

8 Elasticita kaučukových sítí

Elastomerní polymerní látky (např. kaučuky) tvoří ze 2/3 chemické příčné vazby a 1/3 fyzikální uzly. Vyznačují se schopností deformovat se již malou silou nejméně o 100 % své původní délky, a po uvolnění se vrací téměř okamžitě do původního stavu.

8.1 Deformační chování elastických materiálů

Deformační chování kaučuků popisuje *tahová křivka* vyjadřující závislost napětí na poměrném prodloužení při konstantní rychlosti protahování (300 \% min^{-1}).

Tažnost pak vyjadřuje celkové poměrné prodloužení, **modul** ($M100$, $M300$, $M500$) pak napětí při protažení o 100, 300 nebo 500 %.

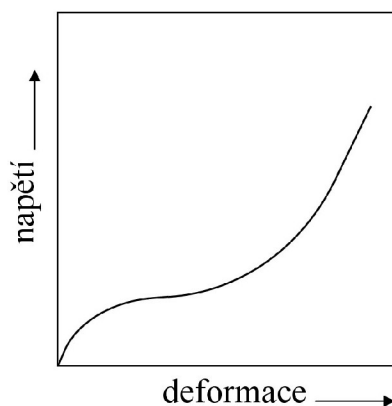
Nominální napětí je vztaženo na původní (nedeformovaný) průřez A_0 :

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} \quad (8.1)$$

Skutečné napětí odpovídá síle působící na plochu deformovaného průřezu:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A} = \frac{FL}{L_0 A_0} \quad (8.2)$$

Jelikož nepředpokládáme objemové změny (materiál považujeme za nestlačitelný), tj. objem před deformací ($L_0 \cdot A_0$) je stejný jako objem deformovaného elementu ($L \cdot A$).



Obr. 8.1: Tahová křivka neplněné pryže

Při deformaci polymerních látek se obecně uplatňují dva základní mechanismy:

- 1) deformační síla působí proti *tepelnému pohybu* úseků řetězce - vnitřní rotace uvolněny, jedná se o labilní konformaci;
- 2) deformační síla působí kolmo k řetězcům proti *sekundárním vazbám* (mezimolekulárním silám) a/nebo ve směru řetězců proti *primárním vazbám* (deformace vazeb a valenčních úhlů); v těchto případech jsou vnitřní rotace zastaveny, vnitřní pohyblivost je omezena na vibrace a konformace je stabilní.

8.2 Fenomenologická teorie

Pomocí fenomenologické teorie, vycházející z popisu jevů (z angl. phenomenon), se budeme snažit vztah mezi napětím a poměrnou deformací kaučukových materiálů popsat.

Uvažujeme izotropní těleso, kde deformační energie w je homogenní funkcí složek deformace, a její tvar se nemění s orientací souřadného systému - je funkcí invariantů deformace $w = f(I_1, I_2)$.

Pro nestlačitelné materiály:

$$w = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (8.3)$$

$$w = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} - 3\right) \quad (8.4)$$

kde:

C_1, C_2 – nastavitelné parametry, které určíme experimentálně.

Nyní použijeme obecný vztah (8.4) k vyjádření vztahu mezi napětím a deformací pro jednotlivé způsoby namáhání nestlačitelného tělesa.

8.2.1 Jednoosé protahování

Poměrnou deformaci způsobenou *tahem* ve směru x_1 vyjádříme:

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \quad (8.5)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad (8.6)$$

po dosazení do obecného vztahu pro deformační energii:

$$w = C_1\left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3\right) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + 2\lambda_1 - 3\right) \quad (8.7)$$

a vyjádření napětí:

$$\sigma_{11} = \frac{dw}{d\lambda} \quad (8.8)$$

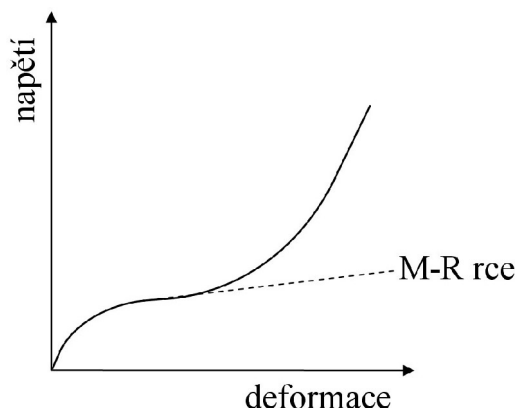
po derivaci a úpravě dosazením poměrné délky α za poměrnou deformaci λ získáme **Mooney-Rivlinovu** rovnici:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} = 2C_1(\alpha - \alpha^{-2}) + 2C_2(1 - \alpha^{-3}) \quad (8.9)$$

Pro *tlakové* namáhání bychom obdobným způsobem získali Mooney-Rivlinovu rovnici ve tvaru:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} = 2(C_1 + C_2)(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (8.10)$$

Mooney-Rivlinova rovnice výborně popisuje tahovou křivku elastického materiálu po inflexní bod, jak schématicky znázorňuje Obr. 8.2:



Obr. 8.2: Popis tahové křivky pro pryž pomocí Mooney-Rivlinovy (M-R) rovnice

Modul pružnosti v tahu E kaučukovitého elastického materiálu lze určit ze směrnice závislosti $\sigma = f(\varepsilon)$ pro velmi malé deformace (blížíci se 0):

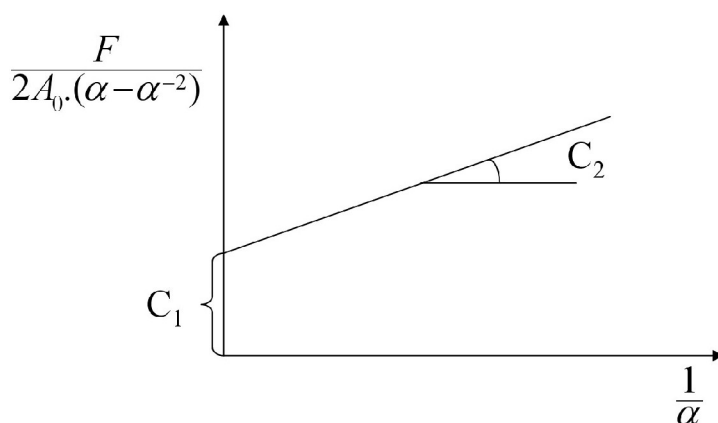
$$E = \left(\frac{\sigma_{11}}{\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad (8.11)$$

po dosazení za $\lambda = 1 + \varepsilon$ do Mooney-Rivlinovy rovnice:

$$E = 6(C_1 + C_2) \quad (8.12)$$

Konstanty C_1 a C_2 získáme z experimentálních dat linearizací (Obr. 8.3) Mooney-Rivlinovy rovnice:

$$\frac{\sigma_{11}}{2(\alpha - \alpha^{-2})} = C_1 + C_2 \frac{1}{\alpha} \quad (8.13)$$



Obr. 8.3 Linearizace Mooney-Rivlinovy rovnice

8.2.2 Smykové namáhání

Deformace ve smyku nestlačitelného tělesa:

$$\lambda_1 = \lambda \quad (8.14)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\lambda} \quad (8.15)$$

$$\lambda_3 = 1 \quad (8.16)$$

$$\gamma^2 = \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \quad (8.17)$$

Po dosazení do obecného vztahu (8.4) získáme vyjádření smykového napětí:

$$\tau = \frac{dw}{d\gamma} = \frac{d}{d\gamma} \left[C_1 \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) + C_2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \lambda^2 - 2 \right) \right] \quad (8.18)$$

po derivaci: $\tau = 2(C_1 + C_2)\gamma \quad (8.19)$

Odtud pro modul pružnosti ve smyku:

$$G = \frac{d\tau}{d\gamma} = 2(C_1 + C_2) = E/3 \quad (8.20)$$

8.3 Statistická teorie

Kromě fenomenologického přístupu můžeme k popisu deformačního chování kaučukových sítí využít i statistickou teorii.

Nejprve se ale zaměříme na termodynamické hledisko deformací kaučukovitých sítí.

8.3.1 Termodynamika deformací kaučukových sítí

Obecně platí, že vnitřní energii soustavy zvýšíme tak, že do soustavy dodáme teplo nebo práci (1. termodynamická věta):

$$dU = dQ + dW \quad (8.21)$$

kde:

U – vnitřní energie soustavy

W – práce

Q – teplo; tepelná změna $dQ = T \cdot dS$ je při vratných dějích dána změnou entropie soustavy.

Obecně mohou nastat dva mezní případy:

- vratná izotermní deformace je atermická, tj. $dQ = 0$, a tedy se veškerá deformační energie spotřebuje na zvýšení vnitřní energie (mezičásticové síly):

$$dW = dU \quad (8.22)$$

- nebo je vratná izotermní deformace exotermní, tj. nedochází ke změně vnitřní energie, deformační energie se mění na teplo, které je nutno odvést do okolí:

$$dW = -dQ = -T.dS \quad (8.23)$$

Druhý jmenovaný případ platí pro tzv. *entropickou elasticitu*.

Termodynamika řeší vzájemné souvislosti tepelných efektů deformace a vztah mezi retrakční silou a změnou teploty deformovaného tělesa.

Retrakční síla F působící na element může mít obecně za následek: tvarovou změnu (prodloužení o dL)
objemovou změnu (zvětšení objemu o dV).

Celková práce do systému dodaná:

$$dW = F.dL - P.dV \quad (8.24)$$

Za předpokladu konstantního objemu ($V = \text{konst.}, dV = 0$), pro vratný, izotermický děj:

$$dW = F.dL \quad (8.25)$$

Z vyjádření Helmholtzovy energie ($A = U - TS$) pro její přírůstek platí:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (8.26)$$

Po dosazení z rovnic (8.21) a (8.25) při zachování podmínky konstantního objemu:

$$dA = FdL - SdT \quad (8.27)$$

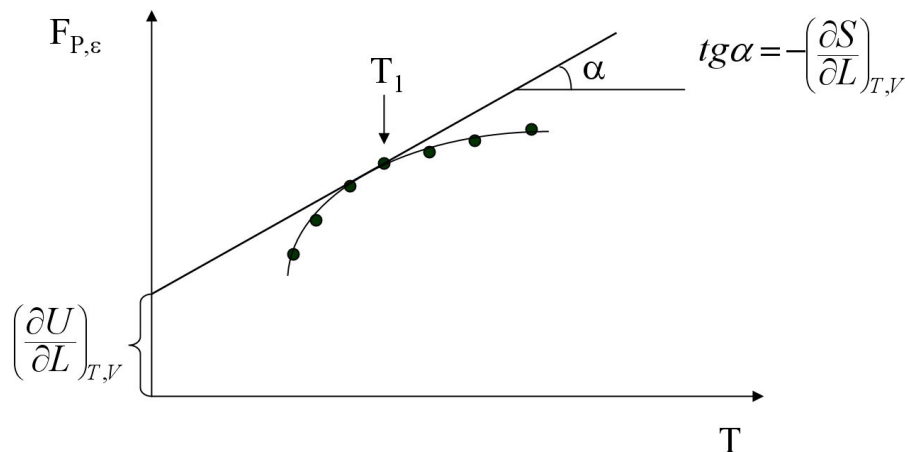
Změna retrakční síly s teplotou za konstantního protažení a objemu je dána:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{L,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \quad (8.28)$$

Pro atermické děje, vyjádřené vztahem (8.22), je retrakční síla nezávislá na teplotě, kdežto pro případ entropické elasticity (8.23) retrakční síla s teplotou roste, tj. při vyšší teplotě bude materiál vykazovat větší deformaci.

Termodynamická **stavová rovnice** (Obr. 8.4) pro kaučukovité materiály sestává z energetického a entropického příspěvku:

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \quad (8.29)$$



Obr.8.4: Linearizace termodynamické stavové rovnice pro elastické materiály

Pozn: Změna retrakční síly s teplotou při zachování konstantního protažení a objemu je obtížně proveditelná, proto se využívá přibližného vztahu při konstantním tlaku a deformaci.

8.3.2 Statistická teorie – gaussovské řešení

Statistická teorie má svůj základ v termoelastickém chování pryže. Retrakční síla je na teplotě přímo úměrně závislá. Hnací silou zotavení kaučukovitého materiálu je snaha systému dosáhnout opět vysoké entropie, tj. neuspořádanosti.

Jak již bylo řečeno, při deformaci těchto materiálů převládá entropický člen, tj. deformační energie se mění na teplo:

$$W = A - A_0 = -T(S - S_0) \quad (8.30)$$

kde:

S - deformovaný stav

S_0 - nedeformovaný stav

A - Helmholtzova energie.

Statistická teorie umožňuje zahrnout strukturu materiálu do výpočtu deformační energie. Pro zjednodušení situace ale zavedeme následující předpoklady:

- ideální 3D síť složená z n volně skloubených řetězců o koncentraci:

$$v = \rho / M_c \quad (8.31)$$

kde:

ρ - hustota sítě

M_c – molekulová hmotnost mezi uzly sítě

- řetězce uloženy v prostředí o nulové viskozitě, vzájemně se neovlivňují (nulové interakce)
- deformace je afinní (každý element se deformuje ve stejném poměru jako celé těleso)
- řetězce jsou gaussovského typu, kde platí pro nedeformovanou síť:

$$w(r) = \left(\frac{b^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-b^2 r^2) \quad (8.32)$$

a deformovanou sít':

$$w'(r) = \left(\frac{b^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-b^2 r^2 p^2) \quad (8.33)$$

kde:

r – střední kvadratická vzdálenost konců řetězce

b – nejnepravděpodobnější vzdálenost konců řetězce, $b^2 = \frac{3}{2N \cdot a^2}$

p – parametr deformace; $3p^2 = (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)$.

Napěťový stav kaučukovité látky budeme řešit ve dvou stupních. Nejprve pro jeden izolovaný řetězec, poté pro ideální síť.

Entropie jednoho řetězce $s(r)$:

$$s(r) = konst - kb^2 r^2 \quad (8.34)$$

kde:

k – Boltzmannova konstanta, vyjadřující proporcionalitu mezi pravděpodobnostmi určitého stavu a entropií.

Entropie zdeformovaného řetězce $s'(r)$:

$$s'(r) = konst - kb^2 r^2 p^2 \quad (8.35)$$

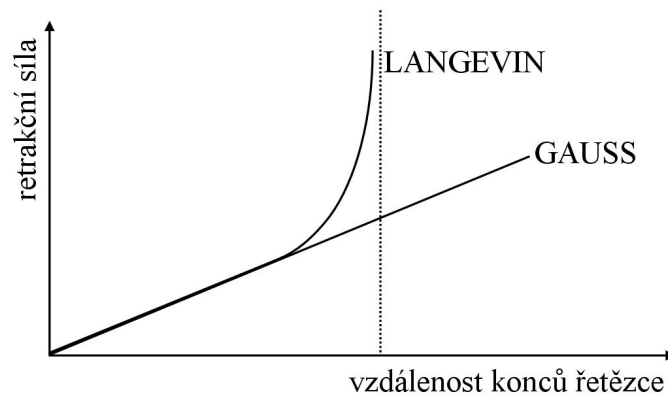
Helmholtzova energie jednoho řetězce $a(r)$:

$$a(r) = -T \cdot s(r) = -konst \cdot T + kTb^2 r^2 \quad (8.36)$$

Retrakční síla působící na jeden řetězec vyvolá změnu distribuce konformací $f(r)$:

$$f(r) = \frac{da(r)}{dr} = 2kTb^2 r \quad (8.37)$$

Dle vztahu (8.37) se u volně skloubeného řetězce *gaussovského* typu zvětšuje při působení síly vzdálenost konců řetězce do nekonečna, jak je znázorněno na Obr. 8.5. Reálnému chování kaučukových sítí je bližší model *langevinovského* typu, který předpokládá konečnou roztažnost řetězce.



Obr.8.5: Schematické znázornění závislosti retrakční síly na vzdálenosti konců řetězce pro řetězce „gaussovského“ a „langevinovského“ typu

Nyní naznačíme řešení pro celou makromolekulární síť (gaussovského typu). Objemová jednotka obsahuje n elasticky aktivních řetězců:

$$dn = n \cdot 4\pi r^2 \cdot w(r) \cdot dr \quad (8.38)$$

Entropie nedeformované sítě S_N po dosazení ze vztahu (8.34):

$$S_N = \int_a^n s(r) dn = n(\text{konst} - \frac{3}{2}k) \quad (8.39)$$

Entropie deformované sítě S_D po dosazení ze vztahu (8.35):

$$S_D = \int_a^n s'(r) dn = n(\text{konst} - \frac{3}{2}kp^2) \quad (8.40)$$

Změna entropie při deformaci je dána rozdílem entropií S_N a S_D :

$$\Delta S = S_D - S_N = -1/2k \cdot n(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (8.41)$$

Změna Helmholtzovy energie (elastická deformační energie):

$$W = \Delta A = -T\Delta S = 1/2k \cdot nT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = 1/2RTv_e(I_1 - 3) \quad (8.42)$$

kde:

v_e - síťová hustota elasticity aktivních řetězců; pro ideální síť jsou všechny řetězce elasticky aktivní ($v_e=v$), síť neobsahuje žádné defekty v podobě intramolekulárních smyček či mechanických zapletení.

Obdobně jako u fenomenologického řešení použijeme rovnici (8.42) pro vyjádření vztahu mezi napětím a deformací pro dva základní typy namáhání – jednoosé protažení a smyk.

Při jednoosém protažení lze napětí vyjádřit jako poměr změny deformační energie (Helmholtzovy energie) a poměrného prodloužení:

$$\frac{d\Delta A}{d\lambda} = \sigma \quad (8.43)$$

Po dosazení do rovnice (8.42) a vyjádření deformace pro nestlačitelné těleso:

$$\Delta A = 1/2\nu_e RT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (8.44)$$

pak po derivaci a dosazení poměrného prodloužení α za deformaci:

$$\sigma = \frac{d\Delta A}{d\lambda} = 1/2\nu_e RT \left(2\lambda - \frac{2}{\lambda^2} \right) = \nu_e RT (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (8.45)$$

Nyní vyjádříme vztah mezi napětím a deformací pro případ prostého smyku. Po dosazení do rovnice (8.42) a vyjádření deformace pro nestlačitelné těleso:

$$\Delta A = 1/2\nu_e RT \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} + 1 - 3 \right) = 1/2\nu_e RT \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \quad (8.46)$$

Smykové napětí pak získáme po derivaci a dosazení smykové deformace γ za deformaci:

$$\tau = \frac{d\Delta A}{d\gamma} = \nu_e RT \gamma \quad (8.47)$$

kde:

$RT\nu_e$ – je teoretický smykový modul G_i , který je přímo úměrný koncentraci elasticky aktivních řetězců a absolutní teplotě.

Statistická teorie *kvalitativně* souhlasí s experimenty: tahová křivka esovitého tvaru, modul úměrný absolutní T a rostoucí s obsahem příčných vazeb, tažnost klesá, jestliže zkracujeme řetězce sítě.

Nezanedbatelný vliv na deformační chování kaučukových sítí mají další strukturní faktory vlivem přísad plniv, zřed'ovadel, stárnutí atd.