) and creep (b) functions and the real parts of the complex modulus (c) and compliance (d)

Edellä esitetty siirros-ilmio määrittelee itse asiassa ns. termoreologisesti yksinkertaisen aineen. Jos  $T_0$  valitaan vertailulämpötilaksi ja siirrosfunktio täyttää vaatimukset

$$a_T(T_0) = 1, \quad \frac{da_T(T)}{dT} = 0, \quad \text{kun } T = T_0, \quad (32)$$

saatu malli on termodynaamisesti hyväksyttävä (esim. 9 § 3, 10 ).

Yksidimensioiset lineaarisen viskoelastisen aineen konstitutiiviset yhtälöt (1) ja (2) voidaan muuttaa termoreologisesti yksinkertaisen aineen yhtälöiksi käyttämällä aikamuuttujan  $t$  asemasta kaavoissa (27) ja (29) esitettyä "reduoitua aikamuuttujaa"

$$\xi = \frac{t}{a_T}. \quad (33)$$

Lämpötilan muuttuessa ajan funktiona merkitään

$$\xi \equiv \xi(t) = \int_0^t \frac{d\tau}{a_T}, \quad \xi' \equiv \xi(\tau) = \int_0^\tau \frac{d\tau}{a_T}, \quad (34)$$

jolloin saadaan haetut konstitutiiviset yhtälöt

$$\epsilon(t, T) = \int_{-\infty}^t D(\xi - \xi') \dot{\sigma}(\tau) d\tau, \quad (35)$$

$$\sigma(t, T) = \int_{-\infty}^t E(\xi - \xi') \dot{\epsilon}(\tau) d\tau. \quad (36)$$

3-dimensioisen tapauksen yhtälöt voidaan esittää samalla tavoin muuttujia (34) käyttäen. Esim. yhtälöt (17) saavat muodon

$$[E'] = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t J(\xi - \xi') [\dot{S}'] d\tau, \quad \text{tr}[E] = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^t B(\xi - \xi') \text{tr}[\dot{S}] d\tau \quad (37)$$

ja vastaavaan asuun voidaan kirjoittaa myös lausekkeet (18). Usein lämpötilan aiheuttama vaakasiirros otetaan huomioon vain moduuleissa  $J$  ja  $G$ , kun taas moduulit  $B$  ja  $K$  käsitellään termoelastisina.

## 3.2 Siirrosfunktio

Aika-lämpötilasuperposition käyttömahdollisuudet ja siirrosfunktion  $a_T$  arvot eri lämpötiloissa joudutaan yleensä määrittämään kokeellisesti. Yhtälön (24) tai (25) esittämä riippuvuus pätee erittäin hyvin alhaisen molekyylipainon omaaville kestomuoveille, jolloin virumis- ja relaksaatio-spektriin esittämiseksi tarvitaan vain muutama ensimmäinen viivästymis- ja relaksaatioaika. Korkean molekyylipainon omaavien kestomuovien alhaisimmat relaksaatioajat riippuvat yleensä jossakin määrin lämpötilasta, mutta siirrosfunktiota voidaan yleensä käyttää.

Yhtälön (24) tai (25) käyttö edellyttää (vrt. (21), (22)), että viskoosisuuskertoimet voidaan esittää ns. Arrheniuksen yhtälön muodossa (esim. [11] s.226)

$$\eta = A e^{E_{\eta}/RT} \quad (38)$$

jossa  $A$  on vakio ja  $E_{\eta}$  vastaavaan viskoosiin virtaukseen tarvittava aktivaatioenergia. Tällöin  $E_{\eta}$ :n tulee olla lämpötilasta riippumaton vakio, jolloin relaksaatioaikojen suhde  $a_T$  (24) pysyy vakiona. Koska kestomuovien virumisfunktiossa esiintyy periaatteessa myös termi  $t/\eta_{\infty}$ , joka esittää loputtomiin jatkuvaa virtausta, yhtälön (38) tulee olla voimassa myös sen suhteen. Toisten kestomuovien suhteen tämä pätee varsin tarkkaan, toisten suhteen ei.

Siirrosfunktion käyttö kertamuovien ja elastomeerien yhteydessä ei ole itsestään selvää. Niissä on molekyylien välisiä poikittaissiteitä, joten molekyyliketjujen vapaisiin liikkeisiin perustuva virumis- ja relaksaatioteoria ei sellaisenaan sovellu. Korkean molekyylipainon omaavien kertamuovien lyhytaikaisiin ilmiöihin sitä kuitenkin voidaan soveltaa. Lämpötilariippuvuudelle on esitetty useita teorioita, jotka ottavat myös molekyylin verkkomaisuuden huomioon [3].

Yleisin siirrosfunktiolle annettu eksplisiittinen lauseke on ns. WLF-yhtälö (Williams-Landel-Ferry) ([3] § 11)

$$\log a_T = -C_1^0 (T-T_0)/(C_2^0 + T-T_0), \quad (39)$$

jonka vakiot  $C_1^0$  ja  $C_2^0$  määritetään kokeiden perusteella. Riippuvuutta (39) on sovellettu suurelle määrälle erilaisia kesto- ja kertamuoveja.

Edellä esitetty siirrosfunktion määritelmä (24) ja lauseke (39) pätevät ainoastaan lasimaisen ja kumimaisen tilan välisessä transitiovyöhykkeessä ja rajoitetusti kumimaisessa vyöhykkeessä. Rakenteelliset muovit ovat kuitenkin käyt-

tölämpötiloissa lasimaisessa tilassa. Ajan mukana tapahtuvan viskoosin muodonmuutoksen lisäksi muovit saavat tällöin huomattavia kimmoisia muodonmuutoksia. Kimmoista osuutta esittää virumisfunktiossa (3) termi  $D_0$  ja relaksaatiofunktiossa (7) termi  $E_\infty$ . Nämä suureet esiintyvät myös kompleksimoduulien reaalisiosissa  $D'$  ja  $E'$ , mutta eivät esiinny virumis- ja relaksaatiospektreissä  $L$  ja  $H$  eivätkä kompleksimoduulien imaginaariosissa  $D''$  ja  $E''$ .

Lasimaisessa vyöhykkeessä voidaan menetellä siten, että moduulien aika-muuttuja  $t$  korvataan redusoiduilla muuttujilla  $t/a_T$  tai  $\omega a_T$  ja termit  $D_0$  ja  $E_\infty$  jätetään ilman pystysierrosta  $a_0$  (23). Tällainen menettely johtaa hyvään tulokseen yleensä vain trasitiolämpötilan läheisyydessä.

Eräs mahdollisuus muotoilla probleema yleisemmin on pitää kaavan (38) aktivaatioenergia lämpötilan funktiona, jolloin

$$\eta(T) = A e^{E_{\eta(T)}/RT} \quad (40)$$

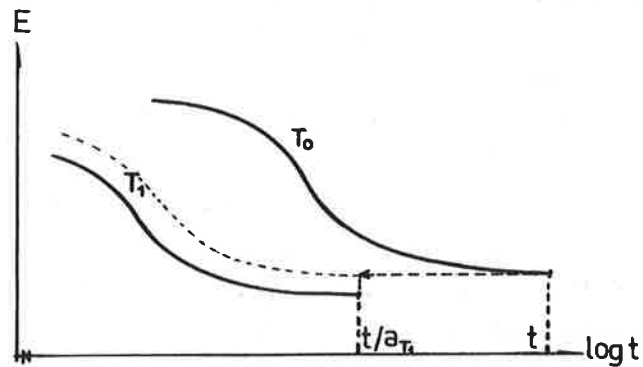
$E_{\eta(T)}$  on tällöin ns. näennäisen viskoosin virtauksen aktivaatioenergia, joka voidaan määrittää esim. relaksaatiokokeista myös lasimaisen alueen lämpötiloille. Tällöin aika-lämpötilasuperpositioeriiaate ei kuitenkaan päde enää alkuperäisessä muodossaan.

### 3.3 Pitkäaikaiskäyttäytyminen

Kun kohonneen lämpötilan vaikutus viskoelastisen aineen virumis- tai relaksaatiomoduuleihin voidaan esittää siirrosfunktion  $a_T$  avulla yhtälöiden (27), (29), (30) ja (31) esittämällä tavalla, se merkitsee ko. prosessin kiihtymistä  $a_T$  kertaiseksi. Tätä voidaan käyttää hyväksi aineen pitkäaikaiskäyttäytymisen ennustamisessa. Jos halutaan tietää esim. relaksaatiomoduulin arvo käyttölämpötilassa  $T_0$  10 vuoden kuluttua, suoritetaan relaksaatiokoe kohotetussa lämpötilassa  $T_1$ . Jos  $a_T(T_1)$  on esimerkiksi 20, saadaan haluttu arvo 1/2 vuoden kokeesta (kuva 3). Toisaalta voidaan määrittää myös tarvittava koelämpötila, jotta relaksaatio saataisiin kiihtymään halutun verran. Molemmassa tapauksissa on edellytyksenä, että aikalämpötilasuperpositio on voimassa. Samalla tavoin voidaan toimia myös 2- ja 3-dimensioisissa kokeissa.

Mikäli siirrosfunktio riippuu myös jännitys- tai muodonmuutostasosta tai

relaksaatioajat riippuvat eri tavoin lämpötilasta, pitkäaikaiskäyttämisen ennustaminen on huomattavasti monimutkaisempaa.



Kuva 3. Siirros-ilmiön soveltaminen pitkäaikaiskäyttämisen ennustamiseen  
 Fig. 3. Superposition along the logt-axis applied for predicting long-term viscoelastic behaviour

#### 4. PVC-MUOVIN PITKÄAIKAIKSLUJUUS

##### 4.1 Yleistä kestopuovien viskoelastisesta käyttäytymisestä

Kestomuovien käyttäytymistä pitkäaikaisten rasitusten alaisena selvitetään parhaiten tekemällä niillä pitkäaikaisia virumis- ja relaksaatiokokeita. Tavallisimmin nämä kokeet tehdään yksiakselisina vetokokeina. Virumis- ja relaksaatioilmiöiden dualisuudesta johtuen muovien viskoelastisten ominaisuuksien selvittämiseen riittää, kun sovelletaan jompaa kumpaa koetyyppiä. Käytännössä virumiskokeet ovat poikkeuksetta huomattavasti helpommat toteuttaa kuin relaksaatiokokeet. Niinpä valtaosa viime vuosina julkaistusta kestopuovien pitkäaikaislujuuden tarkastelusta perustuu virumiskokeisiin ja niistä saatuihin tuloksiin.

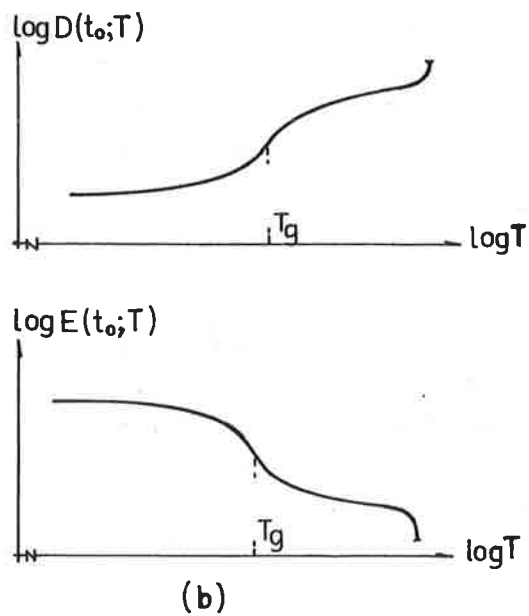
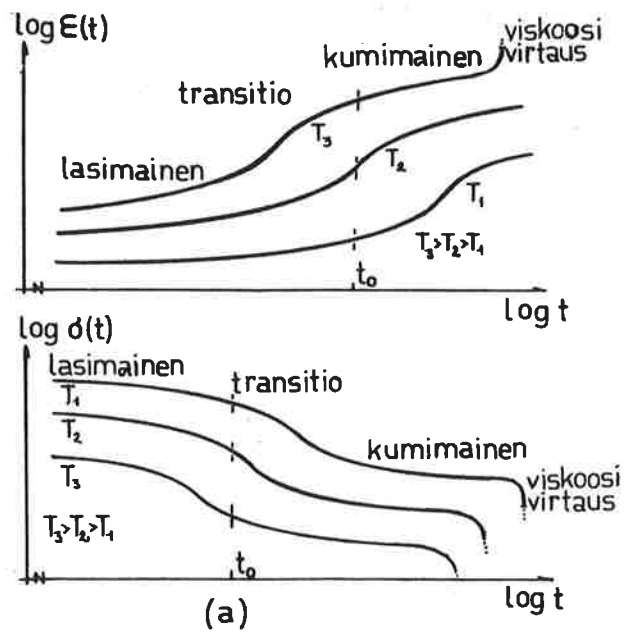
Virumis- ja relaksaatiokokeiden tulosten esittämistavalla on ratkaiseva merkitys tuloksiin sisältyvien aineen käyttäytymispiirteiden selville saamiseksi. Kestomuovien pitkäaikaiskokeiden tulokset on edullisinta esittää täyslogaritmisilla asteikoilla. Kuvassa 4a on hahmoteltu tyypillisiä amorfisen kestopuovin pitkäaikaiskokeista saatuja virumis- ja relaksaatiokäyriä. Nämä käyrät ovat syntyneet valitsemalla sekä aika- että venymä- tai jännitysakseli logaritmisiksi. Kuvan käyrissä

on kaikissa yhteinen vermemäinen (engl. sigmoidal) muoto. Tämä vermemuoto syntyy paitsi amorfisten kestopuovien myös hyvin monien kiteisten muovien koetuloksista. Myös metalleilla erityisesti teräksellä, korkeissa lämpötiloissa tehdyistä virumis- ja relaksaatiokokeista saadut tulokset antavat täyslogaritmisella asteikolla hyvin selkeitä vermelkäyriä.

Kuvan 4a vermemäisiin käyriin liittyy oma terminologiansa. Virumisen tai jännityksen relaksaation alkuhetkiä vastaavia laakeita käyränosia sanotaan lasimaisen käyttäytymisen vyöhykkeeksi. Tätä seuraa transitiovyöhyke, missä käyrien kaltevuus muuttuu hyvin voimakkaasti. Maksimikaltevuutta vastaavan käyrän pisteen eli transitiovyöhykkeen keskuksen jälkeen käyrien kaarevuuden merkki muuttuu. Käyrän kaltevuus alkaa tasaisesti pienentyä siirryttäessä aika-akselilla edelleen oikealle. Tällöin saavutetaan alkuosaan nähden vinosymmetrinen käyränosa, joka vastaa kumimaisen käyttäytymisen vyöhykettä. Hyvin pitkäaikaisissa ja korkeissa lämpötiloissa tehdyissä kokeissa amorfisilla muoveilla saadaan vielä neljäskin vyöhyke eli viskoosia virtausta vastaava vyöhyke. Tällöin käyrien loppupää muuttuu lyhyellä aikavälillä pystysuoraksi. Vetosauvoilla tehdyissä virumiskokeissa, joissa käytetään vakiokuormaa, viskoosin virtauksen vaihetta vastaava jyrkkä käyränosa tulee esiin välittömästi transitiovyöhykkeen jälkeen kumimaisen vyöhykkeen jäädessä kokonaan pois. Syy tähän on koesauvan poikkipinnan suppeuman aiheuttamassa vetojännityksen kasvamisessa, mikä puolestaan johtaa vähitellen sauvan poikkipinnan kuroutumiseen sen rasiitetuimmassa kohdassa. Tämä tulee esiin käyrällä samoin kuin viskoosi virtaus.

Edellä esitetty terminologia viskoelastisen käyttäytymisen eri tyypeille on läheisessä yhteydessä muovien fysikaalisten ominaisuuksien ja niistä ennen muuta muovin lasittumisen transitiolämpötilan  $T_g$  kanssa. Täydentämällä kuvan 4a käyriä useita eri lämpötiloja vastaavilla virumis- ja relaksaatiokäyrillä niiden avulla voidaan tarkastella tiettyjä ajanhetkiä ( $t_0$ ) vastaavan virumisfunktion ( $D(t_0) = \epsilon(t_0)/\sigma_0$ ) tai relaksaatiofunktion ( $E(t_0) = \sigma(t_0)/\epsilon_0$ ) arvon riippuvuutta koelämpötilasta  $T$  (absoluuttisen lämpötilan yksikössä  $K$  lausuttuna). Kuvaan 4b on hahmoteltu edellä mainitut riippuvuudet täyslogaritmisin asteikoin, ja tuloksena on jälleen vermemäisiä käyriä. Näiden käyrien eri osien nimet ovat nyt lasimainen, transitio- ja kumimainen lämpötilavyöhyke sekä viskoosin virtauksen lämpötilavyöhyke.

Kuviin 4a ja 4b edellä liittynyt tarkastelu on pyrkinyt johdattelemaan muovien mekaanisten ominaisuuksien lämpötilariippuvuudelle havaittuun ilmiöön, jota nimitetään joko aika-lämpötilasuperpositioksi tai -ekvivalenssiksi tai termoreologisesti yksinkertaiseksi materiaalikäyttäytymiseksi. Luvun 3 esityksen

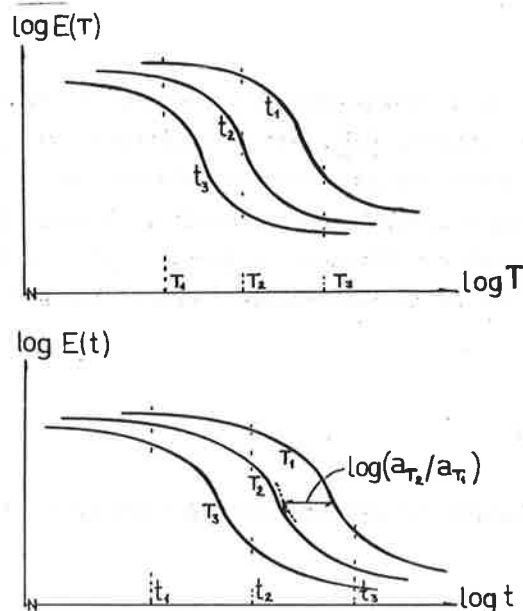


Kuva 4. Amorfisten muovien viskoelastisen käyttäytymisen eri tyypit ilmaistuna (a) aika- ja (b) lämpötilariippuvuuden avulla

Fig. 4. The different types of viscoelastic behaviour indicated by (a) time and (b) temperature dependence

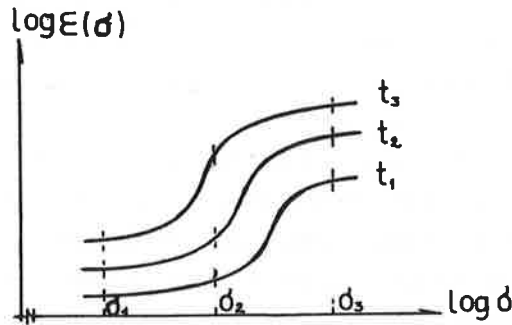
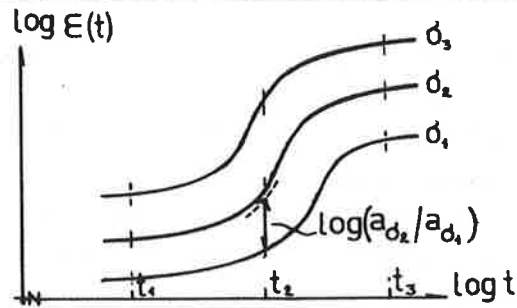
mukaisesti ilmiö tarkoittaa sitä, että eri lämpötiloissa saadut virumis- tai relaksaatiofunktioiden kuvaajat esitettynä täyslogaritmisilla asteikoilla ovat kaikki muodoltaan samanlaisia venmelkäyriä, ja koelämpötilan muuttuminen tulee näkyviin yksinkertaisesti vain käyrien translatorisena siirroksena. Kuvassa 5 on esitetty yhteenvetona kuviin 4a ja 4b liittyneistä tarkasteluista rinnakkain relaksaatiokäyräparvi parametrina lämpötila  $T$  ja toisaalta tästä saatava käyräparvi relaksaatiofunktion lämpötilariippuvuudelle, kun parametrina on aika  $t$ . Näissä venmelkäyriparvissa näkyy nyt ajan ja lämpötilan ekvivalenttius.

Tässä käytettyä yksinkertaistettua fenomenologista tarkastelutapaa jatkamalla tulee ajatus siitä, että aika-lämpötilaekvivalenssia voitaisiin ainakin muodollisesti laajentaa edelleen. Nimittäin jos tarkastellaan esimerkiksi useilla eri vakiojännityksen arvoilla saatuja virumiskäyriä (kuva 6), havaitaan näiden venmelkäyrien muodon pysyvän samana siirryttäessä jännitystasolta toiselle. Siis analogisesti vakiojännityksen alaisten eri lämpötiloissa saatujen virumiskäyrien aika-lämpötilaekvivalenssin kanssa pätee vakiojännityksessä eri jännitystasolla saatujen virumiskäyrien kesken aika-jännitysekvivalenssi. Relaksaatiokokeiden tulosten tarkastelussa vastaava ekvivalenssi vallitsisi ajan ja venymän välillä. Kuvaan 6 hahmotellulla kahdella käyräparvella on pyritty selvittämään sitä, mitä esimerkiksi ajatus aika-jännitysekvivalenssista tarkoittaa.



Kuva 5. Aika-lämpötilasuperpositio eli aika-lämpötila ekvivalenssi relaksaatiofunktion  $E$  avulla esitettynä  
 Fig. 5. Time-temperature superposition or time-temperature equivalence





Kuva 6. Aika - jännitysekvivalenssi  
Fig. 6. Time - stress equivalence

Aika-jännitys- ja aika-muodonmuutosekvivalenssin teoreettiset perusteet on esittänyt ensimmäisenä Schapery [10]. Hän on osoittanut mm. aika-jännitysekvivalenssin soveltuvan monien kestämuovien virumiskoetuloksiin, kun koelämpötila on kestämuovien transitiolämpötilan alapuolella. Findleyn ja Khoslan [12] esittämää virumismallia soveltaen Schapery on johtanut jännitystason muutoksesta virumiskäyrään aiheuttavalle pystysierrokselle (kuva 6) lausekkeen

$$a_{\sigma} = \left[ \frac{(\sigma/\sigma_m)}{\sinh(\sigma/\sigma_m)} \right]^{1/n}, \quad (41)$$

missä  $\sigma_m$  ja  $n$  ovat virumiskokeiden perusteella määritettäviä vakioita.

## 4.2 PVC-muovilla eri lämpötiloissa tehdyt virumiskokeet

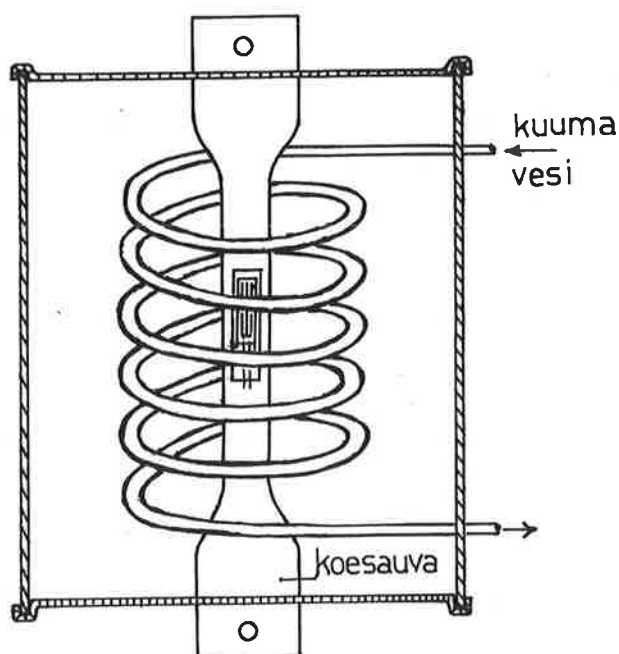
Teknillisen korkeakoulun rakennusinsinööriosaston rakenteiden mekaniikan laboratoriossa on jo neljättä vuotta käynnissä PVC-(polyvinylikloridi) muovin pitkäaikaislujuutta selvittävien koesarjojen teko. Kahden ensimmäisen vuoden aikana tehtyjä kokeita ja niiden tuloksia on esitetty mm. tämän lehden numerossa 3 (Vol. 5) vuodelta 1972 13 . Näissä virumis- ja relaksaatiokokeissa on alussa keskitytty selvittämään huoneenlämpötilassa tapahtuvaa PVC:n pitkäaikaisvirumista ja -relaksaatiota sekä näihin ilmiöihin liittyviä erityispiirteitä, kuten virumista tai relaksaatiokäyrien muotoa sekä ilmiöiden lineaarisuuden ja epälineaarisuuden olemusta. Kahden viime vuoden aikana tehdyissä pitkäaikaisissa virumiskokeissa on keskitytty selvittämään pääasiassa lämpötilan muuttumisen vaikutusta PVC-muovin viskoelastisiin ominaisuuksiin. Tällöin on pyritty ensi sijassa testaamaan aiemmin mainitun termoreologisesti yksinkertaisen materiaalikäyttätymismallin soveltuvuutta PVC-muoville.

Virumiskoelaitteena on käytetty yksinkertaista vipuvarsisysteemillä toimivaa vetolaitetta, missä koekappaleen veto saadaan aikaan vipuvarren toiseen päähän sijoitettujen painojen avulla. Siten laitteella on saatu tarkkaan ottaen vain virumiskäyriä vakiokuormilla eikä vakiojännityksillä. Käytännön kannalta vakiokuormien alainen viruminen on kuitenkin realistisempi kuin vakiojännitysten alainen viruminen. Tosin viimeainitulla on merkitystä teorioiden kehittämisen kannalta, mutta vakiojännityskokeita varten tarvittavat laitteet ovat myös niin monimutkaisia ja kalliita, että yksinkertainen vakiokuormalla toimiva koelaitte on jäänyt ainoaksi vaihtoehdoksi.

Vetosauvoina on käytetty muodoltaan ja mitoiltaan standardikoekappaleita. Venymien mittauksessa on käytetty venymäliuskoja, joita on liimattu aina kaksi kappaletta kunkin vetosauvan kahdelle vastakkaiselle sivulle. Täten on voitu tarkistaa koesauvaan aiheutetun vetovoiman keskisyys. Koesauvojen venymäliuskat on kytketty automaattiseen sähköiseen mittauslaitteistoon kuuluviin kanavayksiköihin niiden Wheatstone-mittasiltojen kahdeksi haaraksi kahden muun siltahaaran ollessa kiinteitä vastuksia. Mittauslaitteiston digitaalivolttimittarin avulla on pystytty mittaamaan mittasiltojen lävistäjille syntyviä jännite-eroja erittäin tarkasti ja nopeasti (noin 20:n mittasillan jännite-erot yhdessä sekunnissa), joista puolestaan on saatu yksinkertaisen muuntosuhteen avulla koesauvoissa syntyneitä venymiä. Digitaalivolttimittariin saadut jännite-erot on tulostettu laitteistoon

kuuluvalla reikänauhalävistimellä. Tulostusaikaväliä on pystytty säätämään kellon avulla sekunnin tulostusvälistä 100 tunnin tulostusväliin. Virumiskokeiden aikana reikänauhalle lävistyneet tiedot on käsitelty osaston Hewlett Packard (HP) 2000B tietokonepäätteellä.

Virumiskokeita on tehty kahden viime vuoden aikana useissa eri lämpötiloissa. Huoneenlämpötilassa tehtyjen pitkäaikaisten "peruskokeiden" lisäksi PVC:n virumista on testattu myös lämpötiloissa 30, 40, 50, 60 ja 70<sup>o</sup> C, joissa jokaisessa on lisäksi käytetty useita eri vakiokuormia. Koekappaleen lämpötila on saatu kohotetuksi mainittuihin vakiolämpötiloihin kuvan 7 mukaista periaatetta käyttäen. Tiiviiseen rasiaan on sijoitettu kupariputkikierukka ja sen sisälle koesauva. Kupariputkikierukassa kiertävän kuuman veden mukanaan tuoma lämpö sen siirtyessä putken seinämän läpi rasian ilmatilaan on aikaansaanut koesauvaan tarvittavan lämpötilan. Lämpötilan vakiona pysymisestä on pitänyt huolen kuumavesipumpun yhteyteen asennettu termostaatti.



Kuva 7. Koesauvojen lämpötilan kohottamiseen käytetyn laitteen toimintaperiaate

Fig. 7. Equipment used for elevating the specimen temperature

## 4.3 Koetulosten tarkastelu

Koemateriaalin suoritettuihin kokeihin on toimittanut UPD Oy:n Nastolan muovitehdas. Koesauvat on otettu eri PVC-laaduista valmistetuista muoviputkista. Tässä käsiteltävänä olevissa lämpötilakokeissa on ollut testattavana neljä eri PVC-laatua, joita on nimetty näytteiksi 14, 15, 16 ja 17. Tärkeimmät näytteiden materiaaliominaisuuksia karakterisoivat tiedot on esitetty taulukossa I.

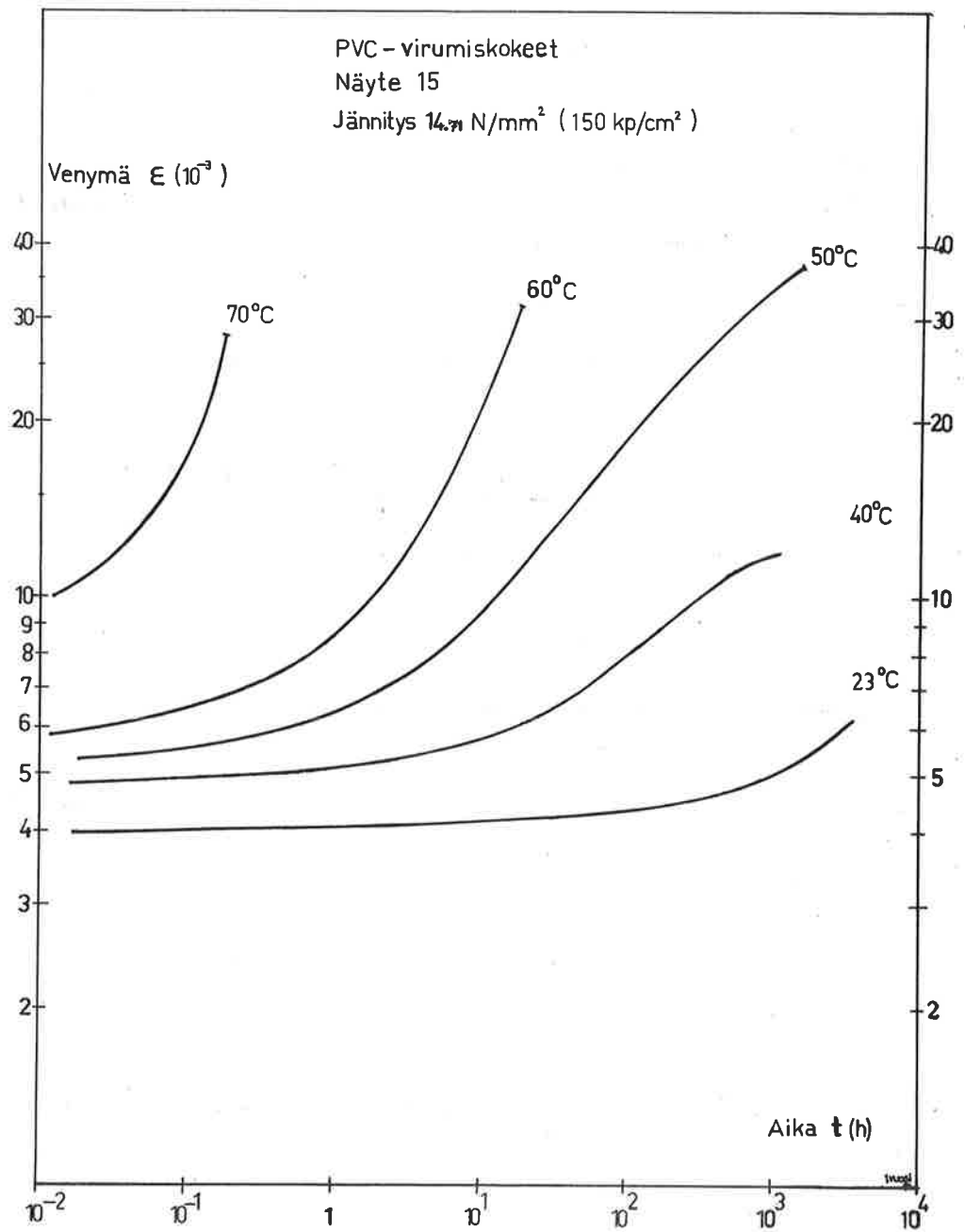
Taulukko I. Näytetiedot koekappaleina käytetyistä eri PVC-muovilaaduista  
Table I. Characterization of the materials tested

Näyte	Tyyppi	K-arvo	V(°C)	x) $\sigma_M(N/mm^2)$	x) $\epsilon_M(\%)$
14	Massa-PVC	67	79.8	58	98
15	- " -	57	80.8	54	131
16	- " -	68	79.3	57	52
17	- " -	68	84.7	52	88

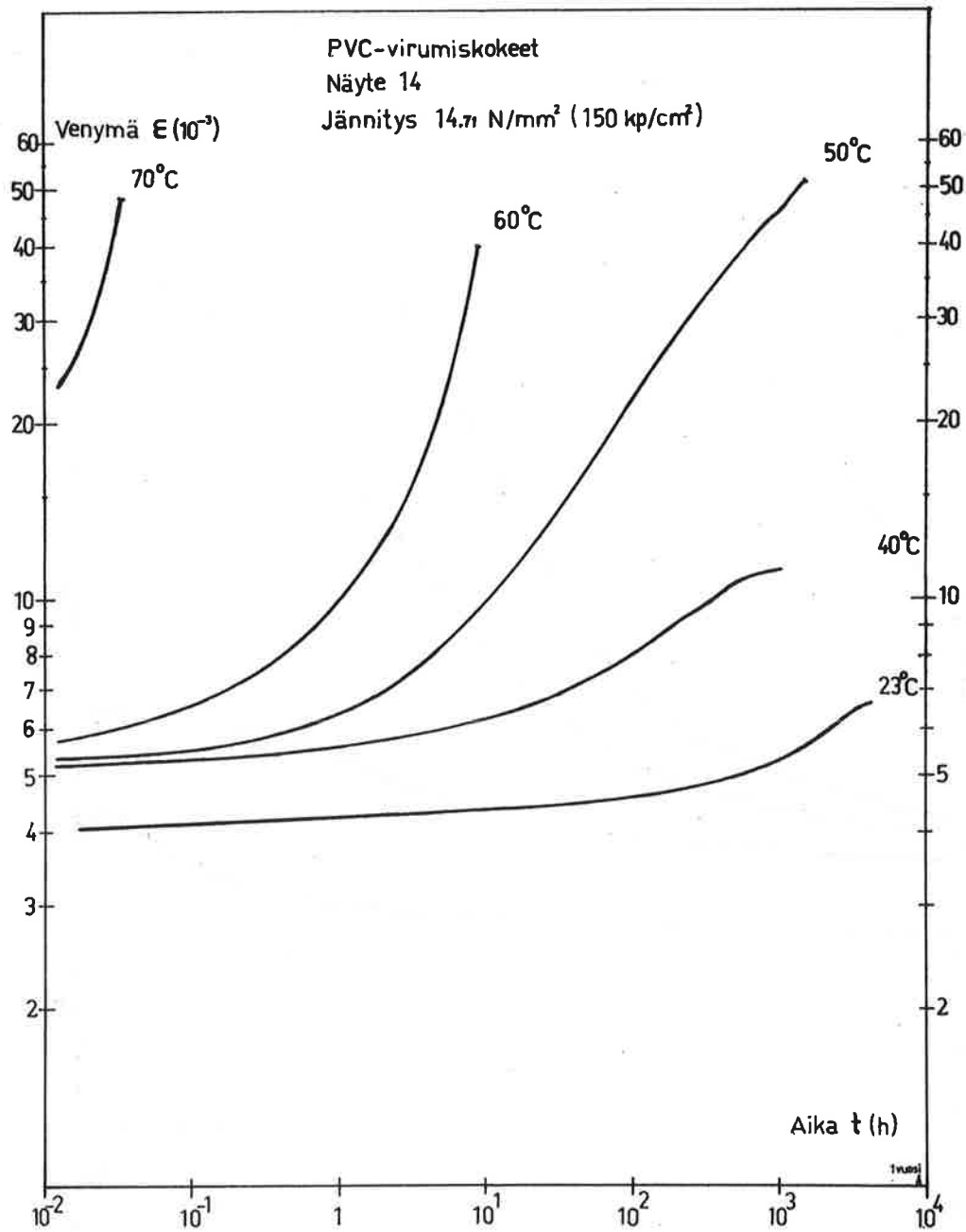
x) murtojännitys ja -venymä; venytysnopeus  $10.5 \frac{mm}{min}$ ;  $24^\circ C$

K-arvo on standardikokeella määritetty suhteellinen viskoosisuuden arvo, joka on suoraan verrannollinen muovin molekyyli painoon. Vicat-arvo (V (°C)) taas ilmaisee näytteen pehmenemislämpötilan, ja se vastaa likimain lasittumisen transitiolämpötilaa  $T_g$ .

Kuvissa 8 ja 9 on esitetty näytteillä 15 ja 14 eri lämpötiloissa (23, 40, 50, 60 ja  $70^\circ C$ ) nimellisjännityksellä  $14.71 N/mm^2$  ( $150 kp/cm^2$ ) saatuja virumiskäyriä täyslogarismitisellä asteikolla. Huoneenlämpötilan  $23^\circ C$  ja  $40^\circ C$ :n käyrät, joita vastaavat kokeet ovat vielä parhailaan jatkumassa, osoittavat melko hyvin vermelikäyrämuotoa. Tosin  $50^\circ C$ :n ja  $60^\circ C$ :n lämpötiloissa venymät kasvavat jo niin suuriksi, että poikkipinnan suppeuma ja sitä seuraava kuroutuminen aiheuttavat käyrien voimakkaan kaartumisen ylöspäin eikä selvää kumimaisen käyttäytymisen vyöhykettä pääse syntymään. Lämpötilassa  $70^\circ C$  kuroutuminen johtaa jo muutamassa minuutissa koesauvan viskoosiin virtaukseen. Kuvissa 10 ja 11 on esitetty näytteelle 14 vielä kahdella muulla jännitystasolla saatuja virumiskäyriä edellä mainituissa lämpötiloissa. Näissäkin käyrissä pätee lasimaista ja transiiovyöhykkeen

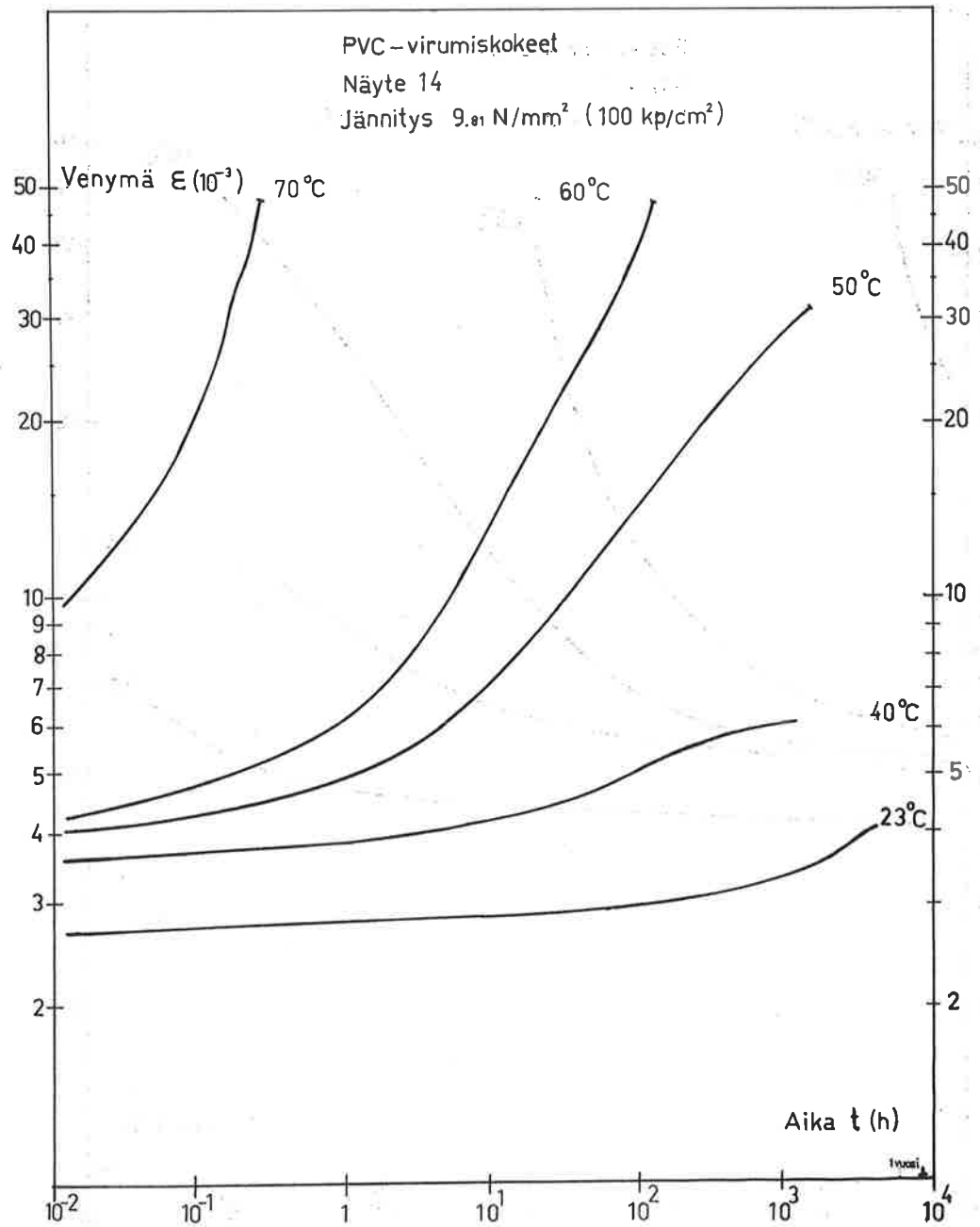


Kuva 8. Vakiojännitystä  $14.71 \text{ N/mm}^2$  vastaavat virumiskäyrät eri lämpötiloissa näytteelle 15  
Fig. 8. Creep (under constant load :  $\sigma_n = 14.71 \text{ N/mm}^2$ ) curves for bulk PVC 15 at different temperatures

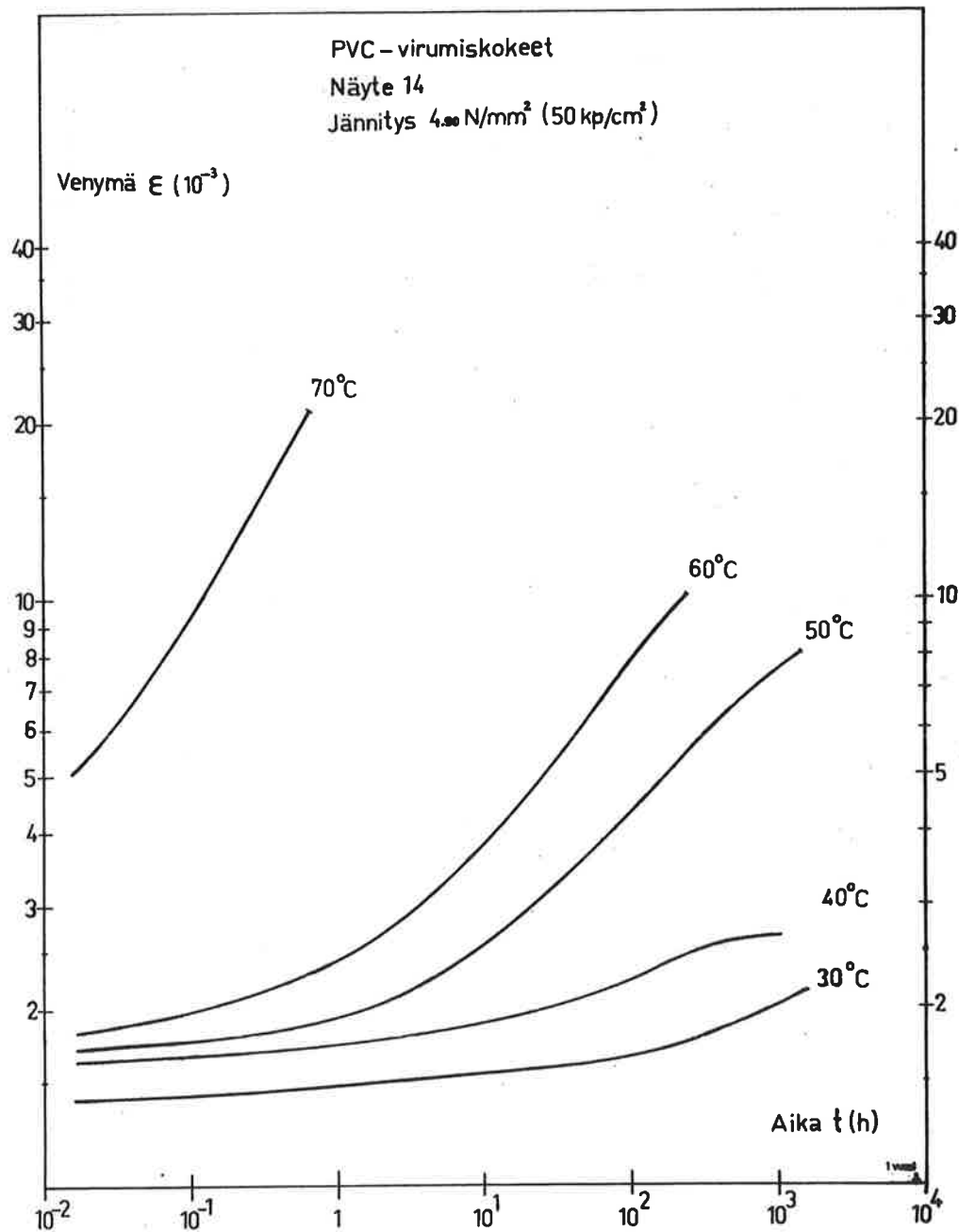


Kuva 9. Vakiojännitystä  $14.71 \text{ N/mm}^2$  vastaavat virumiskäyrät näytteelle 14

Fig. 9. Creep ( $\sigma_n = 14.71 \text{ N/mm}^2$ ) curves for bulk PVC 14



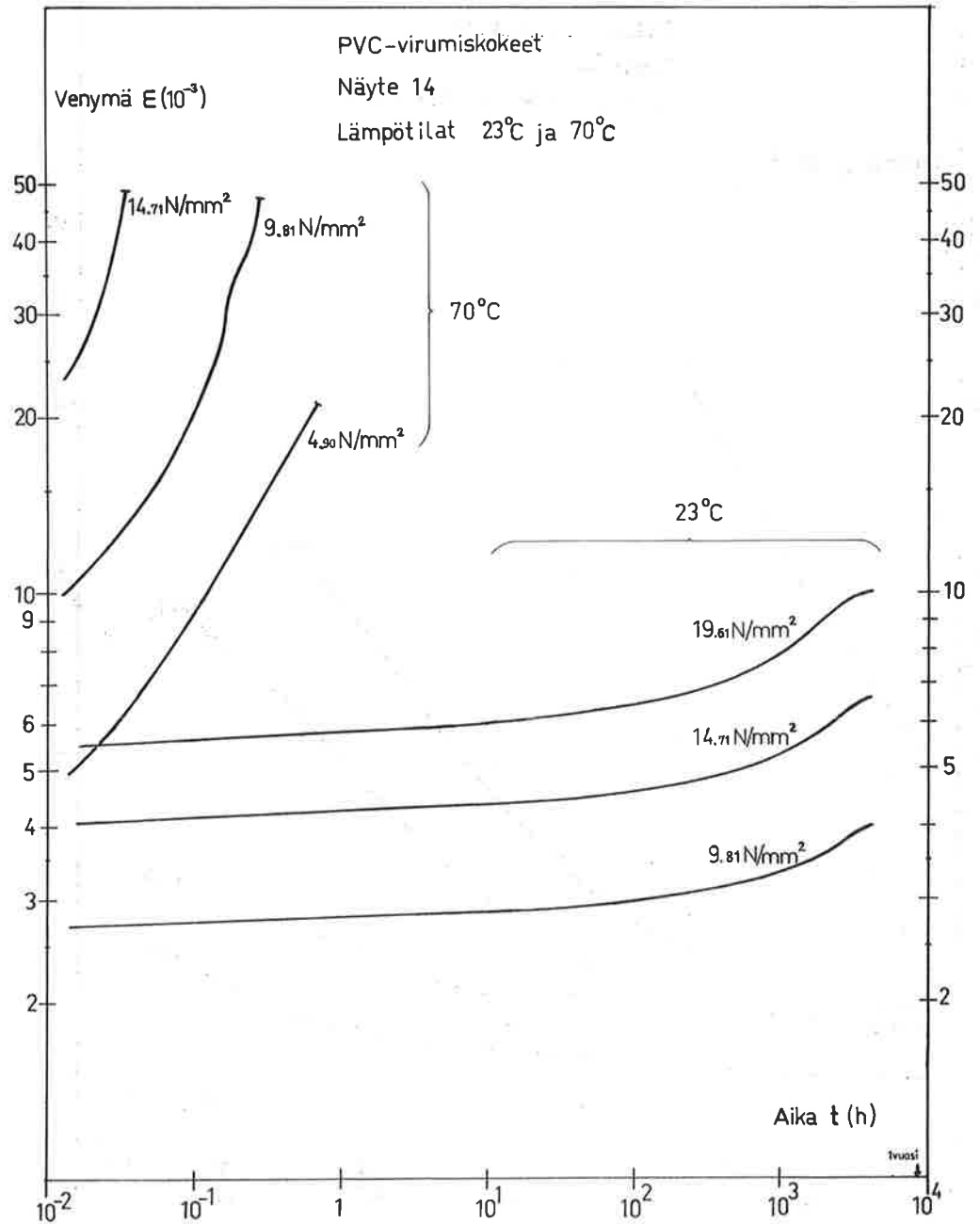
Kuva 10. Vakiojännitystä 9.81N/mm<sup>2</sup> vastaavat virumiskäyrät näytteelle 14  
Fig. 10. Creep ( $\sigma_0 = 9.81\text{N/mm}^2$ ) curves for bulk PVC 14



Kuva 11. Vakiojännitystä  $4.90 \text{ N/mm}^2$  vastaavat virumiskäyrät näytteelle 14

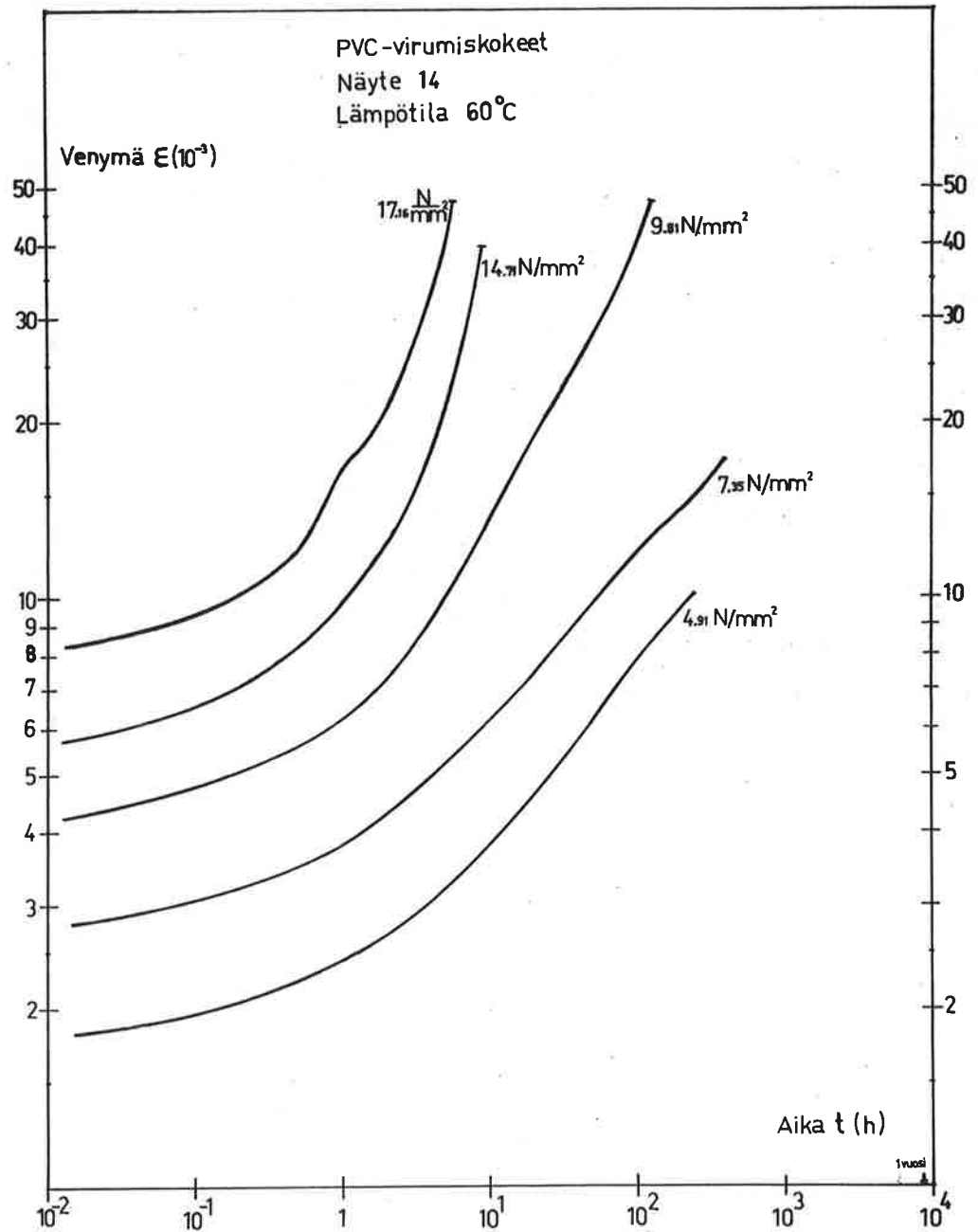
Fig. 11. Creep ( $\sigma_n = 4.90 \text{ N/mm}^2$ ) curves for bulk PVC 14 151.





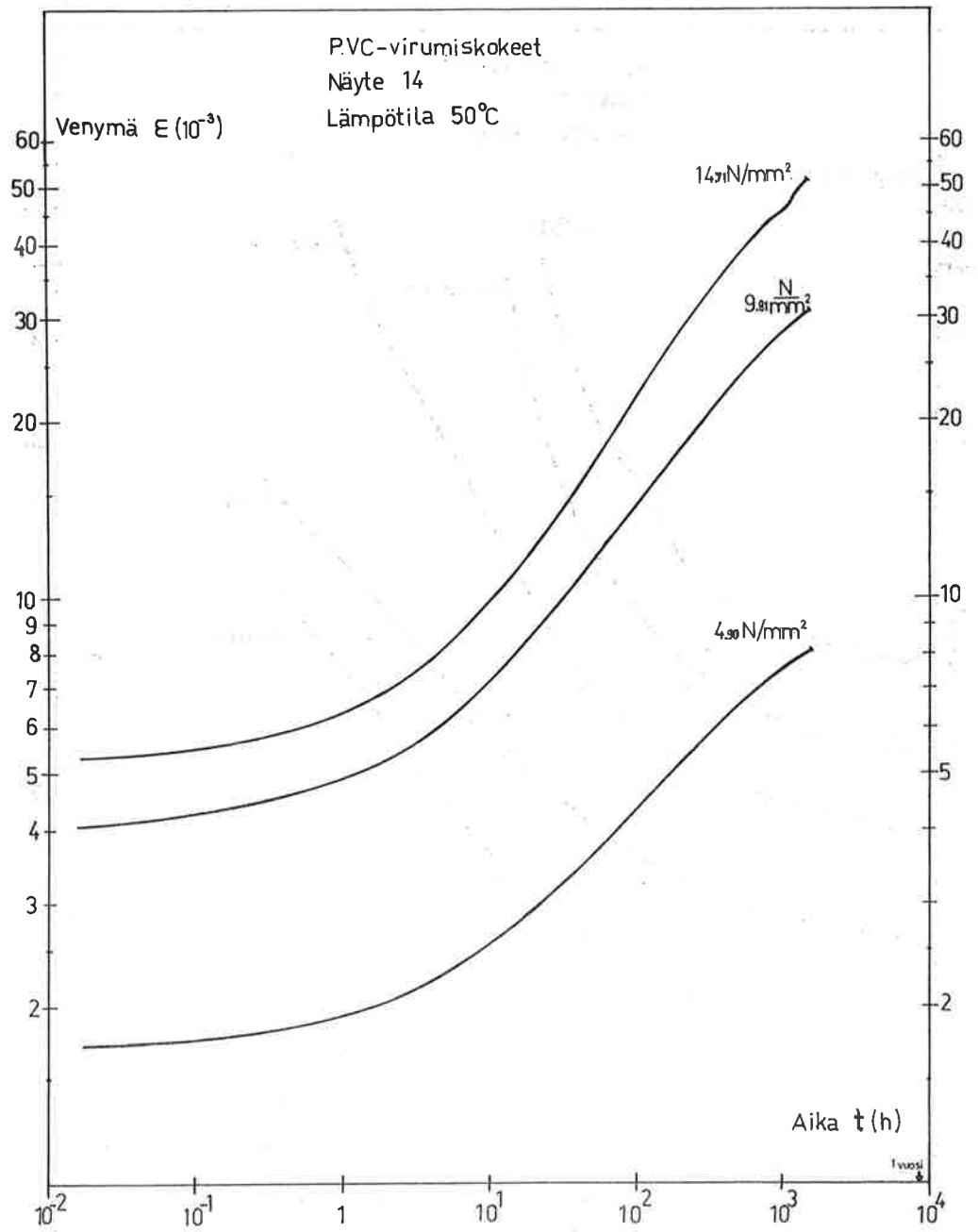
Kuva 12. Virumiskäyrien kulku jännitystasoin 23°C ja 70°C lämpötiloissa

152 Fig. 12. Stress dependent tensile creep at temperatures 23°C and 70°C



Kuva 13. Virumiskäyrien kulku jännitustasoittain 60°C lämpötilassa

Fig. 13. Stress dependent tensile creep at temperature 60°C



Kuva 14. Virumiskäyrien kulku jännitystasoin 50°C lämpötilassa

Fig. 14. Stress dependent tensile creep at temperature 50°C

alkuosaa vastaavilla käyräosilla varsin hyvin siirrosominaisuus. Aiemmin monesti esiintullut koesauvan kuroutumisilmiö aiheuttaa sen sijaan sen, että käyrien loppuosia ei saada samanmuotoisiksi eikä siten vaaka- ja pystysirroksella yhtenään. Kuvissa 12, 13 ja 14 on esitetty vielä virumiskäyrien kulku jännitystasotain neljässä eri koelämpötilassa. Käyrien asema toisiinsa nähden viittaa varsinkin kuvassa 14 aika-jännitysekvivalenssin pätemismahdollisuuteen.

Vaikkakin koetulosten analysointi on vielä kesken, voidaan lämpötilakokeiden ennustavuuden käytännön merkitystä korostaen sanoa jo esimerkiksi kuvan 8 käyrien perusteella, että tekemällä PVC-muoville viikon pituinen virumiskoe  $40^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa sen avulla päästään ennakoimaan muovin huoneenlämpötilassa tapahtuvaa virumista lähes kahteen vuoteen asti. Mainittakoon lopuksi, että tämän artikkelin kirjoittajista jälkimmäinen on kehittämässä tässä esitettyjen pitkäaikaiskokeiden tulosten pohjalta PVC-muovin termoviskoelastiselle käyttäytymiselle matemaattista mallia, ja se on tarkoitus esittää lisensiaattityössä.

#### KIRJALLISUUTTA

- 1 Leaderman, H., Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers. The textile foundations, Washington 1943.
- 2 Ferry, J.D., Mechanical properties of substances of high molecular weight. J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950).
- 3 Ferry, J.D., Viscoelastic properties of polymers, Wiley 1961 (2nd ed. 1970).
- 4 Schwarzl, F. and Staverman A.J., Time-temperature dependence of linear viscoelastic behaviour. J. of Appl. Phys. 23 (1952).
- 5 Sherby, O.D. and Dorn, J.E., J. of Metals 324-330, 5 (1953).
- 6 Crosby, A. and Evans, P.E., Creep in non-ductile ceramics. J. of Mat. Sci. 8 (1973).
- 7 Eirich, F.R., Rheology vol. II. Academic Press 1958.
- 8 Nowacki, W., Theorie des Kriechens. Franz Deuticke, Wien 1965.
- 9 Christensen, R.M., Theory of viscoelasticity. Academic Press 1971.

- 10 Schapery, R.A., On a thermodynamic constitutive theory (kirja Thermoelasticity). Springer 1970.
- 11 Edelglass, S.M., Engineering Materials Science. Ronald Press 1966.
- 12 Findley, W.N. and Khosla, G., Application of the superposition principle and theories of mechanical equation of state, strain, and time hardening to creep of plastics under changing loads. J. of Appl. Phys. 26 (1955).
- 13 Jumppanen, P. and Mäkeläinen, P., On the creep properties of polyvinylchloride. Rakenteiden Mekaniikka Vol. 5 no 3 (1972).

Pauli Jumppanen, tekn.tri, Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi

Pentti Mäkeläinen, dipl.ins., Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi