

Josef Janáček

D 1 Základní pojmy

- D 1.1 Vztah mezi napětím a deformací ideálně elastického tělesa
- D 1.2 Relaxace napětí
- D 1.3 Creep
- D 1.4 Jednotlivé příspěvky k napětí a k deformaci
- D 1.5 Různé druhy deformací
- D 1.6 Lineární a nelineární deformační chování
- D 1.7 Statické a dynamické experimenty
- D 1.8 Komplexní modul a komplexní poddajnost

D 2 Viskoelastické modely

- D 2.1 Maxwellův model
- D 2.2 Voigtův model
- D 2.3 Složené modely

D 3 Princip superpozice čas-teplota

- D 3.1 Teplotní závislost modulu elasticity
- D 3.2 Časová závislost modulu elasticity
- D 3.3 Ekvivalence času a teploty

Pozn. Tato dodatečně zařazená kapitola vznikla zkrácením a drobnými úpravami 10. kapitoly ze skript Základy makromolekulární fyzikální chemie a fyziky, část II (Malé makromolekulární monografie, svazek 7, UMCH ČSAV, Praha 1970). Doporučujeme ji čtenářům neznalým základů viskoelasticity polymerů jako průpravu ke studiu kapitoly 2.

Redakce

D 1 ZÁKLADNÍ POJMYD 1.1 VZTAH MEZI NAPĚTÍM A DEFORMACÍ IDEÁLNĚ ELASTICKÉHO
TĚLESA

Tělesa se v důsledku působení vnějších sil deformují, tj. mění obecně svůj tvar i objem. Deformace těles může probíhat různým způsobem; pro vysvětlení základních představ si pro začátek vybereme jednoduché jednosměrné protažení a budeme předpokládat, že půjde o deformace velmi malé. Mezi tahovým napětím σ a tahovou deformací ϵ ideálně elastického tělesa, např. tyče (podmínku ideální elasticity v oblasti malých deformací splňují krystaly, ocel apod.), platí *Hookeův zákon*, který lze psát ve tvaru

$$\sigma = E \epsilon. \quad (D-1)$$

Konstantu úměrnosti (E) mezi napětím a deformací nazýváme *modulem elasticity* v tahu (Youngův modul): $\sigma = f/A$, kde f je tahová síla, A průřez tyče v cm a ϵ je bezrozměrná veličina ($\epsilon = (l - l_0)/l_0$, kde l_0 je původní a l deformovaná délka tyče).

Podle rovnice (D-1) je napětí v průřezu tyče úměrné její deformaci. Modul E není tedy závislý na velikosti použitého napětí nebo naopak na velikosti použité deformace. Modul E rovněž nezávisí na čase, to znamená, že deformace vyvolaná působením určitého napětí vznikne okamžitě a s časem se již nemění; podobně také napětí vznikne v důsledku deformování tělesa na určitou deformaci ϵ okamžitě a zůstane stále stejné. Je tedy jedno, zda deformujeme na určitou, předem zvolenou deformaci a měříme potřebné napětí k zachování této deformace, nebo působíme určitým napětím a měříme výslednou deformaci tyče; v obou případech je konstanta úměrnosti, modul E , stejná.

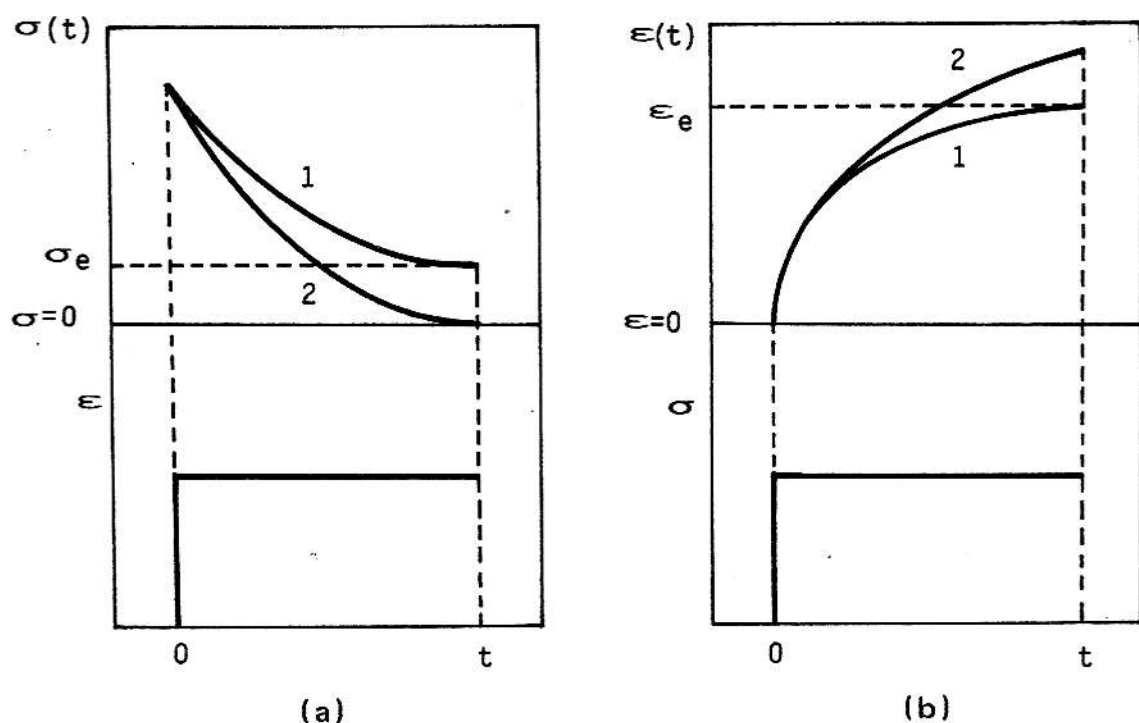
D 1.2 RELAXACE NAPĚTÍ

Pro těleso tvořené makromolekulární látkou je vztah mezi napětím a deformací složitější. Jestliže je těleso v čase $t = 0$

deformováno na konstantní tažení deformaci ϵ , pak napětí potřebné k zachování této deformace bude s časem klesat a zároveň bude klesat i konstanta úměrnosti mezi napětím a deformací (obráz. D-1a). Tento druh pokusu, který nazýváme *relaxačním pokusem*, lze vyjádřit vztahem

$$\sigma(t) = E(t) \epsilon, \quad (D-2)$$

kde $\sigma(t)$ je časově závislé napětí, $E(t)$ časově závislý Youngův modul elasticity a ϵ zvolená konstantní deformace. Pokles hodnoty $\sigma(t)$ resp. $E(t)$ s časem má exponenciální tvar. V případě, že jde o trojrozměrnou polymerní síť (křivka 1), napětí klesá k určité mezi; tuto mez nazýváme hodnotou rovnovážného napětí σ_e a odpovídající modul rovnovážným modulem E_e (index e zde značí rovnováhu, equilibrium). U lineárního nesíťovaného polymeru napětí, a tedy i modul, klesají s časem k nule. Rychlost poklesu závisí na molekulové váze polymeru, teplotě pokusu a jiných činitelích (křivka 2).



Obr. D 1: (a) Schéma pokusu relaxace napětí (vzorek je deformován v čase $t = 0$). (b) Schéma pokusu creepu (napětí je zavedeno v čase $t = 0$). Křivka 1: případ trojrozměrných polymerních sítí, křivka 2: případ nesíťovaných polymerů.

D 1.3 CREEP

Můžeme realizovat rovněž opačný pokus. V čase $t = 0$ lze deformovat měřené těleso působením určitého napětí σ , které budeme zachovávat během celého pokusu na konstantní hodnotě. Deformace tělesa nezůstane konstantní, nýbrž poroste s časem (obr. D-1b). Tento pokus, který nazýváme *pokusem creepu*, lze charakterizovat vztahem

$$\varepsilon(t) = D(t) \sigma, \quad (D-3)$$

kde $\varepsilon(t)$ je časově závislá deformace, $D(t)$ konstanta úměrnosti, tj. *časově závislá tahová poddajnost*. Na rozdíl od Hookova tělesa však $1/D(t) \neq E(t)$, takže relaxační i creepový pokus dávají odlišné informace, jejichž vzájemný přepočít je složitější. Analogicky, jako v případě relaxace napětí, dosahuje deformace u trojrozměrného síťovaného polymeru určité rovnovážné hodnoty ε_e (křivka 1), které odpovídá *rovnovážná poddajnost* D_e (steady state compliance). Jestliže polymer není síťován, deformace narůstá tak dlouho, pokud působí napětí (křivka 2).

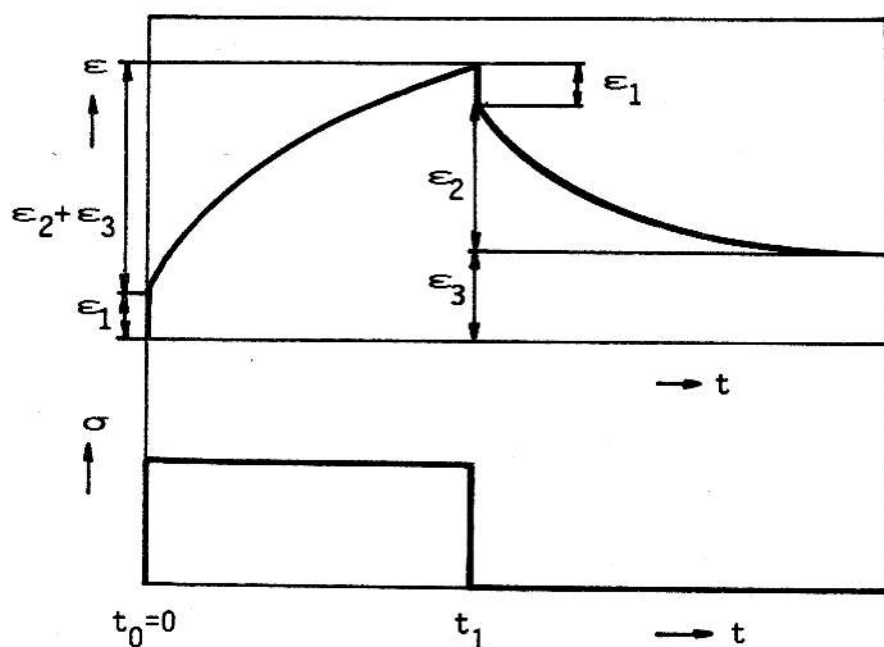
D 1.4 JEDNOTLIVÉ PŘÍSPĚVKY K NAPĚTÍ A K DEFORMACI

Jak hodnotu časově závislého modulu $E(t)$, tak poddajnosti $D(t)$ lze dále rozdělit na jednotlivé komponenty. Pro relaxaci napětí lze psát:

$$E(t) = E_e + E_o [1 - \phi(t)], \quad (D-4)$$

kde $\phi(t)$ je relaxační funkce rostoucí s časem od nuly do jedné. E_o je zde hodnota modulu odpovídající velmi krátkým časům, pro většinu polymerů rovná $10^3 - 10^5$ MPa ($1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa} = 10^6 \text{ N.m}^{-2}$). E_e má u sítí hodnotu řádu 0,1-10 MPa a je rovna nule v případě lineárních polymerů. Pro $t = 0$, $E(t) = E_e + E_o \approx E_o$ (protože $E_o \gg E_e$). Příspěvky k časově závislé deformaci při pokusu creepu lze rozdělit do tří komponent:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3; \quad (D-5)$$



Obr. D-2: Schéma pokusu zpětného creepu (v čase t_1 přestane působit napětí σ_0); ϵ_1 okamžitá deformace, ϵ_2 časově závislá mechanicky vratná deformace, ϵ_3 nevratná deformace odpovídající viskoznímu toku.

pro příspěvky poddajnosti tedy platí:

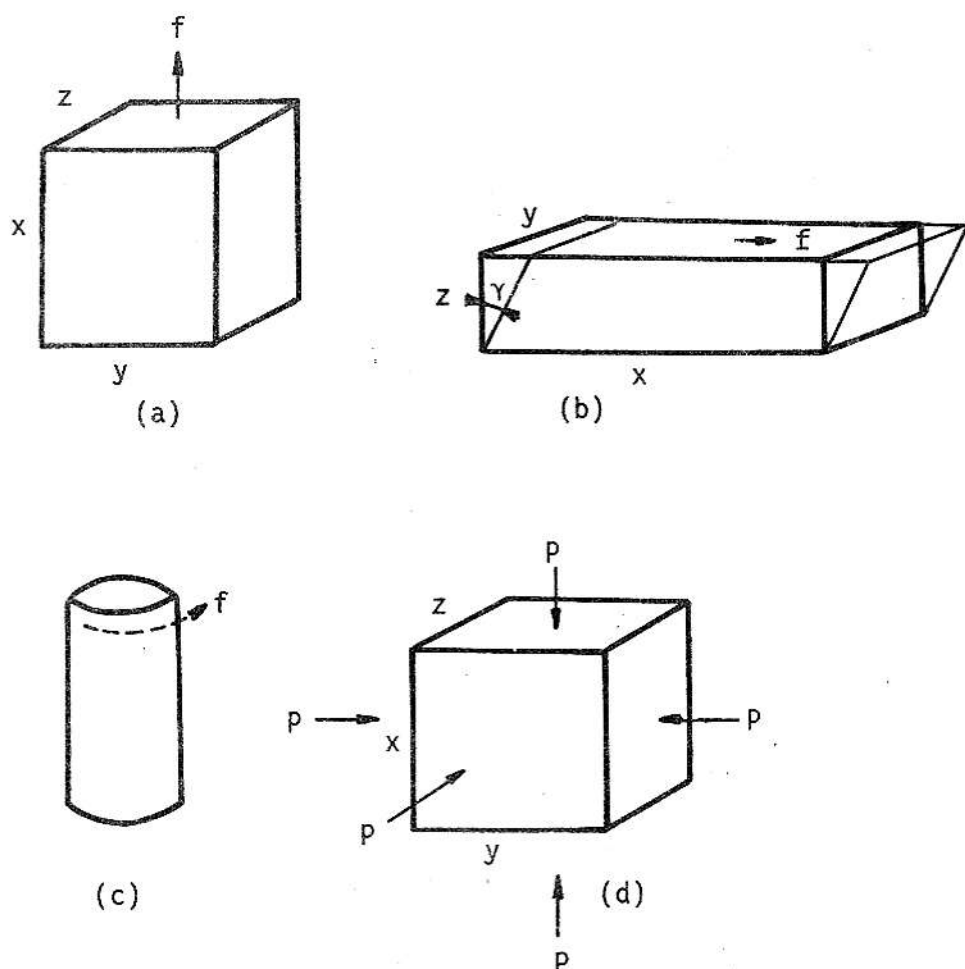
$$D(t) = D_0 + D \psi(t) + t/\eta . \quad (D-6)$$

Hodnota $\epsilon_1 = \sigma D_0$ odpovídá okamžité, hookovské, časově nezávislé deformaci, která je u polymerů velmi malá (několik procent); poddajnost D_0 má hodnotu $10^{-5} - 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ a uplatňuje se především při velmi krátkých časech měření, kdy příspěvky obou dalších členů jsou velmi malé. $\epsilon_2 = D\psi(t)$ je časově závislá deformace; $\psi(t)$, zpožděná elastická funkce, nabývá s časem hodnot od nuly do jedné a tedy pro velmi dlouhé časy experimentu $\epsilon_2 = \sigma D$. D má řádově hodnotu $0,1-10 \text{ MPa}^{-1}$; protože $D_0 \ll D$, platí pro síťované polymery $D_0 + D \approx D \approx D_e$ (viskozní člen se neuplatňuje). Posledním lineárně časově závislým příspěvkem deformace je $\epsilon_3 = t/\eta$, který se uplatňuje u lineárních polymerů s viskozitou η . Experimentálně lze oddělit oba časově závislé příspěvky k deformaci ϵ_2 a ϵ_3 zpět-

ným *creepem*, který je schematicky ukázán na obrázku D-2. Napětí vložené na vzorek má za následek vznik okamžité deformace ε_1 v čase $t = 0$; s časem pak roste hodnota $\varepsilon(t)$ v důsledku časových změn jak ε_2 , tak ε_3 . Příspěvek členu ε_2 je dokonale vratný, členu ε_3 dokonale nevratný. Jakmile přestane vnější napětí působit v čase $t = t_1$, deformace vzorku opět klesá podobným časově závislým mechanismem; jeho trvalá deformace, která nevymizí ani po velmi dlouhé době, odpovídá deformaci ε_3 , a pak $\eta = t_1/\varepsilon_3$.

D 1.5 RŮZNÉ DRUHY DEFORMACÍ

Doposud jsme uvažovali pouze jediný typ deformace, a to *jednoduché jednosměrné protažení*. Jestliže tahová deformace hranolu o stranách x , y a z (obr. D-3a) probíhá ve smě-



Obr. D-3: Schémata různých typů deformací: (a) jednoduché jednosměrné protažení, (b) prostý smyk, (c) torze, (d) všestranné stlačení.

ru osy x ($\epsilon_x = \Delta x/x$), pak vznikají i deformace ve směru dalších dvou os ($\epsilon_y = \Delta y/y$ a $\epsilon_z = \Delta z/z$); tyto jsou ovšem negativní. Pro malé deformace platí pak vztah $\epsilon_y = \epsilon_z = -\mu\epsilon_x$. μ nazýváme Poissonovou konstantou, kterou lze definovat jako funkci změny objemu měřené látky V vztahem

$$\mu = [1 - (1/V)dV/d\epsilon]/2 ; \quad (D-7)$$

její velikost se pohybuje v rozmezí $\mu = 0 - 0,5$. Jestliže $\mu = 0$, pak u deformovaného tělesa nenastanou změny v průřezu ve směru kolmém na směr působení napětí ($\epsilon_y = 0$, $\epsilon_z = 0$) a rozměry stran y a z se nemění; protože hodnota ϵ_x není nulová, objem měřeného tělesa se zvyšuje. Jestliže $\mu = 0,5$, objem tělesa se při deformaci nemění (případ ideálního kaučuku). Pro většinu polymerů, které nejsou v kaučukovitém stavu, se konstanta μ pohybuje v rozmezí $\mu = 1/4$ až $1/3$.

Dalšími dvěma druhy deformace jsou *prostý smyk* a *všestranné stlačení*. Při prostém smyku se mění pouze tvar deformovaného tělesa, zatím co jeho objem zůstává konstantní; všestranné stlačení má za následek pouze objemové změny, zatímco tvar tělesa zůstává zachován. Schéma deformace hranolu prostým smykem je uvedeno na obr. D-3b. Hranol je připevněn k podložce plochou xy , jeho horní souběžná plocha je podrobena působení síly f ve směru osy x . Smyková deformace γ je rovna tangente úhlu, který svírá hrana z před a po deformaci. Mezi napětím σ a deformací γ platí vztah $\sigma = f/A = G\gamma$, kde G je modul elasticity ve smyku. K totožným výsledkům (kdy objem deformovaného tělesa zůstává konstantní) docházíme deformací tělesa krutem (torzí) (obr. D-3c). Při pokusu všestranného stlačení je těleso podrobeno všestrannému tlaku (hydrostatickému). Platí zde $K = -P/(\Delta V/V)$, kde P je hydrostatický tlak, K modul, ΔV objemová změna měřeného tělesa (je záporná). V případě, že Poissonova konstanta $\mu = 1/2$, je těleso nestlačitelné a modul všestranného stlačení je rovný nekonečnu.

Ve svém výkladu se nadále přidržíme symbolů smykových charakteristik, tj. modulu $G(t)$, poddajnosti $J(t)$ a deformace γ , které se obvykle používají v literatuře tehdy, není-li druh deformace přesně specifikován. Prostý smyk je

pokládán za nejvýznamnější druh deformace, při níž nedochází k objemovým změnám a již lze experimentálně realizovat na polymerech jak v tuhé, tak i v kapalně fázi.

D 1.6 LINEÁRNÍ A NELINEÁRNÍ DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ

Na počátku svých úvah jsme vyšli z předpokladu, že se pohybujeme v oblasti velmi malých deformací. Oblast, ve které platí vztahy (D-2) a (D-3), nazýváme lineární deformační oblastí. Pro polymery však platí určité meze linearoty, ať již definované deformací nebo napětím, kdy dříve definované vztahy přestávají platit (často při velikosti deformace několik procent). Pro ideálně elastickou látku lze experimentálně zjistit mez linearoty měřením modulu při různě velkých deformacích - jestliže modul přestává být konstantou, je mez linearoty překročena. U makromolekulárních látek je nutno uvažovat i časové faktory. Princip linearoty platí, platí-li Boltzmannův princip superpozice, tj. napětí resp. deformace makromolekulární látky se sčítají s ohledem na čas jejich působení. Jestliže např. platí $\gamma(t) = \sigma_0 J(t)$, pak pro napětí σ_0 a σ_1 , které byly aplikovány v čase $t_0 = 0$ (tj. současně), lze analogicky psát, že $\gamma(t) = (\sigma_0 + \sigma_1) J(t)$. Jestliže je aplikováno napětí σ_1 v čase $t = t_1$, pak celková deformace bude

$$\gamma(t) = \sigma_0 J(t) + \sigma_1 J(t-t_1) \quad (D-8)$$

a obecně pro napětí σ_i aplikované v časech t_i lze psát

$$\gamma(t) = \sum_{i=0}^{t=t_i} \sigma_i J(t-t_i) \quad (D-9)$$

D 1.7 STATICKÉ A DYNAMICKE EXPERIMENTY

Relaxaci napětí a creep nazýváme statickými experimenty. Jejich předností je možnost sledování viskoelastických charakteristik ve velmi dlouhých časech. Statické experimenty nejsou naproti tomu vhodné pro získání informací o mechanickém chování makromolekulárních látek v krátkých časech (např.

časech kratších než 1 s), a to proto, že jednak je zapotřebí určitého časového intervalu k vložení napětí nebo deformace, jednak je jejich určení v krátkých časech a s dostatečnou přesností obtížně proveditelné. Z toho důvodu je pro zjištění časového průběhu modulu nebo poddajnosti v krátkých časech používáno dynamických experimentů, kdy měřený vzorek je namáhán cyklicky se měnícím napětím nebo je naopak cyklicky deformován na určitý stupeň deformace.

D 1.8 KOMPLEXNÍ MODUL A KOMPLEXNÍ PODDAJNOST

Předpokládejme, že napětí vzorku se mění sinusově podle vztahu

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (D-10)$$

kde $\omega = 2\pi f$ je kruhová frekvence (úhlová rychlost), f je frekvence v s^{-1} , σ_0 je amplituda napětí. V důsledku měnícího se napětí se mění sinusově i deformace vzorku. U ideálního elastického tělesa by tato deformace probíhala podle podobného vztahu

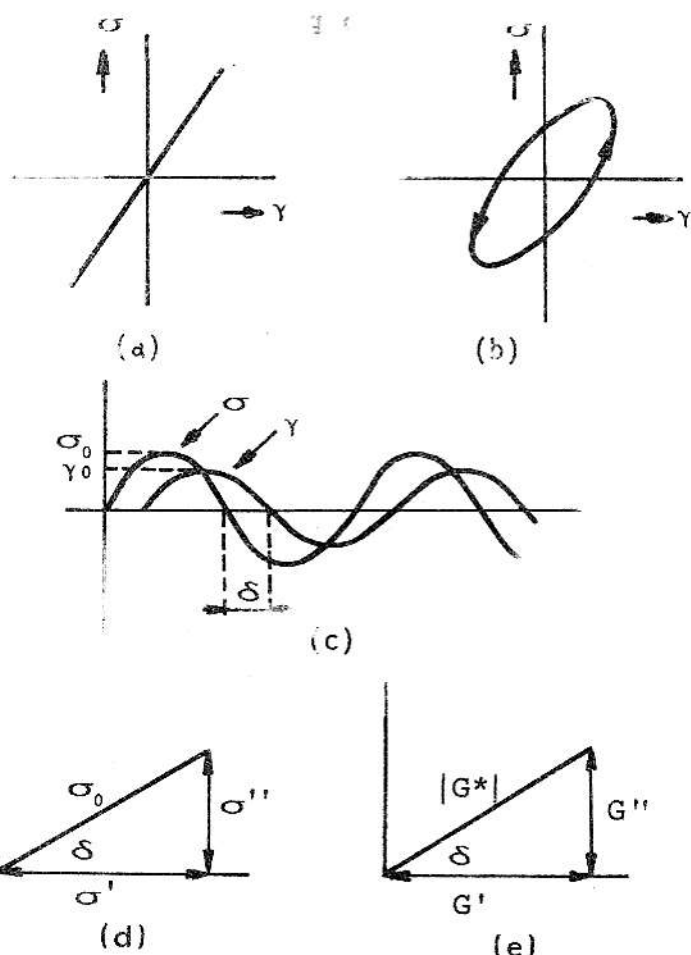
$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (D-11)$$

a vztah mezi napětím σ a deformací γ by bylo možno vyjádřit schematem uvedeným na obr. D-4a. Ve skutečnosti se část energie dodané při jednotlivých cyklech ztrácí ve formě tepla, a v důsledku toho je průběh deformace fázově posunutý za napětím. Platí pak vztah

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta), \quad (D-12)$$

kde δ je fázový posuv.

Z molekulárního hlediska je možno si představit vznik ztrát takto: na střídavě se měnící napětí reaguje segment molekuly, u něhož požadovaná změna konformace nastane za určitý čas τ . Jestliže se napětí mění s vysokou frekvencí a nabude tak za čas $t \ll \tau$ řadu jak kladných, tak záporných hodnot σ_0 , je pochopitelné, že segment molekuly nestačí reagovat, nemění svoji polohu a ztráty jsou tedy nulové. Naopak, jestliže se mění napětí s velmi pomalou frekvencí, pak



D-4: Schéma dynamického pokusu: (a) průběh závislosti napětí na deformaci ideálně elastického tělesa, (b) průběh závislosti napětí na deformaci makromolekulární látky, (c) časová závislost sinusově se měnícího napětí a deformace posunutého o fázový úhel δ , (d) rozklad amplitudy napětí na složku ve fázi s deformací a na složku posunutou o 90° , (e) rozklad komplexního smykového modulu elasticity (G^*) na reálnou (G') a imaginární (G'') složku.

zpoždění τ je zanedbatelné proti času t , potřebnému k proběhnutí jednoho cyklu, a ztráty jsou pak rovněž velmi malé. Pouze tehdy, když je frekvence střídání silového pole srovnatelná s dobou potřebnou k pohybu našeho segmentu, segment reaguje na vnější pole s časovým zpožděním, které je maximální tehdy, když jsou oba časy totožné. Tehdy se rovněž přeměňuje maximální část dodané energie v teplo a posuv deformace za napětím nebo naopak je největší.

Schematicky lze vztah mezi napětím a deformací viskoelastické látky při dynamickém experimentu znázornit obrázkem D-4b nebo současným vynesemím průběhu napětí a deforma-

ce v závislosti na čase (obr. D-4c). Pro definici dynamických modulů použijme tuto úvahu: vektor velikosti σ_0 , umístěný svým počátkem v ose kartezských koordinát, se otáčí kolem tohoto počátku úhlovou rychlostí ω , následován vektorem o velikosti γ_0 , který je zpožděn o úhel δ . Rozložíme-li vektor σ_0 do dvou složek, jednu ve fázi s vektorem deformace $\gamma_0(\sigma')$, druhou fázově posunutou o 90° (σ''), pak pro tyto složky platí (obr. D-4d):

$$\sigma' = \sigma_0 \cos \delta ;$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \sin \delta .$$

Dynamické moduly lze pak definovat na jejich základě takto (obr. D-4e):

$$G' = \sigma' / \gamma_0 = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos \delta = |G^*| \cos \delta ; \quad (D-13)$$

$$G'' = \sigma'' / \gamma_0 = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin \delta = |G^*| \sin \delta . \quad (D-14)$$

Z toho vyplývá

$$\sqrt{G'^2 + G''^2} = |G^*| . \quad (D-15)$$

Ke stejným závěrům dojdeme, zavedeme-li komplexní veličiny; z tohoto důvodu je hodnota G' nazývána často reálnou složkou, G'' imaginární složkou *komplexního modulu* G^* a platí tedy, že $G^* = G' + iG''$. Podobně pro složky *komplexní poddajnosti* lze psát $J^* = J' - iJ''$. Poměr G''/G' nebo J''/J' , velmi často užívaný, označujeme jako *tangentu ztrátového úhlu* $\tan \delta$. Mezi komplexní poddajností J^* a komplexním modulem G^* platí vztah:

$$J^* = 1/G^* , \quad (D-16)$$

a pro závislost jednotlivých komponent modulu a poddajnosti lze odvodit výrazy

$$J' = G' / (G'^2 + G''^2) = (1/G') (1 + \tan^2 \delta) ;$$

$$J'' = G'' / (G'^2 + G''^2) = (1/G'') [1 + (\tan^2 \delta)^{-1}] .$$

Podobně pro moduly platí analogické vztahy

$$G' = J' / (J'^2 + J''^2) = (1/J') / (1 + \operatorname{tg}^2 \delta) ;$$

$$G'' = J'' / (J'^2 + J''^2) = (1/J'') / [1 + (\operatorname{tg}^2 \delta)^{-1}] .$$

Pro vyjádření výsledků dynamického pokusu lze rovněž použít složky komplexní viskozity η^* , kdy platí

$$\eta^* = G^* / i\omega , \quad (D-17)$$

takže

$$\eta' = G'' / \omega ; \quad (D-18)$$

$$\eta'' = G' / \omega . \quad (D-19)$$

η' je zde dynamická viskozita, η'' imaginární složka dynamické viskozity. Dynamické viskozity se často s výhodou používá v diskusi o dynamickém chování nesíťovaných polymerů, protože při velmi malých frekvencích η' se blíží viskozitě polymeru, η .

Podobně jako složky komplexní poddajnosti se chovají reálná a imaginární složka komplexní (elektrické) *permittivity* $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$. Permittivita je určována počtem dipólů a jejich momentem. V oblasti hlavního přechodu je permittivita ϵ' velká, když frekvence dipólů je větší než frekvence střídavého vnějšího elektrického pole; je naopak nízká, když frekvence vnějšího pole je tak vysoká, že dipóly toto střídavé pole již sledovat nestačí. V obou zmíněných případech je hodnota imaginární složky ϵ'' (ztrátový faktor) nízká. Při určité frekvenci mohou pohyby dipólů změny elektrického pole sledovat a tehdy ztrátový faktor dosahuje svého maxima.

D 2.1 MAXWELLŮV MODEL

Velmi užitečné pro pochopení viskoelastického chování polymerů bylo zavedení modelových představ. Na obr. D-5a je znázorněn model ideálně elastické spirály kombinované v sérii s tlumicím válcem. Předpokládejme, že pružina má modul $G = 1/J$ ($N.m^{-2}$) a tlumicí válec obsahuje kapalinu o viskozitě η ($N.s.m^{-2}$). Jejich poměr $\tau = \eta/G$ budeme nazývat *relaxačním časem*. Uvedený model, nazývaný Maxwellovým modelem, může být použit ke znázornění relaxace napětí polymerů. Předpokládejme, že deformujeme model v čase $t = 0$ na určitou konstantní deformaci (posunutí konců Maxwellova modelu pokládáme za deformaci γ a celkovou sílu působící na model za napětí σ - model má jednotkový průřez a délku - a jak pro pružinu, tak pro válec použijeme symbolů pro smykové veličiny). Pružina, která této deformaci dosáhla v nulovém čase, má snahu se vracet do původního stavu; tento návrat je však brzděn tlumicím efektem kapalin ve válci.

Deformaci elastického členu lze vyjádřit Hookovým zákonem ve tvaru $\sigma_1 = G \gamma_1$ a tedy $d\sigma_1/dt = G (d\gamma_1/dt)$. Pro viskozní člen platí podle Newtonova zákona viskozního toku vztah $\sigma_2 = \eta (d\gamma_2/dt)$. Pro uvedenou kombinaci elementů lze psát vztahy $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$, $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, z nichž vyplývá, že

$$d\gamma/dt = 1/G(d\sigma/dt) + (1/\eta)\sigma. \quad (D-20)$$

Odtud vidíme, že změna deformace soustavy s časem závisí jednak na elastické, jednak na viskozní komponentě. Pro náš pokus relaxace napětí platí $d\gamma/dt = 0$; pak

$$(1/G)(d\sigma/dt) = (-1/\eta)\sigma = (-1/\tau G)\sigma,$$

tedy

$$d\sigma/dt = (-1/\tau)\sigma$$

a

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (D-21)$$

Relaxační čas lze definovat na základě výše uvedeného vztahu jako dobu, během které napětí σ_0 klesne na hodnotu σ_0/e . Pro $t = 0$, $\sigma(t) = \sigma_0$, pro $t \gg \tau$ se $\sigma(t)$ blíží nule. Graficky lze znázornit průběh relaxace napětí obrázkem D-1a. Protože $\sigma(t)/\gamma = G(t)$ a $\sigma_0/\gamma = G_0$, lze rovněž psát $G(t) = G_0 \exp(-t/\tau)$. V případě, že Maxwellův model je použit pro pokus creepu, je zřejmé, že $J(t) = J_e + t/\eta$.

D 2.2 VOIGTŮV MODEL

Je-li zapojena pružina s válcem paralelně, vzniká Voigtův element, který je výhodný pro znázornění průběhu creepu (obr. D-5b). Systém podrobený konstantnímu zatížení se deformuje v závislosti na čase; časová funkce závisí jednak na velikosti modulu pružiny G , jednak na viskozitě kapaliny, η . Poměr $\eta/G = \tau$ nazýváme v tomto případě *retardačním časem*.

Pro Voigtův model lze psát:

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2, \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = G\gamma + \eta(d\gamma/dt).$$

Pak

$$\sigma - G\gamma = \eta(d\gamma/dt);$$

$$(dt/\eta) = d\gamma/(\sigma - G\gamma)$$

a integrací a odlogaritmováním lze pro průběh deformace s časem odvodit podobný exponenciální vztah jako pro případ relaxace napětí:

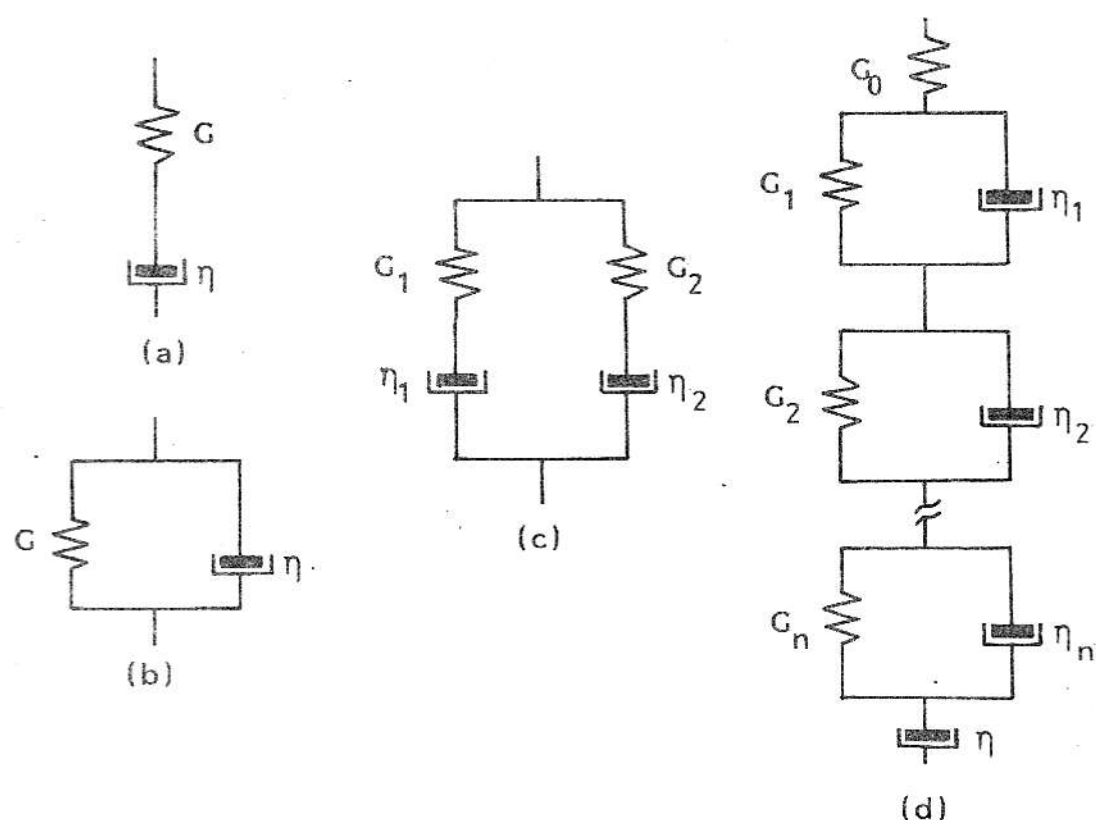
$$\gamma(t) = \gamma_0 [1 - \exp(-t/\tau)] . \quad (D-22)$$

Z uvedené závislosti vyplývá, že deformace roste s časem; pro $t = 0$, $\gamma = 0$; pro velmi dlouhé časy se γ blíží hodnotě $\gamma_0 = \gamma_e$. Voigtův model nelze naopak použít k popisu relaxace napětí a modul $G(t) = G$.

D 2.3 SLOŽENÉ MODEL

Jak průběh relaxace napětí znázorněný Maxwellovým modelem, tak průběh creepu znázorněný Voigtovým elementem, jsou

exponenciálními funkcemi času; ve skutečnosti creep nebo relaxace napětí reálných polymerů probíhají poněkud pomaleji než by odpovídalo takové jednoduché funkci sestavené v okolí vybraného bodu relaxační křivky. Abychom se přiblížili ke křivkám relaxace napětí nebo creepu reálných polymerů, kombinujeme více Maxwellových elementů vedle sebe nebo více Voigtových elementů za sebou. Kdybychom seřadili Maxwellovy modely do série, dostali bychom vlastnosti pouze jednoho Maxwellova elementu, kde $J = \sum J_i$ a $1/\eta = \sum 1/\eta_i$; analogické následky by mělo paralelní uspořádání Voigtových elementů. Teprve zařazení většího počtu Maxwellových elementů s různými relaxačními časy paralelně (obr. D-5c) nebo Voigtových elementů s různými retardačními časy sériově, může vést k dokonalejšímu popisu viskoelastických charakteristik reálných polymerů.



Obr. D-5: Viskoelastické modely: (a) Maxwellův model, (b) Voigtův model, (c) paralelní zapojení dvou Maxwellových modelů, (d) složený model.

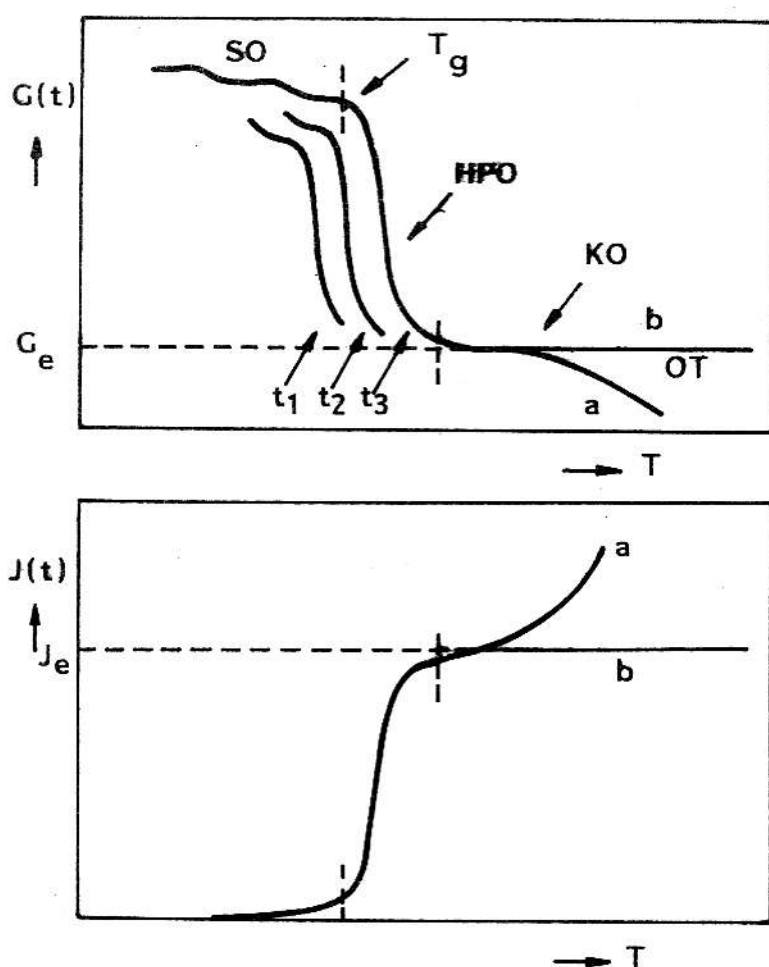
Příklad nejjednoduššího a velmi často používaného kombinovaného modelu je uveden na obrázku D-5d. Pružina v horní části modelu odpovídá hookovské elasticitě makromolekulární látky, zatímco tlumicí válec ve spodní části modelu znázorňuje čistě viskozitní složku deformace. Větší počet Voigtových elementů, kterým přísluší odpovídající počet retardačních časů τ_i , může pak popsat časově závislé pochody viskoelastického charakteru daleko dokonaleji.

Z molekulárního hlediska odpovídají hookovské elasticitě dokonale elastické, vratné a časově nezávislé deformace, vznikající jako důsledek deformací valenčních úhlů a meziatomových vzdáleností molekul, a to především u polymerů hluboko ve skelném stavu. Viskozní tok nastává v důsledku makro-Brownova především translačního pohybu molekul; jde zde o dokonale nevratný, lineárně časově závislý děj. Viskoelastická, časově závislá, avšak mechanicky dokonale vratná složka deformace je důsledkem tzv. mikro-Brownova pohybu částí molekul - segmentů. Vratnost těchto změn je důsledkem snahy soustavy dosáhnout stavu minimální Gibbsovy energie, která byla deformací zvýšena, a to především v důsledku snížení entropie.

D 3 PRINCIP SUPERPOZICE ČAS-TEPLOTA

D 3.1 TEPLITNÍ ZÁVISLOST MODULU ELASTICITY

Konstanta úměrnosti mezi napětím a deformací, časově závislý modul elasticity polymerů, $G(t)$, závisí rovněž na teplotě T , při které je prováděno měření. Stanoví-li se moduly při různých teplotách, avšak vždy pro jeden určitý čas, např. $t = t_1 = 10$ s, získá se pro velkou většinu polymerů podobný průběh, uvedený na obr. D-6. Za nízkých teplot mají



Obr. D-6: Schéma závislosti modulu $G(t)$ a poddajnosti $J(t)$ na teplotě pro různé časy $t_1 > t_2 > t_3$. SO sklovitá oblast, HPO hlavní přechodová oblast, KO kaučkovitá oblast. (a) nesířovaný polymer, (b) polymerní síť.

moduly všech polymerů řádově hodnotu $10^3 - 10^5$ MPa a se zvyšující se teplotou pouze velmi mírně klesají. V této teplotní oblasti má polymer sklovitý charakter, je tvrdý a křehký; říkáme, že se nachází ve *skelném stavu*. Dalším zvyšováním teploty překročíme teplotu skelného přechodu T_g a nastává velmi rychlý pokles hodnot $G(t)$ s teplotou přibližně o 3 - 3,5 řádu. Teplotní rozmezí, ve kterém zmíněné změny vznikají, se nazývá *hlavní přechodovou oblastí*; jeho teplotní poloha je u různých polymerů různá a závisí především na jejich chemické a fyzikální struktuře.

Při ještě vyšších teplotách přechází polymer do *kaučkovitého stavu*, kde hodnota modulu $G(t)$ je řádově 0,1 - 10 MPa. V případě trojrozměrných polymerních sítí se modul již v podstatě nemění až do chemické destrukce polymeru, která nastává při vysokých teplotách. Jestliže polymer není sesíťován, pak jeho modul vykazuje v kaučkovité oblasti a v závislosti na teplotě pouze prodlevu v důsledku přítomnosti fyzikálních zapletenin, které se v této oblasti dočasně uplatňují podobně jako příčné vazby trojrozměrné sítě. Později nastává u lineárních polymerů *viskozní tok* a jejich modul $G(t)$ klesá rychle k nule. Popsané změny hodnot $G(t)$ s teplotou jsou podobné pro všechny amorfny polymery.

Je pochopitelné, že průběh poddajnosti $J(t)$, kterou lze vypočíst z experimentu creepu v závislosti na teplotě, má přibližně zrcadlový tvar ve srovnání s průběhem modulu $G(t)$. Poddajnost s rostoucí teplotou roste a prochází podobnými změnami jako modul. Schéma průběhu poddajnosti s teplotou je uvedeno rovněž na obr. D-6.

Teplotní poloha hlavní přechodové oblasti a tedy např. hodnota T_i závisí na zvoleném čase experimentu, t_i . Křivky teplotní závislosti $G(t)$ resp. $J(t)$ zachovávají pro různá t stejný tvar; pro malá t se však posunují do směru vyšších, pro velká t do směru nižších teplot.

D 3.2 ČASOVÁ ZÁVISLOST MODULU ELASTICITY

Omezíme-li své úvahy na hlavní přechodovou oblast, pak podobně jako pokles modulu $G(t)$ s rostoucí teplotou pokusu

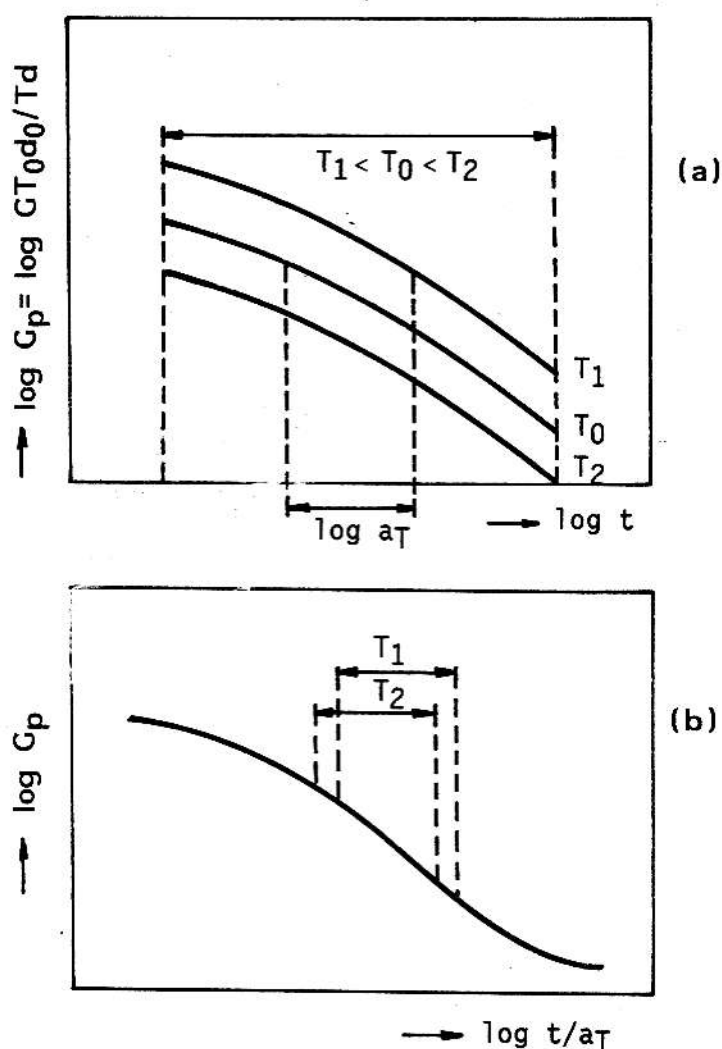
probíhá pokles modulu s časem při konstantní teplotě. Podstatný rozdíl spočívá v dostupnosti informace o teplotní resp. časové závislosti modulu. Zatímco je poměrně jednoduché proměřit změny modulu $G(t)$ v širokém rozmezí teplot (např. od teploty kapalného dusíku do teploty 100-200°C) a získat znalost o chování naprosté většiny polymerů od skelného stavu až do oblasti viskozního toku, není podobný postup možný, uvažuje-li se časová závislost modulu.

Relaxační napětí nebo creepová měření lze obvykle realizovat pouze v omezeném časovém rozmezí, pro měření hlavního přechodu by však byla zapotřebí znalost časového průběhu viskoelastických charakteristik v rozmezí deseti i více logaritmických dekád času. Teprve spojení výsledků statických a dynamických pokusů dovoluje časovou škálu poněkud rozšířit; často však brání této kombinaci rozdílné meze spolehlivosti výsledků získaných na různých přístrojích, nutnost použití vzorků různého tvaru, které jsou často připravovány i různými postupy, složité a aproximativní přepočty dynamických veličin na statické a naopak. Přes všechny zmíněné potíže je z teoretického hlediska významné mít k dispozici časové a nikoliv teplotní průběhy modulů. V důsledku změn teploty mohou obecně nastávat změny vnitřní struktury makromolekulárních látek (např. změny mezimolekulárních interakcí, stupně uspořádání molekul apod.), takže teplotní závislost $G(t)$ nemusí obecně odpovídat v celém měřeném rozmezí téže látky. Fenomenologické zpracování viskoelastického chování polymerů je proto výhradně založeno na časových a nikoliv na teplotních funkcích viskoelastických dat. Teplotní průběh dává sice důležitou, avšak spíše praktickou informaci o chování polymerů.

D 3.3 EKVIVALENCE ČASU A TEPLoty

Právě tak jako teplotní závislost modulu $G(t)$, stanovená pro různé časy t_i , je i časový průběh hodnot $G(t)$ amorfních polymerů podobný v případě, že polymer je měřen při dvou nebo více teplotách. Vliv teploty se v řadě případů neprojevuje na tvaru viskoelastických křivek, ale pouze na jejich posuvu po časové ose; s rostoucí teplotou se vis-

koelastické křivky posunují ke kratším časům a naopak. Závislosti $G(t)$ na $\log t$ resp. $\log G(t)$ na $\log t$ lze tedy horizontálním posuvem podél časové osy vzájemně překrýt a z křivek naměřených při různých teplotách vzniká tak jediná tzv. *superponovaná* (resp. *redukovaná*, *generalizovaná*) křivka, vztažená k jediné *referenční teplotě* (tj. teplotě, při které bylo provedeno měření s nulovým posuvem). Provádí-li se *superpozice čas-teplota* viskoelastických dat empirickými posuvy podél horizontální osy logaritmů času, lze přiřadit křivkám posunutým z teploty T na teplotu T_0 posuvné faktory, $\log a_T$. Tyto posuvné faktory mají význam časového úseku na



Obr. D-7: Schéma superpozice čas-teplota: (a) křivky $\log G_p(t)$ - $\log t$ naměřené pro teploty T_0 , T_1 , T_2 ; T_0 je referenční teplota, (b) schéma křivky superponované (redukované) k teplotě T_0 .

logaritmické časové ose, po které byl posuv proveden. Schéma posuvu viskoelastických dat je uvedeno na obr. D-7. Vzhledem k tomu, že veškerá mechanická měření je možno provádět pouze v omezeném rozsahu časů, resp. frekvencí, dosahuje se superpozicí významného rozšíření časové základny a generalizovaná závislost modulů zahrnuje pak řadu logaritmických dekád časů. Zmíněného postupu se proto běžně používá při zpracování jednak statických, jednak dynamických viskoelastických dat. Moduly resp. poddajnosti se pro účel superpozice upravují korekčním faktorem $T_0 d_0 / T d$ resp. $T d / T_0 d_0$, kde T_0 je teplota a d_0 hustota vzorku při referenční teplotě, ke které se superponuje; T a d jsou odpovídající hodnoty teploty a hustoty posunované křivky, T/T_0 je korekční faktor vyplývající z požadavků kinetické teorie elasticity (o které pojednáno v kapitole 1); d/d_0 je korekční faktor teplotní změny hustoty polymeru, který rovněž vyplývá z této teorie. Pro takto upravené moduly resp. poddajnosti se užívá indexu p , tedy

$$G_p(t) = G(t) T_0 d_0 / T d \text{ a } J_p(t) = J(t) T d / T_0 d_0.$$

D 1 Základní pojmy

- D 1.1 Vztah mezi napětím a deformací ideálně elastického tělesa
- D 1.2 Relaxace napětí
- D 1.3 Creep
- D 1.4 Jednotlivé příspěvky k napětí a k deformaci
- D 1.5 Různé druhy deformací
- D 1.6 Lineární a nelineární deformační chování
- D 1.7 Statické a dynamické experimenty
- D 1.8 Komplexní modul a komplexní poddajnost

D 2 Viskoelastické modely

- D 2.1 Maxwellův model
- D 2.2 Voigtův model
- D 2.3 Složené modely

D 3 Princip superpozice čas-teplota

- D 3.1 Teplotní závislost modulu elasticity
- D 3.2 Časová závislost modulu elasticity
- D 3.3 Ekvivalence času a teploty

Pozn. Tato dodatečně zařazená kapitola vznikla zkrácením a drobnými úpravami 10. kapitoly ze skript Základy makromolekulární fyzikální chemie a fyziky, část II (Malé makromolekulární monografie, svazek 7, ÚMCH ČSAV, Praha 1970). Doporučujeme ji čtenářům neznalým základů viskoelasticity polymerů jako průpravu ke studiu kapitoly 2.

Redakce