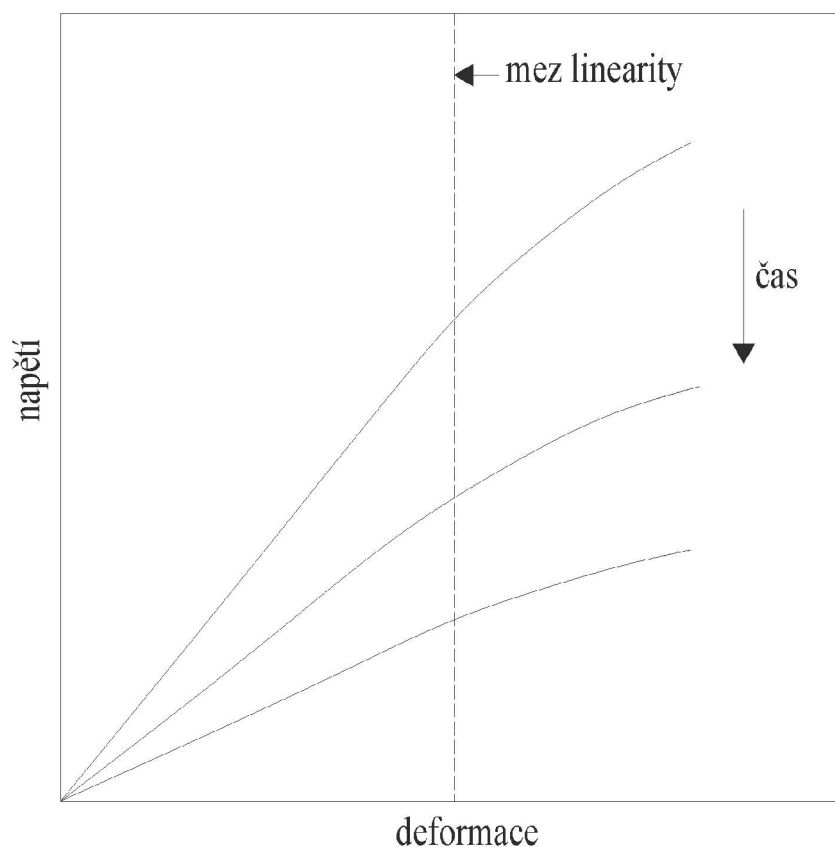


10 Lineární elasticita

Polymerní látky se deformují lineárně elasticky pouze v oblasti malých deformací a velmi pomalých deformací. Hranice mezi lineárním a nelineárním průběhem deformace (mez linearity) závisí na velikosti deformace, její rychlosti a průběhu jak znázorňuje Obr. 10.1.



Obr. 10.1: Vztah mezi napětím a deformací viskoelastické látky

Z fenomenologické teorie lineární viskoelasticity vyplývá obecné vyjádření přímé úměry mezi izochronickým napětím a deformací pro libovolně zvolený čas t :

$$\sigma(t) = G(t) \cdot \gamma_0 \quad (10.1)$$

kde:

$G(t)$ – je časově závislý relaxační modul pružnosti ve smyku.

Veličiny charakterizující viskoelastickou deformační odezvu v lineární oblasti jsou tedy časově závislé: časově závislý modul $G(t)$, popř. poddajnost $1/G(t)$, představující elastickou (termodynamicky vratnou) část a časově závislá viskozita $\eta(t)$, která reprezentuje viskózní (termodynamicky nevratnou) část deformace.

10.1 Přehled a definice viskoelastických funkcí

časově závislá křipová poddajnost ve smyku:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (10.2)$$

časově závislý kríповý modul pružnosti ve smyku:

$$G_c(t) = \frac{\sigma_0}{\gamma(t)} \quad (10.3)$$

časově závislý kríповý modul pružnosti v tahu:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (10.4)$$

časově závislý relaxační modul pružnosti ve smyku:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (10.5)$$

časově závislý relaxační modul pružnosti v tahu:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (10.6)$$

10.2 Relaxační a retardační spektra

Přesný vztah mezi relaxačním modulem $G(t)$ a kríповou poddajností vyjadřuje konvoluční integrál. V praxi je tento vztah stanovován nejčastěji nepřímou - pomocí *relaxačních a retardačních spekter*.

Kelvinův či Maxwellův model je vhodný pro popis deformačního stavu polymerních látek pro krátké přechody. Pro delší přechody (více než 3 řády) je nutno použít **generalizovaný model**.

Generalizované modely jsou sestaveny na Boltzmanově principu superpozice.

10.2.1 Boltzmanův princip superpozice

Podle Boltzmanova principu superpozice je celkový důsledek řady příčin je roven součtu důsledků jednotlivých příčin.

Jeho fungování si vysvětlíme na příkladě polymerní látky s časově závislou poddajností $J(t)$, kterou budeme lineárně elasticky deformovat, Obr. 10.2.

Na látku je v čase λ_1 vloženo napětí $\Delta\sigma(\lambda_1)$, deformační odezva začne v čase $t = \lambda_1$:

$$\gamma_1 = \Delta\sigma(\lambda_1) \cdot J(t - \lambda_1) \quad (10.7)$$

V čase λ_2 vložíme další podnět $\Delta\sigma(\lambda_2)$, kterému bude odpovídat deformační odezva:

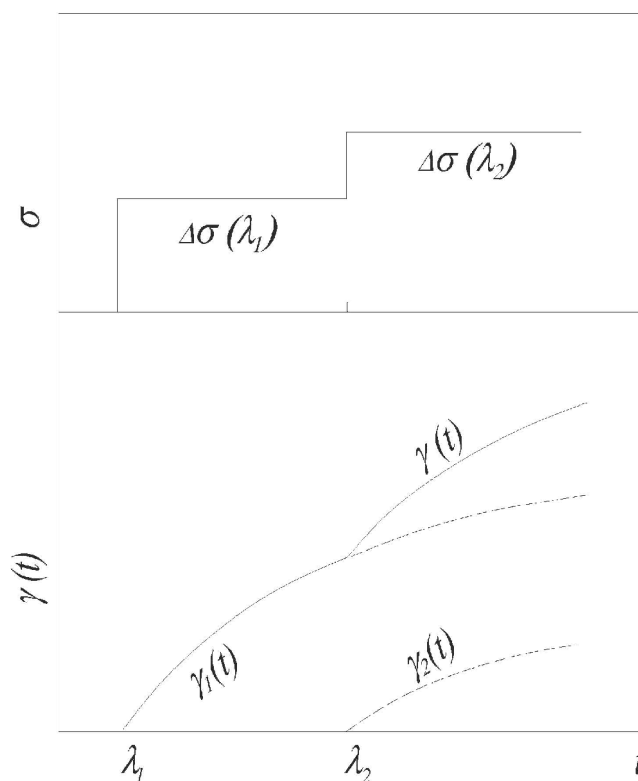
$$\gamma_2(t) = \Delta \sigma \lambda_2 \cdot \mathcal{J}(t - \lambda_2) \quad (10.8)$$

Celkovou deformaci pak vyjádříme superpozicí:

$$\gamma(t) = \Delta \sigma (\lambda_1) \cdot \mathcal{J}(t - \lambda_1) + \Delta \sigma (\lambda_2) \cdot \mathcal{J}(t - \lambda_2) \quad (10.9)$$

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^j \Delta \sigma (\lambda_i) \cdot \mathcal{J}(t - \lambda_i) \quad (10.10)$$

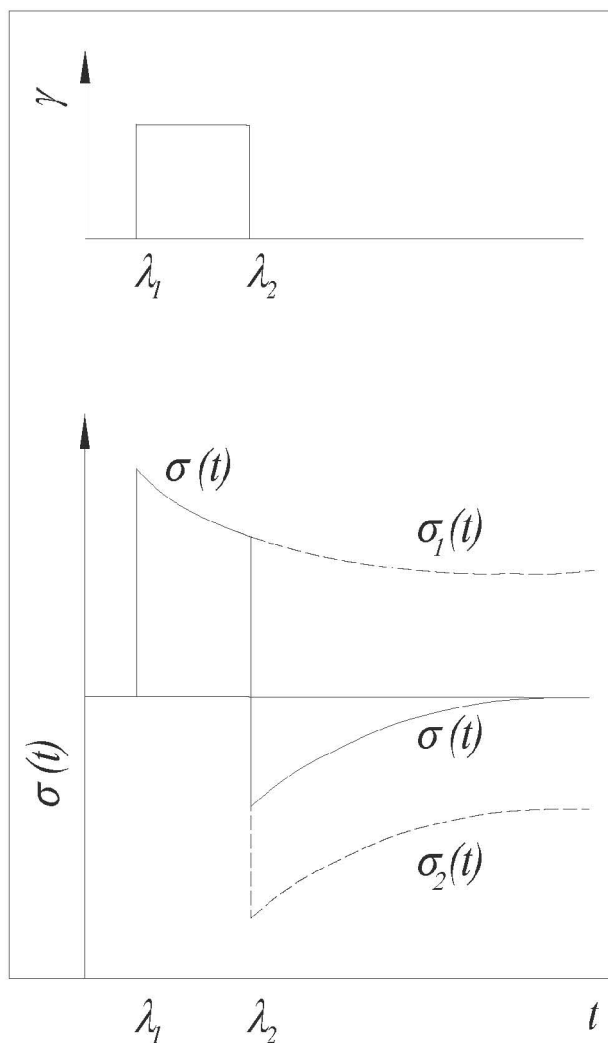
$$\gamma(t) = \int_0^t \sigma(\lambda) \cdot \mathcal{J}(t - \lambda) d\lambda \quad (10.11)$$



Obr. 10.2: Relaxační experiment

V případě, že by podnětem byla naopak deformace vkládaná postupně, jak je znázorněno na Obr. 10.3, lze napětíovou odezvu vyjádřit obdobně vztahem:

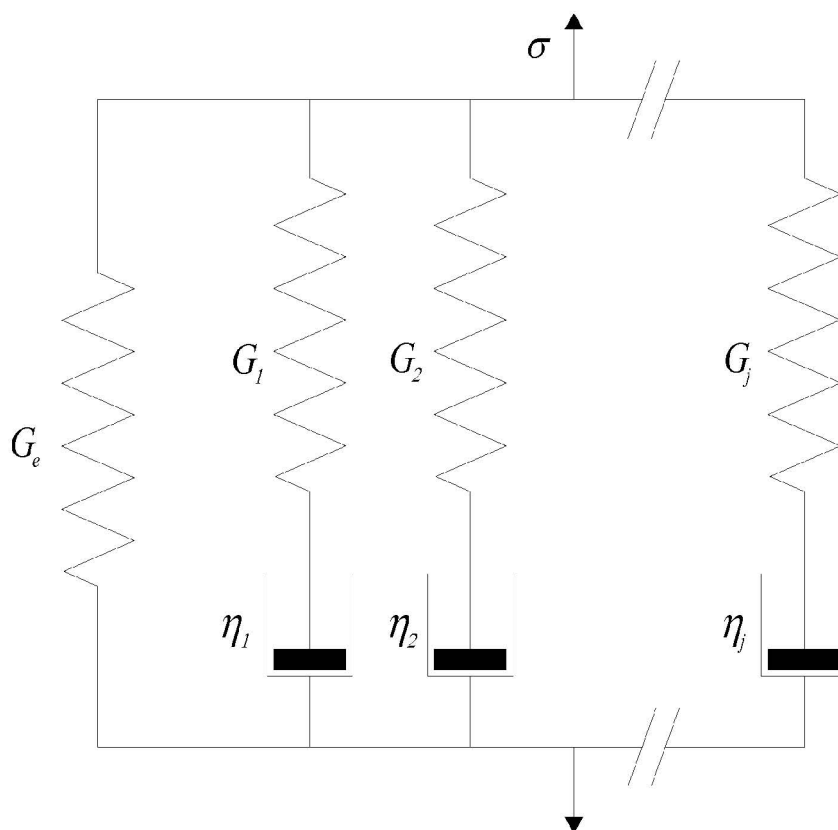
$$\sigma(t) = \int_0^t \dot{\gamma}(\lambda) \cdot G(t - \lambda) d\lambda \quad (10.12)$$



Obr. 10.3: Krípový experiment

10.2.2 Generalizovaný Maxwellův a Kelvinův model

Generalizovaný Maxwellův model je schématicky znázorněn na Obr. 10.4.



Obr. 10.4: Generalizovaný Maxwellův model pro j – prvků

Pro tento model platí:

$$G(t) = G_e + \sum_{i=1}^j G_i \cdot e^{-t/\lambda_i} \quad (10.13)$$

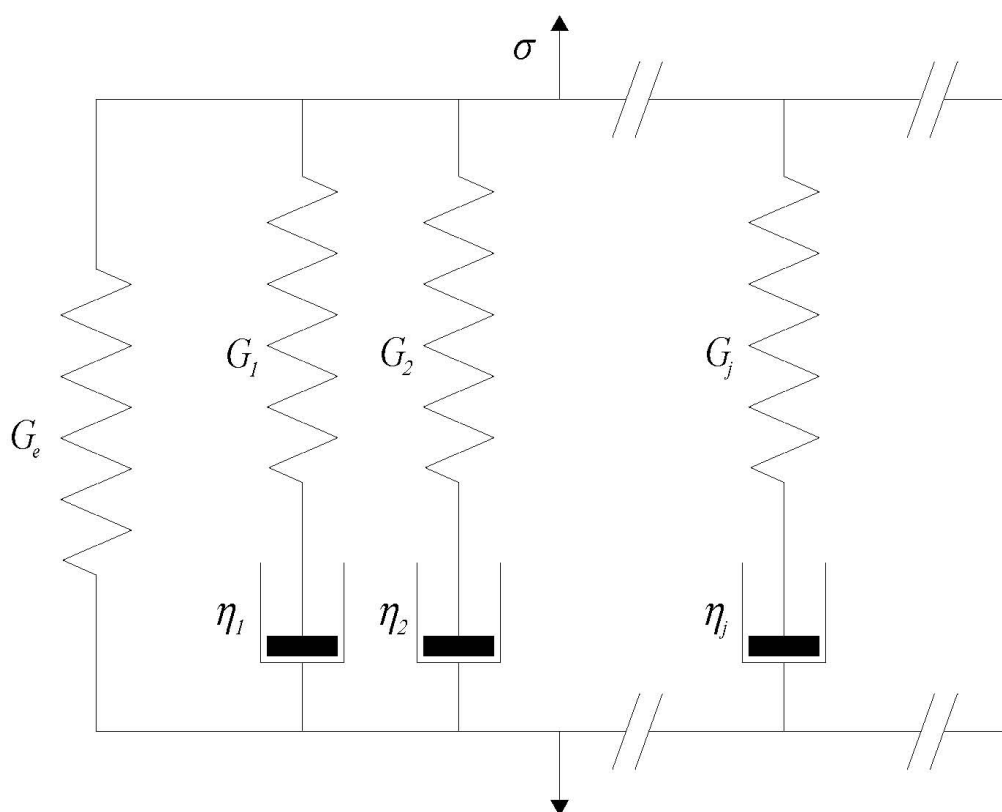
kde:

j – počet Maxwellových prvků

i – tý prvek má parametry G_i, λ_i

G_i – relaxační funkce (spektrum), $G_i = f(\lambda_i)$.

Pro nekonečně mnoho prvků je suma nahrazena integrálem a funkce G_i představuje *spektrum relaxačních dob* (Obr 10.5).

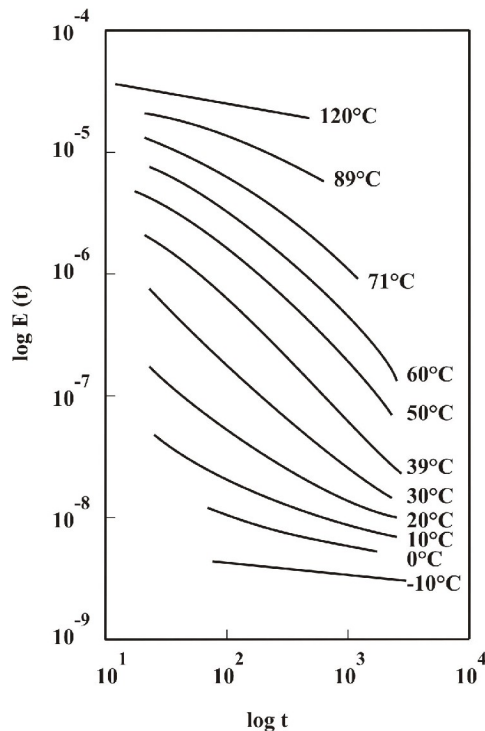


Obr. 10.5: Maxwellův model pro nekonečně mnoho prvků

10.3 Superpozice teplota -čas

Realizace dlouhodobých pokusů je značně časově omezená a u krátkodobých testů jen stěží proveditelná, přesto je důležité určit časový průběh viskoelastických veličin v co možná nejširším časovém rozmezí. Řešení poskytuje spojení časové a teplotní závislosti modulu popř. poddajnosti. Toto časově-teplotní spojení je možné, jelikož křivky časové závislosti v logaritmických souřadnicích mají podobný, vzájemně posunutý tvar, jak znázorňuje Obr. 10.6.

Čas a teplota se při viskoelastických pokusech chovají jako ekvivalentní parametry a vhodným posunutím kterékoliv křivky v horizontálním a vertikálním směru můžeme tuto křivku ztotožnit s křivkou odpovídající předem zvolené teplotě. Postup, při kterém ztotožňujeme křivky stanovené při různých teplotách, se nazývá **superpozice teplota-čas** a umožňuje nám zjistit chování látky při dané teplotě v časech experimentálně nedostupných.



Obr. 10.6: Časově-teplotní závislost viskoelastické funkce (časově závislého modulu pružnosti v tahu)

Princip časově-teplotní superpozice umožňuje vyjádřit závislost viskoelastických funkcí na čase a teplotě (která by bez jeho platnosti byla obecnou funkcí dvou proměnných) pomocí dvou funkcí jedné proměnné. Jedna z těchto funkcí je časová závislost viskoelastické funkce při dané teplotě, druhá udává posuv viskoelastických funkcí s teplotou.

Z kinetické teorie kaučukové elasticity vyplývá, že viskoelastické funkce naměřené při určité teplotě T_0 souvisí s hodnotami naměřenými při jiné teplotě T a tato souvislost se dá vyjádřit vztahy:

$$E_{T_0}(t) = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{\rho \cdot T} \cdot E_T(a_T \cdot t) \quad (10.14)$$

nebo

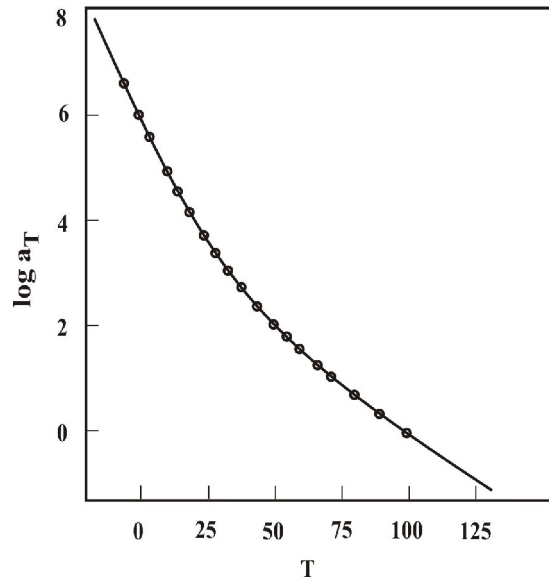
$$D_{T_0}(t) = \frac{\rho \cdot T}{\rho_0 \cdot T_0} \cdot D_T(a_T \cdot t) \quad (10.15)$$

kde:

ρ_0 – hustota při teplotě T_0

ρ – hustota při teplotě T

a_T – posuvný (*shift*) faktor.



Obr. 10.7: Teplotní závislost posuvného faktoru na teplotě pro experimentální hodnoty zobrazené na Obr. 10.6

Zpracování dílčích výsledků, které naměříme při teplotě T a čase t a chceme převést na teplotu T_0 a čas $a_T t$, provedeme postupně ve dvou krocích:

hodnoty viskoelastických funkcí (E , D) redukuje na referenční teplotu T_0 tak, že vynásobíme (E) nebo vydělíme (D) faktorem: $(\rho_0 T_0)/(\rho T)$, a tím odstraníme změnu těchto funkcí s teplotou v kaučukovité oblasti. Velmi často se při této transformaci zanedbává změna hustoty polymeru s teplotou, neboť je malá.

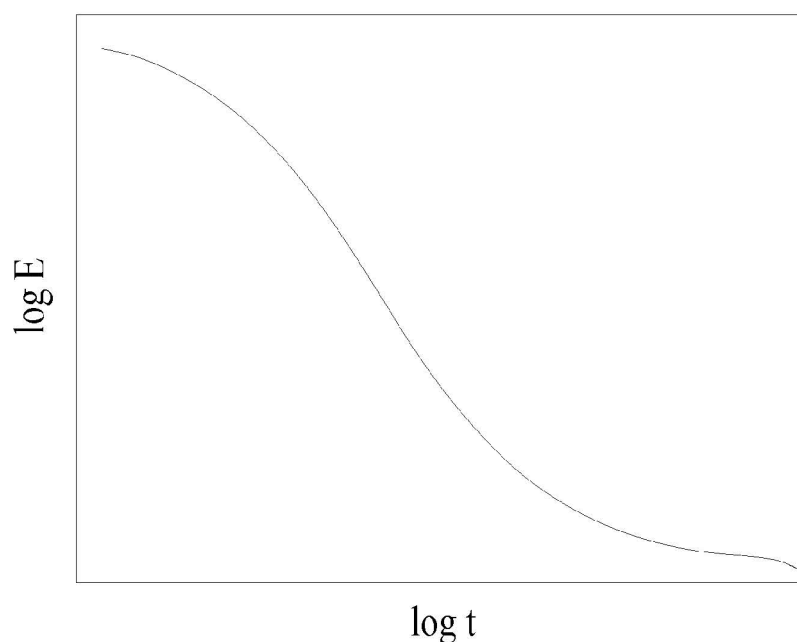
ve druhé fázi se dané závislosti posouvají horizontálně podél časové osy, až se přivedou ke krytí s křivkou platnou pro zvolenou referenční teplotu T_0 . Tím získáme posouvací faktor a_T . Je zřejmé, že operaci musíme provádět v grafu s logaritmickými souřadnicemi, abychom násobené $a_T t$ převedli na součet $\log t + \log a_T$.

Na základě tohoto postupu získáme dvě křivky:

závislost posouvacího faktoru a_T na teplotě T (Obr. 10.7)

generalizovanou křivku dané funkce na čase (Obr. 10.8).

Tyto dvě funkce nám nyní popisují celé relaxační chování polymeru v oblasti lineární viskoelastické v přechodové a kaučukovité oblasti, a to v širokém rozmezí teplot a časů.



Obr. 10.8: Generalizovaná křivka sestavená na základě experimentálních dat z Obr. 10.6.

Pro závislost posouvacího faktoru a_T na teplotě odvodili Williams, Landel a Ferry vztah (WLF rovnice viz Kapitola 3.1), kterým lze tuto závislost popsat:

$$\log a_T = - \frac{C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (10.16)$$

Určením konstant C_1 a C_2 získáme tedy matematický vztah pro posouvací faktor dané viskoelastické funkce pro referenční teplotu T_0 .

$$\log a_T = - \frac{8,86 \cdot (T - T_0)}{101,6 + T - T_0} \quad (10.17)$$

když:

referenční teplota $T_0 = T_g + 45^\circ\text{C}$.

Williams, Landel a Ferry tak vyjádřili myšlenku, že pro viskoelastické materiály jsou čas a teplota natolik podobné faktory, že je možné pomocí experimentálních hodnot viskoelastické funkce pro jednu teplotu, stanovit jejich hodnoty při jiné teplotě prostým horizontálním posuvem po časové ose.

Superpozice teplota-čas se obvykle používá jako čistě empirický vztah, a proto je třeba brát v úvahu i její limity. Pro semikrystalické polymery tento vztah platí pro teplotní oblast nad teplotou tání, zatímco pro amorfny polymery byly odchylky zaznamenány kolem teploty skelného přechodu. Vysoce rozvětvené polyetylény dávají jen přibližnou superpozici dat. Při aplikaci superpozice pro polymery se širokou distribucí molekulárních hmotností bylo zjištěno, že není možno dosáhnout jednotné křivky v celé časové škále. Přesto, jak dokazují výsledky pečlivých experimentů pro širokou časovou oblast, základní hypotéza časově-teplotní superpozice je správná.