



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK**

**POLIMEREK IDŐFÜGGŐ MECHANIKAI JELLEMZŐI,
ÖSSZEFÜGGÉSEIK ELMÉLETI ÉS KÍSÉRLETI ELEMZÉSE**

PHD ÉRTEKEZÉS

Készítette: Nagy Péter
okleveles vegyészmérnök

Témavezető: Dr. Vas László Mihály
egyetemi docens

Budapest, 2007



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR**

Szerző neve: Nagy Péter

Értekezés címe: Polimerek időfüggő mechanikai jellemzői, összefüggéseik elméleti és kísérleti elemzése

Témavezető neve: Dr. Vas László Mihály

Értekezés benyújtásának helye (Tanszék, Intézet): Polimertechnika Tanszék

Dátum: 2007. július 12.

Bírálok:

Javaslat:

Nyilvános vitára igen / nem

bíráló neve:

Nyilvános vitára igen / nem

bíráló neve:

Nyilvános vitára igen / nem

bíráló neve (ha van):

A bíráló bizottság javaslata:

Dátum:

(név, aláírás)

a bíráló bizottság elnöke

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazon kedves kollégámnak, akik biztatásukkal rávettek, hogy készítsem el ezt a dolgozatot. Elsősorban köszönetemet fejezem ki tanszékvezetőmnek, dr Czigány Tibor egyetemi tanárnak, akinek sikerült meggyőznie, hogy érdemes belekezdenem a munkába. Külön köszönet illeti témavezetőmet, dr. Vas László Mihályt, aki saját akadémiai doktori dolgozatának készítése során is mindig szakított időt a konzultációkra.

Köszönettel tartozom kollégáimnak jelenlegi és volt munkahelyeimen, akiktől a kutatás és a polimerek vizsgálatának módszereit elsajátíthattam, így dr. Czvikovszky Tibor professzornak, aki felajánlotta a lehetőséget, hogy a Tanszékre kerüljek, néhai dr. Bodor Gézának, akivel a Tanszéken és korábban a volt Műanyagipari Kutató Intézetben is több évig együtt dolgozhattam, valamint dr. László Zsuzsának, akivel az MTA Kémiai Kutató Intézetében dolgozhattam együtt.

Hálával és szeretettel tartozom feleségemnek, Vas Veronikának, aki a munkámhoz nélkülözhetetlen otthoni háttérrel biztosítja számomra.

NYILATKOZAT

Alulírott Nagy Péter kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem, és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2007. július 12.

Nagy Péter

TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK.....	vii
1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
2.1 Polimer anyagok lineáris viszkoelaszticitás elmélete	3
2.1.1 Fenomenológiai leírás	5
2.1.2 A polimerek szerkezeti leírásán alapuló modellek.....	10
2.1.3 Kúszás	13
2.1.4 Feszültségrelaxáció	14
2.1.5 Dinamikus mechanikai vizsgálatok periodikus gerjesztéssel.....	16
2.1.6 A Boltzmann elv: feszültségek szuperpozíciója.....	17
2.1.7 Hőmérséklet-idő hatásának hasonlósági elve.....	18
2.2 Nemlineáris hatások és kezelésmódjuk.....	20
2.2.1 Fenomenológiai modellek	21
2.2.2 Szerkezeti modellek	25
2.2.3 „Egyenlet-mentes” módszerek	28
2.3 Összefoglaló értékelés, megoldandó feladatok	30
3. KAPCSOLAT FELTÁRÁSA A SZAKÍTÓGÖRBÉK ÉS A RELAXÁCIÓS-, ILLETŐLEG KÚSZÁSGÖRBÉK KÖZÖTT.....	32
3.1 A vizsgálat koncepciója	32
3.2 Lineárisan viszkoelasztikus anyagok esete	34
3.2.1 Ideális deformáció-gerjesztés	35
3.2.2 Ideális feszültséggerjesztés	36
3.2.3 Valós deformáció-gerjesztés	38
3.2.4 Valós feszültséggerjesztés.....	40
3.3 Nemlineáris hatások figyelembevétele.....	43
3.3.1 Deformáció-gerjesztés.....	43
3.3.2 Feszültséggerjesztés	50
4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK	56
4.1 Anyagválasztás.....	56
4.2 Vizsgálati módszerek	56
4.2.1 Páztázó kaloriméteres vizsgálat (DSC)	57
4.2.2 Dinamikus mechanikai vizsgálat (DMA).....	57
4.2.3 Fénymikroszkópos vizsgálat	57
4.2.4 Szakító vizsgálat.....	57
4.2.5 Feszültségrelaxációs vizsgálat.....	57
4.2.6 Kúszásvizsgálat	58
4.3 DSC vizsgálat.....	58
4.4 DMA vizsgálat	59
4.5 Fénymikroszkópos vizsgálat a terhelt próbatestek mikrorepedezésének ellenőrzése	59
4.6 Szakító vizsgálatok eredményei és kiértékelésük	60
4.7 Feszültségrelaxációs vizsgálatok.....	65
4.7.1 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a relaxációs vizsgálat alapján, LVE modell használatával	67
4.7.2 A lineáris rugalmasság és a lineáris viszkoelaszticitás mértéke	68
4.7.3 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a relaxációs vizsgálat alapján, NLVE modell használatával	69
4.8 Kúszásvizsgálatok	78

4.8.1 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a kúszásvizsgálat alapján, LVE modell használatával	79
4.8.2 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a kúszásvizsgálat alapján, NLVE modell használatával	80
4.8.3 PP minta kúszásgörbéjének becslése az erőgerjesztésű szakítógörbéből.....	85
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	93
6. TOVÁBBFEJLESZTÉS ÉS HASZNOSÍTÁS.....	95
6.1 Továbbfejlesztés.....	95
6.2 Hasznosítás.....	95
TÉZISEK.....	96
IRODALOMJEGYZÉK.....	100

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

a_T	eltolási tényező
A_0 [mm ²]	próbatest kezdeti keresztmetszete
B [mm]	próbatest fej részének szélessége
b [mm]	próbatest szélessége
$C_2=C_2(t_0, \infty)$	a (t_0, ∞) intervallumon kétszer folytonosan differenciálható függvények osztálya
$C_{ij}(t)$	merevségi mátrix komponense
C_v [kJ/kg K]	állandó nyomáson mért fajhő
DMA	dinamikus mechanikai analizátor / analízis
DSC	páztázó kaloriméter /kalorimetria
E [MPa]	rugalmassági modulus
$E(t), E_R(t)$ [MPa]	relaxációs modulus (húzás)
E_a [J]	viszoelasztikus alakváltozás aktiválási energiája
E_r	egyensúlyi (relaxált) modulusz
E_∞	rugalmassági modulus a Standard Linear Solid modellben
E^* [MPa]	komplex rugalmassági modulus
E' (E_{Re}) [MPa]	tárolási modulus
E'' (E_{Im}) [MPa]	veszteségi modulus
F_0 [N]	kezdeti terhelés
$F_1(t)$	mért relaxációs görbe
$F_{1\infty}$	$F_1(t)$ határértéke
$F_{11}(t)$	$F_1(t)$ NLVE transzformációja
$F_{11\infty}$	$F_{11}(t)$ határértéke
$F_{112}(t)$	$F_{11}(t)$ -ből LVE transzformációval becsült szakítógörbe
$F_{12}(t)$	$F_1(t)$ LVE transzformációja
$F_{122}(t)$	$F_{12}(t)$ -ből NLVE transzformációval becsült szakítógörbe
$F_2(t)$	mért szakítógörbe
$F_{21}(t)$	$F_2(t)$ LVE transzformációja
$F_{211}(t)$	$F_{21}(t)$ -ből NLVE transzformációval becsült relaxációs görbe
$F_{22}(t)$	$F_2(t)$ NLVE transzformációja
$F_{221}(t)$	$F_{22}(t)$ -ből LVE transzformációval becsült relaxációs görbe
\dot{F}_0 [Ns ⁻¹]	erő-növelési sebesség
\mathbf{g} [ms ⁻²]	nehézségi gyorsulás vektora
$g(x)$	$G(x)$ integrálja
G_r	egyensúlyi (relaxált) nyírómodulus
$G_N^{(0)}$	nagyrugalmas platóhoz tartozó modulus
$G(t)$	relaxációs modulus (nyírás)
$G(x)$	NLVE függvény
h [mm]	próbatest vastagsága
$h(t)$	$(hI(t) - h\delta(t))$ változó transzformációs függvények
$H(\tau)$	logaritmikus relaxációs spektrum
$h^{-1}(t)$	$(h^{-1}I(t) - h^{-1}\delta(t))$ a $h(t)$ függvények inverz függvényei
\mathbf{I}	egységtenzor
I_1^0	Finger-tenzor első skalár invariánsa
I_X	\mathbf{X} deformáció tenzor első invariánsa

J [MPa ⁻¹]	kúszási érzékenység
$J_r(t), J_k(t), J_m(t)$	a pillanatszerű (r), a késleltetett (k) és a maradó (m) deformációkhoz tartozó kúszási érzékenységek
$J(t)$	kúszási érzékenység függvény
$J_K(t)$	Kelvin-Voigt modell kúszási érzékenysége
k_B [J/K]	Boltzmann állandó
k_i	súlytényezők
$K_{ij}(t)$	érzékenységi mátrix komponense
L [mm]	befogók közötti távolság
L_0 [mm]	befogók közötti kezdeti távolság
LVE	lineárisan viszkoelasztikus
$L(\tau)$	logaritmikus retardációs spektrum
l_0 [mm]	próbatétel kezdeti hosszúsága („bejelölt” hossz)
L_0 [mm]	próbatétel kezdeti hosszúsága (befogók közötti hossz)
M [g/mol]	molekulatömeg
MLE	lineáris rugalmasság mérőszáma
MLVE	lineáris viszkoelaszticitás mérőszáma
N	polimer makromolekula szegmensek (szub-molekulák) darabszáma
NLVE	nemlineárisan viszkoelasztikus
p [bar]	nyomás
$p(T, t)$	hidrosztatikai nyomás
R [J/K mol]	egyetemes gázállandó
R^2	közelítés jósági tényezője
$S[X]$	anyag viselkedését leíró operátor
SLS	Standard Linear Solid modell
t [s]	idő
T [K]	hőmérséklet
t_0 [s]	kúszás és feszültségrelaxáció kezdetének időpontja
T_g [K]	üvegesedési átmenet hőmérséklete
$\tan \delta$	veszteségi tényező
TMA	termomechanikai analizátor / analízis
t_{s0} [s]	tárolási élettartam
t_{s1} [s]	tönkrementel időpontja relaxációs vizsgálatnál
t_{s2} [s]	tönkrementel időpontja (deformáció gerjesztéses) szakítóvizsgálatnál
t_{s3} [s]	tönkrementel időpontja kúszás vizsgálatnál
t_{s4} [s]	tönkrementel időpontja (erőgerjesztéses) szakítóvizsgálatnál
$U(T)$ [J]	hőmozgás energiája T hőmérsékleten
\mathbf{v} [ms ⁻¹]	sebességvektor
\mathbf{vv}	diadikus szorzás
WLF	Williams, Landel, Ferry összefüggés
X	bemenőjel (gerjesztés)
Y	kimenőjel (válasz)
α [K ⁻¹]	térfogati hőtágulási együttható
α	kontrakciós függvény kitevője
γ_{ij}	szögtorzulás
δ [rad]	fázisszög
$\boldsymbol{\varepsilon}$	deformációtenzor
ε_0 [-]	kezdeti deformáció
$\dot{\varepsilon}_0$ [s ⁻¹]	deformációsebesség
$\dot{\varepsilon}_{oR}$	feszültségrelaxáció deformációsebessége
$\varepsilon_1(t)$	relaxációs vizsgálat deformációs görbéje

$\varepsilon_2(t)$	állandó húzósebességgel végzett szakítás szakító görbéje
$\varepsilon_3(t)$	mért kúszásgörbe
$\varepsilon_{3\infty}$	$\varepsilon_3(t)$ határértéke
$\varepsilon_{33}(t)$	$\varepsilon_3(t)$ NLVE transzformációja
$\varepsilon_{33\infty}$	$\varepsilon_{33}(t)$ határértéke
$\varepsilon_{334}(t)$	$\varepsilon_{33}(t)$ -ből LVE transzformációval becsült szakítógörbe
$\varepsilon_{34}(t)$	$\varepsilon_3(t)$ LVE transzformációja
$\varepsilon_{34}(t)$	becsült szakítógörbe
$\varepsilon_{344}(t)$	$\varepsilon_{33}(t)$ -ből NLVE transzformációval becsült szakítógörbe
$\varepsilon_4(t)$	állandó erő-növelési sebességgel végzett szakítás szakítógörbéje
$\varepsilon_{43}(t)$	$\varepsilon_4(t)$ LVE transzformációja
$\varepsilon_{43}(t)$	becsült kúszásfüggvény
$\varepsilon_{433}(t)$	$\varepsilon_{43}(t)$ -ből NLVE transzformációval becsült kúszásfüggvény
$\varepsilon_{44}(t)$	$\varepsilon_4(t)$ NLVE transzformációja
$\varepsilon_{443}(t)$	$\varepsilon_{44}(t)$ -ből LVE transzformációval becsült kúszásfüggvény
$\bar{\varepsilon}_{433}(t)$	$\varepsilon_{433}(t)$ közelítése
$\hat{\varepsilon}_3$	próbatest hosszirányú fajlagos megnyúlása
$\bar{\varepsilon}_3(t)$	próbatest átlagos fajlagos nyúlása
ζ	kizárt térfogattal kapcsolatos súrlódási tényező
η [Pa s]	dinamikus viszkozitási tényező
$\gamma(T)$	aktív ágak időegység alatti gerjesztése T hőmérsékleten
μ [MPa]	Lamé-konstans
ν [-]	Poisson-tényező
ρ [kgm ⁻³]	sűrűség
σ [MPa]	feszültség
$\dot{\sigma}_o$ [Ns ⁻¹]	erő növekedési sebesség
$\dot{\sigma}_{oR}$	kúszás erő-növekedési sebessége
σ_r	rugó modell feszültsége
σ_v	viszkózus elem modell feszültsége
σ_M	Maxwell modell feszültsége
σ_K	Kelvin-Voigt modell feszültsége
σ	feszültségtenzor
$\sigma_{m\acute{u}szaki}$	műszaki feszültség
$\sigma_1(t)$	relaxációs vizsgálat feszültség görbéje
$\sigma_2(t)$	állandó húzósebességgel végzett szakítás feszültség görbéje
$\sigma_3(t)$	mért kúszás görbe
$\sigma_4(t)$	állandó erő-növelési sebességgel végzett szakítás
τ_p	relaxációs időállandó
τ_R	rotációs relaxációs időállandó
τ_{rep}	kígyózó mozgás (<i>reptation</i>) relaxációs időállandója
φ [-]	lineáris rugalmasság mérőszáma (MLE)
ψ [-]	lineáris viszkoelaszticitás mérőszáma (MLVE)
ω [s ⁻¹]	körfrekvencia
$I(T, \nu)$	az aktív ágak leválásának sebessége T hőmérsékleten és ν aktiválási energia mellett
ΔH [J]	aktiválási energia
Δl [m]	minta megnyúlása
Λ [MPa]	Lamé-konstans

ψ, ψ'	redukált idő függvények
Ψ_∞	egyensúlyi állapot szabadenergiája
∇	Nabla-operátor

1. BEVEZETÉS

A világ műanyagtermelése az utóbbi három évtizedben jelentősen nagyobb mértékben bővült, mint a fémek (acél, alumínium) termelése. Ez a növekedési ütem 1990 és 2003 között évi 4,8 % volt, szemben a fémek 1,8 %/év körüli növekedési ütemével. Körülbelül 1990-re tehető az az időpont, amikor a műanyagtermelés (térfogatra vonatkoztatott) mennyisége meghaladta az acéltermelés mértékét. (2003-ban kb. 169 millió tonna – kb. 169 millió m³ – műanyag alapanyagot és kb. 965 millió tonna – kb. 123 millió m³ – acélt gyártottak világszerte) [1]. A düsseldorfi K 2004-re megjelent Kunststoffe folyóirat „Die Kunststoffwelt im Umbruch?” című cikkének szerzője szerint amennyiben a kőolaj nem drágul tovább, a műanyagipar várhatóan továbbra is kedvező ütemben bővítheti termelését [2].

A műanyagok – és ezen belül különösen a hőre lágyuló polimerek – termelésének és felhasználásának növekedése azt is jelenti, hogy egyre több polimert használnak teherviselő szerkezetekben (pl. építőipari, járműipari alkalmazások, az egészségügyben protézisek, elektronikai alkalmazások). A polimer alkatrészek méretezését jelentősen nehezíti, hogy az alapanyagok – a polimerek – mechanikai tulajdonságai függenek a külső hatásoktól, mint pl. a hőmérséklet és a nyomás, az anyag kémiai összetételén kívül annak belső állapotától, valamint a terhelés módjától és időtartamától is. A belső állapotot – pl. kristályosság, orientáció – nagymértékben befolyásolja a feldolgozás módja, ahogyan a műanyag alapanyagból a készterméket elkészítik.

A polimerek mechanikai tulajdonságai közismerten hőmérséklet- és időfüggőek, és a fémekkel ellentétben már a szokásaink folytán átlagos körülmények között – hőmérséklet, relatív páratartalom, sugárzás stb.– is jelentős kúszás és feszültségrelaxáció figyelhető meg. Mivel a szilárd polimerek viselkedése – főként nagyobb terhelések esetén – a két klasszikus reológiai anyag-osztály, a tisztán rugalmas szilárd anyag és a viszkózus folyadék viselkedése között helyezkedik el, ezért az ilyen anyagokat *viszkoelasztikus* anyagnak nevezik. A polimerek nem csak szilárd állapotban viszkoelasztikusak, a legtöbb polimer *ömladék* folyás közben rugalmas energiát képes tárolni, vagyis viszkoelasztikus, *nem-newtoni* viselkedésű. Az, hogy mi számít „nagyobb” terhelésnek, vagyis mikor tér el az anyag viselkedése az ideális szilárd anyagétól (vagy az ideálisan viszkózus folyadékétól), erősen függ az anyag típusától és a választott pontosságtól. Polimerek esetén gyakran kimutatható, hogy akkor is viszkoelasztikus tulajdonságúak, ha a terhelés és a terhelés sebessége is végtelenül kicsi (*infinitesimalis*). Amennyiben a viszkoelasztikus anyag időfüggő feszültség-nyúlás összefüggése lineáris differenciálegyenlettel írható le, *lineárisan* viszkoelasztikus viselkedésről beszélünk. Lineáris viszkoelasztikus viselkedés esetén a feszültség és a deformáció aránya (konstans külső körülmények, öregedés-mentesség esetén) csak az időtől függ, a feszültség nagyságától nem [3].

A polimerből készült alkatrészek méretezéséhez megbízható adatokra van szükség. Fokozottan igaz ez a hőre lágyuló polimerekből készült szerkezetekre, ahol az anyag időfüggő, viszkoelasztikus viselkedésének figyelembevétele elengedhetetlen. Az időfüggő anyag-tulajdonságok kimérése azonban meglehetősen költséges feladat. Ezért találunk még napjainkban is viszonylag kevés ilyen adatot a különféle polimer-adatbankokban (pl. CAMPUS). Ha a polimer *lineárisan* viszkoelasztikus (LVE) viselkedésű, a különböző időfüggő anyag-tulajdonságok –legalábbis elvileg – egymásba átszámíthatók [3, 4]. A mechanikai tulajdonságok egymásba átszámíthatósága lehetőséget ad a költségesebb mérések egyszerűbb, vagy rövidebb időtartamú mérésekkel való kiváltására [5].

A dolgozat *célja* egy olyan eljárás kidolgozása, amellyel egy mérhető anyagjellemzőből egy másik (pl. csak hosszú idejű vizsgálattal) meghatározható anyagjellemzőt lehet kiszámítani. A dolgozatnak további célja annak a tartománynak a meghatározása, ahol a kidolgozott eljárás alkalmazható.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A klasszikus rugalmasságtan szilárd anyagok mechanikai tulajdonságaival foglalkozik, amikre Hooke törvénye értelmében a feszültség mindig egyenesen arányos a deformációval és független a deformáció sebességétől. Az áramlástan a viszkózus folyadékok áramlásával is foglalkozik, amikor is Newton törvénye értelmében a feszültség mindig egyenesen arányos a deformáció sebességével, de annak nagyságától nem függ [3]. Ezek a törvények – integrális formájukban – idealizációk; *végtelenül kicsi* – infinitezimális – deformáció esetén ugyan sok szilárd anyagra jó közelítéssel igaz Hooke törvénye, illetve *végtelenül kis* deformáció sebességeknél sok folyadékra jó közelítéssel igaz Newton törvénye, más körülmények között azonban jelentős eltérések figyelhetők meg. Az eltérések két csoportját különböztethetjük meg:

Az *első típusnál* a szilárd anyagok *véges deformáció* alkalmazása esetén, illetve folyadékok *véges deformáció sebességeknél* jelentősen eltérhetnek az ideális viselkedéstől. Természetesen a „végtelenül kicsi” és a „véges” közti határvonal jelentősen függ a vizsgált anyagtól és a megkívánt pontosságtól.

A *második típusú* eltérés esetén, bár a deformáció és a deformáció sebesség is *infinitezimális*, az anyag a rugalmas és a viszkózus viselkedés keverékét mutatja. Erre példa az olyan polimer, amelynek deformációja állandó (tetszőlegesen kicsi) feszültség hatására sem állandó, hanem az időben lassan növekszik (kúszás jelensége). Az ilyen anyagot állandó deformációnak alávetve benne a feszültség az időben csökken (feszültségrelaxáció jelensége). Folyadékok (pl. polimer ömledékek) esetén is megfigyelhető a rugalmas és viszkózus jelleg együttes jelenléte: állandó (nyíró) feszültség mellett az anyagban rugalmas energia tud felhalmozódni, amely a feszültség megszűnése után részlegesen visszaalakul. Ez a magyarázata a polimerek ún. ömledék-duzzadásának is [6]. Az ilyen – *viszkoelasztikusnak* – nevezett anyagoknál ciklikus feszültség hatására a deformáció nem lesz pontosan azonos fázisban a feszültséggel (a gerjesztéssel), ahogyan az az ideálisan rugalmas szilárd anyagoknál lenne, és nem lesz fázisban pontosan 90°-al eltérő a gerjesztéstől, ahogy az az ideálisan viszkózus folyadékoknál lenne. A deformációhoz befektetett energia egy része minden ciklusban visszaalakul, míg másik része hőként disszipálódik.

Amennyiben a deformáció és a deformáció sebesség is infinitezimális és az anyag időfüggő viselkedését állandó együtthatós lineáris differenciálegyenletekkel lehet leírni, *lineáris viszkoelaszticitásról* (LVE) beszélünk. Ilyenkor egy vizsgálat során az anyag feszültség-deformáció viszonya csak az idő (vagy frekvencia) függvénye, függetlenül a feszültség nagyságától [3].

A polimer molekulaláncok dinamikája a polimer tudomány egyik legérdekesebb területe. A hosszú láncok az őket alkotó ismétlődő egységek térbeli elhelyezkedésének nagy szabadsági foka miatt rendkívül sok eltérő állapotot – konformációt – vehetnek fel. A hajlékony polimer molekulák ezért a vizsgálat térbeli és időskálájától függően változatos mozgás-típusokkal rendelkeznek. A kémiai kötések időskálájának megfelelő gyors mozgások (pl. rezgések) nem túlzottan térnek el a kismolekulájú anyagoknál tapasztaltaktól, és alapvetően a molekula kémiai összetétele határozza meg azokat. Hosszabb időskálán a polimer már olyan dinamikus mozgást végez, amely a kis molekulájú anyagoknál nem található meg. Ezek a mozgások hasonlóak a különböző típusú (kémiai összetételű) polimereknél, vagyis a kémiai összetételtől nagymértékben függetlenek, és főként a láncok fizikai kapcsolódása van rájuk hatással. A kémiai szerkezettől való függetlenség lehetővé teszi általános fizikai törvényszerűségek megfogalmazását. A polimer láncok mozgása határozza meg az anyag különféle makrotulajdonságait: viszkoelasztikus sajátságát, dielektromos és diffúziós viselkedését. Az utóbbi évtizedekben legintenzívebben a viszkoelasztikus tulajdonságokat tanulmányozták.

2.1 Polimer anyagok lineáris viszkoelaszticitás elmélete

A kismolekulájú anyagok tulajdonságait leggyakrabban két idealizált anyag-modell alapján tárgyalják: az ideálisan rugalmas (szilárd) test és az ideálisan viszkózus folyadék segítségével. Az ideálisan rugalmas test meghatározott alakkal rendelkezik, a külső erők hatására deformálódik és egy új egyensúlyi alakot vesz fel. A külső erők megszűnte után azonnal visszatér a kezdeti alakjához. Az ideális szilárd test a deformációja során a külső erőkből származó összes energiát tárolja, és ez az energia rendelkezésre áll az eredeti alak visszaállítására, amikor a külső erők megszűnnek. A viszkózus folyadék ezzel szemben nem rendelkezik saját alakkal, és a külső erők hatására irreverzibilis módon deformálódik, folyik.

A polimerek talán legérdekesebb sajátossága, hogy egy adott polimer tulajdonsága a rugalmas szilárd test és a viszkózus folyadék közötti szinte bármilyen értéket felvehet, a hőmérséklettől és a kísérlet során alkalmazott terhelés változási sebességtől függően. Jó példa erre a szilikon polimerből készített „pattogó gyurma”, amelyet egy szilárd felületre dobva vagy ejtve (terhelés változás sebessége nagy) onnan visszapattan, mint egy rugalmas szilárd test, ugyanakkor lassan deformálva úgy alakítható, mint a közönséges gyurma.

A mechanikai tulajdonságok vizsgálatok a mintára külső erők hatnak, és a minta külső méreteinek változásából határozzuk meg a deformációját. Adott vizsgálatnál az erők és deformációk közti kapcsolatot nem csak az anyagra jellemző feszültség-deformáció összefüggés (az állapotegyenlet), hanem két további hatás is befolyásolja: a tömegmegmaradást kifejező (2.1) folytonossági-, és a mozgásmennyiség megmaradását kifejező impulzus (2.2) egyenletek [3, 4].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho \mathbf{v}) \quad (2.1)$$

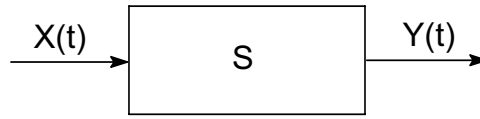
$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \mathbf{v} \mathbf{v} \right) = \nabla \boldsymbol{\sigma} + \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (2.2)$$

ahol ρ az anyag sűrűsége, \mathbf{v} a sebességvektor, p a nyomás, \mathbf{g} a nehézségi gyorsulás, $\boldsymbol{\sigma}$ a feszültségtenzor t az idő, ∇ a Nabla-operátor és $\mathbf{v} \mathbf{v}$ a diadikus szorzást jelenti. A harmadik megmaradási törvényt – energia megmaradás – állandó hőmérsékleten végzett méréseknél nem szükséges figyelembe venni.

Sok vizsgálatot célzottan úgy terveznek, hogy a (2.1) folytonossági egyenlet mindkét oldala zérus legyen, illetve az impulzus egyenletben a gravitációs ($\rho \mathbf{g}$) és inercia ($\rho \nabla \mathbf{v} \mathbf{v}$) tagok elhanyagolhatók legyenek a (hidrosztatikai) nyomásból (∇p) és a belső feszültségből ($\nabla \boldsymbol{\sigma}$) eredő tagokhoz képest. Ebben az esetben a mérhető mennyiségekből a belső feszültségi és deformációs állapotok egyedül az állapotegyenlet segítségével kiszámolhatók [3]. További egyszerűsítést jelent a kísérleteknél általában alkalmazott egyszerű geometriai elrendezés (egy tengelyű húzás, nyomás stb.), ekkor ugyanis elégséges egydimenziós egyenleteket használni a vektor – és tenzoriális összefüggések helyett. Az állapotegyenletek segítségével meghatározhatók a relaxációs és retardációs spektrumok is.

A mechanikai vizsgálatok elvét a 2.1 ábra mutatja. Az $X(t)$ bemenőjel (gerjesztés) időbeli lefutása általában egységugrás, sebességugrás, vagy időben szinuszosan változó. Egységugrás jellegű bemenőjel esetén, ha $X = \sigma$ (feszültség), a kimenőjel $Y = \varepsilon$ (deformáció), a polimer *kúszása* vizsgálható. Ha a bemenőjel a deformáció és a kimenőjel a feszültség lesz ($X = \varepsilon$ és $Y = \sigma$), a polimer *feszültségrelaxációját* határozhatjuk meg. Sebességugrás típusú bemenőjelet alkalmazunk a szakítógörbék felvételénél, ahol a bemenőjel többnyire a vizsgálógép állandó keresztfej sebessége miatt deformáció-gerjesztés ($X = \dot{\varepsilon} t$, $\dot{\varepsilon}$ = állandó), bár az újabb szervóvezérlésű szakítógépek állandó terhelési sebesség ($X = \dot{\sigma} t$, $\dot{\sigma}$ = állandó) előállítására is képesek. Végül a polimerek dinamikus viselkedését $X = X_0 \sin(\omega t)$ jellegű szinuszos gerjesztéssel

vizsgálják. A dinamikus vizsgálatoknál (DMA, dinamikus mechanikai analízis) a modernebb készülékeken bemenőjelnek feszültség és deformáció egyaránt választható.



2.1 ábra A mechanikai vizsgálatok sémája [7]

Az ideálisan rugalmas szilárd test (ideális rugó) mechanikai viselkedését a *Hooke törvény* írja le:

$$\sigma_r = E\varepsilon \quad (2.3)$$

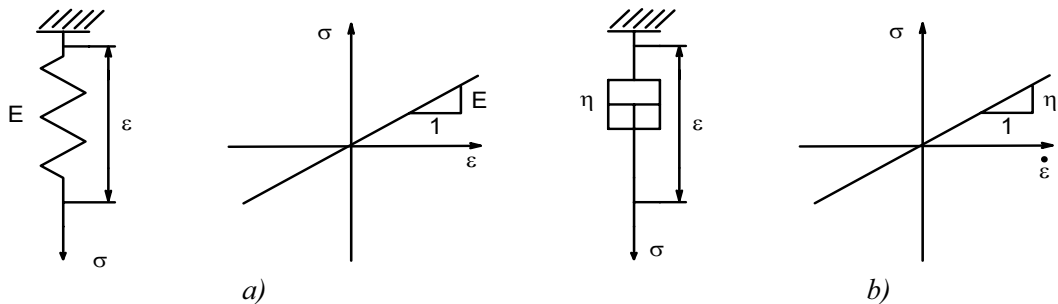
ahol a rugó paramétere az E rugalmassági modulus és a σ feszültség hatására a rugó két vége között ε relatív nyúlás mérhető (2.2a ábra).

Az ideálisan viszkózus folyadék (amelyet egy dugattyús hengerrel lehet reprezentálni, 2.2b ábra) viselkedését a *Newton törvény* írja le:

$$\sigma_v = \eta \dot{\varepsilon} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.4)$$

A viszkózus folyadéknál a feszültség az $\dot{\varepsilon}$ deformáció sebességgel egyenesen arányos, és az arányossági tényező a hengerben lévő folyadék η dinamikus viszkozitási tényezője. Ezek az anyagtörvények lineárisak abban az értelemben, hogy a feszültség és nyúlás kapcsolatát nullad- és elsőrendű *lineáris differenciálegyenlet* írja le.

Egyszerű lineáris viszkoelasztikus modellt készíthetünk, ha feltesszük, hogy a deformációból adódó rugalmas (Hooke) és a deformáció sebességéből adódó viszkózus (newtoni) feszültségek összeadhatók:



2.2 ábra Idealizált modellelemek - a rugó (a) és a viszkózus elem (b) - jellemzői [7]

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_v = \varepsilon E + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.5)$$

Ez az egyenlet a lineáris viszkoelaszticitás Kelvin-Voigt modelljének felel meg, ahol a két alapelemet – a rugót és a viszkózus elemet – párhuzamosan kapcsolják. Az ilyen módon konstruált állapotegyenleteket, amelyek nem veszik figyelembe az anyag belső szerkezetét, morfológiáját, csak mint egy „fekete dobozt” kezelik, *fenomenologiai* egyenleteknek nevezik.

Az LVE elmélet fontossága abban rejlik, hogy lineáris esetben, vagyis ha a feszültség- vagy deformáció-változásokra adott anyag-válaszok *lineárisan* összeadódnak, *additívek*, *általános* mennyiségi előrejelzések tehetők [9]. Ahogyan a rugalmas szilárd anyagoknál a Hooke törvény, illetve a viszkózus folyadékoknál a Newton törvény is csak bizonyos (alacsony) deformációig és nem túl nagy deformáció sebességig érvényes, ugyanez igaz a viszkoelasztikus anyagokra is. A gyakorlatban minden műanyag 1% nyúlás körül már nemlineárisan viselkedik.

A polimerek mechanikai viselkedésével foglalkozó kutatók egyik legfontosabb célkitűzése olyan állapotegyenletek kidolgozása, amelyek az anyag mechanikai tulajdonságait (pl. feszültség-nyúlás viselkedését) a lehető legpontosabban írják le. A korábban már említett fenomenológiai egyenleteken kívül számos kutató a polimerek (feltételezett) szerkezete, morfológiája alapján konstruál állapotegyenleteket. Mindkét esetben fontos szempont, hogy az egyenletek ne tartalmazzanak túl sok meghatározandó anyagi állandót. A közelítések pontossága az alkalmazott állandók számával természetesen javul, azonban az összefüggések gyakorlati használhatósága jelentősen romlik. Az irodalomban leggyakrabban 3-5 állandót tartalmazó összefüggések fordulnak elő [9, 10].

2.1.1 Fenomenológiai leírás

Klasszikus analóg modellek

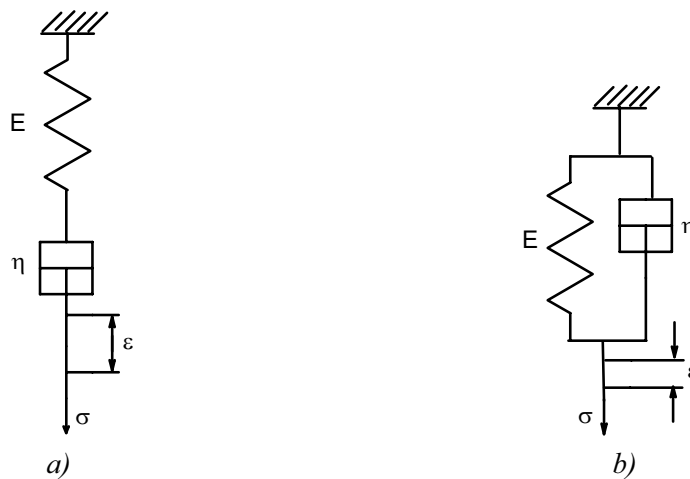
A 2.2 ábrán bemutatott ún. mechanikus modellelemek párhuzamos és soros kapcsolásával egy sor lineáris (fenomenológiai) állapotegyenletet készítettek a kutatók, amelyek a polimerek terhelésre adott jellemző viselkedését – pl. kúszás, feszültségrelaxáció – bizonyos pontossággal képesek leírni. Az egyszerűbb – csak néhány modell-elemet tartalmazó – modellek inkább csak minőségi (alaki) leírásra alkalmasak.

A 2.3b ábrán a (2.5) egyenlettel jellemezhető Kelvin-Voigt modell (K-V modell), az *a.* ábrán pedig a Maxwell modell látható, amelynek összefüggése:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}, \text{ illetve integrális alakban } \varepsilon = \varepsilon(0) + \frac{\sigma}{E} + \frac{1}{\eta} \int_0^t \sigma(u) du \quad (2.6)$$

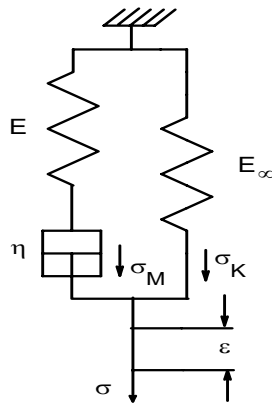
ahol u idő jellegű integrálási segédváltozó.

Ezek a nagyon egyszerű két paraméteres modellek a polimerek viselkedésének csak egyes elemeit képesek leírni (a K-V modell a késleltetett rugalmasságot, a Maxwell modell a feszültségrelaxációt), a valós polimerek jóval összetettebb viselkedésének még minőségi leírására sem alkalmasak.



2.3 ábra Maxwell (a) és Kelvin-Voigt (b) modell [7]

A három elemes modellek közül a Maxwell modell [7, 8, 9] és egy E_∞ modulusú rugó párhuzamos kapcsolásával előállított ún. SLS (Standard Linear Solid, más neveken Zener, Poynting-Thomson) modell (2.4 ábra) a gyengén térhálós elasztomerek feszültség-relaxációjának minőségi leírását adja.



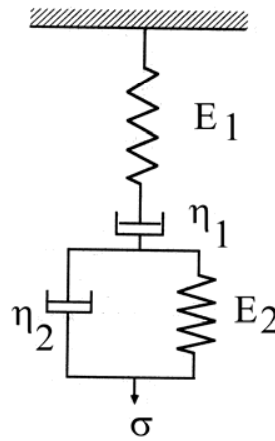
2.4 ábra Standard Linear Solid (Zener, Poynting-Thomson) modell [7]

A párhuzamos kapcsolás miatt a Maxwell-ág és a kiegészítő ág feszültségei összeadódnak, $\sigma = \sigma_M + \sigma_K$, ezért

$$\sigma(t) = E_\infty \varepsilon_o + E \varepsilon_o e^{-\frac{t}{\tau}} \rightarrow E_\infty \varepsilon_o = \sigma_\infty \quad (t \rightarrow \infty) \quad (2.7)$$

és τ a Maxwell-ág időállandója: $\tau = \frac{\eta}{E}$ (2.8)

A 2.5 ábrán 4 paraméteres modell látható. Az elrendezés sorba kapcsolt Maxwell és Kelvin-Voigt modelleket tartalmaz. A modell segítségével termoplasztikus (nem térhálós) polimerek mechanikai viselkedése modellezhető, mivel a Maxwell modellben a dugattyús henger jól reprezentálja ezen polimerek maradó deformáció tulajdonságát. A modell viselkedését az előzőeknél komplikáltabb, másodrendű lineáris differenciálegyenlettel lehet leírni.



2.5 ábra 4 paraméteres, vagy Burgers modell [10]

$$\frac{d^2 \sigma}{dt^2} + \left\{ \frac{E_1}{\eta_1} + \frac{E_1}{\eta_2} + \frac{E_2}{\eta_2} \right\} \frac{d\sigma}{dt} + \left(\frac{E_1 E_2}{\eta_1 \eta_2} \right) \sigma = E_1 \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} + \left(\frac{E_1 E_2}{\eta_2} \right) \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.9)$$

Az eddig tárgyalt lineáris fenomenológiai modellek előnye egyszerűségük és szemléletességük, azonban nem tudják jól leírni a valós polimerek viselkedését. Ennek egyik oka például, hogy a valódi polimerek szerkezetük miatt sohasem csak egy vagy két relaxációs időállandóval jellemezhetők, mint az egyszerű analóg modellek. Ez egyrészt a polimerek molekulatömeg-eloszlására, másrészt a molekulaláncok között kialakuló, és az időben

statisztikusan változó számú csomópontok, hurkolódások (fizikai térháló-pontok) meglétére vezethető vissza. A pontosabb közelítéshez több út is használatos:

- a modellelemek soros és párhuzamos kapcsolásának további kombinálásával bonyolult modellhálózatok előállítás [4];
- egyszerű, de különböző időállandójú modellekből egyazon művelettel (pl. soros kapcsolással) kialakított, összetett, általánosított modellek szerkesztése [7, 11],
- speciális, a polimerek viszkoelasztikus tulajdonságait jobban reprezentáló modellelem bevezetése [12]

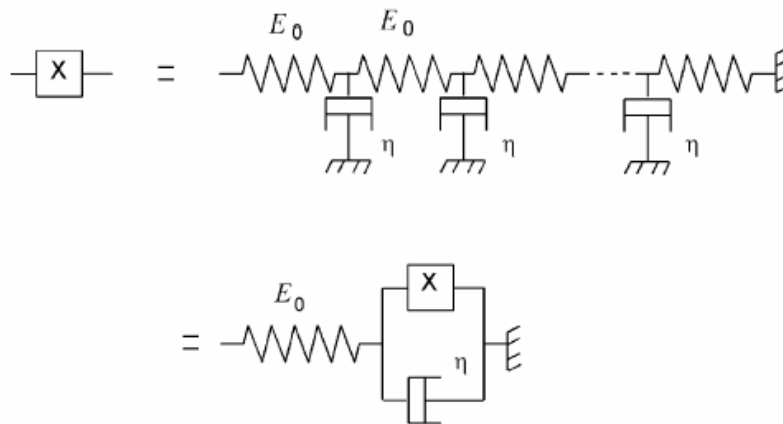
Az első esetben a matematikai kezelés és az eredmények értelmezése, illesztése is nehézkes, ezért általában az utóbbi két módszert követik.

Tört-rendű (Scott-Blair, springpot, frakcionális) modellek

Az utóbbi egy-két évtizedben a kutatók intenzíven foglalkoztak a polimerek viszkoelasztikus tulajdonságait jól leíró tört-rendű (*fractional*, a szakirodalomban *Scott-Blair*, illetve *springpot* modellként is szerepel) modellelem kidolgozásával [12-20]. Az elem tulajdonságai a klasszikus rugó és dugattyús elem tulajdonságai között helyezkednek el, illetve határesetben ezen elemek tulajdonságait veheti fel. Az elemet a (2.10) tört rendű differenciálegyenlet írja le.

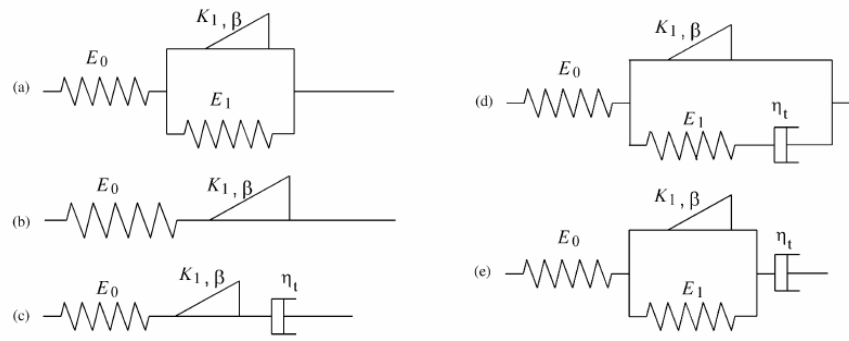
$$\sigma = E \tau^\beta \frac{d^\beta}{dt^\beta} \varepsilon = Q \frac{d^\beta}{dt^\beta} \varepsilon \quad (2.10)$$

A β kitevő értéke 0 és 1 között változhat. A $\beta=0$ határesetben az egyenlet megegyezik a rugó (ideálisan rugalmas elem) egyenletével, a $\beta=1$ határesetben pedig az ideálisan viszkózus folyadék egyenletével. Érdeemes megjegyezni, hogy a (2.10) egyenlet levezethető ön-hasonló rugó-dugattyús elem hálózatok (2.6 ábra) alapján is a $0 < \beta < 1$ kitevő tartományra.



2.6 ábra Végtelen ön-hasonló rugó-dugattyús elem gráf [12]

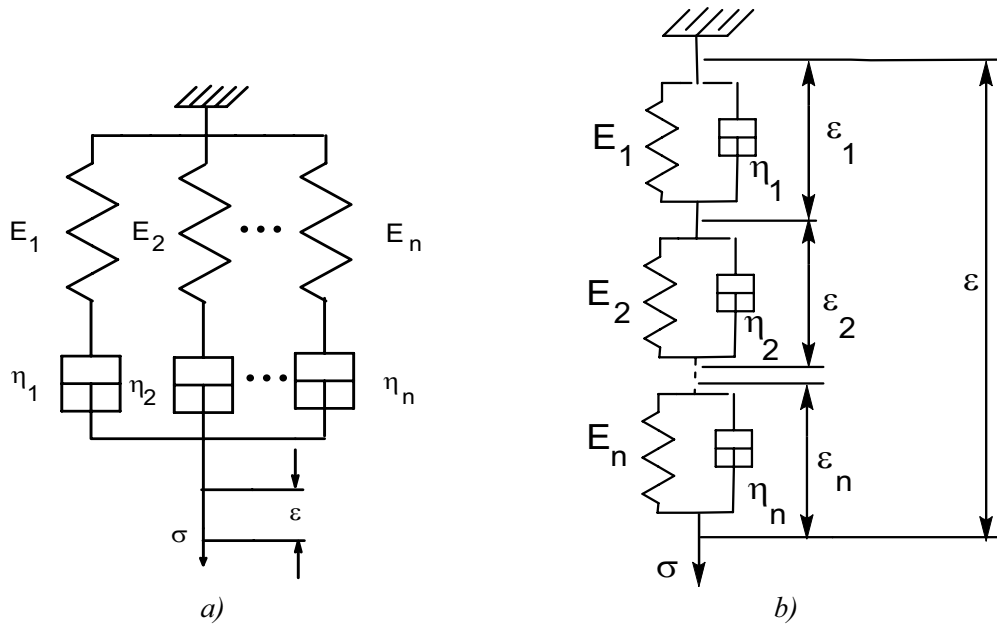
Beris és Edwards [21] egyértelmű kapcsolatot mutatott ki a termodinamikailag helyes állapotegyenletek és a tört-rendű modellelemek között. Ez azért érdekes megállapítás, mert függetlenül attól, hogy a tört-rendű modell rendelkezik-e valamilyen fizikai értelemmel, a hozzá tartozó állapotegyenlet mindig termodinamikailag helyes lesz. A 2.7 ábrán néhány tört-rendű elemmel kiegészített klasszikus modellelem látható.



2.7 ábra Tört-rendű elemmel kiegészített (a):Stuart; (b):Maxwell; (c):módosított Maxwell soros viszkózus elemmel; (d):módosított Stuart modell, a rugó-ágban soros viszkózus elemmel; (e): Burgers modell [12]

Összetett analóg modellek, relaxációs és retardációs spektrum

A modellek pontosságát egyszerű, de különböző időállandójú modellekből egyazon művelettel (pl. soros vagy párhuzamos kapcsolással) kialakított, összetett, általánosított modellek létrehozásával is növelni lehet. A 2.3 ábrán látható Maxwell elemből többet párhuzamosan kapcsolva a 2.8a ábra szerinti összetett Maxwell vagy Maxwell-Weichert elemhez jutunk.



2.8 ábra Összetett modellek a): Maxwell-Weichert; b):összetett Kelvin-Voigt [7]

Egyetlen Maxwell modell relaxációs gerjesztésre (ϵ_0 nagyságú deformáció-ugrás) adott válasza:

$$\sigma(t) = E \epsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.11)$$

A párhuzamos kapcsolás miatt az ágak feszültségei összeadódnak: $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n$

Az i -edik ág időállandója $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$ és ezzel a modell feszültségrelaxációs válasza:

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.12)$$

A látszólagos, vagy relaxációs modulust (2.13) alapján számíthatjuk ki.

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_o} = \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.13)$$

Ha az elemek számát minden határon túl növeljük, a szummázás integrálba megy át:

$$E_R(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (2.14)$$

$E(\tau)d\tau$ azoknak a Maxwell elemeknek a „koncentrációját”, vagy hozzájárulását jelenti a relaxációs modulushoz, amelyek relaxációs időállandója τ és $\tau+d\tau$ közé esik. A relaxációs görbéket logaritmikus léptékben szokták ábrázolni, mivel több nagyságrendű időtartamot fognak át. A (2.14) összefüggést is át lehet alakítani a kényelmesebb logaritmikus alakba:

$$E_R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d(\ln \tau) \quad (2.15)$$

ahol $H(\tau)$ a (logaritmikus) *relaxációs spektrum* és $H(\tau)d(\ln \tau)$ azoknak a Maxwell elemeknek a relaxációs modulushoz való hozzájárulását jelenti, amelyek relaxációs időállandója $\ln \tau$ és $\ln(\tau+d\tau)$ közé esik [9].

Hasonló gondolatmenettel, a 2.3b ábra Kelvin-Voigt modelljeiből többet sorosan kapcsolva az összetett Kelvin-Voigt modellhez jutunk. A soros kapcsolás miatt itt az ágak nyúlásai adódnak össze: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$. Egyetlen elem kúszásgerjesztésre (σ_0 nagyságú feszültségugrás) adott válasza:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_o}{E} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.16)$$

Az i -edik ág időállandója $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$ és ezzel a modell kúszás-válasza:

$$\varepsilon(t) = \sigma_o \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (2.17)$$

és az összetett Kelvin-Voigt elem J kúszási érzékenysége:

$$J_K(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_o} = \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (2.18)$$

Végtelen számú elemet sorba kötve a szummázás integrálba vihető át, és a modell kúszási érzékenységét a (2.19) összefüggéssel lehet leírni:

$$J_K(t) = \int_0^{\infty} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) d(\ln \tau) \quad (2.19)$$

ahol $L(\tau)$ a (logaritmikus) *retardációs spektrum* és $L(\tau)d(\ln \tau)$ azoknak a Kelvin-Voigt elemeknek a kúszási érzékenységhez való hozzájárulását jelenti, amelyek retardációs időállandója $\ln \tau$ és $\ln(\tau+d\tau)$ közé esik [9].

A relaxációs (és retardációs) spektrumok azért jelentősek, mert belőlük a többi viszkoelasztikus függvény viszonylag egyszerűen kiszámítható. Meghatározható pl. a 2.1.5 pontban leírt dinamikus vizsgálat tárolási és veszteségi modulusának frekvenciafüggése, de a polimer ömledékek nem-newtoni viszkózitása is kiszámítható [3]. A fő nehézséget a relaxációs spektrumok mérési adatokból való előállítását jelenti. A matematikailag rosszul kezelhető (ún. *ill-posed*), numerikus instabilitásokkal terhelt számítási eljárásokat sok kutató próbálta úgy

optimalizálni, hogy a mindig hibával terhelt mérési adatokból jól használható vonalas vagy folytonos spektrumot lehessen előállítani [22-27].

2.1.2 A polimerek szerkezeti leírásán alapuló modellek

A mechanikai analóg modellekkel jól le lehet írni a polimerek egyes viszkoelasztikus viselkedési formáját, ugyanakkor egy másfajta terhelésre adott választ nem adják meg helyesen. Ez a polimerek bonyolult szerkezetének következménye – a polimerek egyszerűen nem „rakhatók össze” rugók és viszkózus elemek bármilyen egzotikus kombinációjából [10]. Bonyolult, és sok esetben még nem pontosan tisztázott szerkezetük miatt egyelőre hiányzik egy olyan átfogó elmélet, amely a polimerek minden terhelésre adott válaszát pontosan le tudná írni. A szerkezeti elven alapuló modellek is sok egyszerűsítést, feltételezést tartalmaznak.

Rouse elmélet

A kondenzált anyagok fizikájában az atomokat anyagi pontoknak tekintik, amiket lineáris viselkedésű rugók kötnek össze. Ez a Debye-től származó modell a kiindulási alapja a bonyolultabb modelleknek is. A Rouse-féle hajlékonylánc modell szerint [28] a hajlékony makromolekulát „gyöngyszemekkel” reprezentált szub- vagy rész-molekulákból (szegmensekből) felépített láncnak tekintik. Az egyenlő nagyságú gyöngyszemek között a kapcsolatot azonos rugóállandójú rugók biztosítják.

A gyöngyszemek közötti, rugóval szimbolizált láncrészeket elég hosszúnak tekintik ahhoz, hogy a láncvégek távolsága Gauss-eloszlású legyen. Feltételezik továbbá, hogy csak a gyöngyszemek hatnak egymásra, illetve a környezetükre, a köztük levő polimer láncok nem. Amikor egy gyöngyszem elmozdul az egyensúlyi helyzetéből, kétfajta erő hat rá: a környezet viszkózus kölcsönhatásából származó erők és a molekulaláncok maximális rendezetlenség (entrópia) elérésének irányába ható, a Brown mozgás által képviselt erők.

A Rouse modell alapján meghatározható a (nyíró) feszültségrelaxációs modulus [29]:

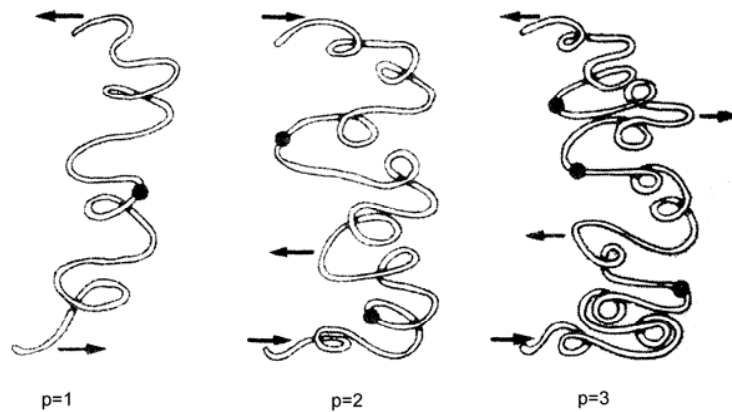
$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^{\infty} e^{\left(\frac{-2tp^2}{\tau_R} \right)} \quad (2.20)$$

és
$$\tau_R = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}$$
 a rotációs relaxációs időállandó (2.21)

az összefüggésekben R az egyetemes gázállandó, k_B a Boltzmann állandó, ρ a polimer sűrűsége, N és M a polimer makromolekula szegmensek (szub-molekulák) darabszáma illetve molekula-tömege, ζ a kizárt térfogattal kapcsolatos sűrűlódási tényező és b a lánc szegmensek jellemző hossza. A szummázás p változója a molekulák összes konformációját jelenti [9, 26]. A 2.9 ábrán a láncmolekulák három egymást követő konformációja látható. A Rouse elmélet alapján a polimer relaxációs időállandói (ld. (2.22)) a hőmérséklettel azonos módon változnak, így az anyag az ún. termoreológiaiailag egyszerű anyag-osztályba tartozik.

$$\tau_p = \frac{\tau_R}{2p^2} \quad (2.22)$$

A termoreológiaiailag egyszerű anyagokra igaz az idő-hőmérséklet hatásának hasonlósági elve [9]. A τ_R kifejezése alapján látható, hogy a relaxációs idők a polimer molekulatömegének négyzetével egyenesen, a hőmérséklettel pedig fordítottan arányosak. (Szélesebb molekulatömegeloszlású polimereknél a tömegszerinti átlag-molekulatömeget (M_w) lehet M helyett használni. [28])



2.9 ábra Láncmolekulák konformációi [9]

A Rouse elméletet eredetileg híg polimer oldatokra dolgozták ki, ezért néhány fontos jellegzetességet nem vesz figyelembe, mint pl. a mozgó molekula-részek (szegmensek) közötti hidrodinamikai kölcsönhatás, vagy a polimer láncok gombolyodottsága.

Zimm modell

A Zimm modellt is híg polimer oldatok viselkedésének leírására dolgozták ki, de itt már figyelembe vették a polimer és az oldószer közötti hidrodinamikai kölcsönhatást is. Ennek eredményeképpen a modell relaxációs idő spektruma eltérő a Rouse modellétől:

$$\tau_p = \frac{\tau_R}{2p^\nu} \quad (2.23)$$

és $\nu=1,5$ ún. θ -állapotra, illetve $\nu=1,8$ jó oldószerre. A θ - vagy Flory-hőmérsékleten a hosszú távú kölcsönhatások megszűnnek, a polimer molekula úgy viselkedik mint az ideális lánc. A Zimm modell láthatóan tartalmazza a Rouse modellt is, ha $\nu=2$. Megjegyzendő, hogy a Rouse és a Zimm modell is alkalmas hígítatlan (ömledék, illetve szilárd állapotú) és nem térhálós *kis molekulatömegű* (nagyságrendileg 20 000 Dalton) polimerek mechanikai viselkedésének leírására [3].

Doi-Edwards (DE) modell

Polimerekben a molekulaláncok hurkolódása miatt a láncok nem mehetnek keresztül egymáson, a szabad mozgás egy csőszerű térrészre korlátozódik, ahogy az a 2.10 ábrán látható [29]. A $G(t)$ nyírmodulus kiszámításához vizsgáljuk meg a feszültségek relaxációját egy ugrás-szerű deformáció-gerjesztés után. A deformáció megváltoztatja a molekula konformációját és ezzel feszültséget okoz, ami az időben relaxálódni fog, miközben a polimer új egyensúlyi állapotba kerül.



2.10 ábra A flexibilis láncmolekula (folytonos vonal) mozgását a pontokkal jelölt többi (most a papír síkjára merőleges) molekula a vonalkázással jelzett csőszerű térrészbe kényszeríti [29]

Jelöljük τ_e -vel azt az időt, ahol a cső-kényszer fellép: ha $t < \tau_e$, akkor a molekula szabad térben elhelyezkedő Rouse-láncként viselkedik, ha viszont $t > \tau_e$ akkor „érzi” a cső által képviselt kényszert. (τ_e tulajdonképpen a csőátmérővel összemérhető nagyságú szegmensmozgásokhoz szükséges idő.)

Rövid időkre ($t \leq \tau_e$) tehát a Rouse modell érvényes, és mivel $\tau_e \ll \tau_R$, a nyírómodulust leíró (2.20) egyenletet egyszerűsíteni lehet [29]:

$$G(t) = \frac{\rho RT}{2\sqrt{2}M} \left(\frac{\tau_R}{t} \right)^{1/2} \quad (t < \tau_e) \quad (2.24)$$

Hosszabb időknél ($t > \tau_e$) a Rouse-viselkedés megszűnik, és a polimer molekula a rendelkezésére álló „csőben” kígyózó mozgást végez (De Gennes után az angol szakirodalom *reptation*-nak nevezi). A nyíró relaxációs modulust ekkor a (2.25) összefüggés írja le [29].

$$G(t) \cong G_N^{(0)} \sum \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad (t > \tau_e) \quad (2.25)$$

ahol

$$\tau_d = \frac{\zeta N^3 b^2}{3\pi^2 k_B T} \left(\frac{b}{a} \right)^2 \quad (2.26)$$

a a cső átmérője, $G_N^{(0)}$ egy állandó (a nagyrugalmas platóhoz tartozó modulus, 2.15 ábra), a többi jelölés megegyezik a (2.20) egyenletnél használttal. Felhasználva, hogy $t \approx \tau_e$ -nél a Rouse viselkedés simán vált át a kígyózó mozgásra, (2.24) felírható a következő formában is:

$$G(t) = G_N^{(0)} \left(\frac{\tau_e}{t} \right)^{1/2} \quad (t < \tau_e) \quad (2.27)$$

Kontúr-hossz fluktuációs modell

A DE modellben eredetileg fix hosszúságú láncok (Rouse-lánc) szerepeltek. A láncszegmensek végpontjainak helyzetét Gauss-eloszlás írja le, mivel ezek a térben a hőmozgásnak megfelelően folyamatosan változnak. Ez a molekula kontúr-hosszúságának fluktuációját jelenti, amit a DE modellben az egyszerűség kedvéért elhanyagoltak. A kontúr-hossz fluktuációs modellnél a láncvégek közelében a virtuális cső képes új, véletlenszerű irányt felvenni, ahogyan a láncvég mozog. A lánc elvileg a kígyózó mozgással és a kontúr-hossz változással is teljesen relaxálódhat, az utóbbi azonban gátolt, ezért hosszú időknél a relaxáció a kígyózó mozgással (reptation) történik. A nyíró relaxációs modulust a (2.27) összefüggéshez hasonló egyenlet írja le [29]:

$$G(t) = G_N^{(0)} \varphi(t) \quad (2.28)$$

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{H}(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (2.29)$$

és

$$\tilde{H}(\tau) \cong \left\{ \begin{array}{l} 0,5 \left(\frac{\tau}{\tau_{rep}} \right)^{1/4} \quad \text{ha } \tau < \tau_{rep} / N \\ 0,5 \left(\frac{\tau}{\tau_{rep}} \right)^{1/2} \quad \text{ha } \tau_{rep} / N \leq \tau \leq \tau_{rep}^f \end{array} \right\} \quad (2.30)$$

valamint a leghosszabb relaxációs idő, $\tau_{rep}^f = \tau_{rep} (1 - N^{-1/2})^2$ (2.31)

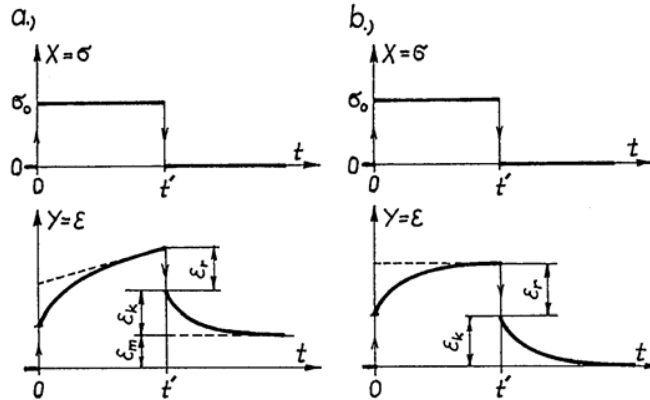
A kontúr-hossz fluktuációs modell eredményei jobban közelítik a valódi polimerek viselkedését, mint a DE vagy a Rouse/Zimm modellek.

2.1.3 Kúszás

A kúszás elvi vizsgálatánál ugrásszerű feszültséggerjesztést alkalmaznak (2.11 ábra) és válaszként az $Y=\varepsilon$ deformációt tekintik (2.1 ábra).

$$X = \sigma = \begin{cases} \sigma_0, & 0 < t \leq t' \\ 0, & t \leq 0, \quad t' < t \end{cases} \quad (2.32)$$

Legáltalánosabb esetben a deformáció három részre osztható: az azonnali, vagy pillanatszerű rugalmas deformációra (ε_r), a késleltetett deformációra (ε_k) és nem térhálós polimer anyagoknál a maradó deformációra (ε_m).



2.11 ábra Termoplasztikus polimer (a) és gyengén térhálós elasztomer (b) tipikus kúszásvizsgálati eredménye (ideális gerjesztés)[7]

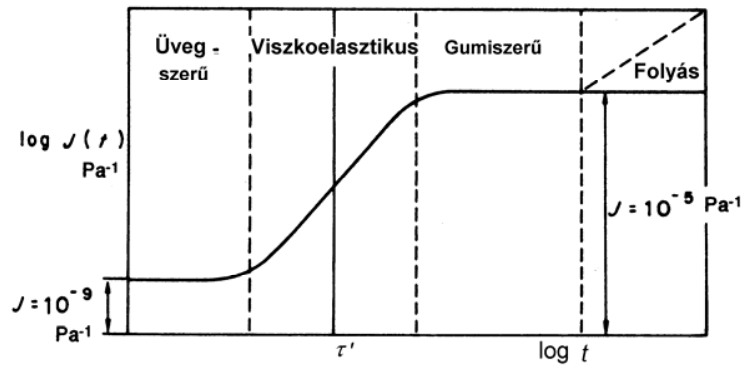
Lineáris esetben a három deformáció-komponens és a belőlük számolható kúszási érzékenység arányos a gerjesztő feszültséggel:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_r(t) + J_k(t) + J_m(t) \quad (2.33)$$

ahol a $J_r(t)$, $J_k(t)$ és $J_m(t)$ érzékenységeket a megfelelő (ε_r , ε_k és ε_m) deformáció-komponensekből lehet kiszámítani és a $J(t)$ kúszási érzékenység állandó hőmérsékleten és öregedésmentességi feltételezés esetén csak az idő függvénye [9]. Amorf polimerek üvegesedési hőmérsékletük (T_g) felett jelentős maradó deformációval rendelkezhetnek, ha a terhelés nagyobb egy, az anyagra jellemző szintnél. Kristályos polimereknél ε_m , illetve J_m általában nem jelentős, és térhálós polimereknél (pl. gumi) teljesen hiányzik.

A deformáció felbontása pillanatszerű és késleltetett rugalmas komponensre bizonyos mértékben önkényes, hiszen J_r -t a kísérletileg elérhető legrövidebb időnél lehet csak meghatározni. A kezdeti rugalmas deformációt gyakran *relaxálatlan* deformációnak nevezik, szemben a hosszú időknél mérhető *relaxált* deformációval, amikor már elég idő telt el a különböző relaxációs mechanizmusok érvényre jutásához.

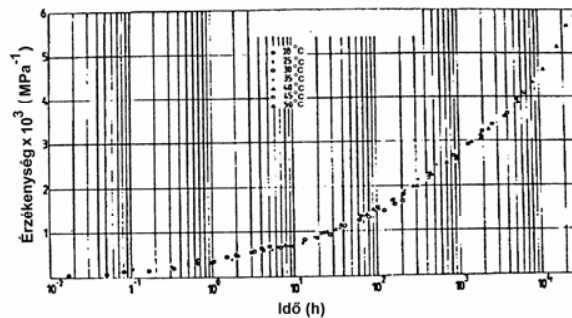
A 2.12 ábrán a kúszási érzékenység logaritmusá látható az idő logaritmusának függvényében. Jól látható, hogy rövid gerjesztési időknél a polimerek tipikusan üvegszerű szilárd anyagként viselkednek, kúszási érzékenységük 10^{-9} Pa^{-1} nagyságrendű, és gyakorlatilag független az időtől. Igen hosszú időknél a kúszási érzékenység a gumiszerű szilárd anyagoknak megfelelő értékéhez közeli 10^{-5} Pa^{-1} nagyságrendű, és szintén független az időtől. A két szélső érték között a polimer kúszási érzékenysége időfüggő, ez a viskoelasztikus viselkedés területe.



2.12 ábra A kúszási érzékenység az idő függvényében (sematikus ábra).
A τ' időállandó a retardációs idő [9]

Szobahőmérsékleten gumiknál a molekuláris mozgékonyosság nagy, míg üvegszerű polimerekre kis érték. Mint az az előző fejezet szerkezeti modelljeiből látható, a molekuláris mozgékonyosság az anyagra az adott hőmérsékleten jellemző időállandóval fejezhető ki. Alacsony hőmérsékleten a térhálós elasztomerekben is csökken a molekula-szegmensek mozgékonyága, a gumi is üvegszerű, törekeny anyaggá válik, és τ' nagy értéket vesz fel. Ennek az ellentéte igaz a szobahőmérsékleten üvegszerű viselkedésű polimerekre magas (T_g feletti) hőmérsékleten: nő a molekulák mozgékonyága, az anyag gumiszerű/nagyrugalmas állapotba kerül és τ' csökken.

A 2.12 ábrán látható (elvi) $J(t)$ görbe meghatározása igen időigényes feladat, ugyanis a hosszú idők tartománya akár éves nagyságrendű is lehet ($\sim 10^4$ h, $\sim 10^7$ s). A rövid időtartamok tartományát a vizsgáló eszközök (szakítógépek) reakció-idői korlátozzák; ez ritkán jobb 0.1-1 s-nál. A 2.13 ábrán Modylén2/83 jelű, módosított polipropilén kopolimer kúszási érzékenység görbéje látható. Jól megfigyelhető, hogy a mérési pontok sem a rövid idejű, sem a hosszú idejű platót nem fedik le. A viszkoelasztikus tulajdonságok ebben az időtartományban jól modellezhetők.



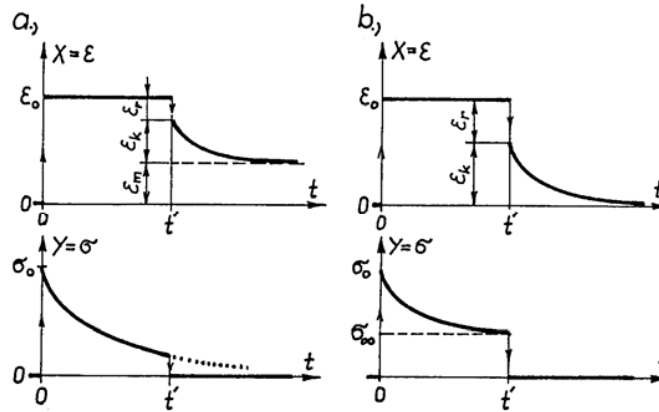
2.13 ábra Modylén2/83 módosított PP kopolimer 20 °C-ra vonatkoztatott kúszási érzékenység mestergörbéje [30]

2.1.4 Feszültsérelaxáció

A feszültsérelaxáció vizsgálatánál ugrásszerű deformáció-gerjesztést alkalmaznak és válaszjellemzőként az $Y=\sigma$ feszültséget vizsgálják (2.14 ábra).

$$X = \varepsilon = \begin{cases} \varepsilon_0, & 0 < t \leq t' \\ 0, & t \leq 0, t' < t \end{cases} \quad (2.34)$$

A feszültségrelaxáció azt jelenti, hogy az állandó értéken tartott deformáció mellett csökken, feloldódik az anyagban ébredő feszültség. A kezdeti feszültség (σ_0) arányos a deformációgerjesztés nagyságával (ε_0). Amorf termoplasztikus polimerekben az üvegesedési hőmérséklet felett végzett feszültségrelaxációnál a feszültség nullára csökkenhet.



2.14 ábra Amorf termoplasztikus polimer (a) és gyengén térhálós elasztomer (b) tipikus feszültségrelaxációs diagramja (ideális gerjesztés)[7]

Fontos megjegyezni, hogy a terhelés megszüntetése után (t' időpont) a feszültség nullává válik, a polimer minta deformációja azonban nem. A minta deformációja a t' időpont után („visszaalakulás”, alakváltozási relaxáció) az előző pontban tárgyalt kúszáshoz hasonló módon írható le.

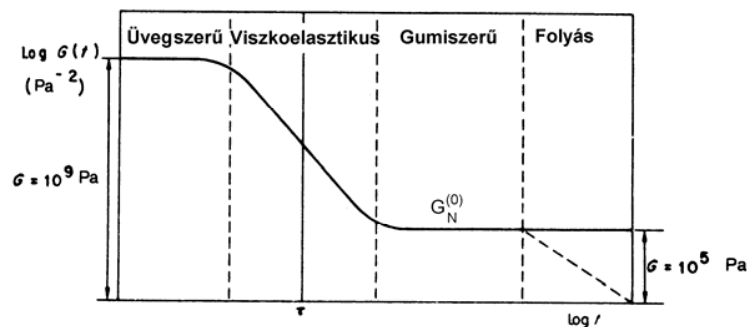
A feszültségrelaxációs moduluszt a (2.35)- (2.36) összefüggésekkel lehet kiszámítani.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \text{ (nyírás)} \tag{2.35}$$

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \text{ (nyújtás)} \tag{2.36}$$

Térhálós polimerekben, ahol nincs maradó alakváltozás, a feszültség hosszú idő után véges értéket vesz fel (σ_∞ a 2.14 ábrán). Az ehhez a feszültséghez tartozó moduluszt egyensúlyi, vagy relaxált modulusznak (E_r, G_r) nevezik.

A 2.15 ábrán a relaxációs modulusz logaritmusá látható az idő logaritmusának függvényében. A kúszásnál tárgyalt módon (2.12 ábra) itt is megfigyelhető az üvegszerű, a viszkoelasztikus, a gumiszerű (nagy rugalmas) viselkedés tartománya. A τ relaxációs idő nagyságrendileg megegyezik a τ' retardációs idővel (az egyszerűbb modelleknél a két időállandó azonos).



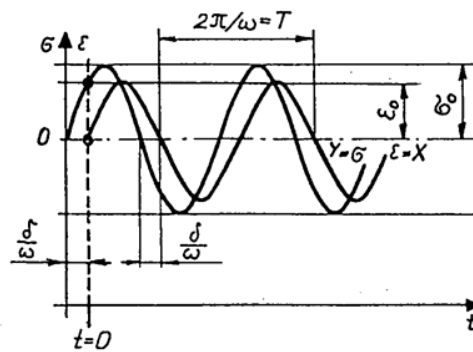
2.15 ábra A relaxációs modulusz az idő függvényében (sematikus ábra). A τ időállandó a relaxációs idő [9]

2.1.5 Dinamikus mechanikai vizsgálatok periodikus gerjesztéssel

A polimerek viszkoelasztikus viselkedéséről a kúszás és a feszültségrelaxáció mérése mellett a dinamikus vizsgálatok szolgáltatják a legtöbb információt. A vizsgálatot szinuszosan változó deformáció vagy feszültséggerjesztéssel végzik, és mérik az anyag válaszát. LVE viselkedésű anyagoknál a stacioner állapot beállta után az anyag válasza is szinuszos lefutású (feszültség vagy erő) lesz [9], de a gerjesztés és a válasz nem lesz azonos fázisban, 2.16 ábra.

Ha szinuszos deformáció-gerjesztést alkalmazunk ($\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$), akkor (2.37) alapján látható, hogy a feszültség-válasz két részre bontható: egy $\sigma_0 \cos(\delta)$ amplitúdójú, a gerjesztéssel fázisban levő, és egy $\sigma_0 \sin(\delta)$ nagyságú, a gerjesztéshez képest fázisban 90° -al eltolt összetevőre.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (2.37)$$



2.16 ábra Viszkoelasztikus polimer anyag szinuszos deformáció-gerjesztésre adott válasza [7]

A rugalmassági modulusra:

$$E' \equiv E_{\text{Re}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = |E^*| \cos \delta \quad (2.38)$$

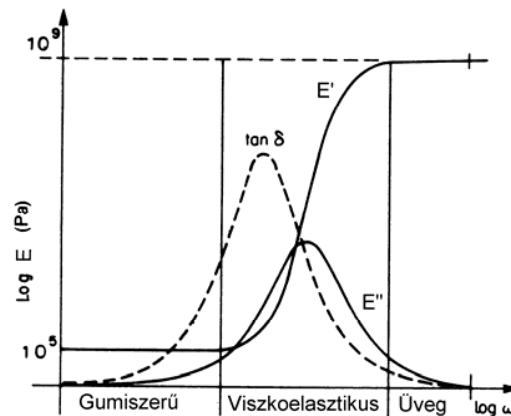
$$E'' \equiv E_{\text{Im}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = |E^*| \sin \delta \quad (2.39)$$

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (2.40)$$

és $E^* = E' + iE''$, illetve $|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ (2.41)

A rugalmassági modulus valós részét gyakran *tárolási*, a képzetes részét pedig *veszteségi* modulusnak hívják. Ez az elnevezés onnan ered, hogy E' (E_{Re}) az anyagban tárolt rugalmas energiával kapcsolatos, E'' (E_{Im}) pedig az egy ciklus alatt az anyagban disszipálódó energiával arányos.

A 2.17 ábra a rugalmassági modulus valós és képzetes részének, és a veszteségi tényezőnek ($\tan \delta$) a frekvenciafüggését mutatja. Kis frekvencián a polimer gumyszerűen viselkedik, tárolási modulusa nagyságrendileg 10^5 Pa, és független a frekvenciától.



2.17 ábra A rugalmassági modulus és a veszteségi tényező frekvenciafüggése (elvi ábra) [9]

Nagy frekvenciákon az anyag üvegszerű, tárolási modulusa szintén független a frekvenciától és 10^9 - 10^{10} Pa nagyságrendű. A veszteségi modulus kis és nagy frekvenciákon is nulla, mert itt az anyag válasza fázisban van a gerjesztéssel. A köztes frekvenciatartományban E'' először emelkedik a frekvencia növelésével, amíg elér egy maximumot. A maximum helye a frekvencia skálán körülbelül ott található, ahol E' növekedési sebessége a legnagyobb. A veszteségi tényező is először növekszik, amíg egy maximumot el nem ér. A $\tan \delta$ maximuma kissé alacsonyabb frekvencián van, mint a veszteségi modulusé, mivel $\tan \delta = E''/E'$ és E' és E'' is frekvenciafüggő.

2.1.6 A Boltzmann elv: feszültségek szuperpozíciója

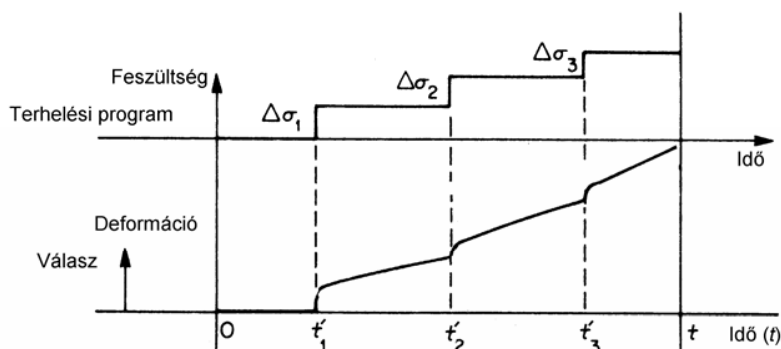
Boltzmann még 1876-ban a következőt javasolta [9]:

- A minta kúszása a teljes terhelési történetének a függvénye;
- Minden terhelési lépcső a többi terhelési lépcsőtől függetlenül járul hozzá a végső deformációhoz, vagyis a végső deformáció az egyes rész-deformációk összegeként kapható meg.

A 2.18 ábrán többlépcsős terhelésre adott kúszási válasz látható. A terhelési program $t_1, t_2 \dots$ időpontokban $\Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2, \dots$ értékkel növeli a minta terhelését. t időpillanatban a teljes kúszást a (2.42) összefüggés adja meg

$$\epsilon(t) = \Delta\sigma_1 J(t-t'_1) + \Delta\sigma_2 J(t-t'_2) + \Delta\sigma_3 J(t-t'_3) + \dots \quad (2.42)$$

ahol $J(t-t'_i)$ a kúszási érzékenység függvény. Adott terhelési lépcsőre a függvénynek a terhelés ráadása utáni (t'_i értékek) és az adott t időpont közötti szakasza vonatkozik.



2.18 ábra A Boltzmann-féle szuperpozíciós elv alkalmazása [9, 31]

A (2.42) általánosítható és integrál formájában is felírható:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\sigma}(t') dt' \quad (2.43)$$

ahol t' az integrálás segédváltozója és $\dot{\sigma}(t) = \frac{d\sigma}{dt}$. Az integrálást $-\infty$ és a jelenlegi időpont, t , között kell elvégezni. Ez azt jelenti, hogy (elvileg) a minta előállításától kezdve ismerni kellene a teljes terhelés-történetét. Azoknál a terhelési szinteknél, ahol a linearitás érvényes, elég hosszú idő után a deformáció gyakorlatilag megszűnik (ld. pl. 2.11 és 2.14 ábrák), és csak a viszonylag „közelmúlt” terhelési története számít, vagyis szabványos kondicionálás után a minták vizsgálhatók. A régebbi terhelések elfelejtése miatt a viszkoelasztikus anyagokat „halványuló memóriájú” anyagoknak is szokták nevezni.

A linearitás miatt kimutatható, hogy feszültségrelaxációnál a minta feszültség-válasza is a (2.43) egyenlethez hasonlóan írható fel [3]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\varepsilon}(t') dt' \quad (2.44)$$

$$\text{és } \dot{\varepsilon}(t) = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

2.1.7 Hőmérséklet-idő hatásának hasonlósági elve

Az először Boltzmann által megfogalmazott, tapasztalati úton nyert idő-hőmérséklet ekvivalencia elv kimondja, hogy a termoreológiai szempontból egyszerű anyagok relaxációs időállandói a hőmérsékletváltozás hatására azonos mértékben változnak:

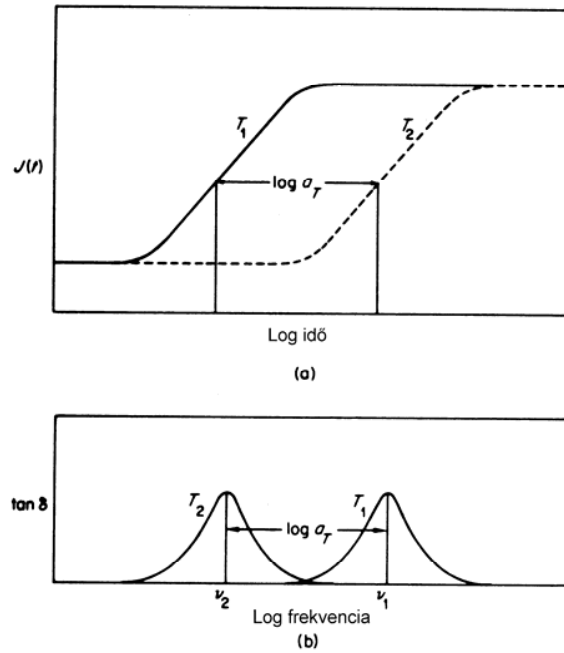
$$\tau_i(T) = a_T(T) \cdot \tau_i(T_0), \quad i = 1 \dots N \quad (2.45)$$

ahol a τ_i -k az anyag időállandói, a_T az eltolási tényező, T a vizsgált, T_0 pedig a referencia hőmérséklet. A megközelítés a viszkozitás leírásának szabad térfogat elméletén alapul, és a (2.46) egyenletet gyakran az eltolási tényező definíciójaként tekintik.

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (2.46)$$

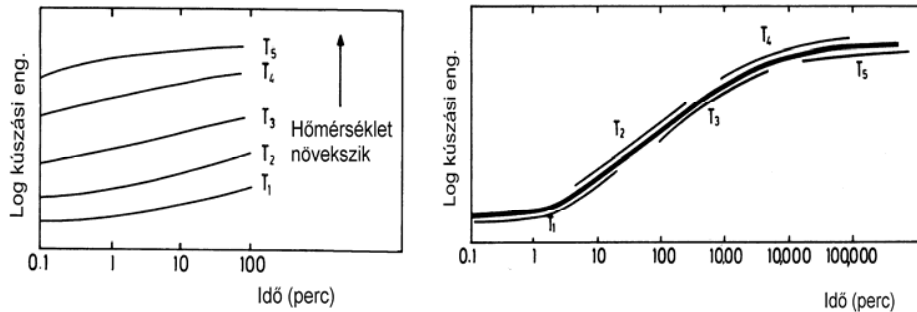
($\eta(T_0)$ és $\eta(T)$ az ún. null-viszkozitások, vagyis a zero nyírósebességre extrapolált viszkozitások).

Általánosabban a (2.45) összefüggés azt jelenti, hogy az időtől függő mennyiségek, mint például a rugalmassági modulus, kúszási érzékenység, veszteségi tényező (és természetesen a viszkozitás) az idő tengely mentén a hőmérséklettől függő mértékben eltolhatók, ahogy azt a 2.19 ábra mutatja [3, 9]. A különböző hőmérsékleten mért anyagi jellemzők így egyetlen diagramon ábrázolhatók, amit *mestergörbének* neveznek.



2.19 ábra A hőmérséklet-idő ekvivalencia elv sematikus ábrázolása a kúszási érzékenység és a veszteségi tényező esetén [9]

A mestergörbe szerkesztést a legegyszerűbb esetben a 2.20 ábra mutatja: a különböző hőmérsékleten mért kúszási érzékenységeket (ábra bal oldala) a vízszintes (idő) tengely mentén addig tolják el, amíg egy görbére nem esnek (ábra jobb oldali része).



2.20 ábra Mestergörbe szerkesztés sematikus ábrázolása [9]

A módszerrel az eltolási tényező, a_T , hőmérséklet függése is meghatározható [32]. A hőmérsékletváltozás hatása általában a modulus ordinátaértékeiben is kompenzálendő, hiszen a modulus számításához szükséges keresztmetszet és az igénybevétel irányú lineáris méret – s ennek következtében a sűrűség – is változik a hőmérsékletváltozásra bekövetkező térfogatváltozás miatt [33].

Az eltolási tényező (a_T) hőmérsékletfüggésének leírására a T_g felett leggyakrabban a *Williams, Landel és Ferry* által javasolt, és a kutatók után WLF egyenletnek nevezett összefüggést használják [3, 9, 34]:

$$\lg a_T = \frac{-C_{10} (T - T_0)}{C_{20} + T - T_0} \quad (2.47)$$

A T_0 referenciahőmérsékletként amorf hőre lágyuló polimereknél gyakran választják a T_g üvegesedési átmenet hőmérséklete. A (2.47) egyenletet ekkor a következő formában írják:

$$\lg a_T = \frac{-C_{1g}(T - T_g)}{C_{2g} + T - T_g} \quad (2.48)$$

Az összefüggés amorf polimereknél jól használható a $T=T_g$ és $T=T_g+100$ °C hőmérséklettartományban, és érdekessége, hogy a C_{1g} és C_{2g} állandók a legtöbb amorf termoplasztikus polimernél közelítőleg megegyeznek, függetlenül a polimer kémiai összetételétől (numerikus értékük: $C_{1g} = -17,44$; $C_{2g} = 51,6$ °C).

A T_g alatti hőmérséklet tartományban a (2.49) Arrhenius-egyenletet használják az eltolási tényező hőmérsékletfüggésének leírására.

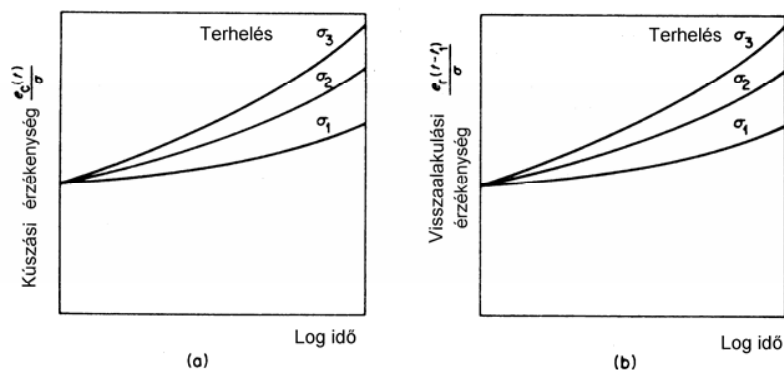
$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.49)$$

A képletben E_a a polimer ún. viszkoelasztikus aktiválási energiája.

A hőmérséklet-idő ekvivalencia elv lehetőséget ad a kísérletileg nem, vagy csak nehezen megvalósítható idő – illetve frekvenciatartományok tanulmányozására, ebben van a legnagyobb jelentősége. Az eltolási tényező reális polimereknél nem csak a hőmérséklettől függ, hanem a terhelés szintjétől is. Egyes kutatók ezért olyan összefüggéseket állítottak fel, ami ezt a terhelési szint függést is leírja [35]. Az eltolási tényező érdekes felhasználására látunk példákat [36]-ben és [37]-ben: termikus, illetve termooxidatív öregedési folyamatok (kémiai reakciók) kinetikáját írják le az eltolási tényező segítségével.

2.2 Nemlineáris hatások és kezelésmódjuk

Poliamid és cellulóz alapú szálak kúszás- és tehermentesítés utáni visszaalakulási folyamatának tanulmányozása során a kutatók már az 1940-es években rájöttek, hogy a viszkoelaszticitás linearitására tett feltételezés ezeknél a polimereknél viszonylag kis nyúlásoknál sem érvényes. A 2.21 ábrán a nemlinearitás egyik legegyszerűbb megnyilvánulása látható: kúszás vizsgálatnál a kúszási érzékenység az időn kívül a terhelési szintnek (σ_1 , σ_2 , σ_3) is függvénye. A tehermentesítés utáni visszaalakulási érzékenység szintén függ a terhelés nagyságától, de megegyezik a kúszási érzékenységgel. Több polimernél ez sem igaz, pl. PP-nél a visszaalakulási érzékenység magasabb szintről indul, és kisebb meredekséggel halad [9]. A nemlineáris viselkedést gyakran különböző terhelések (pl. tengely irányú húzás és csavarás, [38]) egymás utáni alkalmazásával vizsgálják. Lineáris esetben közömbös a terhelések sorrendje, nemlineáris esetben azonban az anyag válasza függ a terhelés alkalmazásának sorrendjétől.



2.21 ábra Nemlineáris viselkedés kúszásnál: a kúszási érzékenység (a) és a visszaalakulási érzékenység (b) függ a terhelés nagyságától [9]

A nemlineáris viszkoelaszticitás leírására *általános* elmélet jelenleg nem ismeretes. A kutatók több módszert is kidolgoztak a nemlineáris viselkedés figyelembevételére. Ezeket a polimerek LVE elméletéhez hasonlóan csoportosíthatjuk: részben fenomenológiai, részben a polimerek szerkezetének figyelembevétele alapján készült modellekre.

2.2.1 Fenomenológiai modellek

Az ilyen modellek többségének fő célja, hogy egy adott anyagi viselkedést jól tudjon leírni, lehetőleg kis számú mérési adat segítségével. Ebből következik hátrányos tulajdonságuk: más típusú terhelés-programra nem adnak jó eredményeket.

A Boltzmann szuperpozíciós elv empirikus módosítása

A nemlineáris hatások figyelembevételének legegyszerűbb módja a lineáris viszkoelaszticitás alapegyenletének tekinthető (2.43) egyenlet módosítása oly módon, hogy a feszültség (illetve annak idő szerinti deriváltja, $\dot{\sigma}(t) = \frac{d\sigma}{dt}$ helyett annak valamilyen (empirikus), az adott terhelést jobban leíró függvényét ($f(\sigma)$) használják [9].

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{df(\sigma)}{dt'} dt' \quad (2.50)$$

Az ilyen modelleket egyszerűségük miatt napjainkban is alkalmazzák [39, 40].

Hatványtörvények

A 2.1.3 pontban leírt módon a polimerek deformációját három részre lehet bontani. A késleltetett és a maradó deformációs komponens gyakran a feszültség hatványával arányosnak tekinthető (dupla logaritmus skálán ábrázolva közel egyenest kapunk). Kúszásgerjesztés (állandó nagyságú feszültség ugrás) esetén a deformációt a (2.51) képlettel lehet leírni [9],

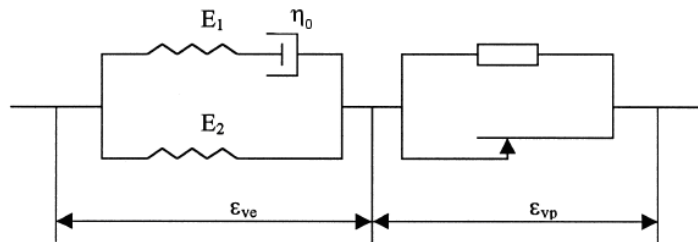
$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + K\sigma^n [1 - e^{-qt}] + B\sigma^n t \quad (2.51)$$

ahol K , n , q és B anyagtól függő állandók. Más szerzők [41] ultranagy-molekulatömegű PE (UHMWPE) feszültségrelaxációs vizsgálatánál a relaxációs modulust találták hatványtörvénnyel leírhatónak: $E(t) = Ct^n$ (C és n anyagtól függő állandók).

A mechanikai analóg modellekben a viszkózus elem egyszerű newtoni viszkózitását is helyettesíteni lehet nemlineáris – hatvány-törvényt követő, vagy bonyolultabb – viszkózitásmoделlekkel. Khan és munkatársai [42] a jól ismert Carreau-egyenletet [6] vették alapul modelljükben:

$$\eta = \varepsilon_{ve}^r \frac{\eta_0}{(1 + (a\dot{\varepsilon}_{ve})^2)^b} \quad (2.52)$$

ahol r , η_0 , a és b anyagtól függő állandók és ε_{ve} a modell (2.22 ábra) viszkoelasztikus viselkedést leíró részének deformációja. A viszkoplasztikus deformációt az ábra jobb oldali részén levő viszkoplasztikus elem és „csúszó” elem párhuzamos kapcsolásával modellezzik. A csúszó elem az alkalmazott erő irányában megcsúszik, ha a feszültség meghaladja a kezdeti folyásfeszültség (yield stress) értékét.



2.22 ábra Nemlineáris viszkoelasztikus és viszkoplasztikus viselkedés analóg modellje [42]

Természetesen az analóg modellekben nem csak a viszkózus elem, hanem a rugó is nemlineárisra tehető. Epoxi-gyanták nemlineáris viselkedését modellezték [43]-ban ezzel a módszerrel: a viszkózus elemmel párhuzamosan kötött rugó feszültség-deformáció karakterisztikáját a (2.53), a feszültségre implicit egyenlet teszi nemlineárisra.

$$\sigma = \frac{3G}{1 + a \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n-1}} \varepsilon \quad (2.53)$$

ahol G , a , σ_0 és n anyagtól függő állandók.

Sudduth [44-48] abból a megfigyelésből kiindulva dolgozott ki egy általános viszkoelasztikus modellt, hogy a polimerek nagy részénél a folyáshatárhoz (nyakképződéshez) tartozó feszültség (σ_y) és a rugalmassági modulus (E) hányadosa – függetlenül a polimer kémiai szerkezetétől – közel állandónak tekinthető. A modell a szerző szerint képes több viszkoelasztikus jelenséget – így a polimerek állandó keresztfej sebességgel végzett húzóvizsgálatát, a kúszását és a feszültségrelaxációját is – leírni. A modell feszültség-nyúlás összefüggése:

$$\sigma = \beta \left(\frac{\dot{\varepsilon}_i}{\varepsilon_\infty + \alpha \dot{\varepsilon}_i} \right) \left[K\varepsilon + A_2(K\varepsilon)^2 + A_3(K\varepsilon)^3 \right] \quad (2.54)$$

ahol

$$\varepsilon_y = \varepsilon_\infty + \alpha \dot{\varepsilon}_i \quad (2.55)$$

$$K = \frac{E}{\sigma_y} \quad (2.56)$$

$$\sigma_y = \frac{\beta}{t_y^n} \quad (2.57)$$

és ε_y és t_y a folyáshatárhoz (σ_y) tartozó nyúlás és idő, $\dot{\varepsilon}_i$ a deformációsebesség (húzóvizsgálatnál a keresztfej sebességgel arányos), ε_∞ a 0 deformációsebességnél mérhető folyáshatárhoz tartozó nyúlás, α , β és n állandók. Ha $K\varepsilon_y \leq 3$, akkor az A_2 és A_3 paraméterek:

$$A_2 = \frac{3 - 2K\varepsilon_y}{(K\varepsilon_y)^2} \quad \text{és} \quad A_3 = \frac{K\varepsilon_y - 2}{(K\varepsilon_y)^3} \quad (2.58)$$

Az idő- és terhelésfüggés szétválaszthatóságán alapuló egyszeres integrál modellek

Az általánosított (lineáris) Maxwell modellből kiindulva (2.1.1 pont) Smith [9] állandó deformációsebesség esetére a folytonos relaxációs spektrumot felhasználva a következő modulus-összefüggést vezette le:

$$E(t) = \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{\infty} \pi H(\tau) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] d \ln \tau + E_r \quad (2.59)$$

ahol E_r az egyensúlyi (relaxált) modulus. Az $E(t)$ „állandó deformációsebesség-modulust” a következő összefüggéssel írta fel:

$$E(t) = \frac{q(\varepsilon)\sigma(\varepsilon, t)}{\varepsilon}, \quad (2.60)$$

ahol $q(\varepsilon)$ a nyúlás (deformáció) függvénye. (2.60) egyenletet logaritmálva olyan összefüggéshez jutott, amely a gyakorlatban elasztomer anyagoknál nagyon jó egyezést adott a kísérleti eredményekkel (2.61).

$$\log E(t) = \log \left\{ \frac{q(\varepsilon)}{\varepsilon} \right\} + \log \sigma(\varepsilon, t) \quad (2.61)$$

Különböző keresztfej sebességeken (=deformációsebesség) végzett húzóvizsgálatokat, és a feszültség logaritmusát az idő logaritmusának függvényében ábrázolva különböző nyúlásoknál, egymással párhuzamos egyeneseket kapott a (2.61) összefüggésnek megfelelően. A párhuzamos egyenesek közti eltolás $\log\left\{\frac{q(\varepsilon)}{\varepsilon}\right\}$, ami így az időtől független mennyiség.

Retting [49] PVC (gyakorlatilag amorfnek tekinthető termoplasztikus polimer, kristályossága általában <5%) feszültségrelaxációjának vizsgálatához használta az idő és feszültség szétválasztásának módszerét. Rámutatott, hogy a feszültségrelaxáció leírására szolgáló egyszerű (2.36) összefüggés nagyobb terheléseknél már nem érvényes, mert a feszültség nem csak az időtől, hanem a terhelési szinttől (feszültségrelaxációnál: ε) is függ:

$$\sigma(t, \varepsilon) = \varepsilon E(t, \varepsilon) \quad (2.62)$$

Ennek oka a mikrorepedések kialakulásában kereshető. A (2.62) összefüggés sokkal egyszerűbbé válik, ha feltesszük, hogy a feszültség- és időfüggő relaxációs modulus felbontható egy csak az időtől és egy, csak a feszültségtől függő komponensre [49]:

$$\sigma(t, \varepsilon) = \varepsilon a(\varepsilon) E(t) \quad \text{vagy} \quad \sigma(t, \varepsilon) = g(\varepsilon) E(t) \quad (2.63)$$

A rugalmassági modulus időtől és deformációtól függő tényezőkre bontása azért előnyös, mert így a lineáris viszkoelaszticitás elmélet törvényszerűségei továbbra is használhatók maradnak, ha egy anyagra a $g(\varepsilon)$ nyúlásfüggvényt egyszer kimérik. A szétválaszthatóság nem teljesül minden körülmények között, ezért esetről esetre kísérletileg kell ellenőrizni az alkalmazhatóság határát.

Schapery termodinamikai alapokon nyugvó modelljét több kutató is sikeresen használta a nemlineáris viszkoelasztikus viselkedés leírására [50, 51]. Kúszás vizsgálatára a modell a következőképp írható fel:

$$\varepsilon(t) = g_0 J_0 \sigma(t) + g_1 \int_0^t \Delta J(\psi - \psi') \frac{d(g_2 \sigma)}{d\tau} d\tau \quad (2.64)$$

Az integrál mag-függvénye $\Delta J(\psi - \psi')$ két redukált idő függvénye:

$$\psi = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma} \quad \text{és} \quad \psi' = \int_0^\tau \frac{dt'}{a_\sigma} \quad (2.65)$$

J_0 a kezdeti (pillanatszerűen rugalmas) érzékenység, g_0 , g_1 , g_2 és a_σ a modell (feszültségtől függő) függvényei. g_0 a kezdeti (pillanatszerűen rugalmas) érzékenységet, g_1 a teljes átmeneti szakaszt teszi nemlineárisrá, g_2 pedig a terhelésráadás sebességétől függő nemlinearitást vezet be. Az a_σ egy feszültségtől függő eltolási tényező. A modell termodinamikailag helyes eredményt szolgáltat, ha az összes modell-paraméter pozitív. Ha mind a 4 modellparaméter egységnyi, a (2.64) megegyezik a (2.43) Boltzmann-szuperpozíciós integrállal. Ha csak a g_2 nem egységnyi, akkor a modell megegyezik a (2.50) összefüggéssel.

Többszörös integrál modell

Orientált polipropilén szálak kúszásvizsgálatánál megfigyelték, hogy a visszaalakulási érzékenység magasabb szintről indul, és kisebb meredekséggel halad, mint a kúszási érzékenység, ellentétben a 2.21 ábrával, ahol a nemlinearitást csak a kúszási érzékenység terhelési szinttől való függése reprezentálja. Többlépcsős terhelés esetén a kúszás-növekedés nagyobb volt, mint a Boltzmann szuperpozíciós elv által jósolt érték, és mértéke függött a terhelésráadás időpontjától is [9].

Az ilyen összetett hatásokat az előző pont egyszeres integrál modelljével már nem lehet leírni, vagyis a terhelés és idő szétválaszthatósága nem érvényes többé. *Lineáris* rendszernél a (2.42) egyenlet szerint az egyes terhelési-szint növekmények ($\Delta\sigma_1(\tau_1)$, $\Delta\sigma_2(\tau_2)$...) hatására a deformáció a t időpillanatban:

$$\varepsilon(t) = \Delta\sigma_1 J_1(t - \tau_1) + \Delta\sigma_2 J_1(t - \tau_2) + \dots + \Delta\sigma_n J_1(t - \tau_n) \quad (2.66)$$

ahol $J_1(t)$ a kúszási érzékenység függvény. A terhelések *együttes* hozzájárulásának figyelembevételére (Green és Rivlin kezdeményezése alapján, [9]) új tagokat lehet bevezetni:

$$+ \Delta\sigma_1 \Delta\sigma_2 J_2(t - \tau_1, t - \tau_2) + \Delta\sigma_1 \Delta\sigma_2 \Delta\sigma_3 J_3(t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3) \text{ stb.} \quad (2.67)$$

ahol J_2, J_3 stb. a vizsgált időpont (t) és a terhelés ráadás $\tau_1, \tau_2 \dots$ időpontjai különbségének függvényei. Folytonos terhelési program esetén a deformációt többszörös integrálok összegével lehet felírni:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \int_{-\infty}^t J_1(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau + \\ & + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t J_2(t - \tau_1, t - \tau_2) \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2 + \\ & + \dots \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^t J_N(t - \tau_1, \dots, t - \tau_N) \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \dots \frac{d\sigma(\tau_N)}{d\tau_N} d\tau_1 \dots d\tau_N \end{aligned} \quad (2.68)$$

Az összefüggésben az első tag lineáris, és a Boltzmann szuperpozíciós elvet fejezi ki. Állandó σ_0 nagyságú feszültségen végzett kúszási vizsgálatra a kifejezés egyszerűbb alakba írható:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_1(t) + \sigma_0^2 J_2(t, t) + \dots + \sigma_0^N J_N(t, \dots, t) \quad (2.69)$$

Bár a (2.68) képlet nagyon bonyolultnak tűnik, adott anyagnál és terhelési programnál a gyakorlatban azt tapasztalták, hogy viszonylag kevés többszörös integrál elégséges a megfelelő pontosság eléréséhez, még komplex terhelési programok esetén is. Sajnos *előre* nem ismert a polimer viselkedése, ezért a lehetséges egyszerűsítéseket mindig az adott anyag és kísérleti program alapján lehet csak meghatározni.

Polimerek üvegszerű állapotának leírására szolgáló általános modell

Az üvegszerű fizikai állapotú polimerekben bonyolult, nemlineáris térfogat-, entalpia- és feszültségrelaxációs folyamatok játszódnak le. A jelenlegi elméletek ezeknek a folyamatoknak csak egy részét képesek leírni. Caruthers és munkatársai [52, 53] 2004-ben olyan termodinamikai és kontinuum-fizikai alapokon nyugvó modellt dolgoztak ki, amely kvantitatív módon tudja előre jelezni az üvegszerű polimerek relaxációs folyamatait, a szakító-vizsgálatnál fellépő hidegfolyás (yielding) jelenségét és a különböző ún. fizikai öregedési folyamatokat, tetszőleges idő/hőmérséklet/ deformáció programok esetén. A modell abban is egyedülálló, hogy egyetlen anyagi jellemző sorozattal kívánja leírni a különböző kémiai felépítésű polimerek viselkedését.

A modell a Noll és Coleman által kidolgozott Rational Mechanics továbbfejlesztésének tekinthető. A Rational Mechanics fő eredménye, hogy az összes időfüggő termodinamikai paraméter egyetlen időfüggő szabadenergia-tagból levezethető, és így termodinamikailag helyesen képes leírni a nemlineáris viszkoelasztikus anyagok viselkedését. Az eredeti modellt a szerzők kiegészítették a gyakorlatban jól bevált anyagi-óra bevezetésével [54, 55]. Az anyagi-óra modellek az idő-hőmérséklet ekvivalencia elv mintájára eltolási tényezőket használnak a relaxációs folyamatok felgyorsulásának/lelassulásának leírására. (Ilyen anyagi-órának tekinthetők a Schapery modell (2.65) redukált idő függvényei is.) Ebben a modellben az anyagi órát a konfigurációs energia potenciális energia részétől tették függővé.

Az általános modell második fontos eleme a polimerek jellegzetes viselkedését figyelembe vevő deformáció-mérték bevezetése. A tapasztalat szerint a polimerek deformációja a T_g felett még nagy nyúlásoknál is *izokór* (állandó térfogaton végbemenő) folyamat, amit a Hencky deformációtenzor alkalmazásával vesznek figyelembe. A Helmholtz féle szabadenergia közelítő kifejezésére (lineáris esetben) a következő összefüggést adják meg:

$$\begin{aligned}
\psi = \psi_{\infty} + \frac{1}{2} \frac{\Delta\Lambda}{\rho_{ref}} \int_0^t \int_0^t ds du f_1(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{dI_x}{ds} \frac{dI_x}{du} + \\
+ \frac{\Delta\mu}{\rho_{ref}} \int_0^t \int_0^t ds du f_2(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{d\underline{X}}{ds} : \frac{d\underline{X}}{du} - \\
- \frac{\Delta(K\alpha)}{\rho_{ref}} \int_0^t \int_0^t ds du f_3(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{dI_x}{ds} \frac{dI_x}{du} - \\
- \frac{1}{2} \frac{\Delta\Delta C_v}{\rho_{ref}} \int_0^t \int_0^t ds du f_4(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{dT}{ds} \frac{dT}{du}
\end{aligned} \quad (2.70)$$

ahol Ψ_{∞} az egyensúlyi állapot szabadenergiája, $f_1()$... $f_4()$ relaxációs függvények, s^* , t^* , és u^* az anyagi idők, T a hőmérséklet, I_x az \underline{X} deformáció tenzor első invariánsa, Λ és μ a Lamé-konstansok (és $\mu=G$ a nyírómodulus), $K=\Lambda+(2/3)\mu$ a térfogati modulus, ρ_{ref} a T_{ref} referencia hőmérséklethez tartozó állapot sűrűsége, C_v az állandó nyomáson mért hőkapacitás, α pedig a térfogati hőtágulási együttható.

A modellt – ellentétben a korábbi modellekkel – nem lehet zárt formában kifejezni, használatához vége-selemes programot készítettek a szerzők. A használathoz 10 anyagtól függő állandó ismerete szükséges az egyensúlyi (T_g feletti) állapotban, további 11 az üvegszerű állapotban és még 8 a relaxációs függvényekhez. Ezek a (2.70) egyenletben felsorolt anyagtól függő állandók értékei T_g feletti és T_g alatti hőmérsékleten, valamint ezen anyagtól függő állandók hőmérsékletfüggése; T_g alatt szükséges még a WLF egyenlet két konstansát, a relaxációs függvényeknél pedig az átmenet szélességét és pozícióját az abszcisszán (függvényenként két konstans) ismerni. A modell paramétereinek száma jóval meghaladja a többi modellnél megszokott 4-5 állandót, és nem is csak egyszerű mechanikai méréssel meghatározható paraméterekről van szó, hanem DMA, TMA, DSC és dilatometer szükséges a meghatározásukhoz. A szerzők szerint ezek a paraméterek általánosak, nem kell őket polimerről polimerre kimérni.

A modell nagyon ígéretesnek tűnik – a szokásos mechanikai jellemzőkön kívül leírja az entalpia-relaxációt is, általános és kvantitatív előrejelzésre alkalmas - azonban még csak egy éve dolgozták ki, ezért használatával kapcsolatban jelenleg nincs elég adat.

2.2.2 Szerkezeti modellek

A nemlineáris szerkezeti modellek – hasonlóan lineáris társaikhoz – a polimerek molekuláris és mikroszerkezetéből indulnak ki. Ezek a modellek a makro-szintű deformációkat a molekuláris – szupermolekuláris szinteken kialakuló molekulamozgások segítségével írják le.

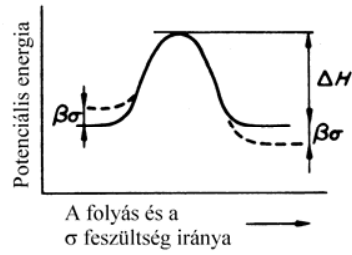
Eyring modell

Az Eyring modellnél [9] az alapvető folyamatokat molekulák közötti (a láncok egymáshoz képesti elcsúszása) és molekulán belüli (a makromolekulák konformációjának megváltozása) részekre bontják, és feltételezik, hogy ezeknek a mozgásoknak a gyakorisága, frekvenciája attól függ, milyen könnyen tudnak a molekulaszegmensek egy ΔH nagyságú potenciálgátat legyőzni.

Feszültségmentes állapotban dinamikus egyensúly alakul ki, a potenciálgátat mindkét oldalról azonos gyakorisággal lépik át a szegmensek:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.71)$$

Az elmélet feltételezése szerint feszültség (σ) hatására a 2.23 ábrán látható módon $\beta\sigma$ mértékben, szimmetrikusan megváltozik az energiagát nagysága.



2.23 ábra Az Eyring modell potenciálgátja[9]

A feszültség irányába mutató molekuláris mozgások frekvenciáját (2.72) adja meg. Ellenkező irányban a frekvencia ennél kisebb (2.73).

$$v_1 = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H - \beta\sigma}{RT}\right) \quad (2.72)$$

$$v_2 = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H + \beta\sigma}{RT}\right) \quad (2.73)$$

Így a feszültség irányába mutató nettó molekuláris mozgás:

$$v' = v_1 - v_2 = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{\beta\sigma}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta\sigma}{RT}\right) \right\} \quad (2.74)$$

Végül, mivel a feltételezés szerint az erő alkalmazásának irányába mutató molekuláris mozgás közvetlenül arányos a deformációsebességgel, valamint (2.74)-ben a kapcsos zárójelben a sinh függvény alkalmazható:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\nu\sigma}{RT}\right) \quad (2.75)$$

ahol $\dot{\varepsilon}_0$ egy konstans faktor és a β -t helyettesítő ν a molekuláris esemény ún. aktivációs térfogata.

Az Eyring modellben a 2.4 ábra Standard Linear Solid dugattyús elemének viszkozitását cseréljük le a (2.75) egyenlettel definiált nemlineáris, ún. „aktivált” viszkozitással.

Átmeneti hálózatok (transient network) elmélete

A viszkoelasztikus anyagot (polimert) ebben az elméletben csomópontokhoz kapcsolódó hosszú molekula láncok hálózatának tekintik [56 – 62]. A lánc nem engedi meg az axiális deformációt és a hajlítást sem. A lánc mechanikai energiáját elhanyagolják, és a makro-nyúlás szabadenergiára gyakorolt hatását a konfigurációs entrópián keresztül veszik figyelembe. Amikor a csomópontok átlagos távolsága nagy és az entrópia hozzájárulása a szabad energiához nagyobb a mechanikai energiánál – például magasabb hőmérsékleten gumyszerű polimereknél, géleknél – ez a modell jó közelítést jelent.

Az üvegesedési hőmérséklet alatt a csomópontok közti távolság viszonylag rövidebb lesz, mivel megnő a fizikai térhálóponatok (áthurkolódások) száma. Ekkor a konfigurációs entrópia hirtelen lecsökken, ugyanakkor a térhálóponatok fajlagos energiája megnő, és a szabadenergiában meghatározóvá válik. Üvegszerű fizikai állapotú polimerekben ezért a hosszú láncok entrópiája elhanyagolható a hőmozgás (mikro-Brown mozgás) következtében lebomló és újraalakuló fizikai térhálóponatok potenciális energiájához képest.

Az átmeneti hálózatok elméletében a polimer láncok és csomópontok közti kapcsolat tehát nem statikus, hanem az időben változó, dinamikus mennyiség. A láncok és a csomópontok közötti kötések felbomlásának és újjáalakulásának folyamatát leíró differenciálegyenletek együtthatói határozzák meg, milyen viselkedést lehet leírni velük. Ha az együtthatók állandók,

LVE viselkedés modellezhető. Ha az együtthatók a deformációs energiasűrűség függvényei, nemlineáris viskoelasztikus viselkedés modellezhető velük [60].

Az átmeneti hálózatok elmélete segítségével leírhatók azok a nemlineáris viselkedési típusok, ahol az idő és a feszültség hatása nem választható el egymástól. Ekkor a kúszási és relaxációs görbék nem lesznek párhuzamosak egymással, ezért egyszerű abszcissa mentén történő eltolással nem lehet belőlük mestergörbét szerkeszteni. A feszültség hatását az időre most is az anyagi óra (vagy redukált/belső idő) bevezetésével vesszük figyelembe. Kis deformációknál az anyagi idő megegyezik a külső, abszolút idővel, nagy deformációknál viszont a (2.65) képlet határozza meg [57].

Egytengelyű igénybevétel esetén a feszültséget a következő összefüggéssel írják le:

$$\sigma_1(t) = \mu [\lambda^2(t) - \lambda^{-1}(t)] - \mu \sum_{m=1}^M \eta_m \left\{ [1 - n_m(t) - Y_{m,-2}(t)] \lambda^2(t) - [1 - n_m(t) - Y_{m,1}(t)] \lambda^{-1}(t) \right\} \quad (2.76)$$

ahol az n_m és $Y_{m,k}$ függvényeket a következő differenciálegyenletek definiálják:

$$\frac{1}{n_m(t)} \frac{dn_m}{dt}(t) = -\gamma_m(t), \quad n_m(0) = 1, \quad (2.77)$$

$$\gamma_m(t) = \gamma_{m0} \exp \left[A \sqrt{I_1^0(t) - 3} \right], \quad (2.78)$$

$$\frac{dY_{m,k}}{dt}(t) = \gamma_m(t) [\lambda^k(t) - Y_{m,k}(t)], \quad Y_{m,k}(0) = 0 \quad (2.79)$$

μ , M , γ_{m0} és η_m kísérletileg meghatározandó állandók, I_1^0 a Finger-tenzor első skalár invariánsa, és $\lambda(t) = 1 + \varepsilon(t)$ a deformációs program. Megjegyzendő, hogy ha a feszültség hatását a relaxációs spektrumra nem vesszük figyelembe ($M=1$), akkor a (2.76) kifejezés megegyezik a Bernstein, Kearsley és Zapas által kidolgozott ún. BKZ-moddal, amely egy fenomenológiai egyszeres integrál modell [9].

Részlegesen kristályos polimer modell

Drozdov és munkatársai állapotegyenletet dolgoztak ki részlegesen kristályos polimerek LVE [63 - 66] és nemlineáris [67-73] leírására. A részlegesen kristályos polimer bonyolult, többfázisú mikroszerkezetét olyan egyfázisú szerkezettel helyettesítették, amely az eredeti szerkezet lényeges vonásait képes leírni. Az ekvivalens fázist olyan makromolekuláris hálózatnak tekintik, amelyet átmeneti kapcsolatok alkotnak (áthurkolódások, fizikai térháló-pontok és rojtos micellás szerkezetek). A hálózat nagyon heterogén, mivel eltérő hosszúságú és vastagságú kristályos lamellák és egyenetlen helyi sűrűségű amorf részek kapcsolódásából jön létre. Az ekvivalens hálózatot mezo-részek (MR) együtteseként kezelik, ahol az aktív ágak a kapcsolatból való kiváláshoz különböző aktiválási energiával rendelkeznek. Az egyszerűbb kezelhetőség érdekében az anyagot összenyomhatatlannak tekintik, ami a szerzők által vizsgált izotaktikus polipropilén esetén megengedhetőnek látszik, mivel a térfogatváltozás 1% alatti még 8% nyúlásnál is.

Az átmeneti hálózatban az aktív ágak (azok az ágak, amelyek végpontjai a szomszédos ággal egy kapcsolódási ponton keresztül kapcsolatban vannak) véletlen időpontokban szétválnak, amikor a hőmozgásból származó energiájuk ehhez elégséges. Az így szétváló ág ún. lengő ággá alakul. Ugyanakkor a lengő ágak újra aktív ággá válnak, amikor a szabad végük (véletlen időpontban) „elkap” egy kapcsolódási pontot.

A bonyolult szerkezetű részlegesen kristályos anyagokra kidolgozott modell – még az egyszerűsítő feltevések után is – a korábbiaknál jóval bonyolultabb állapotegyenlet eredményez, amelyből az anyagtól függő állandók csak numerikus módszerekkel határozhatók meg.

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p(T,t)\mathbf{I} + 2G(T) \left[\boldsymbol{\varepsilon}(t) - \int_0^t \Gamma(T,v)p(T,v)dv \int_0^t \exp(-\Gamma(T,V)(t-\tau))\boldsymbol{\varepsilon}(\tau)d\tau \right] \quad (2.80)$$

$$\Gamma(T,v) = \gamma(T) \exp\left(-\frac{v}{U(T)}\right) \quad \gamma(T) = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.81)$$

$$p(T,v) = p_0(T) \exp\left[-\left(\frac{v-V(T)}{\sqrt{2}\Sigma}\right)^{2\beta}\right] \quad (v \geq 0) \quad (2.82)$$

$$p(T,v) = 0 \quad (v < 0) \quad (2.83)$$

ahol

$\boldsymbol{\sigma}(t)$, $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$: feszültség- és deformációtenzor

t az idő, ΔH egy aktiválási energia,

$\gamma(T)$ az aktív ágak időegység alatti gerjesztése; γ_0 az aktív ágak gerjesztése magas hőmérsékleten,

$\Gamma(T,v)$ az aktív ágak leválásának sebessége T hőmérsékleten és v aktiválási energia mellett,

$U(T)$ a hőmozgásból eredő fluktuációk energiája,

$p(T,v) = \frac{N(T,v)}{N_0}$ egy sűrűség-függvény, amely a T hőmérsékleten v aktiválási energiával rendelkező aktív ágaknak ($N(T,v)$) és az összes aktív ágaknak (N_0) a viszonyát fejezi ki,

$G(T)$ az anyag nyíró relaxációs modulusa,

$p(T,t)$ a hidrosztatikai nyomás és \mathbf{I} az egységtenzor.

A modell 5 anyagtól függő állandót tartalmaz, amelyeket a vizsgált anyag mérési eredményeiből lehet meghatározni:

a G nyírómodulust,

az ágak γ gerjesztési sebességét (tulajdonképpen a visszarendeződési sebesség),

a V átlagos aktiválási energiát,

az aktív ágak aktiválási energia eloszlásának szórására jellemző Σ paramétert,

az eloszlásfüggvény alakját befolyásoló β hatványkitevőt.

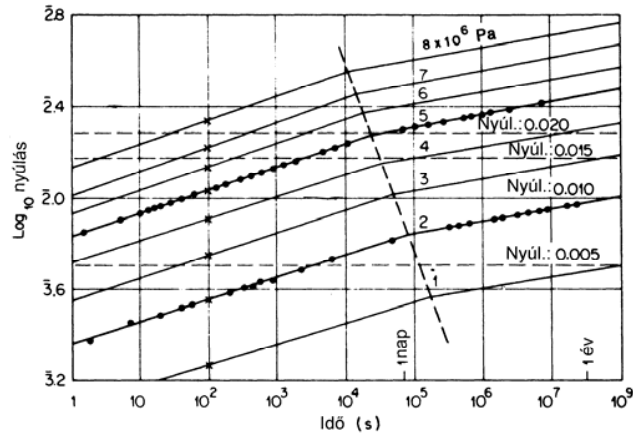
2.2.3 „Egyenlet-mentes” módszerek

Ebbe a fejezetbe azokat a módszereket lehet besorolni, amelyek nem állítanak fel sem analóg sem szerkezeti modelleket, és nem használnak állapot-egyenleteket sem. A módszerek fő célja valamilyen kísérletileg nehezen kimérhető jellemző meghatározása egy másik, könnyebben mérhető jellemző segítségével. Grzywinski és Woodford [5] a viszonylag rövid idejű (<24 óra) feszültségrelaxációs vizsgálatból határozta meg a kúszásgörbékét (>100 óra). A módszer lényege, hogy a különböző nyúlásoknál mért relaxációs görbékre polinomot illesztnek, és meghatározzák a feszültségváltozási sebességet ($d\sigma/dt$). Ezekből az azonos $d\sigma/dt$ -hez tartozó feszültség – nyúlás (σ - ε) görbét készítik, majd ebből az azonos feszültséghez tartozó nyúlásokat és a

$$\frac{\sigma}{\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)} = t \quad (2.84)$$

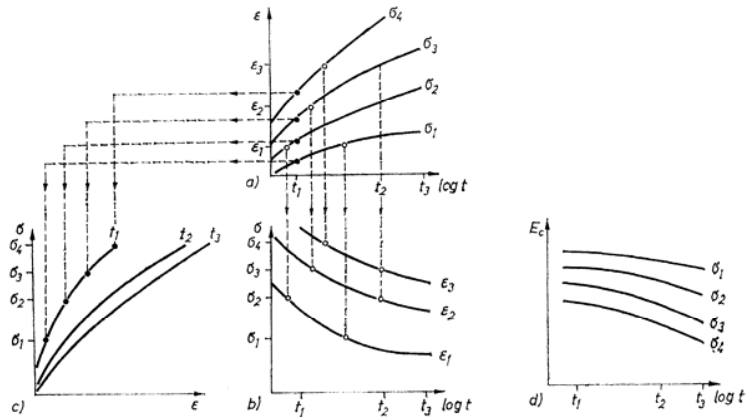
képlet segítségével a hozzá tartozó időket egy újabb diagramban ábrázolva megkapják a keresett kúszási görbét.

Az ún. izokrón feszültség-nyúlás görbék módszerénél [9] – ha az idő-és terhelésfüggés legalább közelítőleg szétválasztható – két különböző feszültség szinten végzett kúszásvizsgálatból eltérő feszültség szintekhez tartozó kúszásgörbéket lehet interpolálni, 2.24 ábra.



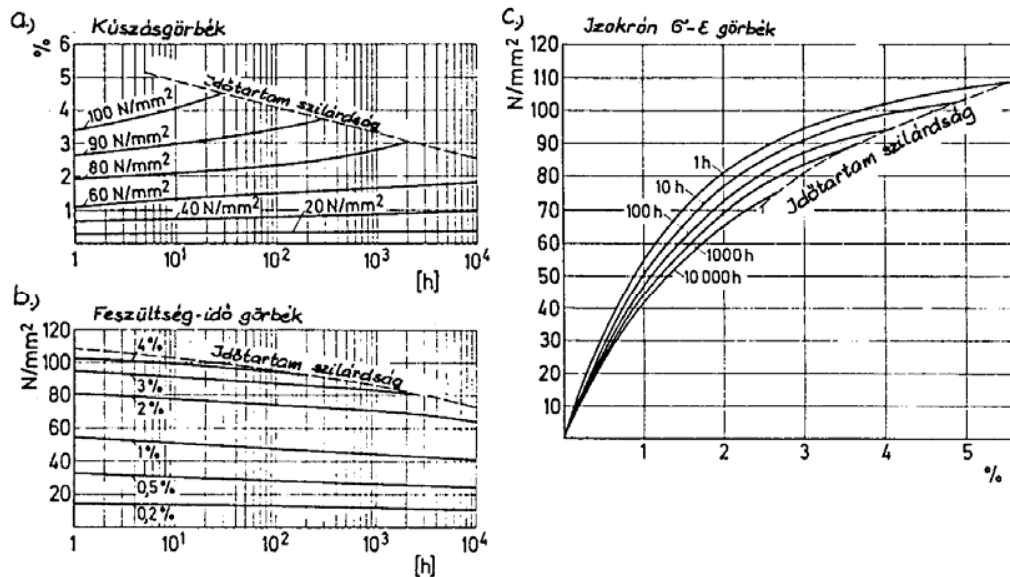
2.24 ábra A mért kúszási görbékéből (●) adott időnél (az ábrán 100 s) ismerve a feszültségfüggést, a többi görbe megszerkeszthető (x)

Az izokrón feszültség-nyúlás görbék szerkesztését (2.23 ábra) és a polimerek időtartamfüggő tulajdonságainak további ábrázolási lehetőségeit a vonatkozó szabványok ([73, 74]) alapján jól összefoglalja [75].



2.25 ábra Polimerek időtartamfüggő tulajdonságainak ábrázolási lehetőségei.
a: nyúlás-idő; b: feszültség-idő; c: egyidejű (izokrón) feszültség-nyúlás és
d: kúszási modulusz görbék

Ehrenstein [76] ilyen módszerrel dolgozta fel üvegszál erősítésű poliamid 66 időtartamfüggő tulajdonságait, (2.26 ábra).



2.26 ábra Üvegszál erősítésű PA6.6 tartós terhelési viselkedését jellemző karakterisztikái
a: kúszásgörbék; b: feszültség-idő görbék; c: izokrónák

2.3 Összefoglaló értékelés, megoldandó feladatok

A polimerek mechanikai viselkedésével foglalkozó kutatók egy része az anyag (mechanikai) tulajdonságait állapotegyenletekkel írja le. Az ún. fenomenológiai egyenletek esetében a polimer belső szerkezetét figyelmen kívül hagyják, és pl. mechanikus elemek (rugók, viszkózus elemek) párhuzamos és soros kapcsolásával modellezik a polimerek terhelésre adott jellemző viselkedését –kúszást, feszültségrelaxációt. Az egyszerűbb – csak néhány modell-elemet tartalmazó – modellek nem képesek pontosan leírni a bonyolult szerkezetű polimerek viselkedését, inkább csak minőségi (alaki) leírásra alkalmasak. Az újabb fejlesztésű, bonyolultabb tört rendű (frakcionális v. springpot) elemekkel jobb eredmény érhető el a modell paraméterek számának túlzott növekedése nélkül. A fenomenológiai és a szerkezeti modellek esetében is fontos a gyakorlati alkalmazások szemszögéből, hogy az egyenletek ne tartalmazzanak túl sok meghatározandó anyagtól függő állandót. A közelítések pontossága az alkalmazott állandók számával természetesen javul, azonban az összefüggések gyakorlati használhatósága jelentősen romlik. Az irodalomban leggyakrabban 3-5 állandót tartalmazó összefüggések fordulnak elő.

Számos kutató a polimerek (feltételezett) szerkezete, morfológiája alapján konstruál állapotegyenleteket. A polimerek bonyolult, sok esetben még nem pontosan tisztázott szerkezete miatt egyelőre hiányzik egy olyan átfogó elmélet, amely az anyag minden terhelésre adott választát pontosan le tudná írni. A szerkezeti elven alapuló modellek is sok egyszerűsítést, feltételezést tartalmaznak. Érdekes kísérlet az üvegszerű fizikai állapotú polimerek általános nemlineáris (nem csak mechanikai feszültség-, hanem térfogat- és entalpia-) relaxációs folyamatainak leírására Caruthers és munkatársai [52, 53] modellje. A modell kvantitatív módon kísérli meg előre jelezni az üvegszerű polimerek relaxációs folyamatait, a szakító-vizsgálatnál fellépő hidegfolyás (yielding) jelenségét és a különböző ún. fizikai öregedési folyamatokat, tetszőleges idő/hőmérséklet/ deformáció programok esetén. A modell elvi alapja, hogy hosszabb időskálán a polimert alkotó molekuláris részek már olyan dinamikus mozgást végeznek, amelyek a különböző típusú (kémiai összetételű) polimereknél hasonlóak, vagyis a kémiai összetételtől nagymértékben függetlenek, és főként a láncok kapcsolódása van rájuk hatással. A kémiai

szerkezettől való függetlenség lehetővé teszi általános fizikai törvényszerűségek megfogalmazását. Így a modell egyetlen anyagi jellemző sorozattal kísérli meg leírni a különböző kémiai felépítésű polimerek viselkedését.

A szakirodalomban néhány szerző foglalkozik valamely kísérletileg nehezen kimérhető jellemzőnek egy másik, könnyebben mérhető jellemző segítségével történő meghatározásával. Ennél a módszernél nem állítanak fel sem analóg, sem szerkezeti modelleket, illetve állapot-egyenleteket. (Grzywinski és Woodford [5], izokrón feszültség-nyúlás görbék módszere [9]).

A fentiek alapján *dolgozatom célja*: egy iparilag fontos hőre lágyuló polimer (izotaktikus polipropilén) szakító-, kúszási- és feszültségrelaxációs görbéi közötti kapcsolat feltárása valós (anyagvizsgáló gépekkel megvalósítható) terhelések eseteire. Megvizsgálom az összefüggések alkalmazási határait is azért, hogy az LVE módszernél jóval szélesebb terhelési tartományban alkalmazható összefüggéseket alkossak. Ezek alapján az elvégzendő feladatok:

1. A kiválasztott termoplasztikus polimer fontosabb alaptulajdonságainak meghatározása (szakítószilárdság, szakadási nyúlás, dinamikus mechanikai tulajdonságok a hőmérséklet függvényében, kristályosság.)
2. Állandó sebességű deformáció-gerjesztést alkalmazó húzóvizsgálat és relaxációs vizsgálat eredményei közötti kapcsolat meghatározása lineáris (LVE) és nemlineáris (NLVE) viszkoelaszticitás esetén.
3. Állandó sebességű deformáció-gerjesztést alkalmazó húzóvizsgálat és relaxációs vizsgálat eredményei közötti kapcsolat meghatározása változó transzformáció használatával, NLVE esetben.
4. Állandó sebességű feszültséggerjesztést alkalmazó húzóvizsgálat és kúszásvizsgálat eredményei közötti kapcsolat meghatározása lineáris (LVE) és nemlineáris (NLVE) viszkoelaszticitás esetén.
5. Állandó sebességű feszültséggerjesztést alkalmazó húzóvizsgálat és kúszásvizsgálat eredményei közötti kapcsolat meghatározása változó transzformáció használatával, NLVE esetben.

3. KAPCSOLAT FELTÁRÁSA A SZAKÍTÓGÖRBÉK ÉS A RELAXÁCIÓS-, ILLETŐLEG KÚSZÁSGÖRBÉK KÖZÖTT

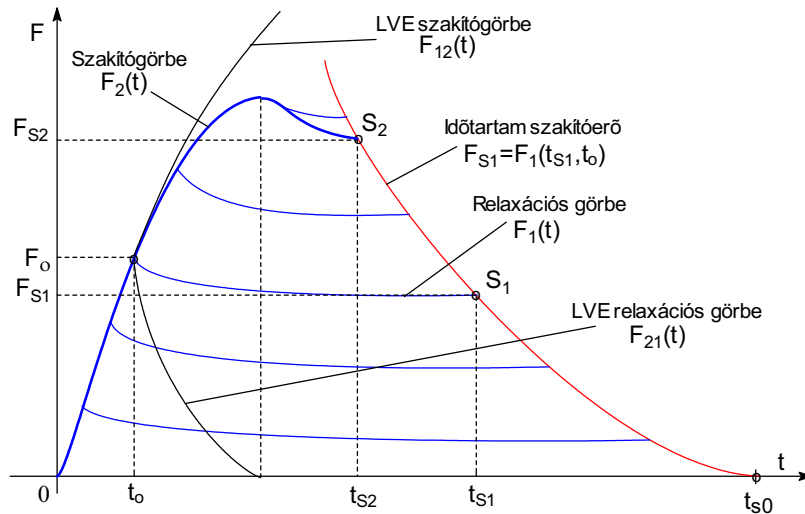
A leggyakrabban alkalmazott, húzásra alapozott kvázi-sztatikus mechanikai vizsgálatok a szakítás, a kúszás és a feszültségrelaxáció. Ezek közül a szakító vizsgálat tart a legrövidebb ideig, ezért praktikus szempontból ezt a vizsgálatot végzik el a leggyakrabban. A szakító vizsgálat során a próbatest mintegy gyorsítva „éli végig” az életét – rajta a terhelés egyre nagyobb és nagyobb lesz, egészen a törésig/szakadásig. A szakítóvizsgálat sok információt tartalmaz az anyagról, annak különböző terhelési szinteknél tapasztalható viselkedéséről. Ezért joggal tételezhető fel, hogy az anyag közepes, illetve hosszú idejű viselkedése becsülhető a mért szakítógörbék alapján. Ha ez igazolható, akkor a kapcsolat az ellenkező irányban is fennáll: a kúszás és/vagy a feszültségrelaxáció ismeretében a szakítógörbét lehet kiszámítani. Jelen fejezetben megvizsgálom a lineáris viszkoelaszticitási (LVE) elmélet keretei között ideális és valós gerjesztések esetén fennálló összefüggéseket a húzóvizsgálat (szakítógörbe) és a feszültségrelaxációs, illetve kúszásvizsgálat eredményei között. A 3.3 fejezetben a nemlineáris hatásokat és kezelésmódjukat, valamint alkalmazásukat a szakítógörbe és az időfüggő anyagjellemzők közötti kapcsolat leírása szempontjából elemzem.

3.1 A vizsgálat koncepciója

Dolgozatomban felteszem, hogy a polimerekben húzóvizsgálat során – feltéve az öregedésmentességet – gyorsítva játszódna le azok a folyamatok, amelyek a kúszás vagy feszültségrelaxáció során jóval hosszabb idő alatt zajlanak le. Amíg az anyag irreverzibilis változást (pl. hidegfolyás, vagy mikrorepedések megjelenése – crazing) nem szenved, feltehető, hogy a deformáció mechanizmusa nem, csak a sebessége változik, vagyis a különböző terhelési módok (húzóvizsgálat, kúszás, feszültségrelaxáció) eredményei egymásba átszámíthatók, még az LVE viselkedés határán túl is.

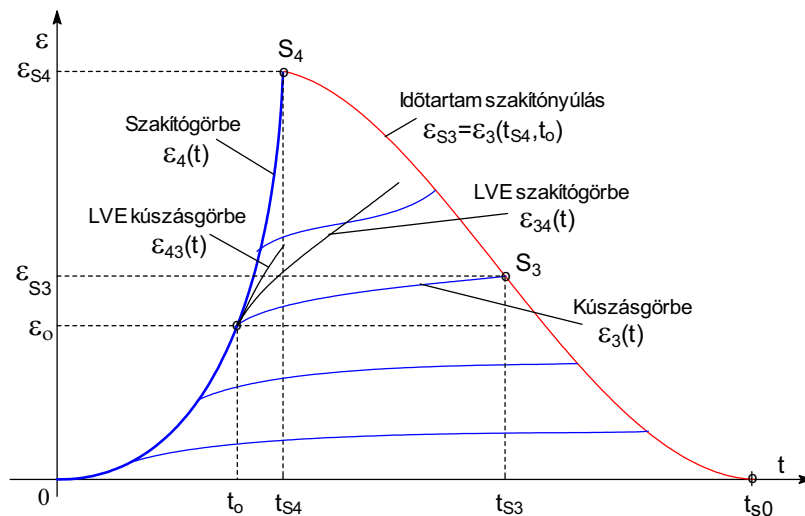
A dolgozatban egy részben kristályos hőre lágyuló polimer (polipropilén) esetében vizsgálom, mely terhelési szintekig alkalmazható kellő megbízhatósággal a lineáris viszkoelasztikus közelítés. A PP modell-anyagként való alkalmazását egyrészt sokoldalú felhasználása, másrészt az amorf termoplasztikus anyagoknál bonyolultabb belső szerkezete, morfológiája indokolta. Amennyiben erre az anyagra kidolgozható egy megfelelő eljárás, amely kapcsolatot állít fel a kísérletileg mért szakítógörbe, valamint a relaxációs görbe és a kúszási görbe között, akkor jogosan tételezhető fel, hogy a módszer az egyszerűbb szerkezetű amorf hőre lágyuló anyagok esetén is működni fog.

A 3.1 ábrán az állandó keresztfej sebességgel végzett húzóvizsgálat és a feszültségrelaxációs vizsgálat (deformáció-gerjesztés) során mérhető erő-idő diagramok láthatók: $F_2(t)$ a mért szakítógörbe, $F_1(t)$ a mért relaxációs görbe. A mért szakítógörbéből lineáris viszkoelasztikus anyagi tulajdonságokat feltételezve meghatározható a (becsült) feszültségrelaxációs görbe ($F_{21}(t)$), illetve a mért feszültségrelaxációs görbéből a becsült szakítógörbe ($F_{12}(t)$). Az ábrán piros vonal jelzi az anyag tönkremenetelét (szakadását). t_{s0} a tárolási élettartam, ami az öregedési folyamat miatt végesnek tekinthető.



3.1 ábra Állandó keresztfej sebességgel végzett szakítás és feszültségrelaxáció kapcsolatának elvi ábrája

A 3.2 ábrán az állandó erő-növelési sebességgel végzett húzóvizsgálat és a kúszásvizsgálat (erőgerjesztés) során mérhető deformáció-idő diagramok láthatók: $\varepsilon_4(t)$ a mért szakítógörbe, $\varepsilon_3(t)$ a mért kúszás görbe. A mért szakítógörbéből lineáris viszkoelasztikus anyagi tulajdonságokat feltételezve meghatározható a (becsült) kúszás görbe ($\varepsilon_{43}(t)$), illetve a mért kúszás görbéből a becsült szakítógörbe ($\varepsilon_{34}(t)$). Az ábrán piros vonal jelzi az anyag tönkremenetelét (szakadását).



3.2 ábra Állandó erő-növelési sebességgel végzett szakítás és kúszás kapcsolatának elvi ábrája

A módszer elve, hogy olyan F_{11} és ε_{33} függvényeket állítunk elő, amelyek integrálja az F_2 vagy ε_4 szakítógörbét adja. Az LVE becslések további, alkalmas nemlineáris transzformációjával a becslendő karakterisztika még jobban megközelíthető, az elfogadható becslés tartománya növelhető. E nemlineáris transzformációk például az LVE becslés külső-, azaz a függő változón (F , ε) értelmezett, vagy a belső-, azaz a független változón (t) értelmezett leképezésével valósíthatók meg, amelyek egyes alkalmas formái a kísérleti eredmények elemzése alapján határozhatók meg.

3.2 Lineárisan viszkoelasztikus anyagok esete

A 2. fejezet 2.1 ábráján látható a mechanikai vizsgálatok általános sémája. X a bemenőjel vagy gerjesztés, Y a kimenőjel, vagyis az anyag válasza és mindkét jel az idő függvénye. Az S operátor írja le az anyag viselkedését:

$$Y(t) = S[X](t) \quad (3.1)$$

Az X és Y mechanikai mennyiségeknek leggyakrabban a deformációt és a feszültséget választjuk.

A (3.1) egyenletben szereplő S operátort gyakran tekintik folytonosnak és lineárisnak. LVE esetben a Boltzmann-féle szuperpozíciós tétel igaz, amely a következő konvolúciós integrált eredményezi [3,4]:

$$Y(t) = \int_0^t W(t-u) dX(u) \quad (3.2)$$

ahol W az anyagra jellemző függvény. A bemenő jelek a deformáció (ε) vagy a (műszaki) feszültség (σ):

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l(t)}{l_0} \quad (3.3)$$

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{A_0} \quad (3.4)$$

ahol Δl a minta megnyúlása, l_0 annak kezdeti hosszúsága és A_0 a kezdeti keresztmetszete, F pedig a terhelés. A (3.2) egyenlet alakja ezekkel a bemenő jelekkel:

$$X = \varepsilon : \quad \sigma(t) = \int_0^t E(t-u) d\varepsilon(u) \quad (3.5)$$

$$X = \sigma : \quad \varepsilon(t) = \int_0^t J(t-u) d\sigma(u) \quad (3.6)$$

ahol $E(t)$ a relaxációs modulus $J(t)$ pedig a kúszási érzékenység [3]. $E(t)$ és $J(t)$ nem függetlenek, a köztük levő kapcsolat [3]:

$$t = \int_0^t E(t-u) J(u) du \quad (3.7)$$

A lineáris viszkoelasztikus viselkedés legfontosabb jellemzői az időtartományban a következők [3]:

- Az $E(t)$ relaxációs modulus és a $J(t)$ kúszási érzékenység függetlenek a terhelés szintjétől (ε_0 és σ_0).
- Az egyes gerjesztésekre adott válaszok egymásba egyértelműen átszámíthatók.

A különféle gerjesztésekkel végrehajtott vizsgálatokra a következőkben a deformációk és feszültségek indexeivel hivatkozom:

3.1 táblázat A használt jelölésrendszer áttekintése

Vizsgálat	X (gerjesztés)	Y (válasz)
relaxációs	$\varepsilon_0 I(t) = \varepsilon_1(t)$	$\sigma_1(t)$
állandó húzósebességgel végzett szakítás	$\dot{\varepsilon}_0 t \cdot I(t) = \varepsilon_2(t)$	$\sigma_2(t)$
kúszás	$\sigma_0 I(t) = \sigma_3(t)$	$\varepsilon_3(t)$
állandó erő-növelési sebességgel végzett szakítás	$\dot{\sigma}_0 t \cdot I(t) = \sigma_4(t)$	$\varepsilon_4(t)$

3.2.1 Ideális deformáció-gerjesztés

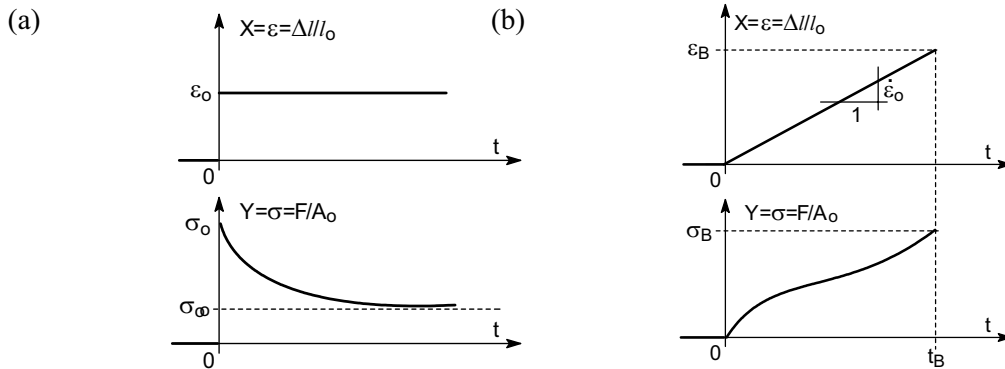
Az ideális deformáció-gerjesztés időfüggvénye adott ε_0 deformációs szint esetén (3.3 ábra):

$$\varepsilon_1(t) = \varepsilon_0 \cdot I(t) \quad (3.8)$$

ahol $I(t)$ az egységugrás függvény. Az $E(t)$ rugalmassági modulusú lineárisan viszkózus polimer anyag válasza, $\sigma_1(t)$, az $\varepsilon_1(t)$ gerjesztésre a (3.5) egyenlet parciális integrálásával kapható:

$$\begin{aligned} \sigma_1(t) &= \int_0^t \varepsilon_1(t-z) dE(z) = \varepsilon_0 \int_0^t dE(z) = \\ &= \varepsilon_0 (E(t) - E(0)) = \varepsilon_0 E(t) \end{aligned} \quad (3.9)$$

mivel $E(t)=0$, $t \leq 0$ lévén ún. belépő függvény. A (3.9) egyenlet a feszültségrelaxációs vizsgálat eredményét írja le.



3.3 ábra Lineáris viszkoelasztikus anyag gerjesztésre adott válasza
(a): feszültségrelaxáció $\sigma_\infty \geq 0$ és (b) (állandó húzósebességű) húzóvizsgálat esetén

Egyes húzóvizsgálatoknál a gerjesztés sebességugrás jellegű, mivel az anyagvizsgáló gép befogója állandó sebességgel mozog, és így a deformációsebesség ($\dot{\varepsilon}_0$) is állandó, ahogyan a 3.3b ábrán látható:

$$\varepsilon_2(t) = \dot{\varepsilon}_0 t \cdot I(t) \quad (3.10)$$

A $\sigma_2(t)$ válaszfüggvény $\varepsilon_2(t)$ -nek a (3.5) konvolúciós integrálba való helyettesítése és parciális integrálás után kapható meg:

$$\sigma_2(t) = \int_0^t E(t-z) \dot{\varepsilon}_0 dz = \dot{\varepsilon}_0 \int_0^t E(u) du \quad (3.11)$$

Látható, hogy a (3.11) egyenlet jobb oldala arányos a (3.9) egyenlet integráljával:

$$\sigma_2(t) = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0} \int_0^t \sigma_1(u) du \quad (3.12)$$

A mért feszültség-nyúlás görbe paraméteres formában, összetartozó $(\varepsilon_2(t), \sigma_2(t))$ értékpárokkal adott. A (3.10) egyenlet szerint $t > 0$ esetén az idő (t) és a deformáció (ε) arányos egymással, ezért a szokásos $\sigma(\varepsilon)$ feszültség-nyúlás görbe egyszerű változó-cserével $(\varepsilon = \varepsilon_2)$ megkapható:

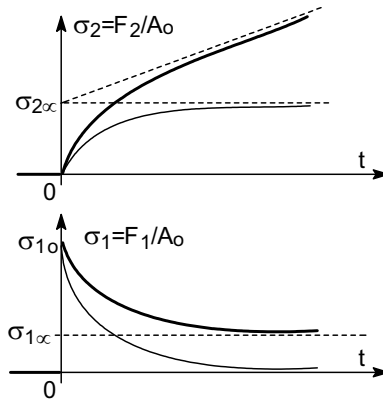
$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_2\left(\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \quad (3.13)$$

Lineárisan viszkoelasztikus anyagok feszültség-nyúlás görbéje tehát hasonló az ideális gerjesztésre adott feszültségrelaxációs görbéjük integráljához, attól csak egy skálátényezőben tér el.

Ugyanakkor valódi polimerek relaxációs görbéjét elő lehet állítani egy állandó és egy monoton csökkenő függvény görbéjének összeadásával, ahogy az a 3.4 ábra alsó részén látható. Ennek a görbének az integrálja egy monoton növekvő függvény, amely nullából indul, és aszimptotikusan közelít egy nem-negatív meredekségű egyeneshez (3.4 ábra) és egy LVE közelítést adja a polimer valódi feszültség-nyúlás görbének, ami általában eltér a fenti leírt ideális esettől. A valódi polimerek alulról konkáv feszültség-nyúlás görbéjének *kezdeti szakasza* viszont megfelel a fenti leírásnak. A lineáris viszkoelasztikus és a valódi polimer anyagok közötti különbség jól megfigyelhető a húzóvizsgálat során kapott feszültség-nyúlás görbe deriváltjának (az ún. tangens modulus görbének) és a mért relaxációs görbének az összehasonlításával. Lineáris viszkoelasztikus esetben a tangens modulus görbe:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon) = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_0} \frac{d\sigma_2}{dt}\left(\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}_0}\right) = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_0} \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0} \sigma_1\left(\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}_0}\right) = E\left(\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \quad (3.14)$$

ami csak egy skálátényezőben különbözik a relaxációs görbétől.



3.4 ábra LVE anyagok feszültség-idő görbéje (fent) mint a feszültségrelaxációs görbe (lent) integrálja a (3.12) egyenlet szerint.

vastag vonalak: $\sigma_{1\infty} \neq 0$; vékony vonalak: $\sigma_{1\infty} = 0$; szaggatott vonalak: aszimptoták

3.2.2 Ideális feszültséggerjesztés

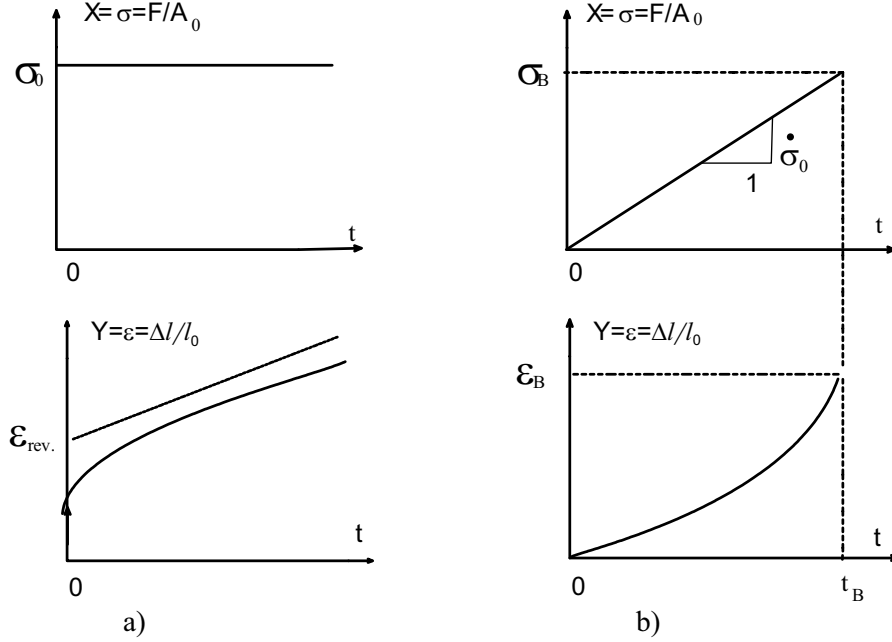
Az ideális feszültséggerjesztés időfüggvénye adott σ_0 deformációs szint esetén (3.5 ábra):

$$\sigma_3(t) = \sigma_0 \cdot I(t) \quad (3.15)$$

ahol $I(t)$ az egységugrás függvény. A $J(t)$ kúszási érzékenységi lineárisan viszkózus polimer anyag válasza, $\varepsilon_3(t)$, a $\sigma_3(t)$ gerjesztésre a (3.6) egyenlet parciális integrálásával kapható:

$$\varepsilon_3(t) = \int_0^t \sigma_3(t-z) dJ(z) = \sigma_0 \int_0^t dJ(z) = \sigma_0 (J(t) - J(0)) = \sigma_0 J(t) \quad (3.16)$$

és $J(0)=0$ mivel $J(t)$ belépő függvény ($J(t)=0, t \leq 0$), míg a (3.16)-ból is láthatóan $\varepsilon_3(0)=0$. A (3.16) egyenlet a kúszásvizsgálat eredményét írja le.



3.5 ábra Lineáris viszkoelasztikus anyag gerjesztésre adott válasza
(a): kúszásvizsgálat és (b): (állandó erő-növelési sebességű) húzóvizsgálat esetén

A mai modern (számítógépes vezérlésű) szakítógépeken könnyen megvalósítható az erő állandó sebességű növelése, vagyis a sebességugrás jellegű erőgerjesztés, 3.5b ábra:

$$\sigma_4(t) = \dot{\sigma}_0 t \cdot I(t) \quad (3.17)$$

Az $\varepsilon_4(t)$ válaszfüggvény $\sigma_4(t)$ -nek a (3.5) konvolúciós integrálba való helyettesítése és parciális integrálás után kapható meg:

$$\varepsilon_4(t) = \int_0^t j(t-z) \dot{\sigma}_0 dz = \dot{\sigma}_0 \int_0^t \frac{dJ}{dz} z dz = \dot{\sigma}_0 \int_0^t J(u) du \quad (3.18)$$

Látható, hogy a (3.18) egyenlet bal oldala arányos a (3.16) egyenlet integráljával:

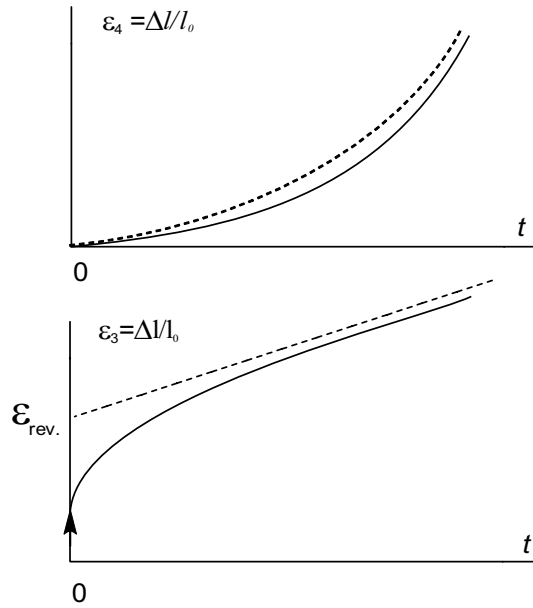
$$\varepsilon_4(t) = \frac{\dot{\sigma}_0}{\sigma_0} \int_0^t \varepsilon_3(u) du \quad (3.19)$$

A mért feszültség-nyúlás görbe most is paraméteres formában, összetartozó ($\varepsilon_4(t)$, $\sigma_4(t)$) értékpárokkal adott. A (3.17) egyenlet szerint $t > 0$ esetén az idő (t) és a feszültség (σ) arányos egymással, ezért a szokásos $\sigma(\varepsilon)$ feszültség-nyúlás görbe inverze (LVE esetben a görbék folytonossága és monotonitása miatt létezik), $\varepsilon(\sigma)$ egyszerű változó-cserével ($\sigma = \sigma_4$) megkapható:

$$\varepsilon(\sigma) = \varepsilon_4 \left(\frac{\sigma}{\dot{\sigma}_0} \right) \quad (3.20)$$

Lineárisan viszkoelasztikus anyagok állandó sebességű erő-növelés mellett mérhető feszültség-nyúlás görbéje tehát hasonló az ideális gerjesztésre adott kúszásgörbéjük integráljával, attól csak egy skálatényezőben tér el.

A valódi polimerek kúszásgörbéje egy monoton növekvő függvény, amely nullából indul, és aszimptotikusan közelít egy nem-negatív meredekségű egyeneshez, 3.6 ábra, alul. Ennek a görbének az integrálja is egy monoton növekvő függvény, amely nullából indul, és aszimptotikusan közelít egy alulról konvex parabola-ívet (3.6 ábra, felül).



3.6 ábra LVE anyagok nyúlás-idő (\equiv nyúlás-feszültség) görbéje (fent) mint a kúszásgörbe (lent) integrálja a (3.19) egyenlet szerint.
(szaggatott vonalak: aszimptoták)

3.2.3 Valós deformáció-gerjesztés

A végtelen sebességű ugrással kezdődő ideális deformáció-gerjesztés a valóságban természetesen csak közelíthető, szakítógépen végzett vizsgálatoknál pedig gyakorlatilag még a közelítése sem valósítható meg. Ezért célszerű megvizsgálni a szakítógépen is könnyen kivitelezhető valós, vagy reális gerjesztés hatását. Jelölje a polimer próbatest $\varepsilon_k(t)$ deformáció-gerjesztésre adott feszültség választ $\sigma_v(t)$, ahol $v=1$ a relaxációs vizsgálatot, $v=2$ a húzóvizsgálatot jelöli. Húzóvizsgálatnál a szakítógépen nem a $\sigma(t)$ - $\varepsilon(t)$ feszültség-deformáció görbét, hanem az erő (F)-elmozdulás (Δl) görbét lehet regisztrálni. A kettő közötti összefüggés a (3.3) és (3.4) egyenletek alapján ($v=1, 2$):

$$F_v(t) = A_0 \sigma_v(t) \quad (3.21)$$

$$\Delta l_v(t) = l_0 \varepsilon_v(t) \quad (3.22)$$

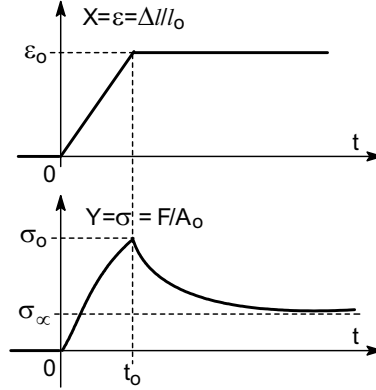
ahol A_0 és l_0 a terheletlen próbatest keresztmetszete és befogási hossza.

$F_1(t)$ tehát a mért relaxációs görbét jelenti, amelyet a lineárisan viszkoelasztikus anyag a következő – valós – gerjesztésre ad válaszul (3.7 ábra):

$$\Delta l_1(t) = l_0 \varepsilon_1(t) = l_0 \dot{\varepsilon}_0 t (I(t) - I(t - t_0)) + l_0 \varepsilon_0 I(t - t_0) \quad (3.23)$$

$F_2(t)$ pedig a húzóvizsgálat erő-elmozdulás görbéjének erő-idő komponense, amelyet az anyag a következő valós gerjesztésre ad válaszul:

$$\Delta l_2(t) = l_o \varepsilon_2(t) = l_o \dot{\varepsilon}_o t I(t) \quad (3.24)$$



3.7 ábra Valós deformáció-gerjesztésre adott feszültségrelaxáció válasz

Figyelembe véve, hogy (3.7 ábra):

$$\varepsilon_o = \dot{\varepsilon}_o t_o \quad (3.25)$$

a (3.23) egyenletben szereplő gerjesztés a következő két gerjesztés különbségként írható fel:

$$\Delta l_1(t) = l_o \varepsilon_1(t) = l_o \dot{\varepsilon}_o t I(t) - l_o \dot{\varepsilon}_o (t - t_o) I(t - t_o) = l_o (\varepsilon_2(t) - \varepsilon_2(t - t_o)) \quad (3.26)$$

A (3.5) egyenletben a konvolúciós integrál lineáris operátor, ezért a gerjesztések összegére adott válasz felírható a rész-gerjesztésekre adott rész-válaszok összegeként. Ebből következik, hogy ha az anyag viselkedése lineárisan viszkoelasztikus, akkor a (3.23) valós gerjesztésre adott $F_1(t)$ relaxációs görbe felírható a húzóvizsgálat $F_2(t)$ erő-idő összefüggésével:

$$F_1(t) = F_2(t) - F_2(t - t_o) \quad (3.27)$$

Az előző egyenletet átrendezve a szakítógörbét lehet kiszámolni:

$$F_2(t) = F_1(t) + F_2(t - t_o) \quad (3.28)$$

A számítás menetét a következő sémával lehet szemléltetni:

$$F_1(t) \rightarrow F_2(t) \quad (3.29)$$

Bevezetve a $t=it_0$ ($i=1, 2, \dots$) mintavételi pontokat, a (3.28) egyenlet átírható a következő formába:

$$F_2(it_o) = F_1(it_o) + F_2((i-1)t_o) \quad (3.30)$$

Kifejtve a (3.30) rekurzív összefüggést, egy szummázó formulához lehet jutni:

$$i = 1: \quad F_2(t_o) = F_1(t_o) + F_2(0) = F_1(t_o)$$

$$i = 2: \quad F_2(2t_o) = F_1(2t_o) + F_2(t_o) = F_1(t_o) + F_1(2t_o)$$

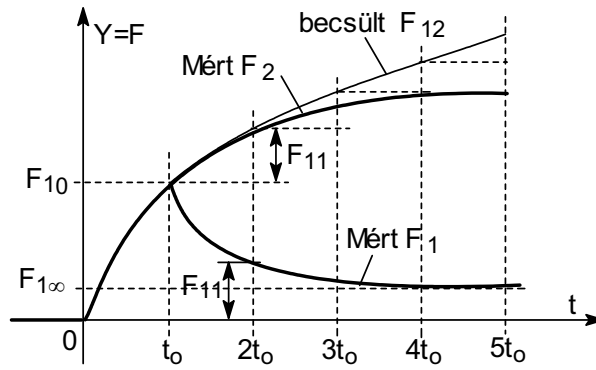
$$i = n: \quad F_2(nt_o) = F_1(t_o) + F_1(2t_o) + \dots + F_1(nt_o) \quad (3.31)$$

ahol kihasználtuk, hogy ha $\varepsilon_2(0)=0$, akkor $F_2(0)=0$ és ez igaz a közelítésre is.

Valós polimerek vizsgálatok a valós deformáció-gerjesztésre adott válasz a mérhető $F_1(t)$ relaxációs görbe. A (3.27) összefüggés alapján ebből meghatározható a valós erő-idő görbe $F_{12}(t)$ LVE közelítése (3.8 ábra). A közelítést (3.28) és (3.29) alapján így írhatjuk: $F_1(t) \rightarrow F_{12}(t) = F_1(t) + F_{12}(t - t_0) \approx F_2(t)$, valamint (3.31) vonatkozó alakja:

$$F_{12}(nt_0) = F_1(t_0) + F_1(2t_0) + \dots + F_1(nt_0) \quad (3.31a)$$

A (3.31a) egyenlet szerint az F_{12} közelítés értéke adott (nt_0) időpontban úgy számolható ki, hogy a mért feszültségrelaxációs görbe (it_0) mintavételi időpontokhoz tartozó (F_{1i}) erő értékeit összeadjuk (szummázzuk), ahogy a 3.8 ábrán látható. A t_0 csökkentésével a valós gerjesztés közelíti az ideálisat, és a (3.31) egyenlet szerinti szummázás a (3.12) egyenlethez hasonló integrálhoz közelít.



3.8 ábra A szakítógörbe (F_2) közelítése a mért relaxációs görbe (F_1) alapján

$$F_{12}(nt_0) = \sum_{i=1}^n F_1(it_0) = \frac{1}{t_0} \sum_{i=1}^n F_1(it_0)t_0 \quad (3.32)$$

A húzóvizsgálat deformációsebességét ($\dot{\varepsilon}_0$) rögzítve:

$$\frac{1}{t_0} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0} \quad (3.33)$$

miközben a feszültségrelaxáció deformációsebességét ($\dot{\varepsilon}_{oR}$) növeljük, így a terhelés (t_0) ideje minden határon túl csökken:

$$t_0 = \Delta t = \frac{\varepsilon_0}{\dot{\varepsilon}_{oR}} \xrightarrow{\dot{\varepsilon}_{oR} \rightarrow \infty} 0 \quad (3.34)$$

és ez a korábban említett integrálhoz vezet:

$$F_{12}(nt_0) = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0} \sum_{i=1}^n F_1(i\Delta t)\Delta t \xrightarrow[\Delta t \rightarrow 0]{n \rightarrow \infty} \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0} \int_0^t F_1(u) du \quad (3.35)$$

3.2.4 Valós feszültséggerjesztés

Az ideális deformáció-gerjesztéshez hasonlóan az ideális feszültséggerjesztés sem valósítható meg a valóságban, ezért célszerű most is megvizsgálni a szakítógépen is könnyen kivitelezhető valós, vagy reális gerjesztés hatását. Jelölje a polimer próbatest $\sigma_v(t)$ feszültséggerjesztésre adott deformáció válaszát $\varepsilon_v(t)$, ahol $v=3$ a kúszásvizsgálatot, $v=4$ az állandó erő-növelési sebességgel

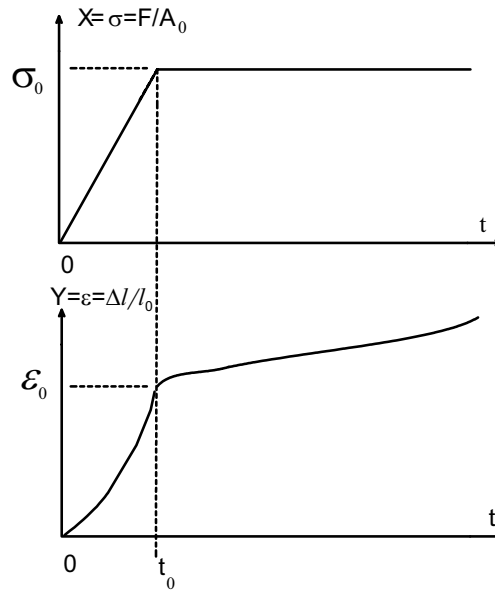
végzett húzóvizsgálatot jelöli. A 3.1.3 fejezetben a húzóvizsgálatról elmondottak természetesen most is érvényesek ((3.21) és (3.22) összefüggések).

$\varepsilon_3(t)$ tehát a mért kúszásgörbét jelenti, amelyet az anyag a következő – valós – gerjesztésre ad válaszul (3.9 ábra):

$$F_3(t) = A_0 \sigma_3(t) = A_0 \dot{\sigma}_o t (I(t) - I(t - t_o)) + A_0 \sigma_o I(t - t_o) \quad (3.36)$$

$\varepsilon_4(t)$ pedig az állandó erő-növelési sebességgel végzett húzóvizsgálat erő-elmozdulás görbéjének deformáció-idő komponense, amelyet az anyag a következő valós feszültséggerjesztésre ad válaszul:

$$F_4(t) = A_0 \sigma_4(t) = A_0 \dot{\sigma}_o t I(t) \quad (3.37)$$



3.9 ábra Valós feszültséggerjesztésre adott kúszás-válasz

Figyelembe véve, hogy (3.9 ábra):

$$\sigma_o = \dot{\sigma}_o t_o \quad (3.38)$$

a (3.36) egyenletben szereplő gerjesztés a következő két gerjesztés különbségként írható fel:

$$\begin{aligned} F_3(t) &= A_0 \sigma_3(t) = A_0 \dot{\sigma}_o t I(t) - A_0 \dot{\sigma}_o (t - t_o) I(t - t_o) = \\ &= A_0 (\sigma_4(t) - \sigma_4(t - t_o)) \end{aligned} \quad (3.39)$$

A (3.27)-hez hasonlóan, ha az anyag viselkedése lineárisan viszkoelasztikus, akkor a (3.36) valós gerjesztésre adott $\varepsilon_3(t)$ kúszásgörbe felírható a húzóvizsgálat $\varepsilon_4(t)$ deformáció-idő összefüggésével:

$$\varepsilon_3(t) = \varepsilon_4(t) - \varepsilon_4(t - t_o) \quad (3.40)$$

Az előző egyenletet átrendezve az erőgerjesztés szakítógörbét lehet kiszámolni:

$$\varepsilon_4(t) = \varepsilon_3(t) + \varepsilon_4(t - t_o) \quad (3.41)$$

A számítás menete megegyezik a (3.28) összefüggésnél meghatározottal:

$$\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_4(t) \quad (3.42)$$

Bevezetve a $t=it_0$ ($i=1, 2, \dots$) mintavételi pontokat, a (3.41) egyenlet átírható a következő formába:

$$\varepsilon_4(it_0) = \varepsilon_3(it_0) + \varepsilon_4((i-1)t_0) \quad (3.43)$$

Kifejtve a (3.43) rekurzív összefüggést, egy szummázó formulához lehet jutni:

$$i = 1: \quad \varepsilon_4(t_0) = \varepsilon_3(t_0) + \varepsilon_4(0) = \varepsilon_3(t_0)$$

$$i = 2: \quad \varepsilon_4(2t_0) = \varepsilon_3(2t_0) + \varepsilon_4(t_0) = \varepsilon_3(t_0) + \varepsilon_3(2t_0)$$

$$i = n: \quad \varepsilon_4(nt_0) = \varepsilon_3(t_0) + \varepsilon_3(2t_0) + \dots + \varepsilon_3(nt_0) + \varepsilon_0 \quad (3.44)$$

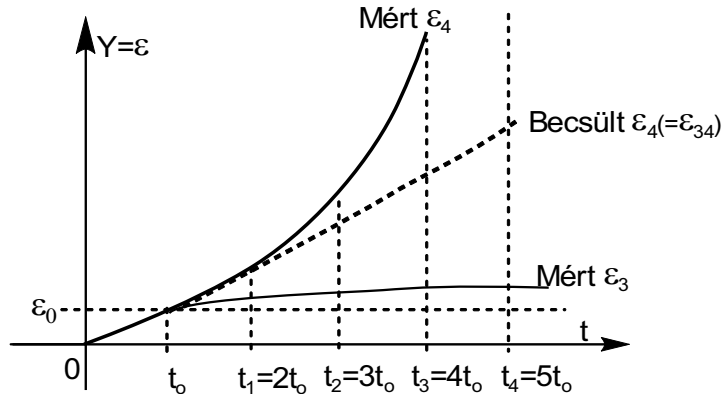
Valós polimerek vizsgálatokor a valós feszültséggerjesztésre adott válasz a mérhető $\varepsilon_3(t)$ kúszás görbe. A (3.41) összefüggés alapján ebből meghatározható a valós deformáció-idő görbe LVE közelítése (3.10 ábra).

$$\varepsilon_{34}(t) = \varepsilon_3(t) + \varepsilon_{34}(t - t_0) \quad (3.45)$$

A (3.44) egyenlet szerint az ε_{34} közelítés értéke adott (nt_0) időpontban úgy számolható ki, hogy a mért kúszásgörbe (it_0) mintavételi időpontokhoz tartozó (ε_{3i}) deformáció értékeit összeadjuk (szummázzuk)

$$i = n: \quad \varepsilon_{34}(nt_0) = \varepsilon_3(t_0) + \varepsilon_3(2t_0) + \dots + \varepsilon_3(nt_0) + \varepsilon_0, \quad (3.45a)$$

ahogy a 3.10 ábrán látható. A t_0 csökkentésével a valós gerjesztés közelíti az ideálisat, és a (3.45a) egyenlet szerinti szummázás a (3.12) egyenlethez hasonló integrálhoz közelít.



3.10 ábra A szakítógörbe (ε_4) közelítése a mért kúszásgörbe (ε_3) alapján

A (3.45a) egyenlet tartalmazza a (3.19) egyenletet, mivel ha $t_0 \rightarrow 0$ a (3.44) egyenletben levő összeg a (3.12) integrálhoz közelít:

$$\varepsilon_{34}(nt_0) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_3(it_0) = \frac{1}{t_0} \sum_{i=1}^n \varepsilon_3(it_0)t_0 \quad (3.46)$$

A húzóvizsgálat erő (feszültség) növelési sebességét ($\dot{\sigma}_0$) rögzítve:

$$\frac{1}{t_0} = \frac{\dot{\sigma}_0}{\sigma_0} \quad (3.47)$$

miközben a kúszás erő-növekedési sebességét ($\dot{\sigma}_{oR}$) növeljük, így a felterhelés (t_o) ideje minden határon túl csökken:

$$t_o = \Delta t = \frac{\sigma_o}{\dot{\sigma}_{oR}} \xrightarrow{\dot{\sigma}_{oR} \rightarrow \infty} 0 \quad (3.48)$$

és ez a korábban említett integrálhoz vezet:

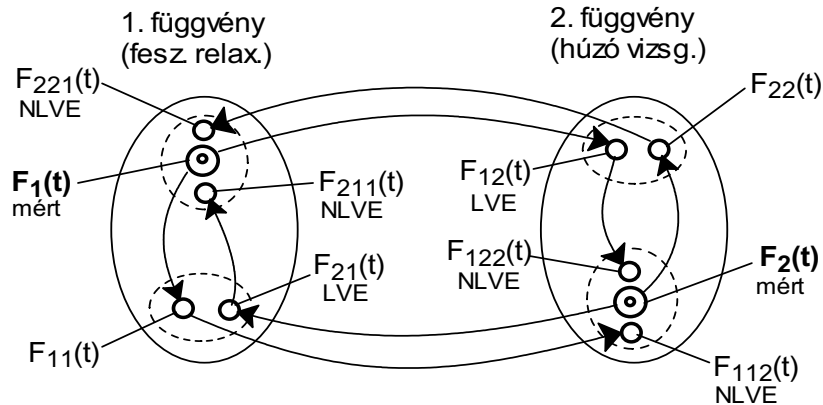
$$\varepsilon_{34}(nt_o) = \frac{\dot{\sigma}_o}{\sigma_o} \sum_{i=1}^n \varepsilon_1(i\Delta t)\Delta t \xrightarrow[\Delta t \rightarrow 0]{n \rightarrow \infty} \frac{\dot{\sigma}_o}{\sigma_o} \int_0^t \varepsilon_3(u) du \quad (3.49)$$

3.3 Nemlineáris hatások figyelembevétele

A következőkben a valós polimerekben gyakorlatilag mindig előforduló nemlineáris hatások figyelembevételének lehetőségeit vizsgálom a deformáció-, valamint a kúszásgerjesztés esetében.

3.3.1 Deformáció-gerjesztés

A 3.11 ábra két eltérő módszert mutat arra, hogyan lehet indirekt módon, a lineáris közelítést mint közbülső közelítést használva, a húzóvizsgálat terhelés-idő függvényét vagy a feszültségrelaxációs függvényt becsülni a másik függvény ismeretében.



3.11 ábra Polimerek valós viselkedésének lehetséges nemlineáris (NLVE) közelítései a lineárisan viskoelasztikus közelítések (LVE) felhasználásával.
(A szaggatott vonallal rajzolt körök és ellipszisek a becsült függvény közelítési környezetét jelölik.)

A mért feszültségrelaxációs görbéből (F_1) a valós szakítógörbe (F_2) becslését a következő transzformációkkal lehetséges előállítani:

$$F_1(t) \xrightarrow{LVE} F_{12}(t) \xrightarrow{NLVE} F_{122}(t) \approx F_2(t) \quad (3.50)$$

$$F_1(t) \xrightarrow{NLVE} F_{11}(t) \xrightarrow{LVE} F_{112}(t) \approx F_2(t) \quad (3.51)$$

A fordított esetben a valódi feszültségrelaxációs görbét (F_1) becsüljük a mért szakítógörbe (F_2) alapján (3.11 ábra):

$$F_2(t) \xrightarrow{LVE} F_{21}(t) \xrightarrow{NLVE} F_{211}(t) \approx F_1(t) \quad (3.52)$$

$$F_2(t) \xrightarrow{NLVE} F_{22}(t) \xrightarrow{LVE} F_{221}(t) \approx F_1(t) \quad (3.53)$$

Itt az első lépés a (3.50), (3.52) egyenletekben és a második lépések a (3.51), (3.53) egyenletekben is LVE transzformációk a (3.28) és (3.27) összefüggéseknek megfelelően.

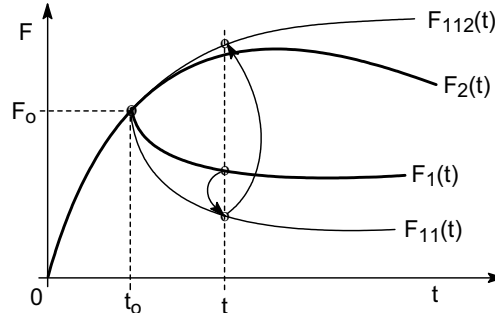
Valós gerjesztésen és relaxációs mérésen alapuló nemlineáris közelítés

Az általunk kidolgozott módszernél a húzóvizsgálat erő-idő összefüggését a (3.51) séma szerint, a (3.28) egyenlet felhasználásával közelítjük. Először a tangens modulus jellegű, azaz az $F_2(t)$ szakítógörbe deriváltját közelítő $F_{11}(t)$ görbét határozzuk meg, felhasználva pl. az $F_{21}(t)$ LVE közelítésből kapható információkat. A második lépésben $F_{11}(t)$ -ből a (3.30) integráló formulát alkalmazva kiszámoljuk az $F_{112}(t)$ -t, ami az $F_2(t)$ erő-idő görbe közelítése (3.11 és 3.12 ábrák).

A (3.51) sémát részletesebb operátoros formába átírva:

$$\begin{aligned} F_1(t) &= S[\Delta_1](t) \rightarrow F_{11}(t) = S_1[F_1](t) \rightarrow F_{112}(t) = \\ &= S_2[F_{11}](t) \approx F_2(t) = S[\Delta_2](t) \end{aligned} \quad (3.54)$$

ahol S a valós próbatestet leíró operátor, S_1 a nemlineáris közelítés (NLVE) operátora, míg S_2 a lineáris közelítés (LVE) operátora. A mért és becsült görbék közötti összefüggést a 3.12 ábra mutatja be.



3.12 ábra A mért és becsült görbék kapcsolata

Az S_1 operátornál előnyösebb, ha az $F_1(t)$ helyett a következő különbségre (f_1) alkalmazzuk:

$$f_1(t) = F_1(t_0) - F_1(t) \quad (3.55)$$

mert ebben az esetben $f_1(0)=0$. Az $F_{11}(t)$ függvényt ekkor ilyen formában lehet felírni:

$$F_{11}(t) = S_1[F_1](t) = F_{11}(t_0) - S_{11}[f_1](t) \quad (3.56)$$

Az S_2 operátor leképezését a (3.28) rekurzív összefüggéssel valósítjuk meg, ebből következik, hogy az S_2 operátor lineáris:

$$F_{112}(t) = F_{112}(t - t_0) + F_{11}(t) \quad (3.57)$$

Az egyenletek alapvetően $t \geq t_0$ -re érvényesek, de ez kiterjeszhető $t \geq 0$ -ra, ha a húzóvizsgálati erő-idő görbe és az $F_{112}(t)$ becslés kezdeti szakaszait a $(0, t_0)$ tartományban egyesítjük.

Az ismeretlen S_1 vagy S_{11} operátort úgy kell megválasztani, hogy az $F_{112}(t)$ becslés adott időtartományban elfogadható pontosságot biztosítson. Nyilvánvaló, hogy F_1 és F_{11} egymáshoz

hasonlóak, mivel mindkettőnek rendelkeznie kell a feszültségrelaxációs függvény tulajdonságaival (3.12 ábra). Először is, a kezdőértékeik azonosak:

$$F_{11}(t_o) = F_1(t_o) = F_{11o} \quad (3.58)$$

Mindkettő monoton csökkenő kell legyen:

$$\frac{dF_1}{dt} < 0, \quad \frac{dF_{11}}{dt} < 0, \quad t > t_o \quad (3.59)$$

valamint:

$$\dot{F}_{11o} = \frac{dF_{11}}{dt}(+t_o) < \dot{F}_{1o} = \frac{dF_1}{dt}(t_o + 0) < 0 \quad (3.60)$$

Ugyanakkor alulról konvexnek kell lenniük:

$$\frac{d^2 F_{11}}{dt^2} > 0, \quad \frac{d^2 F_1}{dt^2} > 0, \quad t > t_o \quad (3.61)$$

és határértékük nem-negatív véges legyen ($F_{1\infty}, F_{11\infty}$):

$$F_1(t) \rightarrow F_{1\infty} \geq 0, \quad t \rightarrow t_{s1} \leq \infty \quad (3.62a)$$

$$F_{11}(t) \rightarrow F_{11\infty} \geq 0, \quad t \rightarrow t_{s1} \leq \infty \quad (3.62b)$$

ahol

$$0 \leq F_{11\infty} < F_{1\infty} < F_o \quad (3.63)$$

A (3.61) feltétel miatt F_1 és F_{11} a (t_o, ∞) intervallumon kétszer folytonosan differenciálható függvények osztályába tartozik, amelyeket $C_2 = C_2(t_o, \infty)$ -vel jelölünk. Jelöljük a fent megfogalmazott követelményeket kielégítő függvényeket – kivéve a (3.60) egyenletet – $C_2^* = C_2^*(t_o, \infty) \subset C_2$ -vel. Ekkor az S_1 operátor a következő leképezéssel reprezentálható:

$$S_1 : C_2^*(t_o, \infty) \rightarrow C_2^*(t_o, \infty) \quad (3.64)$$

és pl. a (3.56) és (3.58) egyenletek felhasználásával egy integrálként adható meg:

$$F_{11}(t) = S_1[F_1](t) = F_o - \int_{t_o}^t G(t, u, f_1(u)) df_1(u) \quad (3.65)$$

ahol a G magfüggvény az anyag nemlinearitását jellemzi.

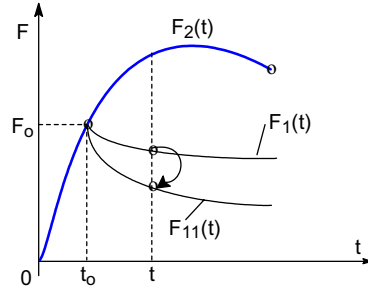
G explicite független az időtől az S_1 operátorban.

Az elsődleges cél itt az $F_2(t)$ szakítógörbe deriváltját megközelíteni az $F_1(t)$ relaxációs görbe G függvénnyel adott NLVE típusú transzformációjával, majd az eredményt a (3.30) szerinti összefüggéssel "integrálva", az $F_{112}(t)$ szakítógörbe becslést előállítani.

Abban a speciális esetben, ha G explicite független a t és u változóktól, akkor az S_{11} operátor egy g függvénnyel, mint az f_1 külső leképezésével adható meg, a következő formában (3.13 ábra):

$$F_{11}(t) = F_1(t_o) - g(f_1(t))$$

$$g(f_1) = \int_0^{f_1} G(x) dx \quad (3.66)$$



3.13 ábra Az $F_{11}(t)$ függvény képzése a mért feszültségrelaxációs görbéből ($F_1(t)$)

amelynek ki kell elégítenie a (3.58)-(3.63) követelményeket. Ebből a $g(f_1) \geq 0$ függvényre a $t \geq t_0$ esetben a következő követelmények adódnak:

$$F_{11}(t_0) = F_{11}(t_0) - g(f_1(t_0)) = F_1(t_0) = F_0 \Rightarrow g(0) = 0 \quad (3.67)$$

$$\frac{dF_{11}}{dt} = -\frac{dg}{df_1} \left(-\frac{dF_1}{dt} \right) < 0 \Rightarrow \frac{dg}{df_1} > 0 \quad (3.68)$$

$$\dot{F}_{11o} = \frac{dF_{11}}{dt} (+t_0) = \frac{dg}{df_1} \Big|_{+t_0} \frac{dF_1}{dt} \Big|_{+t_0} < \dot{F}_{1o} < 0 \Rightarrow \frac{dg}{df_1} \Big|_{+t_0} > 1 \quad (3.69)$$

$$\frac{d^2 F_{11}}{dt^2} = \frac{d^2 g}{df_1^2} \left(\frac{dF_1}{dt} \right)^2 + \frac{dg}{df_1} \frac{d^2 F_1}{dt^2} > 0 \Rightarrow -\frac{d^2 g}{df_1^2} < \frac{dg}{df_1} \frac{\frac{d^2 F_1}{dt^2}}{\left(\frac{dF_1}{dt} \right)^2} \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned} F_{11}(t) = F_{11o} - g(F_{11o} - F_1(t)) &\rightarrow F_{11o} - g(F_{11o} - F_{1\infty}) = F_{11\infty} \geq 0, \quad t \rightarrow \infty \\ \Rightarrow 0 < F_{11o} - F_{1\infty} < g(F_0 - F_{1\infty}) &= F_{11o} - F_{11\infty} \leq F_{11o} \end{aligned} \quad (3.71)$$

Megjegyzendő, hogy a (3.70) egyenlőtlenség triviálisan teljesül, ha

$$\frac{d^2 g}{df_1^2} > 0 \quad (3.72)$$

Változó transzformáció alkalmazása az S_1 operátorban

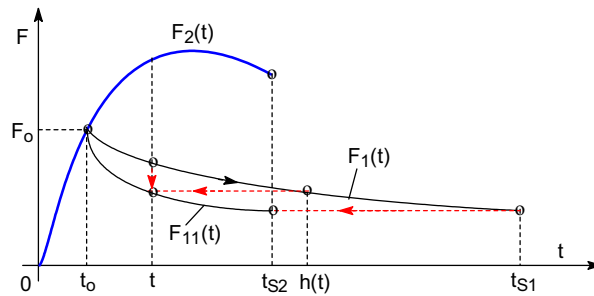
Az S_1 operátor másik lehetséges megvalósítása a változó transzformáció, mint belső leképezés alkalmazása, pl. a 3.14 ábrán bemutatott módon. A cél itt a G görbe módszerénél követetthez hasonló. Az

$$F_1(t) \xrightarrow{NLVE} F_{11}(t) \xrightarrow{LVE} F_2(t) \quad (3.73)$$

típusú leképezéshez alkalmazható a következő változó transzformáció:

$$F_{11}(t) = F_0 - b_{11} [F_0 - F_1(h_{11}(t))] \quad (3.74)$$

ahol $h_{11} : [0, t_B) \rightarrow [0, \infty)$, ami tehát egy $t_0 \leq t < t_s < t_B < \infty$ időpillanathoz egy $t_0 < h_{11}(t) < \infty$ távoli időpillanatot rendel, s így az $F_1(t)$ helyére egy kisebb $F_{11}(t)$ érték kerül. A feszültségrelaxáció változó transzformációs $h_{11}(t)$ függvényhez hasonló $h_{33}(t)$ függvény használható a kúzás vizsgálatánál, ld. (3.120). Ezen $h(t)$ függvények (és inverzük) általános alakját a 3.15 ábra mutatja.



3.14 ábra $F_{11}(t)$ függvény képzése (3.74) szerint a mért feszültségrelaxációs görbéből ($F_1(t)$) változó transzformációval ($b_{11}=1$)

A $h(t)$ függvényre vonatkozó feltételek:

$$h(t_0) = t_0 \tag{3.75}$$

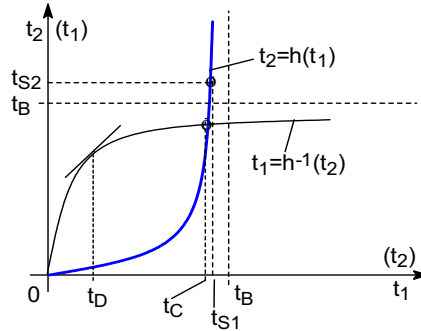
$$h(t) \rightarrow \infty, \quad t \rightarrow t_B < \infty \tag{3.76}$$

$$\dot{h}(t) > 0, \quad 0 \leq t < t_B \text{ azaz } \dot{h}(t_0) > 0 \tag{3.77}$$

valamint

$$t_{s2} = h_{11}(t_{s1}) \text{ (feszültségrelaxáció)} \tag{3.78}$$

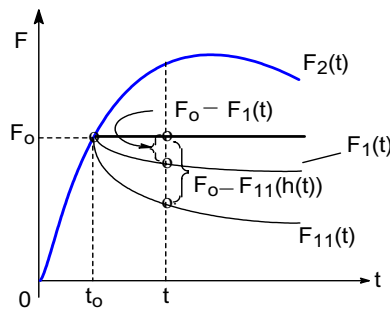
$$t_{s4} = h_{33}(t_{s3}) \text{ (kúszás)} \tag{3.79}$$



3.15 ábra A $h(t)$ függvény (és inverzének) sematikus képe

A $h(t)$ (itt $h_{11}(t)$) függvény megfelelő megválasztásával a 3.14 és 3.16 ábrákon látható módon $F_{11}(t)$ az $F_1(t)$ alatt halad $t > t_0$ esetén. A (3.74) összefüggést átalakíthatjuk a következő formára (3.16 ábra):

$$F_o - F_{11}(t) = b_{11} [F_o - F_1(h_{11}(t))] \tag{3.80}$$



3.16 ábra Az $F_{11}(t)$ és az $F_1(t)$ függvényértékek közötti kapcsolat

Bevezetve a következő jelölést:

$$h(t) = t_o + (t - t_o)a(t) \tag{3.81}$$

tételezzük fel, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F_{11} = F_0 - \frac{F_0 - F_{1\infty}}{F_0 - F_{1\infty}} (F_0 - F_{1(\infty)}) \quad (3.82)$$

A (3.76), (3.80) és (3.82) egyenletek alapján b_{11} értéke könnyen megadható:

$$b_{11} = \frac{F_0 - F_{11\infty}}{F_0 - F_{1\infty}} > 1 \quad (3.83)$$

A (3.59)-(3.61) egyenleteket felhasználva további információhoz lehet jutni az $a(t)$ függvényről:

$$\frac{dF_{11}}{dt} = -b_{11} \left(-\frac{dF_1}{dh} \right) \frac{dh}{dt} < 0 \Rightarrow \frac{dh}{dt} = a(t) + (t - t_0) \frac{da}{dt} > 0 \Rightarrow \frac{da}{dt} > -\frac{a(t)}{t - t_0}, \quad t > t_0 \quad (3.84)$$

$$\dot{F}_{110} = b_{11} \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} \cdot \dot{F}_{10} < 0 \text{ és } \dot{F}_{110} < \dot{F}_{10} < 0 \quad (3.85)$$

$$b_{11} \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} > 1 \Rightarrow \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} > \frac{1}{b_{11}} > 0 \quad (3.86)$$

$$\left. \frac{dF_{11}}{dt} \right|_{+t_0} < \left. \frac{dF_1}{dt} \right|_{+t_0} < 0 \Rightarrow \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} > \frac{1}{b_{11}} \Rightarrow a(t_0) > \frac{1}{b_{11}} \quad (3.87)$$

$$\frac{d^2 F_{11}}{dt^2} = b_{11} \frac{d^2 F_1}{dh^2} \left[\frac{dh}{dt} \right]^2 + b_{11} \frac{dF_1}{dh} \frac{d^2 h}{dt^2} > 0 \Rightarrow \frac{d^2 h}{dt^2} > - \left[\frac{dh}{dt} \right]^2 \frac{d^2 F_1}{dF_1 dh} > 0 \quad (3.88)$$

Lineárisan viszkoelasztikus esetben az S_1 operátor az azonosság operátor, így $g(f_1) \equiv f_1$ a (3.66) egyenletben, $b_{11} = 1$ a (3.74) egyenletben, valamint $a(t) \equiv 1$.

Exponenciális közelítés alkalmazása a relaxációs függvényben

Nyilvánvaló, hogy a *Standard Solid* modell feszültségrelaxáció függvénye, F_{SS} , kielégíti az F_1 -re vagy F_{11} -re előírt feltételeket, ezért $F_{SS} \in C_2^*$ jól használható, mint egyszerű teszt-függvény F_1 -re és F_{11} -re ($t \geq t_0$) is:

$$F_1(t) = F_{1\infty} + (F_{110} - F_{1\infty}) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} \quad (3.89)$$

$$F_{11}(t) = F_{11\infty} + (F_{110} - F_{11\infty}) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}}$$

ahol a (3.60) egyenlet feltétele miatt $\tau_2 < \tau_1$.

A g leképezés a (3.66) egyenletnek megfelelően könnyen meghatározható, ha $(t-t_0)$ -t kifejezzük $F_1(t)$ -ből és behelyettesítjük $F_{11}(t)$ -be:

$$F_{11}(t) = F_{11\infty} + (F_0 - F_{11\infty}) \left[\frac{F_1(t) - F_{1\infty}}{F_0 - F_{1\infty}} \right]^{\frac{\tau_1}{\tau_2}} = F_0 - (F_0 - F_{11\infty}) \left(1 - \left[1 - \frac{F_0 - F_1(t)}{F_0 - F_{1\infty}} \right]^{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \quad (3.90)$$

amelyből a g függvény meghatározható:

$$g(f_1) = (F_0 - F_{11\infty}) \left(1 - \left[1 - \frac{f_1(t)}{F_0 - F_{1\infty}} \right]^{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \quad (3.91)$$

A (3.91) egyenlet szerint a g függvény nemlineáris, ha $\tau_2 \neq \tau_1$.

A (3.74) egyenlet szerinti *változó transzformációs* leképezés hasonlóan vizsgálható. Ha $a = \tau_1 / \tau_2$, akkor a (3.74) egyenlet az F_1 és F_{11} közötti leképezést exponenciális alakban valósítja meg a (3.89) alakú $F_1(t)$ függvény esetén:

$$F_{11}(t) = S_1[F_1](t) = F_o - \frac{F_o - F_{11\infty}}{F_o - F_{1\infty}} \left[F_o - F_1 \left(t_o + (t - t_o) \frac{\tau_1}{\tau_2} \right) \right] \quad (3.92)$$

ugyanis

$$\begin{aligned} F_{11}(t) &= F_o - b_{11} \left[F_o - F_1 \left(\underbrace{t_o + (t - t_o)a(t)}_t \right) \right] = F_o - b_{11} \left[F_o - F_{1\infty} - (F_{110} - F_{1\infty}) \exp \left(\frac{-(t - t_o)a(t)}{\tau_1} \right) \right] = \\ &= F_o - \frac{F_o - F_{11\infty}}{F_o - F_{1\infty}} \left[F_o - F_{1\infty} - (F_o - F_{1\infty}) \exp \left(\frac{-(t - t_o)a(t)}{\tau_1} \right) \right] = \\ &= F_o - (F_o - F_{11\infty}) \left[1 - \exp \left(\frac{-(t - t_o)a(t)}{\tau_1} \right) \right] = \\ &= F_{11\infty} - (F_o - F_{11\infty}) \exp \left(\frac{-(t - t_o)a(t)}{\tau_1} \right) = \quad (3.92a) \\ &= F_{11\infty} - (F_o - F_{11\infty}) \exp \left(\frac{-(t - t_o)}{\tau_2} \right) \Leftrightarrow \frac{\tau_1}{a(t)} = \tau_2 \Leftrightarrow a(t) = \frac{\tau_1}{\tau_2} \end{aligned}$$

Az egyszerű exponenciális alakú relaxációs függvény esetén a 'g' leképezés a (3.91) egyenlet szerint a (3.92)-ben alkalmazott konstans 'a'-nál jóval bonyolultabb alakú.

Jól ismert, hogy a valódi relaxációs függvények jól közelíthetők az általánosított *Standard Solid* modell [7] válaszával, ami exponenciális függvények, mint pl. (3.89) összegével írható le:

$$F_1(t) = F_{1\infty} + (F_o - F_{1\infty}) \sum_{i=1}^n k_i e^{-\frac{t-t_o}{\tau_i}} \quad (3.93)$$

$$F_{11}(t) = F_{11\infty} + (F_o - F_{11\infty}) \sum_{i=1}^n k_i e^{-\frac{t-t_o}{\tau_{2i}}}$$

ahol n a modell Maxwell ágainak száma és az k_i ($i=1, \dots, n$) súlytényezőkre teljesül a következő feltétel:

$$\sum_{i=1}^n k_i = 1 \quad (3.94)$$

Könnyen belátható, hogy a (3.92) egyenlet a (3.93) egyenlet szerint is korrekt leképezést valósít meg, ha a (3.92)-ben $a = \tau_1 / \tau_2$ és a paramétereket a következő módon transzformáljuk:

$$\begin{aligned} F_{1\infty} &\rightarrow F_{11\infty} \\ \tau_{1i} &\rightarrow \tau_{2i} = \tau_{1i} / a \\ k_i &\rightarrow k_i \end{aligned} \quad (3.95)$$

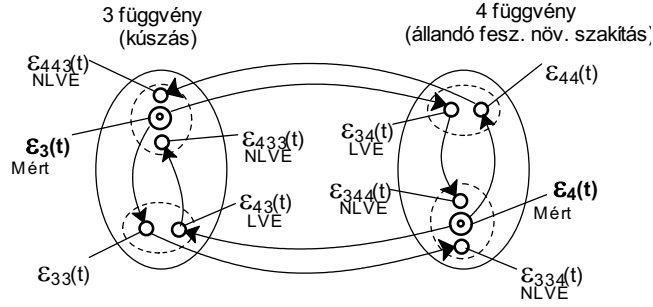
Sajnos ez nem igaz a g függvényt alkalmazó (3.90) leképezésre, mivel itt nem a (3.93) egyenlet szerinti alakot kapjuk ('a'-t helyettesítve τ_1 / τ_2 helyett):

$$F_{11}(t) = F_{11\infty} + (F_o - F_{11\infty}) \left[\sum_{i=1}^n k_i e^{-\frac{t-t_o}{\tau_i}} \right]^a \quad (3.96)$$

Mivel a valódi relaxációs görbék jól közelíthetők a (3.93) alakú függvényekkel [32, 49] és figyelembe véve az eddigi megfontolásokat is, feltételezhető, hogy a (3.92) leképezés jól használható a relaxációs mérések eredményeinek feldolgozására.

3.3.2 Feszültséggerjesztés

A 3.17 ábra a 3.11-hez hasonlóan két eltérő módszert mutat arra, hogyan lehet indirekt módon, a lineáris közelítést mint közbülső közelítést használva, a húzóvizsgálat deformáció-idő függvényét vagy a kúszásfüggvényt becsülni a másik függvény ismeretében.



3.17 ábra Polimerek valós viselkedésének lehetséges nemlineáris (NLVE) közelítései a lineáris viskoelasztikus közelítések (LVE) felhasználásával.
(A szaggatott vonallal rajzolt körök és ellipszisek a becsült függvény közelítési környezetét jelölik.)

A mért kúszásgörbéből (ε_3) a valós szakítógörbe (ε_4) becslését a következő transzformációkkal lehetséges előállítani:

$$\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_{34}(t) \rightarrow \varepsilon_{344}(t) \approx \varepsilon_4(t) \quad (3.97)$$

$$\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_{33}(t) \rightarrow \varepsilon_{334}(t) \approx \varepsilon_4(t) \quad (3.98)$$

A fordított esetben a valódi kúszásgörbét (ε_3) becsüljük a mért szakítógörbe (ε_4) alapján (3.17 ábra):

$$\varepsilon_4(t) \rightarrow \varepsilon_{43}(t) \rightarrow \varepsilon_{433}(t) \approx \varepsilon_3(t) \quad (3.99)$$

$$\varepsilon_4(t) \rightarrow \varepsilon_{44}(t) \rightarrow \varepsilon_{443}(t) \approx \varepsilon_3(t) \quad (3.100)$$

Itt az első ((3.97), (3.99) egyenletek) és a második lépések ((3.98), (3.100) egyenletek) szerinti transzformációk is LVE transzformációk a (3.40) és (3.41) összefüggéseknek megfelelően.

Valós gerjesztésen és kúszás mérésen alapuló nemlineáris közelítés

Az általunk kidolgozott módszernél a húzóvizsgálat erő-idő összefüggését a (3.98) séma szerint közelítjük:

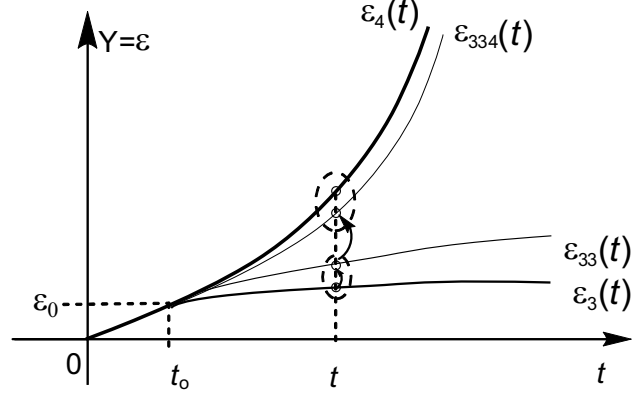
$$\varepsilon_{34}(t) = \varepsilon_3(t) + \varepsilon_{34}(t - t_0) \quad (3.101)$$

Először a tangens érzékenység jellegű $\varepsilon_{33}(t)$ görbét, mint az $\varepsilon_4(t)$ görbe deriváltjának közelítését, határozzuk meg az $\varepsilon_{43}(t)$ LVE közelítésből kapható információt is felhasználva. A második lépésben $\varepsilon_{33}(t)$ -ből kiszámoljuk az $\varepsilon_{334}(t)$ -t, ami az $\varepsilon_4(t)$ deformáció-idő görbe közelítése (3.17 ábra).

A (3.98) sémát részletesebb operátoros formába átírva:

$$\begin{aligned}\varepsilon_3(t) &= S[\Delta F_3](t) \rightarrow \varepsilon_{33}(t) = S_1[\varepsilon_3](t) \rightarrow \varepsilon_{334}(t) = \\ &= S_2[\varepsilon_{33}](t) \approx \varepsilon_4(t) = S[\Delta F_4](t)\end{aligned}\quad (3.102)$$

ahol S a valós próbatestet leíró operátor, S_1 a nemlineáris közelítés (NLVE) operátora, míg S_2 a lineáris közelítés (LVE) operátora. A mért és becült görbék közötti összefüggést a 3.18 ábra mutatja be.



3.18 ábra A mért és becült görbék kapcsolata

Az S_1 operátornál előnyösebb, ha az $\varepsilon_3(t)$ helyett a következő különbségre alkalmazzuk (f_3):

$$f_3(t) = \varepsilon_3(t) - \varepsilon_3(t_0) \quad (3.103)$$

mert ebben az esetben $f_3(0)=0$. Az $\varepsilon_{33}(t)$ függvényt ekkor ilyen formában lehet felírni:

$$\varepsilon_{33}(t) = S_1[\varepsilon_3](t) = \varepsilon_{33}(t_0) + S_{11}[f_3(t)](t) \quad (3.104)$$

Az S_2 operátor leképezését a (3.28)-hoz hasonló rekurzív összefüggéssel valósítjuk meg, ebből következik, hogy az S_2 operátor lineáris:

$$\varepsilon_{334}(t) = \varepsilon_{334}(t - t_0) + \varepsilon_{33}(t) \quad (3.105)$$

Az egyenletek alapvetően $t \geq t_0$ -re érvényesek, de ez kiterjeszhető $t \geq 0$ -ra, ha a húzóvizsgálati erő-ideő görbe és az $\varepsilon_{334}(t)$ becslés kezdeti szakaszait a $(0, t_0)$ tartományban egyesítjük.

Az ismeretlen S_1 vagy S_{11} operátort úgy kell megválasztani, hogy az $\varepsilon_{334}(t)$ becslés adott időtartományban elfogadható pontosságot biztosítson. Nyilvánvaló, hogy ε_3 és ε_{33} egymáshoz hasonlóak, mivel mindkettőnek rendelkeznie kell a kúszás függvény tulajdonságaival (3.18 ábra). Először is, a kezdőértékeik azonosak:

$$\varepsilon_{33}(t_0) = \varepsilon_3(t_0) = \varepsilon_{330} \quad (3.106)$$

Mindkettő monoton növekvő kell legyen:

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} > 0, \quad \frac{d\varepsilon_{33}}{dt} > 0, \quad t > t_0 \quad (3.107)$$

valamint:

$$\dot{\varepsilon}_{330} = \frac{d\varepsilon_{33}}{dt}(+t_0) < \dot{\varepsilon}_{30} = \frac{d\varepsilon_3}{dt}(+t_0) < 0 \quad (3.108)$$

Ugyanakkor alulról konkávnak kell lenniük:

$$\frac{d^2\varepsilon_{33}}{dt^2} < 0, \quad \frac{d^2\varepsilon_1}{dt^2} < 0, \quad t > t_0 \quad (3.109)$$

A (3.109) feltétel miatt ε_3 és ε_{33} a (t_0, ∞) intervallumon kétszer folytonosan differenciálható függvények osztályába tartozik, amelyeket $C_2=C_2(t_0, \infty)$ -vel jelölünk. Jelöljük a fent

megfogalmazott követelményeket kielégítő függvényeket – kivéve a (3.108) egyenletet – $C_2^* = C_2^*(t_o, \infty) \subset C_2$ -vel. Ekkor az S_1 operátor a következő leképezéssel reprezentálható:

$$S_1 : C_2^*(t_o, \infty) \rightarrow C_2^*(t_o, \infty) \quad (3.110)$$

és pl. a (3.104) és (3.106) egyenletek felhasználásával egy integrálként adható meg:

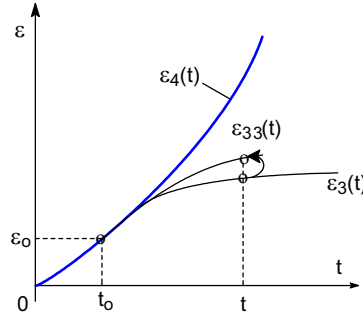
$$\varepsilon_{33}(t) = S_1[\varepsilon_3](t) = \varepsilon_o + \int_{t_o}^t G(t, u, f_3(u)) df_3(u) \quad (3.111)$$

ahol a G magfüggvény az anyag nemlinearitását jellemzi.

G explicite független az időtől az S_1 operátorban

Abban a speciális esetben, ha G explicite független a t és u változóktól, akkor az S_{11} operátor egy g függvénnyel külső leképezés módjára adható meg, a 3.19 ábrán látható formában:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}(t) &= \varepsilon_3(t_o) + g(f_3(t)) \\ g(f_3) &= \int_0^{f_3} G(x) dx \end{aligned} \quad (3.112)$$



3.19 ábra $\varepsilon_{33}(t)$ függvény képzése a mért kúszásból ($\varepsilon_3(t)$)

amelynek ki kell elégítenie a (3.106)-(3.109) követelményeket. Ebből a $g(f_3) \geq 0$ függvényre a $t \geq t_o$ esetben a következő követelmények adódnak:

$$\varepsilon_{33}(t_o) = \varepsilon_{33}(t_o) + g(f_3(t_o)) = \varepsilon_3(t_o) = \varepsilon_o \Rightarrow g(0) = 0 \quad (3.113)$$

$$\frac{d\varepsilon_{33}}{dt} = \frac{dg}{df_3} \left(-\frac{d\varepsilon_3}{dt} \right) > 0 \Rightarrow \frac{dg}{df_3} < 0 \quad (3.114)$$

$$\dot{\varepsilon}_{330} = \frac{d\varepsilon_{33}}{dt} (+t_o) = \frac{dg}{df_3} \Big|_{+t_o} \frac{d\varepsilon_3}{dt} \Big|_{+t_o} > \dot{\varepsilon}_{30} > 0 \Rightarrow \frac{dg}{df_3} \Big|_{+t_o} > 0 \quad (3.115)$$

$$\frac{d^2 \varepsilon_{33}}{dt^2} = \frac{d^2 g}{df_3^2} \left(\frac{d\varepsilon_3}{dt} \right)^2 + \frac{dg}{df_3} \frac{d^2 \varepsilon_3}{dt^2} > 0 \Rightarrow -\frac{d^2 g}{df_3^2} > \frac{dg}{df_3} \frac{\frac{d^2 \varepsilon_3}{dt^2}}{\left(\frac{d\varepsilon_3}{dt} \right)^2} \quad (3.116)$$

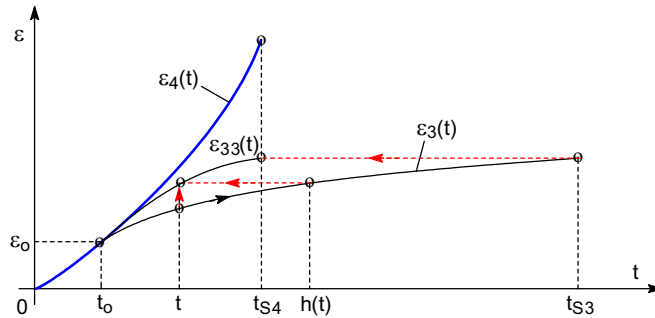
$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}(t) &= \varepsilon_{330} - g(\varepsilon_{330} - \varepsilon_3(t)) \rightarrow \varepsilon_{330} - g(\varepsilon_{330} - \varepsilon_{3\infty}) = \varepsilon_{33\infty} \geq 0, \quad t \rightarrow \infty \\ &\Rightarrow 0 < \varepsilon_{330} - \varepsilon_{3\infty} < g(\varepsilon_o - \varepsilon_{3\infty}) = \varepsilon_{330} - \varepsilon_{33\infty} \leq \varepsilon_{330} \end{aligned} \quad (3.117)$$

Megjegyzendő, hogy a (3.116) egyenlőtlenség triviálisan teljesül, ha

$$\frac{d^2 g}{df_3^2} < 0 \quad (3.118)$$

Változó transzformáció alkalmazása az S_1 operátorban

Az S_1 operátor másik lehetséges megvalósítása a változó-transzformáció alkalmazása, mint egyfajta külső leképezés, pl. a következő formában (3.20 ábra):



3.20 ábra $\varepsilon_{33}(t)$ függvény képzése (3.120) szerint a mért kúszásból ($\varepsilon_3(t)$) változó transzformációval ($b_{33}=1$)

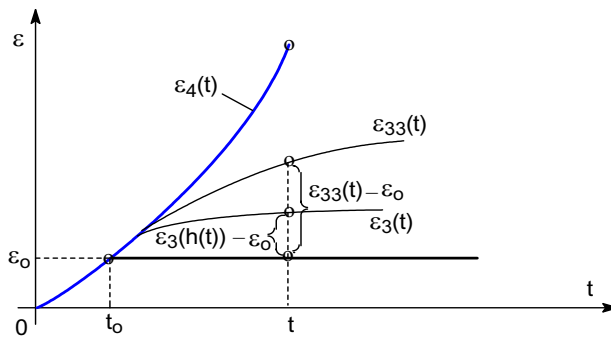
Az

$$\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_{33}(t) \rightarrow \varepsilon_4(t) \quad (3.119)$$

típusú leképezéshez alkalmazható a következő változó transzformáció:

$$\varepsilon_{33}(t) = \varepsilon_o + b_{33}[\varepsilon_3(h_{33}(t)) - \varepsilon_o] \quad (3.120)$$

ahol $h \in \{h_{11}, h_{33}\}$ és $t_s \in \{t_{s2}, t_{s4}\}$ választással $h: [0, t_B) \rightarrow [0, \infty)$ ami tehát egy $t_0 \leq t < t_s < t_B < \infty$ időpillanathoz egy $t_0 < h(t) < \infty$ távoli időpillanatot rendel, s így az $\varepsilon_3(t)$ helyére egy nagyobb $\varepsilon_{33}(t)$ érték kerül (3.20 és 3.21 ábrák). A $h(t)$ függvényre vonatkozó feltételeket a (3.75)-(3.79) egyenletek tartalmazzák.



3.21 ábra Az $\varepsilon_{33}(t)$ és az $\varepsilon_3(t)$ függvényértékek közötti kapcsolat

A (3.120) egyenlet is átalakítható a (3.80) összefüggéshez hasonlóan (3.21 ábra):

$$\varepsilon_{33}(t) - \varepsilon_o = b_{33}[\varepsilon_3(h_{33}(t)) - \varepsilon_o] \quad (3.121)$$

Bevezetve a (3.81) szerinti jelölést ($h(t) = t_o + (t - t_o)a(t)$), ahol – bizonyos mértékben a WLF egyenlethez hasonlóan [3] – $a(t) \geq 0$ egy késleltetés jellegű függvény és b_{33} egy állandó. Tételezzük fel, hogy

$$h(t) \rightarrow t_{s4} < \infty, \quad t \rightarrow t_{s3} \leq \infty \quad (3.122)$$

A (3.121) egyenlet alapján b_{33} értéke könnyen megadható, ha ε_3 értéke egy adott pontban (pl. $t = t_b > t_0$) ismert:

$$b_{33} = \frac{\varepsilon_{33b} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{3b} - \varepsilon_0} > 1 \quad (3.123)$$

a szakadástól eltekintve, az $\varepsilon_3(t)$ és $\varepsilon_{33}(t)$ értelmezett a (t_0, ∞) -en és ha $t_b = \infty$, úgy $b_{33} = \frac{\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_0}$. A (3.107)-(3.109) egyenleteket felhasználva további információhoz lehet jutni az $a(t)$ függvényről:

$$\frac{d\varepsilon_{33}}{dt} = b \left(\frac{d\varepsilon_3}{dh} \right) \frac{dh}{dt} > 0 \Rightarrow \frac{dh}{dt} = a(t) + (t - t_0) \frac{da}{dt} > 0 \Rightarrow \frac{da}{dt} > -\frac{a(t)}{t - t_0}, t > t_0 \quad (3.124)$$

$$\dot{\varepsilon}_{330} = b_{33} \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} \cdot \dot{\varepsilon}_{30} > 0 \quad (3.125)$$

$$b \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} > 1 \Rightarrow \left. \frac{dh}{dt} \right|_{+t_0} > \frac{1}{b} > 0 \quad (3.126)$$

$$\left. \frac{d\varepsilon_{33}}{dt} \right|_{+t_0} > \left. \frac{d\varepsilon_3}{dt} \right|_{+t_0} > 0 \Rightarrow a(t_0) > \frac{1}{b} \quad (3.127)$$

$$\frac{d^2 \varepsilon_{33}}{dt^2} = b_{33} \frac{d^2 \varepsilon_3}{dh^2} \left[\frac{dh}{dt} \right]^2 + b \frac{d\varepsilon_3}{dh} \frac{d^2 h}{dt^2} < 0 \Rightarrow \frac{d^2 h}{dt^2} < - \left[\frac{dh}{dt} \right]^2 \frac{\frac{d^2 \varepsilon_3}{dh^2}}{\frac{d\varepsilon_3}{dh}} > 0 \quad (3.128)$$

Lineárisan viszkoelasztikus esetben az S_1 operátor az azonosság operátor, így $g(f_3) \equiv f_3$ a (3.112) egyenletben és $a \equiv 1$, $b_{33} = 1$ a (3.120) egyenletben.

Exponenciális közelítés alkalmazása a kúszás függvényben

Exponenciális tesztfüggvényként olyan függvényt célszerű választani, amelynek inverze analitikus formában kiszámítható. Feltéve, hogy a kúszási szakadás egy $t_{s3} < \infty$ időpontban következik be és a szakadási nyúlás $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_3(t_{s3})$, úgy egy ilyen függvény pl. a Kelvin-Voigt (KV) elem kúszás válasza [9], amit módosított formában alkalmazunk ($t > t_0$):

$$\varepsilon_3(t) = \varepsilon_{30} + \varepsilon_{3\infty} \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_3}\right)^a} \right) \quad (3.129)$$

($a=1$ esetén a KV választ kapjuk). Ebből t kifejezhető:

$$t - t_0 = \tau_3 \left[\ln \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon_3(t) - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}}} \right]^{1/a} \quad (3.130)$$

A becsült kúszásfüggvény, $\varepsilon_{33}(t)$, is kifejezhető a (3.129) exponenciális függvénnyel:

$$\varepsilon_{33}(t) = \varepsilon_{330} + (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_{330}) \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_{33}}\right)^a} \right) \quad (3.131)$$

Az α hatványkitevőt mindkét kifejezésben azonosnak választottuk. Ekkor

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}(t) &= \varepsilon_{330} + (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_{330}) \left[1 - e^{-\ln \left[\frac{1}{1 - \frac{\varepsilon_3(t) - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}}} \right] \left(\frac{\tau_3}{\tau_{33}} \right)^a} \right] = \\ &= \varepsilon_{330} + (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_{330}) \left[1 - \left(1 - \frac{\varepsilon_3(t) - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}} \right) \left(\frac{\tau_3}{\tau_{33}} \right)^a \right] \end{aligned} \quad (3.132)$$

Összehasonlítva a (3.132) összefüggést a (3.112) egyenlettel, mivel $\varepsilon_{330} = \varepsilon_{33}(t_0) = \varepsilon_{30}$, a $g(f_3)$ -ra adódik:

$$\begin{aligned} g(f_3) &= (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_{330}) \left[1 - \left(1 - \frac{\varepsilon_3(t) - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}} \right) \left(\frac{\tau_3}{\tau_{33}} \right)^a \right] = \\ &= (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_{330}) \left[1 - \left(1 - \frac{f_3(t)}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}} \right) \left(\frac{\tau_3}{\tau_{33}} \right)^a \right] \end{aligned} \quad (3.133)$$

A (3.119) változó transzformációs leképezést alkalmazva a (3.129) tesztfüggvényre

$$\varepsilon_3(t) = \varepsilon_{30} + (\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{30}) \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_3} \right)} \right), \quad t_0 < t \quad (3.134)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}(t) &= \varepsilon_0 + b[\varepsilon_3(t_0 + (t-t_0)a(t)) - \varepsilon_0] \\ t_b = \infty: \quad b &= \frac{\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_0} \end{aligned} \quad (3.135)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}(t) &= \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_0} \left[\varepsilon_0 + (\varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_0) \left(1 - e^{-\left(\frac{(t-t_0)a(t)}{\tau_3} \right)^a} \right) - \varepsilon_0 \right] = \\ &= \varepsilon_0 + (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_0) \left(1 - e^{-\left(\frac{(t-t_0)a(t)}{\tau_3} \right)^a} \right) \end{aligned} \quad (3.136)$$

Ha $a(t) = \frac{\tau_3}{\tau_{33}}$, akkor az $\varepsilon_3(t)$ -vel azonos alakban kapjuk az $\varepsilon_{33}(t)$ -t:

$$\varepsilon_{33}(t) = \varepsilon_0 + (\varepsilon_{33\infty} - \varepsilon_0) \left(1 - e^{-\left(\frac{(t-t_0)}{\tau_{33}} \right)^a} \right) \quad (3.137)$$

4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK

A 4.2-4.5 fejezetekben a kiválasztott termoplasztikus polimer fontosabb alaptulajdonságainak meghatározási módszereit és azok eredményeit ismertetem. A 4.7 és 4.8 fejezetekben részletesen elemzem a különböző gerjesztéssel végzett szakítóvizsgálatok, valamint a kúszási és feszültségrelaxációs vizsgálatok eredményeit.

4.1 Anyagválasztás

A vizsgálatokhoz Tiszai Vegyi Kombinát gyártmányú Tipplen H 543 F jelű izotaktikus polipropilén homopolimert használtam. Az anyag folyási mutatószáma (MFI 2,16 kg/230 °C): 4 g/10 perc. Azért esett választásom erre az anyagra, mert:

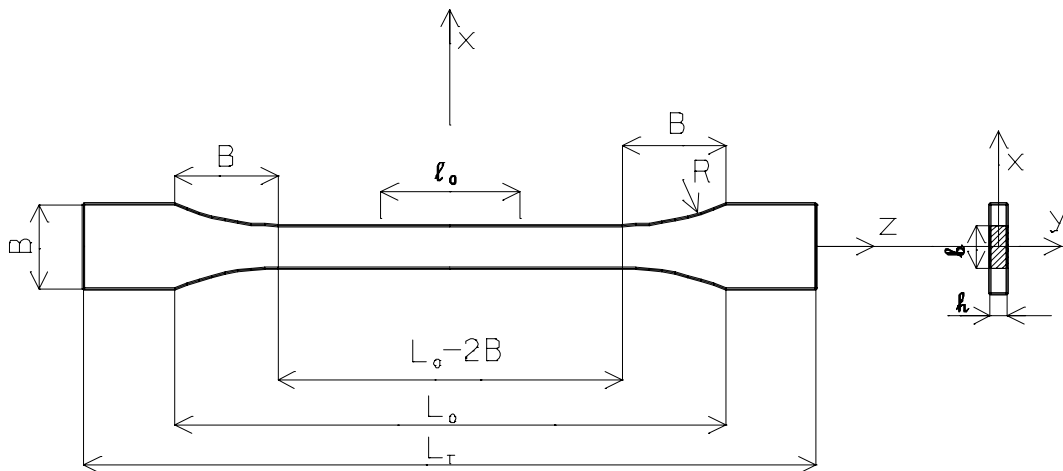
- a polipropilén iparilag fontos műanyag alapanyag, egyre több helyen és egyre nagyobb mennyiségben használják. Csak néhány példa: autógyártásban lökhárítók, belső borítások alapanyaga, csomagolásnál rögzítő pánt, orvostechikában fecskendő dugattyúja, elektromos készülékek doboza stb. Feldolgozása igen változatos: szál, fólia, extrudált és fröccsöntött termékek, kompozitok márix anyaga.
- az izotaktikus PP összetett szerkezetű polimer, 40-50% körüli kristályossággal rendelkezik (az általam használt típus kristályossága kb. 44%, ld. DSC mérés eredménye), „félúton” helyezkedik el az amorf és az erősen kristályos polimerek között, ezért mechanikai viselkedése bonyolult, tartalmazza az amorf és a kristályos fázis hozzájárulását is. Az erre a polimer típusra kidolgozott eljárások nagy valószínűséggel alkalmazhatók az egyszerűbb szerkezetű polimerek leírására is.

4.2 Vizsgálati módszerek

Az anyagból fröccsöntéssel (ISO 294-1) a 4.1 ábra szerinti szabványos, piskóta alakú (ISO 527-2) próbatesteket készítettünk Arburg Allrounder 320 C 600-250 jelű fröccsöntő gépen. A próbatestek fontosabb névleges méretei: hossz $L_T=170$ mm, szélesség a méréshez használt szakaszon: $b=10$ mm, vastagság: $h=4$ mm.

Az anyag mechanikai tulajdonságainak jellemzéséhez szakító, feszültségrelaxációs és kúszásvizsgálatokat végeztem Zwick gyártmányú Z005 jelű szakítógépen, szobahőmérsékleten, normál laboratóriumi klímában. A méréseknél 5 kN névleges kapacitású erőmérő cellát használtam.

Az azonos gerjesztési elven (nyúlás-, illetve erőgerjesztés) mért anyagválaszok között mennyiségi kapcsolatot keresve becsüljük őket egymásból.



4.1 ábra A mérésekhez használt próbatess geometriája

4.2.1 Pásztázó kaloriméteres vizsgálat (DSC)

A mérést Perkin-Elmer DSC2 készüléken 50 °C kezdőhőmérsékletről indítva, 20 °C/perc felfűtési sebességgel, 50 ml/perc N₂ áramban végeztem. A készülék hőmérsékleti és hőmennyiség skáláját a szokásos módon, indiummal kalibráltam (1 pontos kalibráció).

4.2.2 Dinamikus mechanikai vizsgálat (DMA)

A mérést Perkin-Elmer DMA 7e készülékkel hárompontos hajlítás üzemmódban végeztem a -150 – +150 °C hőmérséklet tartományban, 1 Hz frekvenciával (ISO 6721). A minta 4 mm vastag, 5 mm széles hasáb, az alátámasztások közötti távolság 15 mm. A deformáció amplitúdóját a készülék a vizsgálat alatt 12 μm értéken tartotta. A hűtés cseppfolyós nitrogénnel történt.

4.2.3 Fénymikroszkópos vizsgálat

A mikropedések megfigyelésére Olympus BX51 mikroszkópot és hozzá kapcsolt Olympus Camedia C5060 digitális fényképezőgépet használtam. A felvételeket felső megvilágítással, 5x nagyítású objektívvel készítettem. A vizsgált próbatesttel együtt mindig lefényképeztem egy terheletlen próbatestből kimunkált referencia darabot is, ezzel kiküszöböltem az esetleg megváltozó fényviszonyok, valamint a fényképezőgép exponálást vezérlő automatikájának hatását, amely mindig a látott kép alapján igyekezett optimális expozíciós időt választani.

4.2.4 Szakító vizsgálat

A relaxációs vizsgálatok kiértékeléséhez nyúlás vezérelt (nyúlásgerjesztéses) „hagyományos” szakító vizsgálatokat végeztem 5 mm/perc húzósebességgel. A kúszásvizsgálat kiértékeléséhez – kihasználva a szakítógép programja által biztosított állandó erő-növelési (erő vezérelt, erőgerjesztéses) üzemmódot – 20 N/s erő-növelési sebességgel végeztem szakítóvizsgálatokat. A próbatestek befogási hossza mindkét esetben 110 mm volt. Az eredményeket 5 párhuzamos mérés átlagolásával határoztam meg.

4.2.5 Feszültségrelaxációs vizsgálat

A feszültségrelaxációs vizsgálatoknál a próbatesteket $v=5$ mm/perces állandó húzósebességgel különböző mértékben megnyújtottam, majd a deformációt állandó értéken tartva regisztráltam az erő időbeli változását. A mérésnél alkalmazott százalékos nyújtások

($100 \cdot \varepsilon_0$) a következők voltak: 0,08, 0,016, 0,24, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00, 5,00 és 7,00 %. Az ε_0 nyújtási arányt a (4.1) kifejezéssel számítottam

$$\varepsilon_0 = \Delta L / L_0 \quad (4.1)$$

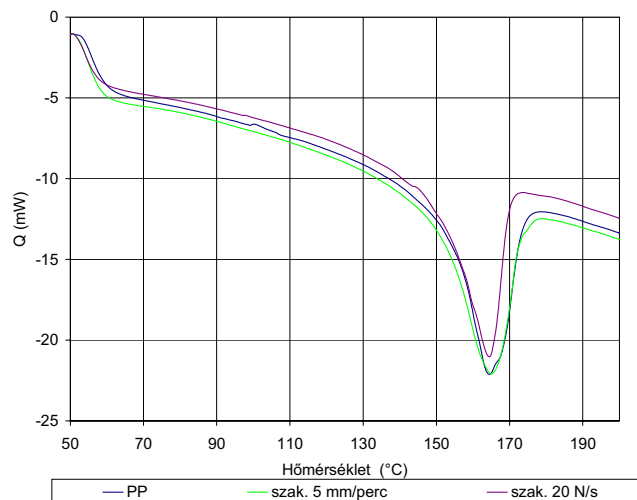
ahol $L_0 = 110$ mm a befogási hossz (a próbatest hossza $t=0$ időpillanatban) és a próbatest ΔL megnyúlását a keresztfej elmozdulásból származtatjuk. Minden nyújtási arányhoz új próbatestet használtam és egyetlen nyújtási aránynál sem tapasztaltam nyakképződést. A $v=5$ mm/perces húzó- (vagy keresztfej) sebességből számítható az $\dot{\varepsilon}_0 = v / L_0$ deformációsebesség, ami $0,0455/\text{perc} = 4,55 \text{ \%/perc}$ minden próbatestnél.

4.2.6 Kúszásvizsgálat

A kúszásvizsgálathoz a próbatestet állandó $v'=20$ N/s erő-növelési sebességgel a kívánt terhelési szint eléréséig deformáltam. Ezt követően a szakítógépezet elektronikája a terhelést állandó értéken tartotta úgy, hogy közben a próbatest deformációját változtatta. A készülék a deformáció időbeli változását regisztrálta. Itt is, mint a relaxációs vizsgálatnál, minden terhelési szinthez új próbatestet használtam. Az alkalmazott terhelési szintek: 100, 200, 400, 800, 1000, 1100, 1150 és 1200 N. Nyakképződést a vizsgálat során még a szakadásig terhelte próbatesteknél sem tapasztaltam.

4.3 DSC vizsgálat

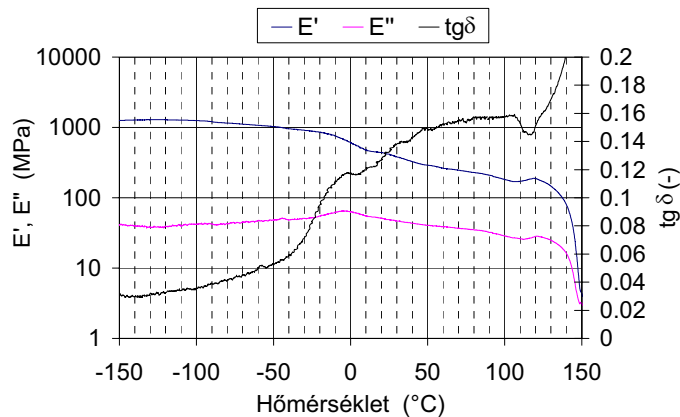
Az 4.2 ábrán fröccsöntött piskóta próbatestekből kimunkált kb. 8-10 mg tömegű mintákon végzett DSC vizsgálat eredményei láthatók. Az alap mintán kívül megvizsgáltam a kétféle módon (állandó keresztfejsébséggel, jele: szak. 5 mm/perc és állandó erő-növelési sebességgel, jele: szak. 20 N/s) elszakított minták törésfelületéből vett anyagot is. Mindhárom minta kristályos olvadáspontja $T_m=165$ °C. A minták olvadási entalpiája: PP: 61 J/g, állandó keresztfejsébséggel szakított minta: 61 J/g, állandó erő-növelési sebességgel szakított minta: 58 J/g. Ez megfelel 44 % kristályosságnak a terheletlen PP és az állandó keresztfejsébséggel szakított minta, illetve 42 % kristályosságnak az állandó erő-növelési sebességgel szakított minta esetén.



4.2 ábra A vizsgálatokhoz használt PP DSC mérésének eredményei

4.4 DMA vizsgálat

Az 4.3 ábrán a vizsgálatokhoz használt PP DMA vizsgálatának eredményei láthatók. A tárolási rugalmassági modulus (E') kb. $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -tól csökken, az üvegesedési átmenet hőmérséklete a veszteségi modulus alapján kb. $-5\text{ }^\circ\text{C}$, a veszteségi tényező ($\text{tg } \delta$) alapján kb. $-1\text{ }^\circ\text{C}$. Az anyag $120\text{ }^\circ\text{C}$ felett mechanikai szilárdságát rohamosan elveszti, meglágyul (kristályos olvadáspontja a DSC vizsgálat alapján $165\text{ }^\circ\text{C}$, 4.2 ábra). A szakítóvizsgálati méréseket a $T=23\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleti tartományban ($T_g < T < T_m$) végeztük. Mivel ez az üvegesedési tartomány felett van, az amorf részekben jelentős szegmensmozgás lép fel. Ezt mutatja a $23\text{ }^\circ\text{C}$ -os tárolási modulus ($E' = 420\text{ MPa}$) értéke, ami kb. 67 %-al kisebb az üvegszerű tartomány $E'_{\text{üveg}} = 1280\text{ MPa}$ értékénél.



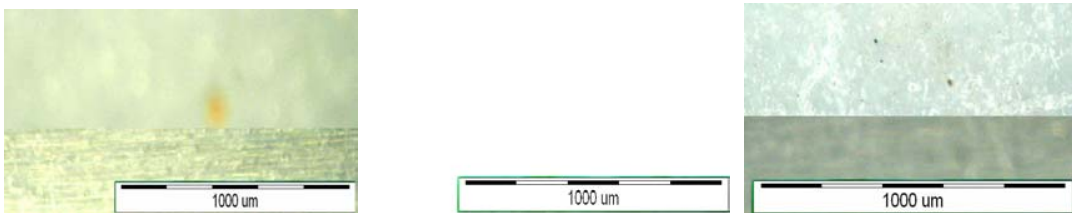
4.3 ábra A vizsgálatokhoz használt PP DMA vizsgálatának eredményei

4.5 Fénymikroszkópos vizsgálat a terhelt próbatestek mikrorepedezésének ellenőrzése

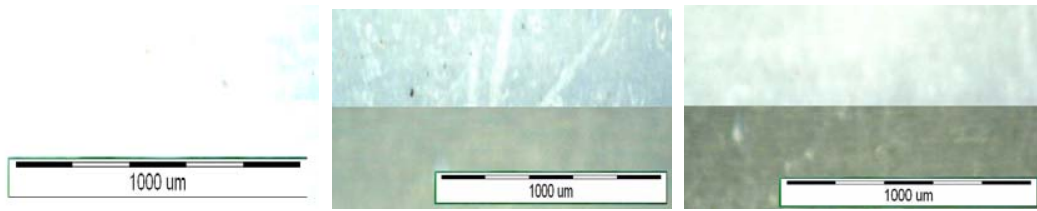
A vizsgálati koncepció megfogalmazása során (3.1 fejezet) fontos volt annak feltételezése, hogy az anyag nem szenved irreverzibilis változást – nem jelennek meg benne mikrorepedések. Csak ebben a tartományban tehető fel, hogy a deformáció mechanizmusa nem változik a különböző gerjesztési módokban.

Ennek utólagos ellenőrzését fénymikroszkópos vizsgálatral végeztem el. A terhelt próbatestek mikrorepedezés okozta kifehéredését vizsgáltam oly módon, hogy a mikroszkóppal egyszerre készítettem felvételt a kifehéredett, és egy terheletlen (referencia) próbatestról.

A 4.4-4.5 ábrákon a feszültségrelaxációs- és a kúszásvizsgálati próbatestekről készült felvételek láthatók. Mindegyik fotón a képmező felső részén látható a vizsgált próbatest, az alsó részen pedig a referencia.



4.4 ábra Különböző szintekig terhelt feszültségrelaxációs próbatestek fotói balról jobbra: 3%, 5% és 7% (a képmező alsó részén a referencia minta)



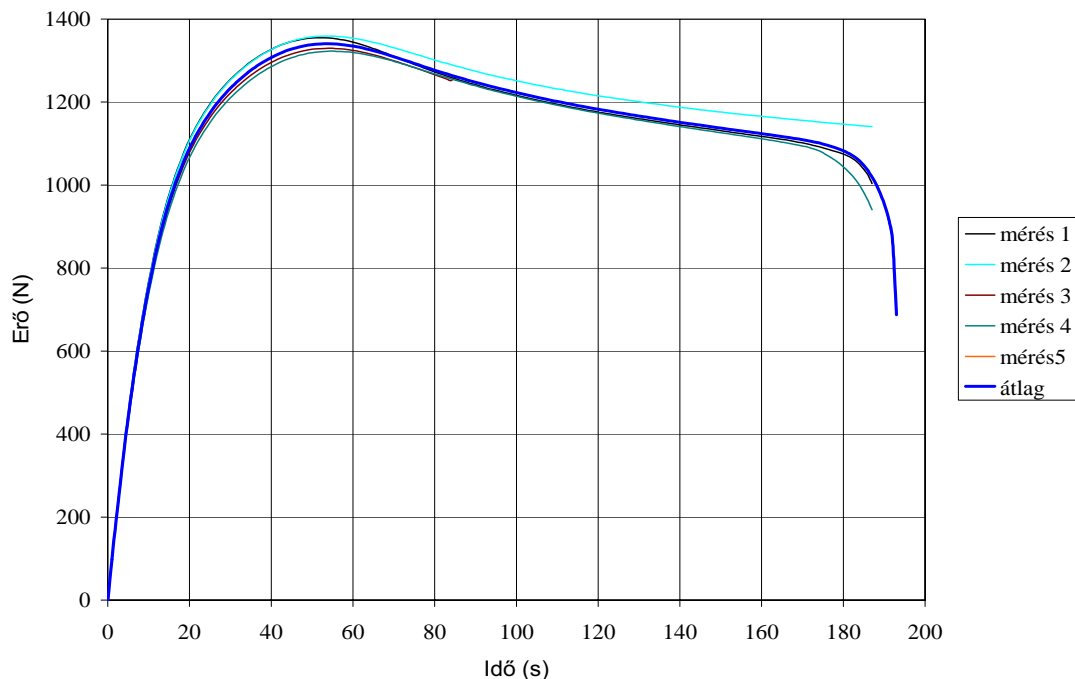
4.5 ábra Különböző szintekig terhelt kúszásvizsgálati próbatetek fotói
balról jobbra: 1000N, 1100N és 1150N (a képező alsó részén a referencia minta)

Jól megfigyelhető, hogy a mikrorepedezett próbatetek világosabbak a referencia mintánál (7% és 5% kezdeti nyúlásig terhelt feszültségrelaxációs-, illetve 1150 N és 1100 N kezdeti terhelésű kúszásvizsgálati próbatetek). A 3%-os feszültségrelaxációs- és az 1000 N-al terhelt kúszóvizsgálati próbateteknél nem volt kifehéredés megfigyelhető, a fotókon közel azonos világosságúak, vagy inkább sötétebbek, mint a referencia minta.

A számításokhoz a feszültségrelaxációs vizsgálatok eredményeit 1%-os kezdeti nyúlásig, a kúszásvizsgálatok eredményeit 400 N (néhány esetben 800 N) terhelési szintig használtam fel, ami a 4.4 és 4.5 ábrák szerint biztonságosan a mikrorepedezés megjelenése alatti tartományban van.

4.6 Szakító vizsgálatok eredményei és kiértékelésük

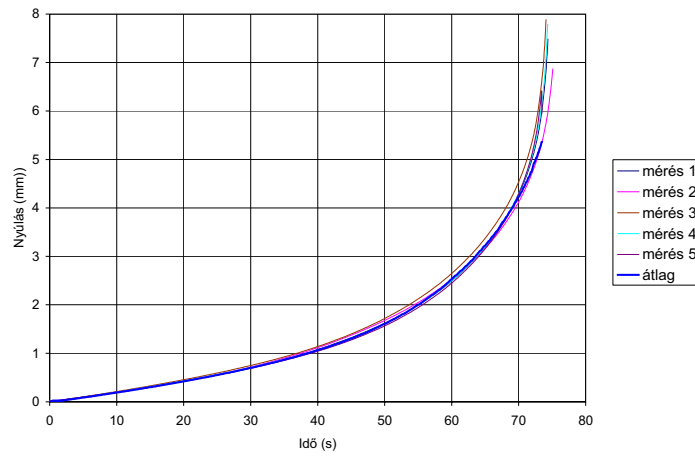
Az 4.6 ábrán a feszültségrelaxációs vizsgálatok kiértékeléséhez állandó húzósebességgel végzett szakítóvizsgálatok eredménye látható.



4.6 ábra Állandó keresztfej sebességgel végzett húzóvizsgálat erő-idő diagramja
 $v=5 \text{ mm/perc}$

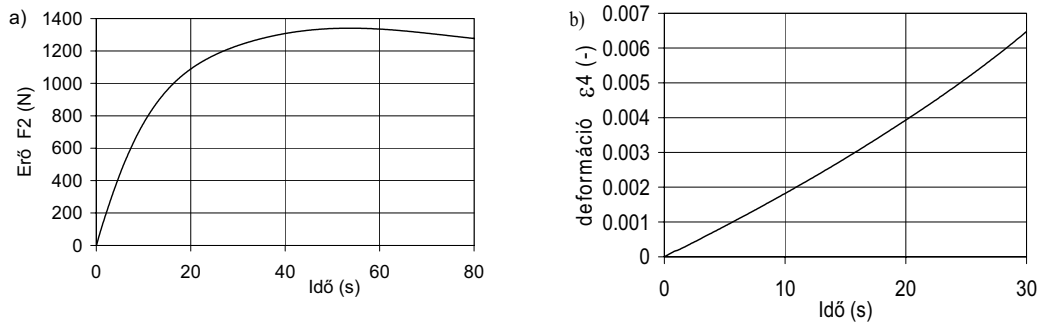
AZ MSZ EN ISO 527-1 szabvány szerint az $\epsilon=0,0005$ és az $\epsilon=0,0025$ deformációhoz tartozó erő értékekből meghatároztam az anyag húzó rugalmassági modulusát, ami $311 \pm 17 \text{ MPa}$.

Az 4.7 ábrán a kúszásvizsgálatok kiértékeléséhez állandó erő-növelési sebességgel végzett szakítóvizsgálatok eredményei láthatók.



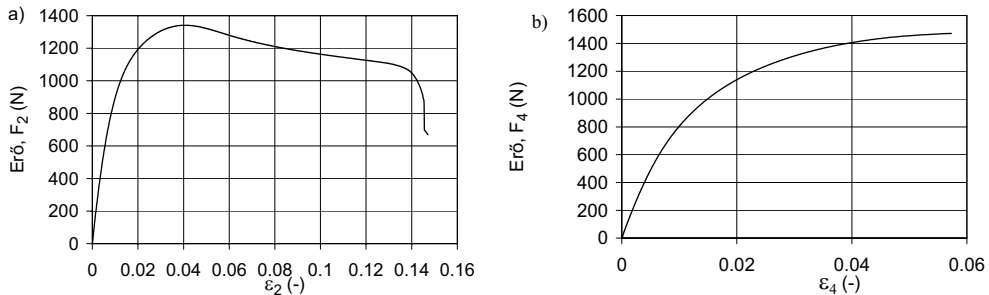
4.7 ábra Állandó erő-növelési sebességgel végzett húzóvizsgálat deformáció-idő diagramja $v=20N/s$

A 4.8a ábrán a deformáció- és feszültséggerjesztéses húzóvizsgálatok eredményéből számított átlagos erő-idő diagram kezdeti szakasza látható.



4.8 ábra Húzóvizsgálat erő-idő diagramjának kezdeti szakasza
(a): deformáció-gerjesztés (b): feszültséggerjesztés

A 4.8 ábrán mindkét gerjesztési típusnál jól megfigyelhető az erő-idő, illetve deformáció-idő görbék kezdeti nemlinearitása. A 3.1 fejezet elméleti analízise alapján feltételezhető, hogy a kezdeti konkáv rész legalább a csúcsig LVE viselkedés feltételezésével közelíthető. A 4.9 ábrán mindkét gerjesztés esetén erő-deformáció koordináta-rendszerben ábrázoltam a szakító vizsgálatok eredményét.



4.9 ábra Húzóvizsgálat erő-deformáció diagramja
(a): deformáció-gerjesztés (b): feszültséggerjesztés

A kétféle gerjesztés esetén kapott szakítógörbékét összehasonlítva, feltűnő különbség, hogy az erőgerjesztés esetén monoton növvő görbealak jön létre, szemben a deformáció-gerjesztésre vonatkozó bonyolult alakokkal.

A húzóerő és húzásirányú deformáció értékek, valamint a keresztirányú kontrakció, illetve a Poisson tényezők vizsgálati eredményekre gyakorolt hatásának kérdése

A szabványos, L_0 szabad befogási hosszúságú, piskóta alakú polimer próbatest (4.1 ábra) $A_0(z)$ ($0 \leq z \leq L_0$) terheletlen keresztmetszete változik az L_0 hossz mentén. Szakítógéppel végzett húzóvizsgálatok szokásosan a húzóerőt (F) és a befogó (keresztfej) $\Delta L = L - L_0$ elmozdulását mérik, ami kiegészíthető egy bejelölt $0 < l_0 < L_0$ hosszúságú belső szakaszon történő érintésmentes Δl_0 nyúlásméréssel, illetve a keresztirányú méretek mérése révén a kontrahálódó $A(t, z)$ ($t \geq 0$, $0 \leq z \leq L(t)$) keresztmetszet meghatározásával is.

Ezek alapján megadható az $u = \Delta L / L_0$ relatív befogó elmozdulás és az $\varepsilon = \Delta l_0 / l_0$ nyújtásirányú relatív nyúlás is. Polimerek esetében a relaxáció vizsgálat – és általában a húzóvizsgálat is – nyúlásgerjesztés ($X = \Delta L$) mellett történik (2.1 ábra), azaz a próbatest ΔL teljes nyúlása a vezérelt-, és a próbatestben ébredő F húzóerő a válaszjellemző ($Y = F$). Főleg a kúszásvizsgálatokhoz – és csak ritkábban a húzóvizsgálatokhoz – használják az erőgerjesztést ($X = F$), ekkor a nyúlás a válaszjellemző ($Y = \Delta L$). A gerjesztés és a válasz a vezérelhető ciklikus szoftverrel ellátott, Z05 típusú Zwick szakítógépen minden esetben mérhető jellemzők.

A próbatesten belül ébredő, általános esetben helytől és időtől függő feszültségek és fajlagos (tenzorikus) deformációk az alábbi módon indexezett vektorikus formába rendezhetők:

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6)^T = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx})^T \quad (4.2)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6)^T = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx})^T \quad (4.3)$$

és γ_{ij} a szögtorzulás, T a transzponált jele.

• **Nyúlásgerjesztés** esetében – a próbatest húzása során – a szabad befogású rész minden keresztmetszetében azonos F húzóerő ébred a minta válaszaként, amelynek **mért értéke** az egy adott $-L/2 \leq z \leq L/2$ koordinátájú keresztmetszetben kialakuló $\sigma_3 = \sigma_{zz}$ valódi húzófeszültség és az $A = A(t, z)$ kontrahált keresztmetszet ismeretében számítható is :

$$F = F_z = \int_A \sigma_3 dA \quad (4.4)$$

A (4.4) alapján minden $t \geq 0$ időpillanatban kiszámítható a próbatestben ébredő $\bar{\sigma}_3(t)$ átlagos valódi húzófeszültség:

$$\bar{\sigma}_3(t) = \frac{F_z}{A(t)} = \frac{1}{A(t)} \int_{A(t)} \sigma_3(t, x, y) dx dy \quad (4.5)$$

Az anyagvizsgálatban gyakorlatban alkalmazott, az $A_0 = A(0)$ kezdeti, terheletlen keresztmetszetre vonatkoztatott erő, az ún. műszaki feszültség, a (4.5) szerinti átlagos feszültség felhasználásával:

$$\sigma_{\text{műszaki}} = \frac{F_z}{A_0} = \frac{1}{A_0} \int_A \sigma_3 dA = \bar{\sigma}_3(t) \frac{A(t)}{A_0} \quad (4.6)$$

• A húzás folyamán a nyúlás a próbatest hossza mentén általában változó, már csak a befogó környezetében változó keresztmetszet miatt is, noha a tapasztalatok szerint [82] az $L_B = L_0 - 2B$, illetve még inkább az $0 < l_0 < L_B$ belső szakaszon – az esetleges nyakképződés kialakulásáig – jó közelítéssel egyenletesnek vehető. Ezért **erőgerjesztés** esetében a **mért ΔL teljes megnyúlás** a keresztmetszet és hossz menti integrálással számítható, amennyiben az ismert ε_3 hosszirányú fajlagos nyúlás nem minden keresztmetszetben egyenletesen eloszló és

feltesszük, hogy az adott keresztmetszet környezetének ε_3 hosszirányú fajlagos megnyúlása az ε_3 keresztmetszeti átlagolásával kapható:

$$\Delta L = \int_{-L/2}^{L/2} \varepsilon_3 dz = \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{A} \int_A \varepsilon_3 dA \right) dz \quad (4.7)$$

A (4.7) alapján a próbatestben ébredő $\bar{\varepsilon}_3(t)$ átlagos fajlagos nyúlást, lényegében az egyfajta hatástérfogatnak tekinthető $V=AL$ -ra való átlagolás adja:

$$\bar{\varepsilon}_3(t) = \frac{\Delta L}{L(t)} = \frac{1}{L(t)} \int_{-L/2}^{L/2} \varepsilon_3(t, z) dz = \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{A(t, z)L(t)} \int_A \varepsilon_3(t, x, y, z) dx dy \right) dz \quad (4.8)$$

Az $L_0=L(0)$ kezdeti, terheletlen hosszra vonatkoztatott u nyúlás, mint relatív befogó elmozdulás, az (4.6) szerinti átlagos fajlagos nyúlás felhasználásával:

$$u = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{L_0} \int_{-L/2}^{L/2} \varepsilon_3 dz = \bar{\varepsilon}_3(t) \frac{L(t)}{L_0} \quad (4.9)$$

Az u fajlagos nyúlás és a (4.8)-el definiált $\bar{\varepsilon}_3$ átlagos relatív nyúlás között tehát az $L(t)$ megnyúlt hossz segítségével teremthetünk kapcsolatot. A (4.9) szerinti fajlagos nyúlás integrál jellegű, hasonlóan a (4.10) szerinti logaritmikus változathoz és alkalmazása a nagymértékű nyúlások, illetve a vele összefüggő hosszúidejű mérések esetében célszerű:

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{L_0}^L \frac{dl}{l} = \ln(1+u) \quad (4.10)$$

Egy bizonyos deformáció határig a polimer anyagot lineárisan viszkoelasztikusnak tekinthetjük, így a Boltzmann-féle szuperpozíciós elvnek [3] megfelelő összefüggések használhatók:

$$\begin{aligned} \sigma &= C(t) * \dot{\varepsilon}(t) = \int_0^t C(t-u) \frac{d\varepsilon}{du} du \\ \varepsilon &= K(t) * \dot{\sigma}(t) = \int_0^t K(t-u) \frac{d\sigma}{du} du \end{aligned} \quad (4.11)$$

ahol $C(t)=(C_{ij}(t))$ és $K(t)=(K_{ij}(t))$ ($i, j=1, \dots, 6$) az adott anyag időfüggő merevségi, illetve érzékenységi mátrixa és a $*$ a konvolúciós szorzást, a felső pont az idő szerinti deriváltat jelöli. Ekkor a (4.4), illetve (4.7) összefüggésekkel megadható mind **mért F húzóerő**, mind a **mért u teljes fajlagos megnyúlás**:

$$\begin{aligned} F(t) &= \int_A \sigma_3 dA = \sum_{i=1}^6 \int_A (C_{3i} * \varepsilon_i) dA = \sum_{i=1}^6 \int_A \left(\int_0^t C_{3i}(t-s) \varepsilon_i(s) ds \right) dA \\ u(t) &= \frac{1}{L_0} \int_{-L/2}^{L/2} \varepsilon_3 dz = \frac{1}{L_0} \sum_{i=1}^6 \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{A} \int_A K_{3i} * \sigma_i dA \right) dz = \frac{1}{L_0} \sum_{i=1}^6 \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{1}{A} \int_A \left(\int_0^t K_{3i}(t-s) \dot{\sigma}_i(s) ds \right) dA \right] dz \end{aligned} \quad (4.12)$$

ahol, általános esetben, azaz inhomogén szerkezetű anyag esetében mind a C_{3j} , illetve K_{3j} függvények, mind az ε_i , illetve σ_i nyúlás- és feszültségelemek függhetnek a keresztmetszet helyétől.

• A fröccsöntött PP szakító próbatest vizsgálati (szabad befogású) részében a tapasztalatok szerint a láncmolekulák hosszirányban bizonyos mértékben orientálódnak [83], következésképpen – a keresztmetszet menti orientációváltozást elhanyagolva, átlagosan

homogén értelemben – a szerkezet mechanikailag monotrónak, azaz transzverzálisan izotrónak tekinthető. Ekkor, a helytől független $C(t)$ mátrix zérus elemei miatt, a (4.12) a következő formába írható, azaz a $C(t)$ ismeretében a húzóerő a hossz- és keresztirányú nyúlásokkal számítható:

$$F(t) = \int_A \sigma_3 dA = \sum_{i=1}^3 \int_A (C_{3i} * \varepsilon_i) dA = A(t) \sum_{i=1}^3 \int_0^t C_{3i}(t-s) \dot{\varepsilon}_i(s) ds \quad (4.14)$$

A fentiek alapján látható, hogy az időfüggő merevségi állandók miatt a Poisson tényezők sem állandók, hanem időfüggvények, a deformációval együtt változnak. Elegendően kis deformációk esetében azonban, a keresztmetszeti síkban érvényes ν Poisson tényező és a próbatest l_0 szakaszán mérhető hosszirányú $\bar{\varepsilon}_3$ nyúlás segítségével megadható az $A(t)$ kontrahált keresztmetszet értéke is. Ehhez vegyük figyelembe, hogy a tapasztalatok szerint polimerek húzásakor a térfogatállandóság csak a gumyszerű anyagoknál áll fenn egy bizonyos deformáció tartományban (vagy a folyadékszerű, képlékeny alakváltozások esetében), míg a többségüknél – s így a PP-nél is – a keresztirányú kontrakció kisebb mértékű, azaz a térfogat nő. Ennek megfelelően fennállnak a következő relációk [77, 78]:

$$V_o = A_o J_o \leq A l = A l_o (1 + \bar{\varepsilon}_3) \Rightarrow A \geq \frac{A_o}{1 + \bar{\varepsilon}_3} \quad (4.15)$$

Monotrón anyag esetében a keresztirányú átlagos nyúlások megegyeznek, így – kis nyúlások esetén – a kontrahált keresztmetszet az alábbi formába is írható:

$$A = A_o (1 + \bar{\varepsilon}_1)^2 = A_o (1 - \nu \bar{\varepsilon}_3)^2 \geq \frac{A_o}{1 + \bar{\varepsilon}_3} \Rightarrow 1 - \nu \bar{\varepsilon}_3 \geq \frac{1}{\sqrt{1 + \bar{\varepsilon}_3}} \approx 1 - \frac{1}{2} \bar{\varepsilon}_3 \Rightarrow \nu \leq \frac{1}{2} \quad (4.16)$$

A (4.15) alapján található egy olyan $0 < \alpha < 1/2$ kitevő, amellyel az A kontrahált keresztmetszet hiperbolikus függvénnyel adható meg egy adott hibahatárral meghatározott deformáció tartományban:

$$A = A_o (1 - \nu \bar{\varepsilon}_3)^2 \approx \frac{A_o}{(1 + \bar{\varepsilon}_3)^{2\alpha}} \Rightarrow 1 - \nu \bar{\varepsilon}_3 \geq \frac{1}{(1 + \bar{\varepsilon}_3)^\alpha} \approx 1 - \alpha \bar{\varepsilon}_3 \Rightarrow \nu \approx \alpha \quad (4.17)$$

S ekkor, az (4.6) és (4.17) felhasználásával a műszaki feszültség:

$$\sigma_{\text{műszaki}} = \frac{F}{A_o} = \frac{1}{A_o} \int_A \sigma_3 dA \approx \frac{1}{(1 + \bar{\varepsilon}_3)^{2\alpha}} \sum_{i=1}^3 \int_0^t C_{3i}(t-s) \dot{\varepsilon}_i(s) ds \quad (4.18)$$

Ha $\bar{\varepsilon}_3$ kicsi, úgy

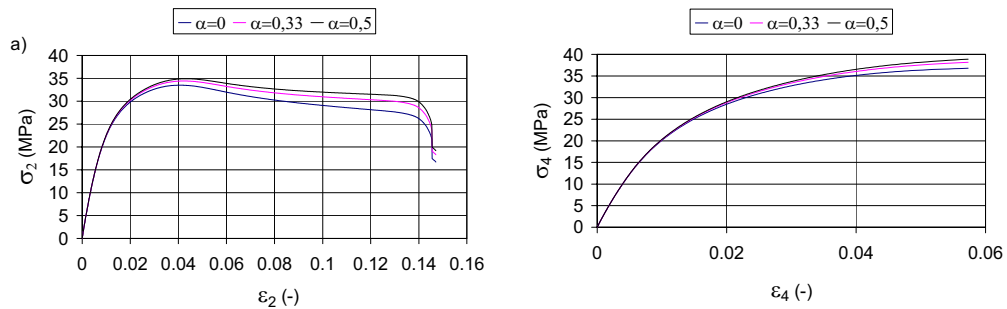
$$A = \frac{A_o}{(1 + \varepsilon)^\alpha} \approx A_o (1 - \alpha \varepsilon) \quad (4.19)$$

érvényes, ami azt jelenti, hogy ilyenkor α a ν Poisson tényezővel azonosítható. A 4.10 ábrán a fenti módszerrel számított húzóvizsgálati feszültség-deformáció diagramok láthatók.

Megállapítható tehát, hogy az anizotrón próbatestben kialakuló, esetlegesen vagy helyileg többtengelyű feszültségállapot és a valódi feszültségek figyelembe vételénél is a szokásos módon értelmezhetők a fekete dobozként kezelt, lineárisan viszkoelasztikus próbatest esetében mért erő (F), illetve deformáció (u) jellemzők. Ugyanakkor a fentiek megadják a mért jellemzők és a kontrahált keresztmetszet, illetve az LVE anyagjellemzők közötti összefüggéseket is. A mért értékek, kapcsolatok elemzéséhez, a tapasztalt irreverzibilis szerkezeti változások és jelenségek értelmezéséhez elengedhetetlenül kellenek a fenti összefüggések.

A disszertációban azonban csak a **közvetlenül mérhető, integrál jellegű, (4.4) szerinti F erőt és a (4.7) szerinti ΔL abszolút teljes nyúlást**, illetve a velük arányos, (4.6) szerinti műszaki feszültséget és (4.9) szerinti fajlagos teljes nyúlást mértük és alkalmaztuk. Továbbá az egyik

terhelésmód mellett mért húzóerő-, vagy teljes nyúlásértékekből a másik terhelésmódra vonatkozó – mérésekkel ellenőrizhető – becslés kiszámításához a kidolgozott módszerek szerint, *nem volt szükség* az anyag merevségi, illetve kontrakciós jellemzőire, vagy a lokális feszültségek, illetve deformációk értékeire, mert a számításokat közvetlenül a mért értékekre alapozva végeztük. Ezen belül, az LVE merevségi függvényeket alkalmazó Boltzmann összefüggések helyett, közvetlen kapcsolatot létesítő formulákat dolgoztunk ki a két terhelési mód esetén mérhető integrál válaszjellemzők között, továbbá mind a külső, mind a belső változó-transzformációval megvalósított NLVE leképezést is a mért, vagy az LVE leképezésekkel kapott értékekre alapoztuk.



4.10 ábra Húzóvizsgálat valódi feszültség-deformáció diagramja különböző kontrakciós függvény kitevők (α) esetén (a): deformáció-gerjesztés (b): feszültséggerjesztés

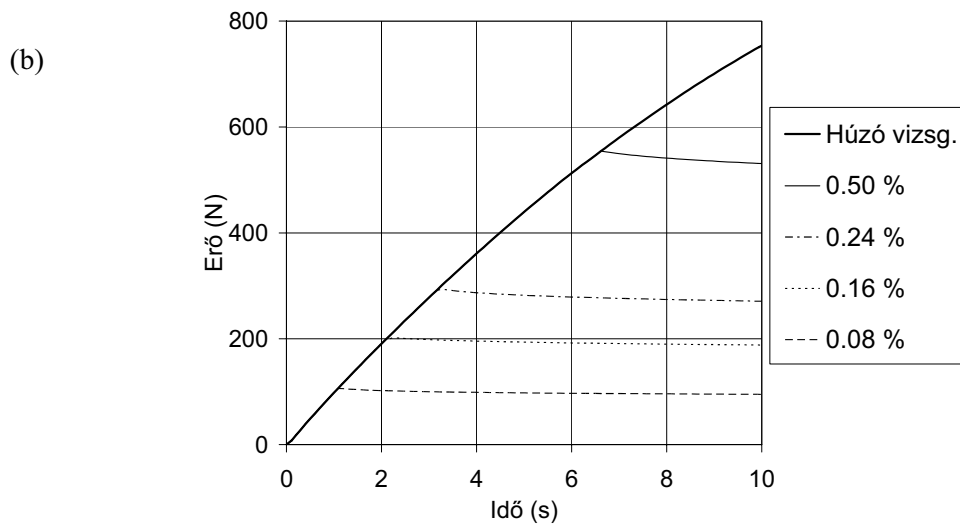
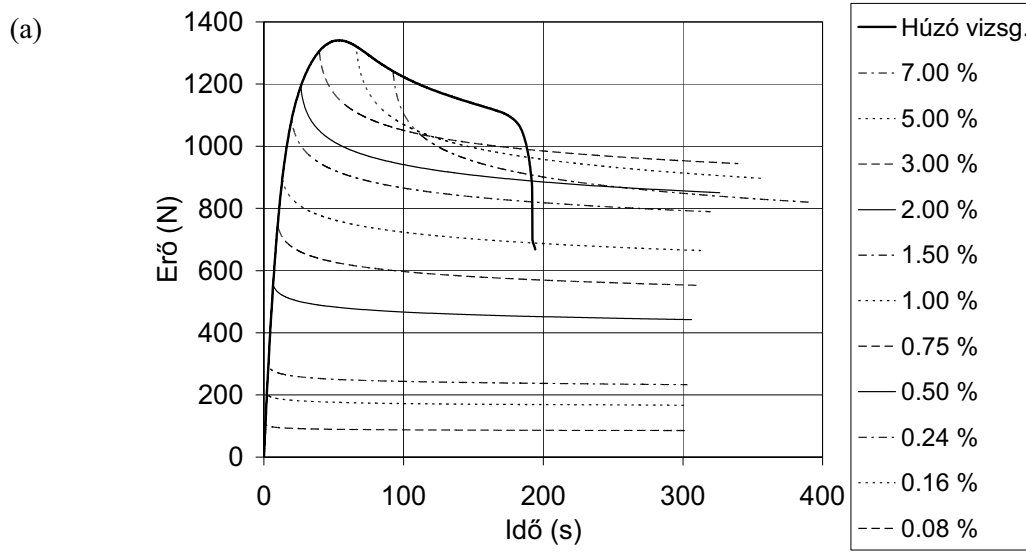
4.7 Feszültségrelaxációs vizsgálatok

Az 4.11a ábrán a 11 feszültségrelaxációs vizsgálat eredménye látható. Mindegyik görbe a húzási erő-idő diagram megfelelő nyúláshoz tartozó pontjából ($t_o = \epsilon_o / \dot{\epsilon}_o$) indul, az alkalmazott gerjesztésnek megfelelően. Két olyan kezdeti nyúlást ($\epsilon_o = 5$ és 7%) is vizsgáltam, ahol a görbék már a húzóvizsgálat erő-idő görbéjén látható csúcstól indulnak. Ezek a görbék meredekebb csökkenést mutatnak, mint a többi. Néhány kisebb feszültséghez tartozó görbét az 4.11b ábrán megnövelt idő-léptékben is ábrázoltam, hogy a változások jobban megfigyelhetők legyenek.

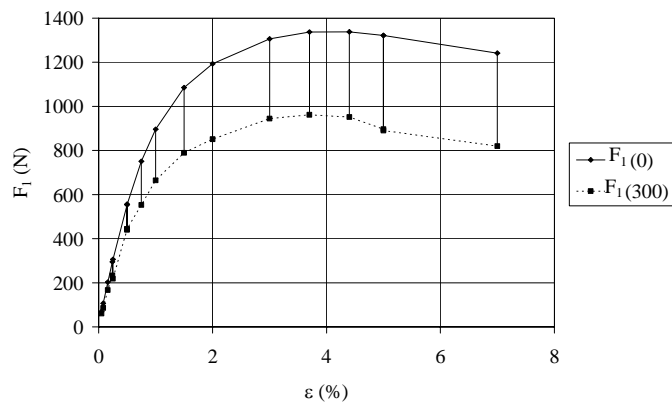
A 3% feletti, sőt az erőcsúcson túli terheléseken létrejövő irreverzibilis változások ellenére az e szintről indított feszültségrelaxációs görbék alakja – eltekintve a kezdeti egyre nagyobb mértékű erőcsökkenéstől – a kis terheléseken mérhető feszültségrelaxációs görbékhez hasonló. A továbbiakban az 5% deformációnál megjelenő mikrorepedések tartományáig (ld. 4.5 fejezet) terhelési szinteknél mért feszültségrelaxációs görbéket vontuk be vizsgálódásainkba.

Az 4.12 ábrán a $t=0$ s és $t=300$ s-nál mért erő értékeket tüntettem fel a kezdeti nyújtás (ϵ_o) függvényében. Látható, hogy a görbék hasonló lefutásúak. Az $F_1(0)$ - ϵ görbe természetesen a húzóvizsgálat erő-deformáció görbéjével azonos. A fenti megfigyelést alátámasztja a 4.13 ábrán látható jó lineáris korreláció az $F_1(0)$ és $F_1(300)$ erőértékek között.

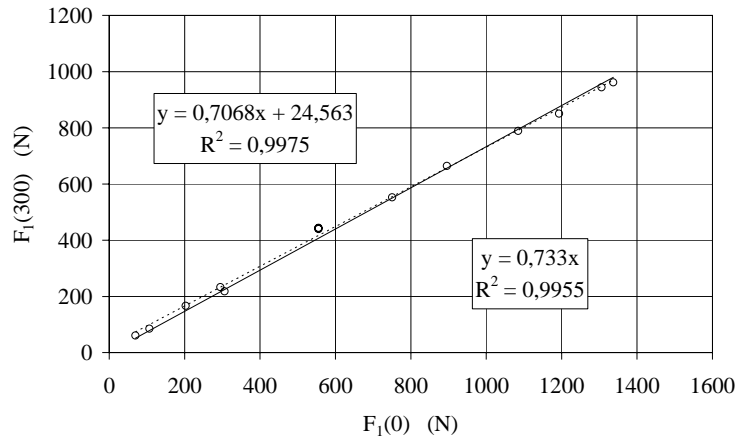
A lineáris összefüggésből a 300 s-hoz tartozó relaxációs erő a kezdeti erő kb. $73,3\%$ -a, és a $0 \leq \epsilon_o < 4\%$ nyúlástartományban független a nyúlástól. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált PP relaxációs folyamataiban ebben a kezdeti nyúlástartományban hasonlóak, közel azonos sebességgel mennek végbe.



4.11 ábra Feszültségrelaxációs vizsgálatok
 (a): ($\varepsilon = \varepsilon_0 =$) 7% nyúlásig; (b): 0,5% nyúlásig



4.12 ábra Az F_1 erő csökkenése a feszültségrelaxáció következtében, különböző nyúlási szinteken, 300 s-nál ($F_1(0)$ a húzóvizsgálat görbéje)

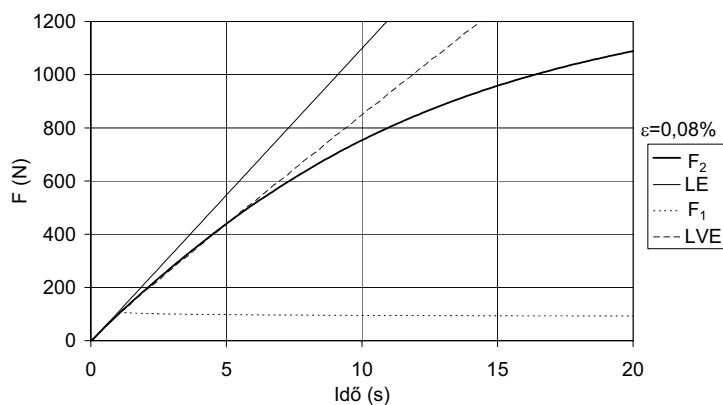


4.13 ábra A kezdeti erők ($F_1(0)$) és a $t = 300$ s-hoz tartozó relaxációs erők ($F_1(300)$) közötti összefüggés

4.7.1 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a relaxációs vizsgálat alapján, LVE modell használatával

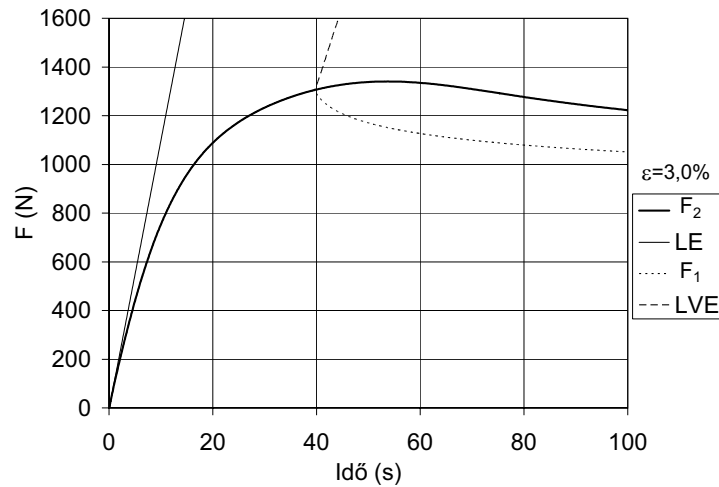
A húzóvizsgálat erő-idő görbéjét a mért relaxációs görbékből a (3.28) egyenlet alapján lehet becsülni. Az 4.14 és 4.15 ábrákon a húzóvizsgálatból mért erő-idő görbe (F_2) és a görbe kezdeti szakaszához húzott érintő, mint egy lineárisan rugalmas (LE) becslés látható a mért relaxációs görbe (F_1) segítségével számított lineáris viszkoelasztikus (LVE) becsléssel együtt. Az LVE becsléshez egy alacsony (0.08 %, 4.14 ábra) és egy magas (3 %, 4.15 ábra) kezdeti nyúlást választottam

Az 4.14 ábrán az LVE becslés a nullához közeli pontból indul, és kb. 4 s-on keresztül jól illeszkedik az erő-idő görbéhez. A kezdeti érintő (az LE becslés) ennél jóval kisebb, kb. 1 s-os szakaszon illeszkedik jól az erő-idő görbéhez. Ha a relaxációs görbe kezdeti szakaszát is figyelembe vesszük, az LVE becslés ötször nagyobb tartományt fog át, mint a lineárisan rugalmas becslés.



4.14 ábra A húzóvizsgálatnál mért erő-idő görbe (F_2), lineárisan rugalmas (LE) és alacsony nyúlásnál ($\varepsilon = \varepsilon_0 = 0,08\%$) mért relaxációs görbe (F_1) alapján készült lineáris viszkoelasztikus (LVE) becslése

A 4.15 ábrán látható, hogy ha a kezdeti nyúlás nagy, nincs illeszkedés (kivéve a kiindulási pontot), vagyis a becslést módosítani kell egy elfogadható illeszkedés eléréséhez.



4.15 ábra A húzóvizsgálatnál mért erő-idő görbe (F_2), lineárisan rugalmas (LE) és nagy nyúlásnál ($\varepsilon = \varepsilon_o = 3,0\%$) mért relaxációs görbe (F_1) alapján készült lineáris viszkoelasztikus (LVE) becslése

4.7.2 A lineáris rugalmasság és a lineáris viszkoelaszticitás mértéke

Az 4.14 ábrán is látható, hogy a lineáris rugalmas viselkedést (LE) modellező kezdeti érintő (jelöljük F_{2LE} -vel) csak az origó közelében illeszkedik a mért erő-idő (F_2) görbére, egyébként felette halad. Matematikailag ezt így lehet jelölni ≥ 0 esetén:

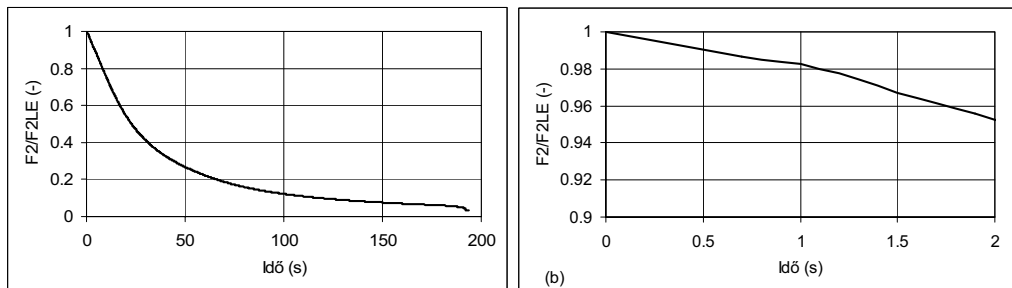
$$F_{2LE}(t) \geq F_2(t) \quad (4.20)$$

Az (4.20) egyenlet alapján a lineáris rugalmasság egyfajta mérőszáma, mértéke (MLE) definiálható:

$$0 < \varphi(t) = \frac{F_2(t)}{F_{2LE}(t)} \leq 1 \quad (4.21)$$

Ez a mérőszám egy, ha $F_2(t)$ és F_{2LE} azonosak, egyébként F_2 nemlineáris rugalmas módon viselkedik, ami annál kevésbé tér el a lineáristól, minél inkább igaz a $\varphi \approx 1$ összefüggés.

Az 4.16 ábra mutatja az általam vizsgált PP minta MLE linearitási mérőszámát. Az MLE gyorsan csökken, és csak az 1 s alatti tartomány tekinthető lineáris viselkedésűnek. 20 s-ig az MLE nagyobb 52%-nál.



4.16 ábra A vizsgált PP linearitási mérőszáma (MLE)

(a): szakadásig; (b): a mérés kezdetén

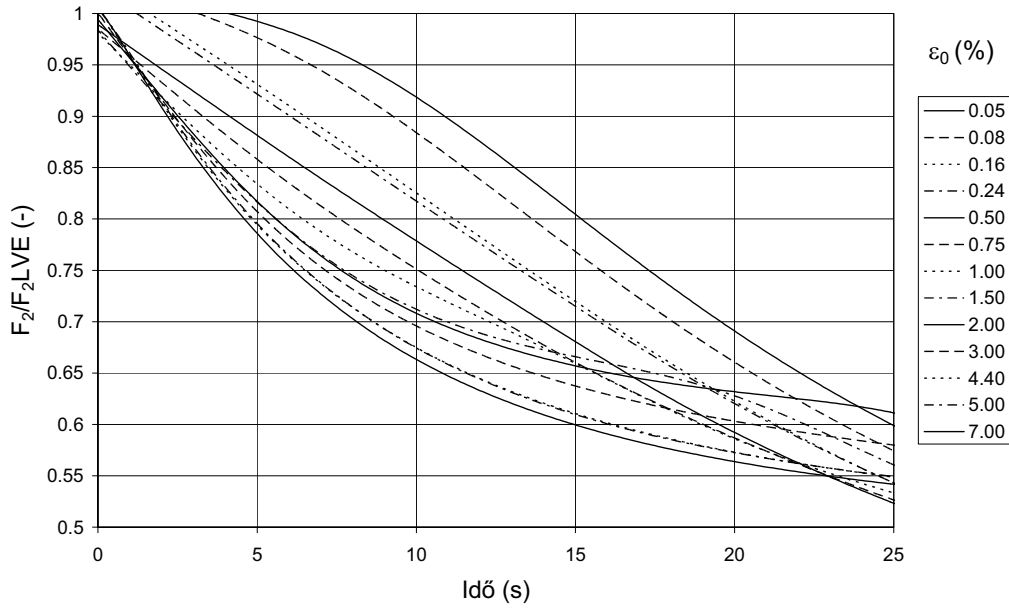
Az (4.20) egyenlőtlenségnek megfelelően definiálhatunk egy hasonló egyenlőtlenséget a lineáris viszkoelasztikus viselkedésre (LVE) is, bevezetve az F_{2LVE} lineáris viszkoelasztikus becslést:

$$F_{2LE}(t) \geq F_{2LVE}(t) \geq F_2(t) \quad (4.22)$$

Az (4.22) egyenlet alapján a lineáris viszkoelaszticitás mérőszáma (MLVE) definiálható:

$$0 < \psi(t) = \frac{F_2(t)}{F_{2LVE}(t)} \leq 1 \quad (4.23)$$

Az 4.17 ábrán LVE becslések MLVE értékének változása látható különböző deformációknál. A kezdőpont mindegyik görbénél a t_0 időérték. 0.05 %-os deformációnál a PP kb. 6 s-ig viselkedik lineáris viszkoelasztikus módon, 3 % deformációnál viszont kevesebb mint 1 másodpercig. Az MLVE érték ebben az esetben is 20 másodpercig nagyobb 60 %-nál.



4.17 ábra A vizsgált PP lineáris viszkoelaszticitási mérőszáma (MLVE) különböző nyúlásoknál ($\varepsilon_0\%$)

4.7.3 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a relaxációs vizsgálat alapján, NLVE modell használatával

Közelítés nemlineáris függvényvel

A nemlineáris becslés egyik lehetséges módja a 3. fejezet szerint az S_{11} nemlineáris operátor megvalósítása egy megfelelő flexibilis függvényvel. A numerikus számításokhoz a (3.56) egyenlet alapján egy 3 paraméteres függvényt választottam:

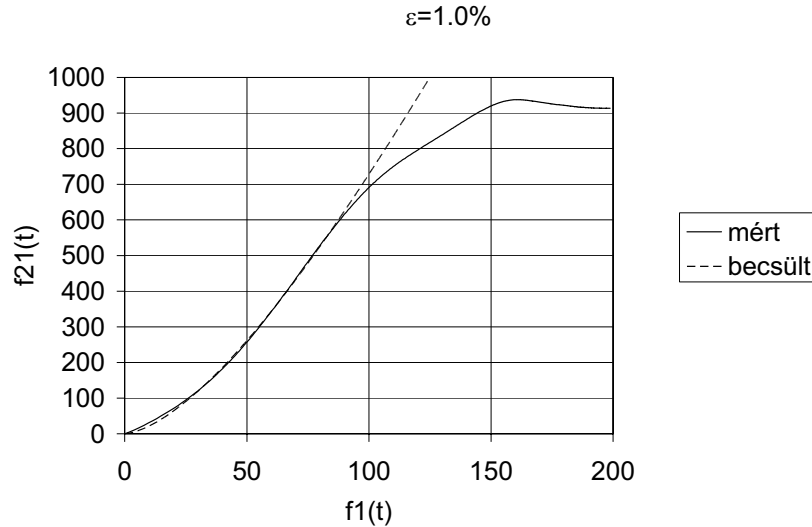
$$F_{11}(t) = F_{11}(t_0) - a(\varepsilon_0) [f_1(t)]^{b(\varepsilon_0)} e^{c(\varepsilon_0)f_1(t)} \quad (4.24)$$

ahol az a , b , és c paraméterek a kezdeti ε_0 feszültség függvényei. Ha $a=1$, $b=1$, és $c=0$, akkor az (4.24) egyenlet a $F_{11}(t)=F_1(t)$ azonosságot adja, mivel $F_{11}(t_0)=F_1(t_0)$.

Az a , b , és c , paraméterek meghatározásához a mért húzóvizsgálati erő-idő görbéből indulunk ki, és kiszámítjuk a relaxációs görbe LVE közelítését, $F_{21}(t)$ -t, (ld. 3.11 ábra és (3.52) egyenlet). Az $f_1(t)$ és $f_{21}(t)$ közötti regressziós összefüggés:

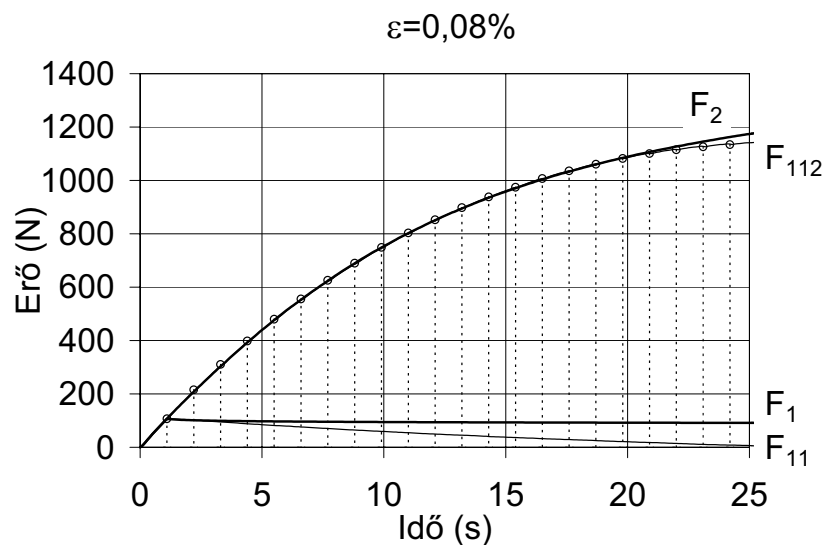
$$f_{21}(t) = F_{21}(t_o) - F_{21}(t) \approx f_{11}(t) = F_{11}(t_o) - F_{11}(t) = a(\varepsilon_0)[f_1(t)]^{b(\varepsilon_0)} e^{c(\varepsilon_0)f_1(t)} \quad (4.25)$$

Az a , b és c paramétereket úgy határoztam meg, hogy az illeszkedés a kisebb értékeknél, vagyis a görbe kezdeti, alulról konvex szakaszán legyen jó (4.18 ábra).

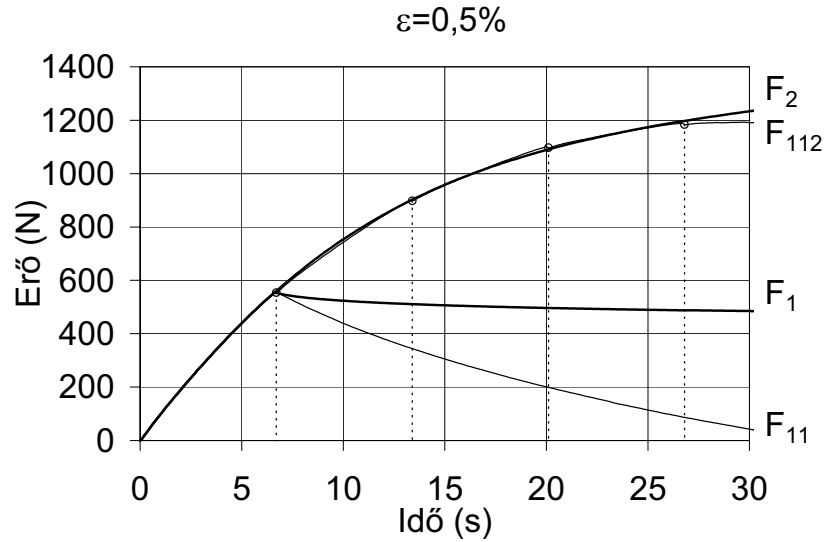


Az 4.19, 4.20 és 4.21 ábrákon az $F_2(t)$ húzóvizsgálati erő-idő görbe és az azt közelítő, különböző kezdeti nyúláshoz tartozó, a (3.40) egyenletnek megfelelő $F_{112}(t)$ NLVE becslés látható.

Kis kezdeti nyúlásnál ($\varepsilon = \varepsilon_0 = 0,08\%$) az eredeti LE közelítésnél (kb. 5 másodperc) mintegy négyszer nagyobb (>21 s a teljes és 20 s a becslőt) tartományra lehetett kiterjeszteni a jó közelítés tartományát (4.19 ábra).

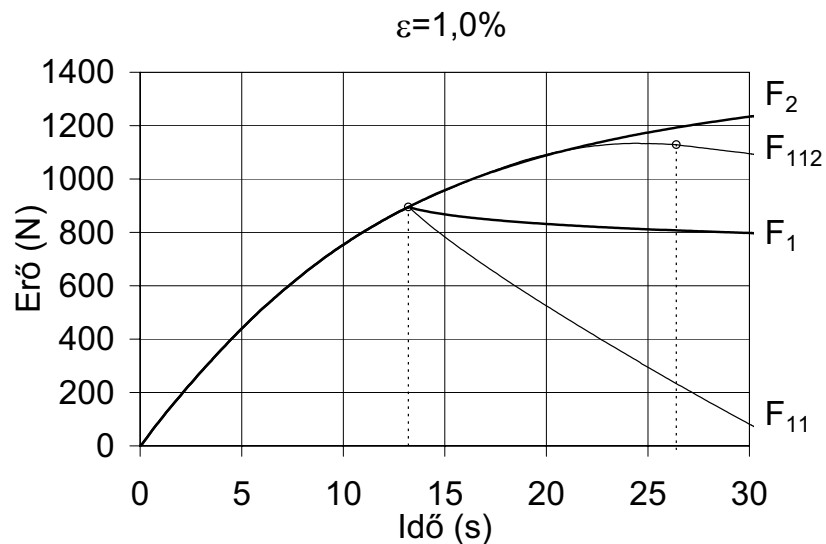


A relaxációs vizsgálat kezdeti nyúlását 0,5 %-ra megnövelve a jó illeszkedés tartománya gyakorlatilag változatlan maradt (>26 s a teljes és kb. 20 s a becsült tartomány, 4.20 ábra).



4.20 ábra A húzóvizsgálat erő-idő görbéjének NLVE becslése $\varepsilon=\varepsilon_0=0,5\%$ ($t_0 = \varepsilon_0 / \dot{\varepsilon}_0 = 6,6$ s) nyúlásnál

Nagy kezdeti nyúlás (1 %) esetén a jó illeszkedés tartománya csökkent (>22 s a teljes és kb. 9 s a becsült tartomány, 4.21 ábra).

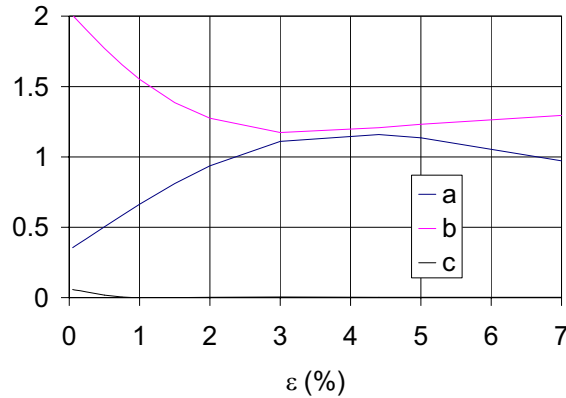


4.21 ábra A húzóvizsgálat erő-idő görbéjének NLVE becslése $\varepsilon=\varepsilon_0=1,0\%$ ($t_0 = \varepsilon_0 / \dot{\varepsilon}_0 = 13,2$ s) nyúlásnál

Természetesen az a , b , és c paraméterek a nyúlás ($\varepsilon=\varepsilon_0$) függvényei, ahogy az a 4.22 ábrán látható. A paraméterek numerikus értékét a 3.11 ábrán vázolt módon, az $F_{11}(t)$ értékeknek $F_{21}(t)$ -hez való illesztésével határoztuk meg.

A mérések és illesztések, valamint az 4.18 ábrán látható kezdeti érintőre vonatkozó elméleti megfontolások szerint is, ha a nyúlás (ε) nő, akkor $b \rightarrow 1$ és $c \rightarrow c_0 \approx 0$.

Az 4.22 ábrán látható, hogy a b és c paraméterek, de az a paraméter is bizonyos mértékig konstans értékhez tartanak, ahogy a nyúlás nő. A b paraméter 1.23 és 1.27 között változik, átlaga 1.25 ha $\varepsilon=\varepsilon_0 > 3\%$. A c paraméter változása kisebb, mint a b paraméteré: $-0,001 \dots +0,007$, az átlag: $0,003$ ha $\varepsilon=\varepsilon_0 > 0,75\%$. Az a paraméter változása kissé nagyobb, bár az $\varepsilon=\varepsilon_0 > 2\%$ tartományban a valóban az 1-et közelíti, mivel $0,94$ és $1,14$ között változik $1,05$ -ös átlag értékkel.



4.22 ábra A legjobb illesztést adó a , b és c paraméterek $F_{11}(t)$ -nek $F_{21}(t)$ -hez való illesztésénél, a nyúlás ($\varepsilon=\varepsilon_0$) függvényében

Közelítés változó-transzformációval

A nemlineáris közelítés operátorának másik lehetséges megvalósítása a változó-transzformáció alkalmazása, a 3. fejezet (3.74) egyenlete szerint. A 3.14 és 3.16 ábrákon jól nyomon követhetők a számítás lépései: a szakító vizsgálat $F_2(t)$ erő-idő görbéjének becsléséhez a mért relaxációs görbéből ($F_1(t)$) indulunk ki. Először az idő (a t változó) transzformációját végezzük el

$$t' = h(t) \quad (4.26)$$

ahol $h(t)$ meghatározandó függvény. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a függvény az időtengely következő leképezését végzi el:

$$h: [0, t_s) \mapsto [0, \infty) \quad (4.27)$$

ahol t_s a szakadáshoz tartozó idő a húzóvizsgálatnál ($=t_{s2}$). Az 3.15 ábra a $h(t)$ függvény általános alakját mutatja. A következő lépésben az $F_1(t)$ erő-idő görbe transzformáltját $F_1(t')=F_1(h(t))$ számoljuk ki. $F_{11}(t)$ a (3.74) egyenlet alapján számolható ki a következőképpen:

$$F_{11}(t) = F_o - b[F_o - F_1(h(t))] \quad (4.28)$$

Az utolsó lépésben a húzó vizsgálat erő-idő görbéjének becsült értékét, $F_{112}(t)$ -t számoljuk ki $F_{11}(t)$ -ből a (3.51) egyenletnek megfelelően.

A $h(t)$ függvény paramétereit és a b paramétert $F_{112}(t)$ -nek $F_2(t)$ -hez való illesztésével lehet meghatározni. Mivel a paraméterekre kapott egyenletek többnyire nemlineárisak, ezért általában csak numerikus eljárásokkal oldhatók meg.

Figyelembe véve a $t \mapsto t - t_0$ helyettesítést, és hogy a t_s szakadási időre igaz a $t_0 < t_s < t_B < \infty$ valamint a $h(t_0) = t_0$ és $\dot{h}(t_0) > 0$ feltételeket, a következő függvények lehetnek alkalmasak a belső leképezésre:

1. Hiperbolikus (H), ($t_a > 0$)

$$t_2 = h1(t_1) = t_a \left(\frac{t_1 - t_0}{t_B - t_1} \right)^c + t_0 = t_a \left(\frac{\frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}} \right)^c + t_0 \quad c > 0, \quad c = 1 \text{ esetén } \dot{h}(t_0) > 0 \quad (4.29)$$

$$t_2 = h2(t_1) = t_a \frac{\frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}} + t_0, \quad (4.30)$$

$$t_2 = h3(t_1) = t_a \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_1} \left[1 + \left(\frac{t_1 - t_0}{t_D - t_0} \right)^c \right] + t_0, \quad c > 0 \quad (4.31)$$

2. Logaritmikus (L), ($t_a > 0$)

$$t_2 = h4(t_1) = t_a \log \frac{1}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}} + t_0, \quad t_0 < t_1 < t_B \quad (4.32)$$

3. Tangens típusú (T), ($t_a > 0$)

$$t_2 = h5(t_1) = t_a \operatorname{tg} \frac{\pi(t_1 - t_0)}{2(t_B - t_0)} + t_0, \quad t_0 < t_1 < t_B \quad (4.33)$$

4. Exponenciális (E), ($t_a > 0$)

$$t_2 = h6(t_1) = t_a (t_1 - t_0)^k e^{\frac{c}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}}} + t_0, \quad k = 1 \text{ esetén } \dot{h}(t_0) > 0 \quad (4.34)$$

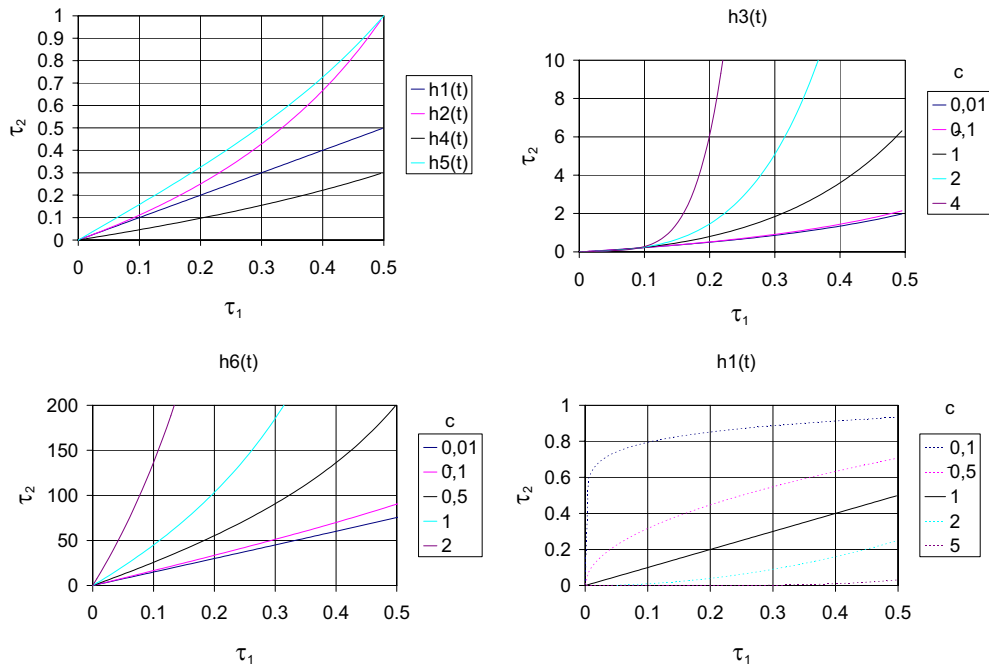
Az egyenletekben t_0 a kezdeti terhelési szint (erő vagy nyúlás) időpontja (ld. pl. 3.1, 3.2 ábra), t_B az anyag szakadására jellemző időpont, t_a és t_D idő jellegű paraméter, c és k pedig az adott függvényre jellemző paraméterek.

A fenti függvényeknél bizonyos esetben előnyös lehet a $\dot{h}(t_0) > 0$ helyett a $\dot{h}(t_0) \geq 0$ feltétel alkalmazása, feltéve, hogy ezzel – egy szabadon választható paraméter révén – a jó illeszkedés tartománya jelentősen növelhető.

A függvények viselkedését a következő normált változók bevezetésével lehet vizsgálni:

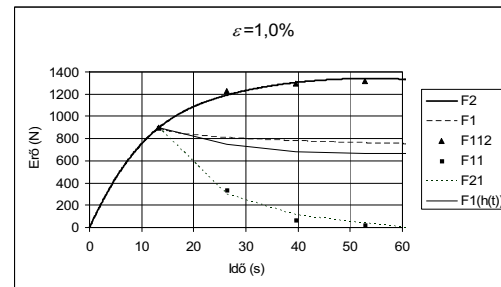
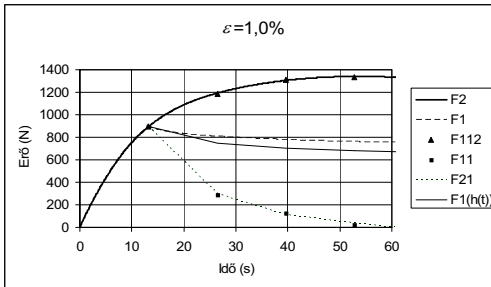
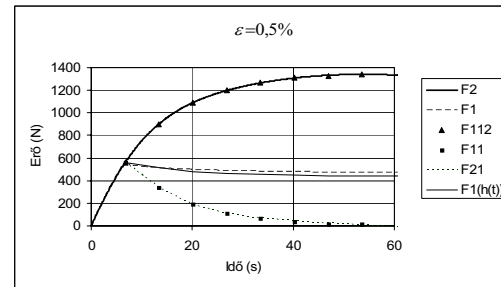
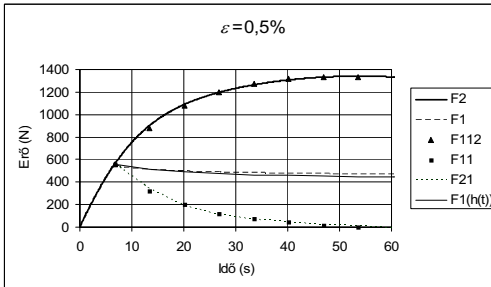
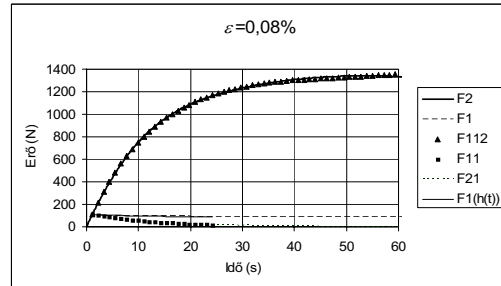
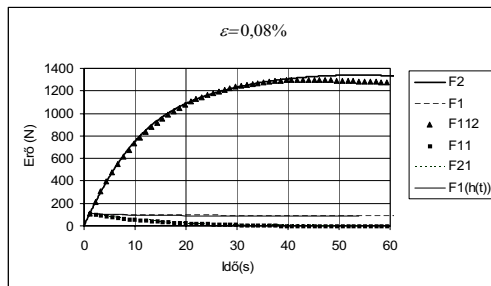
$$\tau_2 = \frac{t_2 - t_0}{t_a} = h(\tau_1) \quad (4.35)$$

ahol $\tau_1 = \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}$. A függvények diagramja a 4.23 ábrán látható.



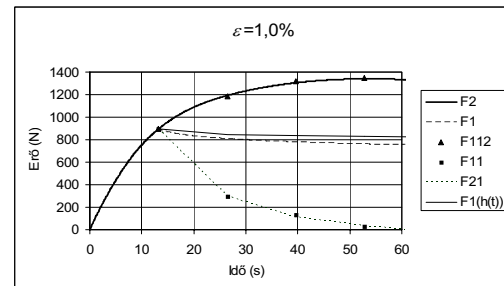
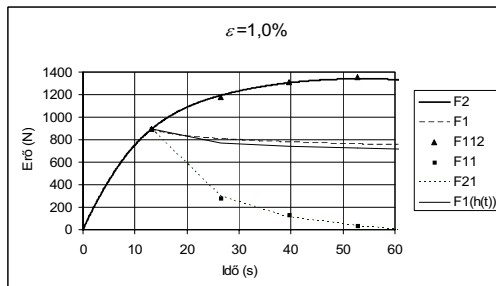
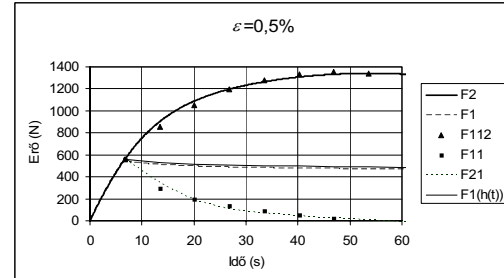
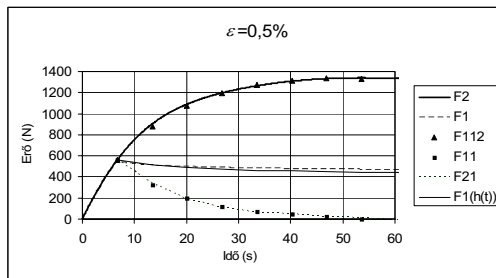
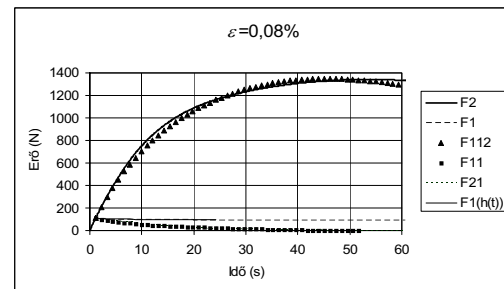
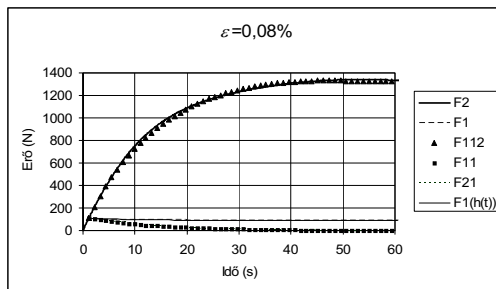
4.23 ábra A $h(t)$ függvények diagramja a normált változók függvényében. $h3(t)$ és $h6(t)$ (és $h1(t)$ esetében, ha eltekintünk a $\dot{h}(t_0) > 0$ feltételtől), a függvények a c paraméter függvényében görbesereget adnak

A modell kipróbálásához a (4.29)-(4.34) összefüggések közül a következő négy függvényt használtam: $h1(t)$, $h3(t)$, $h5(t)$, $h6(t)$. A számítások eredményeit a 4.24 – 4.27 ábrákon foglaltam össze. Az identifikált paramétereket a 4.1 táblázat tartalmazza, valamint ezekkel a paraméterekkel elkészítettem – a 4.23 ábrával analóg módon – a függvények viselkedését a normált változók függvényében bemutató diagramot is, 4.28 ábra.



4.24 ábra Mért és a számított erő-idő görbék három kezdeti nyúlásszintnél $h(t)=h1(t)$

4.25 ábra Mért és a számított erő-idő görbék három kezdeti nyúlásszintnél $h(t)=h6(t)$



4.26 ábra Mért és a számított erő-idő görbék három kezdeti nyúlásszintnél $h(t)=h3(t)$

4.27 ábra Mért és a számított erő-idő görbék három kezdeti nyúlásszintnél $h(t)=h5(t)$

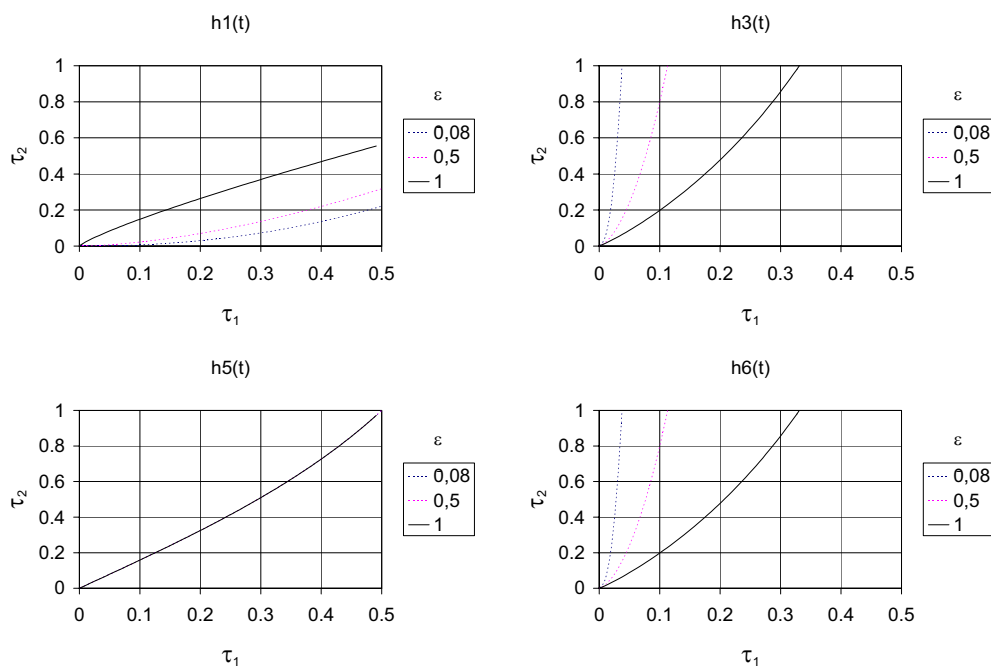
Mint a 4.24 – 4.27 ábrákból látható, a mért (F_2) és a nemlineáris viszkoelasztikus modell alapján számított (F_{112}) erő értékek között jó egyezés tapasztalható a vizsgált kezdeti deformáció (ε) tartományban. A jó közelítés tartománya (a vizsgált $h(t)$ függvények esetén 50 és 60 másodperc között) mintegy 2,5-3-szor nagyobb, mint a lineárisan viszkoelasztikus viselkedés alapján becsült esetben (20-22 másodperc). A 4.2. táblázatban a becslés jóságát foglaltam össze, amelyet az

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.36)$$

összefüggés alapján határoztam meg. A képletben y_i az i -edik mért érték, \hat{y}_i annak becslése, és \bar{y} a mért értékek átlaga. A legjobb értékeket az $\varepsilon=1\%$ kezdeti deformáció tartomány kivételével a $h6(t)$ függvénnyel lehetett elérni, ami egy exponenciális függvény.

4.1 táblázat A $h1(t)$, $h3(t)$, $h5(t)$, $h6(t)$ függvények meghatározott paramétereit

Függvény jele	Kezdeti nyúlás (ε_0), [%]	Paraméterek					
		t_0 [s]	t_B [s]	t_D [s]	t_a [s]	c [-]	k [-]
$h1(t)$	0,08	1,1	190	-	18,26	2,179	-
$h1(t)$	0,5	6,7	190	-	7,795	1,655	-
$h1(t)$	1,0	13,2	190	-	1,364	0,828	-
$h3(t)$	0,08	1,1	190	1,807	0,0142	1,386	-
$h3(t)$	0,5	6,7	190	8,578	0,228	0,801	-
$h3(t)$	1,0	13,2	190	66,494	2,219	0,226	-
$h5(t)$	0,08	1,1	190	-	541,3	-	-
$h5(t)$	0,5	6,7	190	-	63,38	-	-
$h5(t)$	1,0	13,2	190	-	19,20	-	-
$h6(t)$	0,08	1,1	190	-	0,01472	0,100	2,690
$h6(t)$	0,5	6,7	190	-	0,100	0,100	2,167
$h6(t)$	1,0	13,2	190	-	0,207	0,100	2,133

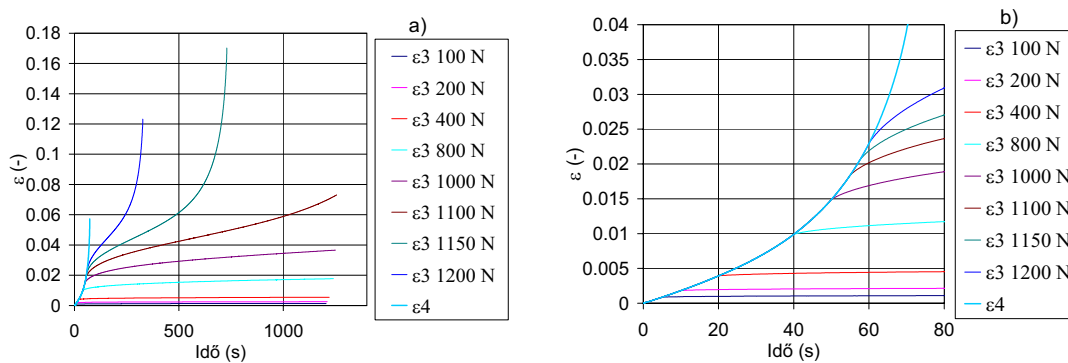
4.28 ábra A $h(t)$ függvények diagramja a normált változók függvényében, a 4.1 táblázat szerinti identifikált paraméterekkel

4.2 táblázat A közelítés jósága (R^2) a négy $h(t)$ függvényre

Kezdeti deformáció (ε), %	$h1(t)$	$h3(t)$	$h5(t)$	$h6(t)$
0,08	0,9984	0,9920	0,9932	0,9994
0,5	0,9676	0,9693	0,9280	0,9952
1,0	0,9892	0,9627	0,9919	0,9739

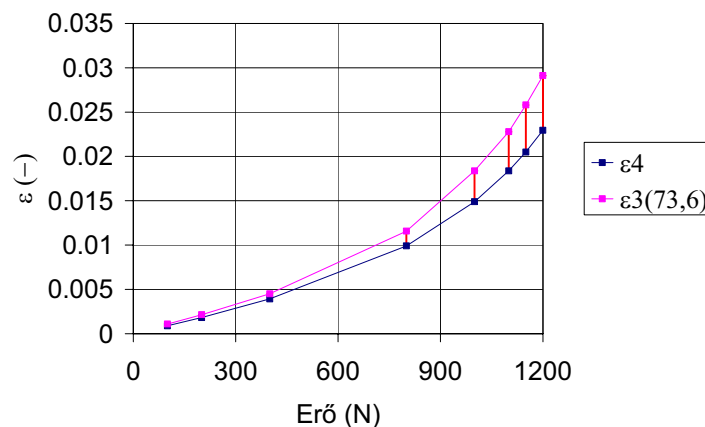
4.8 Kúszásvizsgálatok

A 4.29 ábrán a kúszásvizsgálatok eredménye látható. Mindegyik kúszás görbe (ε_3) az alkalmazott gerjesztésnek megfelelően a húzási deformáció-idő diagram (ε_4) megfelelő erőhöz tartozó pontjából ($t_0 = F_0 / \dot{F}_0$) indul, ahol $\dot{F}_0 = 20$ N/s. Mindegyik kúszásgörbénél jelöltem az F_0 értéket.



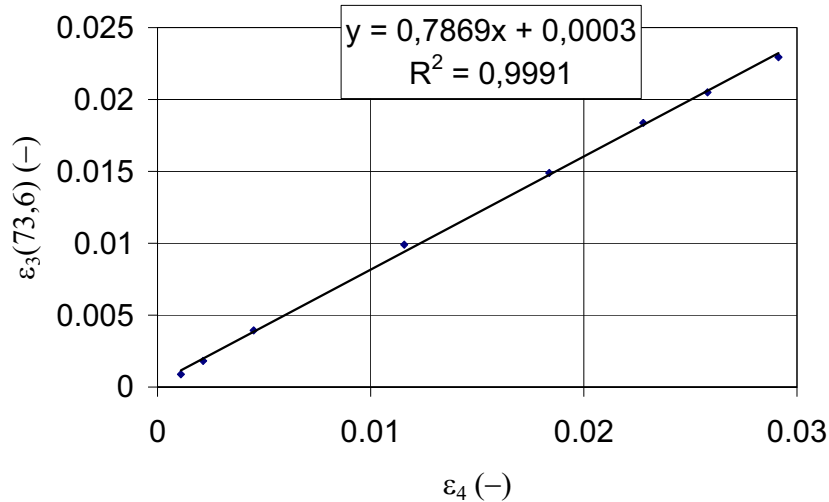
4.29 ábra Kúszásvizsgálatok
a): a teljes mért időtartományban és b): kezdeti szakasz (80 s-ig)

A 4.30 ábrán a terhelési szint függvényében tüntettem fel azokat a deformáció értékeket, amelyek az állandó erő-növeléses (erőgerjesztéses) húzóvizsgálatnál az elszakadási időhöz (73,6 s) tartoznak.



4.30 ábra A deformáció növekedése a kúszás során különböző terhelési szinteknél
(ε_4 az erőgerjesztéses húzóvizsgálat görbéje)

A görbék itt is egymáshoz hasonló lefutásúak, mint azt a feszültségrelaxáció esetén (ld. 4.12 ábra) is tapasztaltuk. A 4.31 ábrán az erőerjesztéses húzóvizsgálat és a kúszásgörbék deformáció értékeit tüntettem fel a következő módon: A vízszintes tengelyre az ε_4 szakítógörbéről vittem fel a mért deformáció értékeket a kúszásvizsgálatnál alkalmazott terhelési szinteknél (100, 200, 400, 800, 1000, 1100, 1150 és 1200 N). A függőleges tengelyen a kúszásgörbék 73,6 s-hoz (a minta szakítóvizsgálatánál mért szakadási idő) tartozó deformáció értékei szerepelnek. A lineáris kapcsolat az R^2 alapján nagyon jónak ítélnhető.

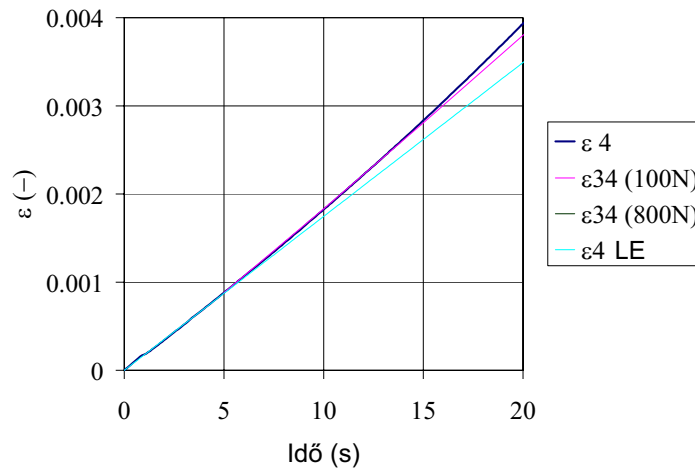


4.31 ábra Az erőerjesztéses húzóvizsgálat deformációi (ε_4) és a kúszásgörbék 73,6 s-hoz tartozó deformációk közötti összefüggés

4.8.1 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a kúszásvizsgálat alapján, LVE modell használatával

A 4.32 ábrán a valós feszültséggerjesztéssel meghatározott szakítógörbe (ε_4) lineárisan rugalmas (LE) és a 3. fejezet (3.41) összefüggése alapján számolt ε_{34} LVE közelítése látható alacsony (100 N) és közepes (800 N) terhelési szintnél. Jól megfigyelhető, hogy az LE becslés csak az origó közelében illeszkedik a mért szakítógörbére. Az LVE közelítések közül a 100 N terhelési szinten mért (ε_{34} 100 N) viszonylag hosszú szakaszon jól közelíti az ε_4 szakítógörbét, a 800 N terhelési szintnél (ε_{34} 800 N) azonban már a t_0 kezdeti időpont után azonnal jelentős a mért és becsült (ε_4 és ε_{34}) görbék közötti eltérés. A feszültségrelaxációnál bevezetett lineáris rugalmassági mérőszám itt így írható fel:

$$0 < \varphi(t) = \frac{\varepsilon_{ALE}(t)}{\varepsilon_4(t)} \leq 1 \quad (4.37)$$



4.32 ábra Valós erőgerjesztéssel meghatározott szakítógörbe (ε_4) becslése lineárisan rugalmas (ε_{4LE}) és két különböző terhelési szintnél végzett kúszásvizsgálat alapján, LVE közelítés használatával (ε_{34} 100 N és ε_{34} 800 N)

A feszültségrelaxációnál bevezetett lineáris viszkoelaszticitási mérőszám (4.23) itt így definiálható:

$$0 < \psi(t) = \frac{\varepsilon_{34}(t)}{\varepsilon_4(t)} \leq 1 \quad (4.38)$$

A 4.33 ábrán az így számított értékeket tüntettem fel az $F_0 = 100, 200$ és 400 N-os terhelési szinteknél. A többi terhelési szintnél a $t_0 = F_0 / \dot{F}_0$ már olyan magas, hogy a második pont ($2t_0$) is nagyobb, mint az ε_4 szakítógörbe szakadásához tartozó idő (73,6 s) értéke. A feszültségrelaxációnál kapott mérőszám kb. 1 s-os LVE tartományával szemben a kúszásnál 10-15 s-os rugalmassági tartományba becsülhető.

4.8.2 PP minta húzási karakterisztikájának becslése a kúszásvizsgálat alapján, NLVE modell használatával

Közelítés nemlineáris függvényvel

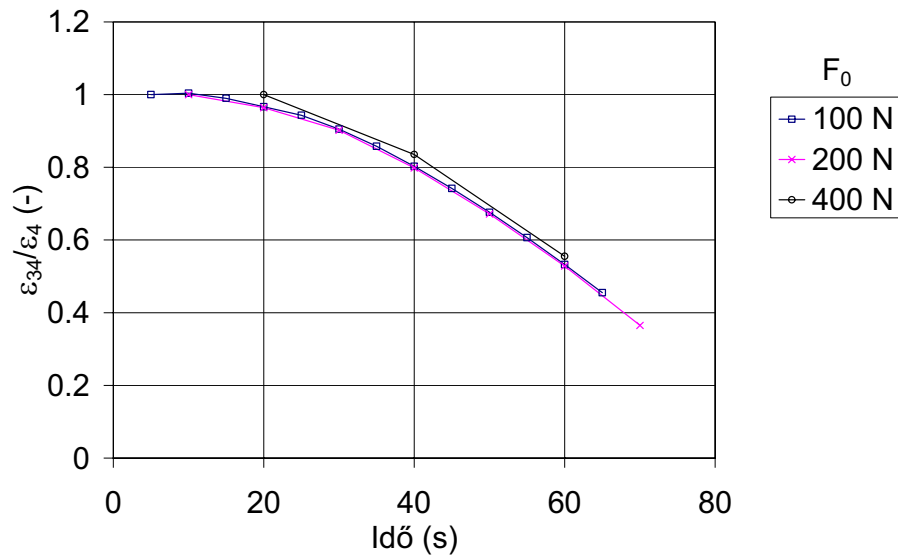
Az erőgerjesztéssel (állandó erő növelési sebességgel) mérhető húzó karakterisztika (ε_4) nemlineáris becsléséhez vezessük be a következő függvényt:

$$h_4(t) = \dot{\varepsilon}_4(t) - \dot{\varepsilon}_0 \quad (4.39)$$

Ebből $\varepsilon_4(t)$ -t a következő módon lehet kiszámítani:

$$\varepsilon_4(t) = \int_{t_0}^t h_4(x) dx + \dot{\varepsilon}(t - t_0) \quad (4.40)$$

A $h_4(t)$ függvényt a következő nemlineáris egyenlettel becsüljük:



4.33 ábra A vizsgált PP lineáris viszkoelaszticitási mérőszáma erőerjesztéses húzóvizsgálatnál, különböző terhelési szinteknél (F_0)

$$\hat{h}_4(t) = \frac{a \left(\frac{G_3(t)}{G_{30}} \right)^n}{\left(1 - \frac{G_3(t)}{G_{30}} \right)^m} \quad (4.41)$$

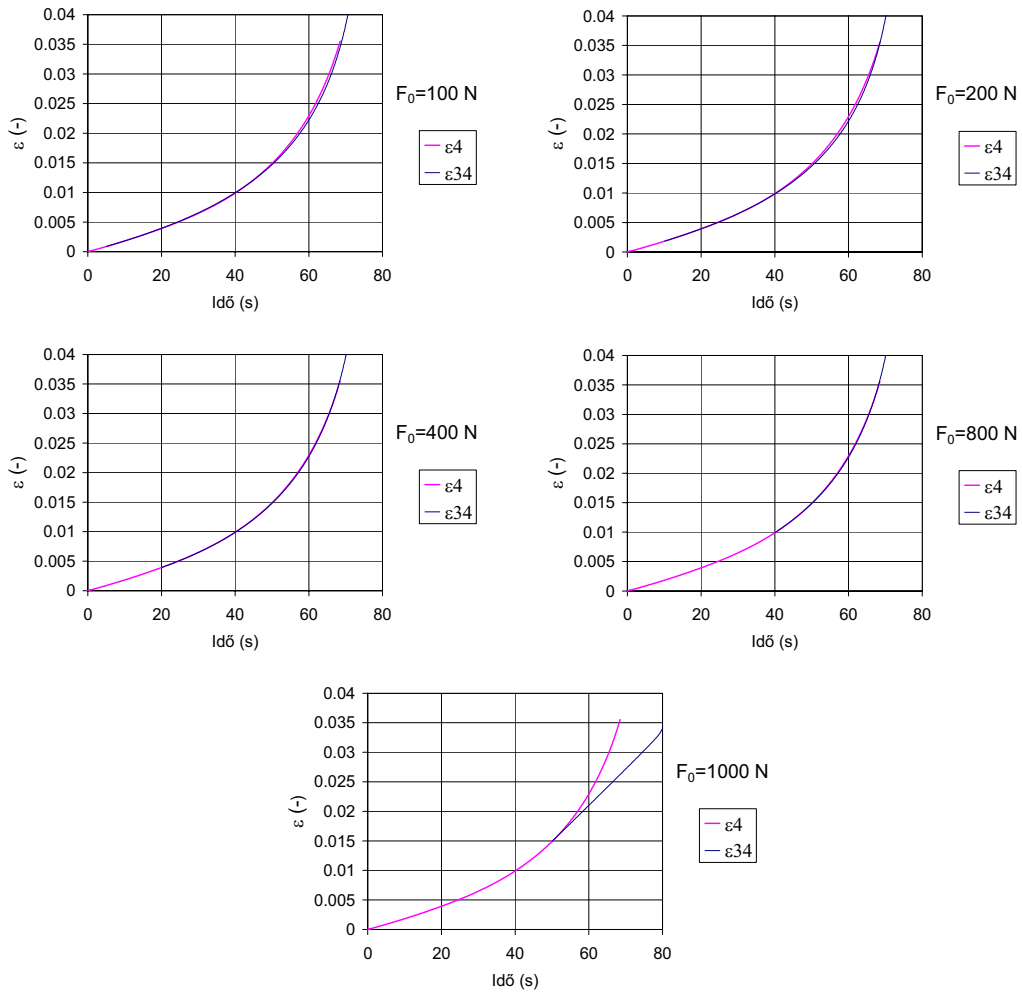
ahol a , n m és G_{30} változtatható paraméterek, és $G_3(t)$ -t a következő összefüggés alapján a mért kúszás görbéből (ε_3) számítjuk:

$$G_3(t) = \int_0^t \varepsilon_3(x) dx \quad (4.42)$$

A 4.34 ábrán a (4.39-4.42) összefüggések alapján becsült húzókarakterisztika (ε_{34}) látható $F_0=100$ N – 1000 N terhelési szinteknél. Jól látszik, hogy az 1000 N-os terhelési szint alatt a közelítés nagyon jó, amit a 4.3 táblázatban összefoglalt magas R^2 jósági tényező értékek is bizonyítanak. 1000 N (és e feletti) terhelési szinteknél a becslés jósága rohamosan romlik.

4.3 táblázat A közelítés jósága (R^2)

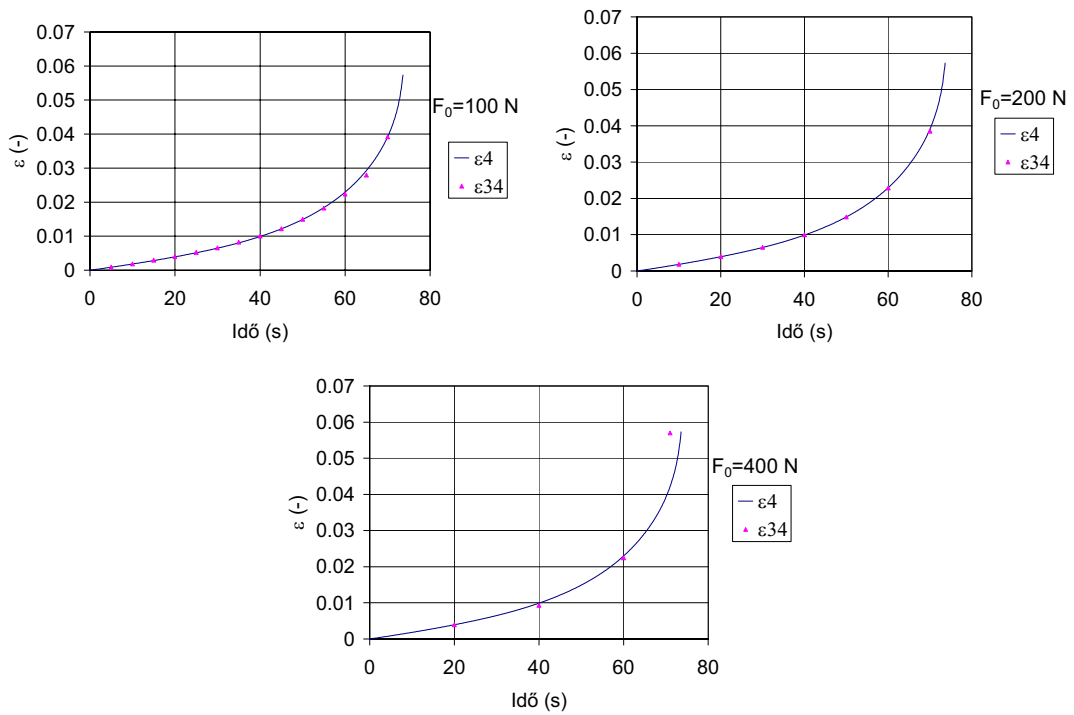
Kezdeti terhelés (F_0), [N]	R^2
100	0,9988
200	0,9978
400	0,9991
800	0,9972



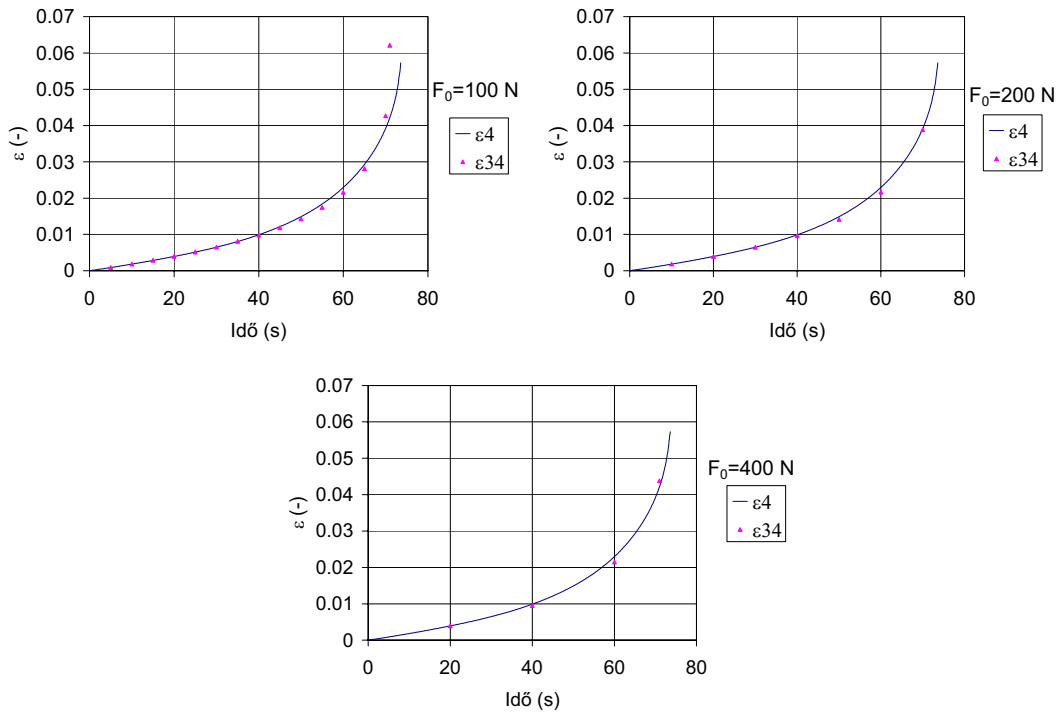
4.34 ábra Erőgerjesztéses húzóvizsgálati karakterisztika (ε_4) és NLVE becslése (ε_{34}) kúszásvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0)

Közelítés változó-transzformációval

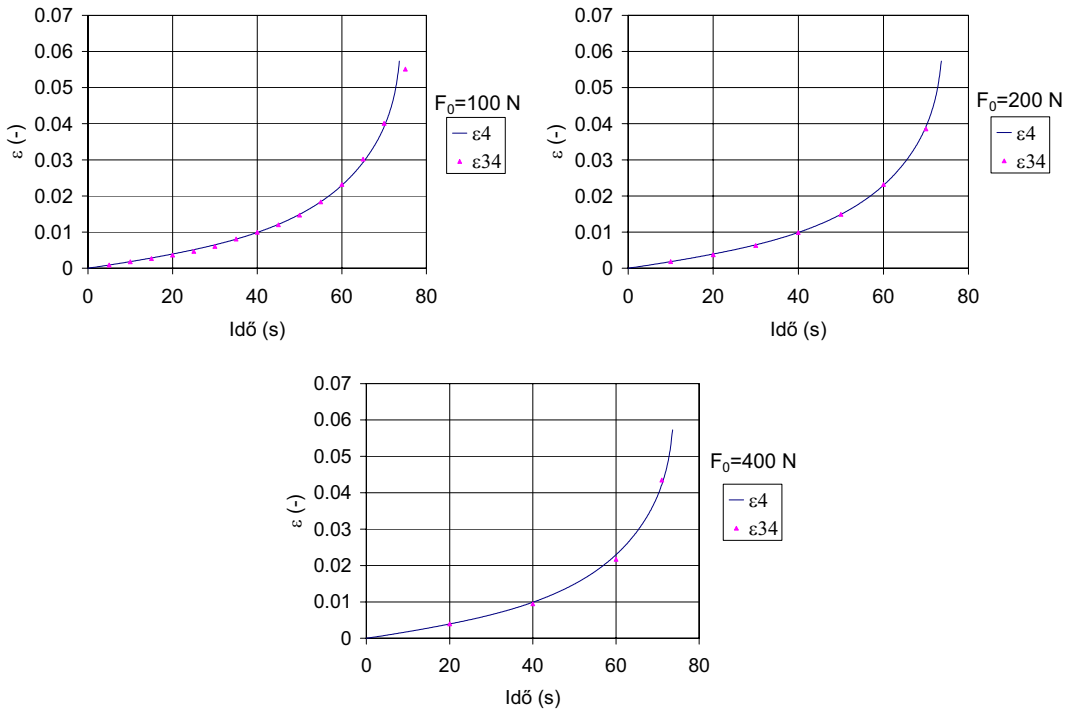
A deformáció-gerjesztés (feszültségrelaxáció) vizsgálatánál használt transzformációk ((4.29)-(4.34) egyenletek) az erőgerjesztéssel végzett húzóvizsgálat és a kúszás összefüggésének vizsgálatához is felhasználhatók. A vizsgálatokhoz most is a $h1(t)$, $h3(t)$, $h5(t)$ és $h6(t)$ függvényeket használtam. A 4.35 – 4.38 ábrákon az $F_0=100\text{ N} - F_0=400\text{ N}$ közötti kezdeti terhelésekre foglaltam össze a számítások eredményeit. A $h(t)$ függvények meghatározott paramétereit a 4.4 táblázat tartalmazza.



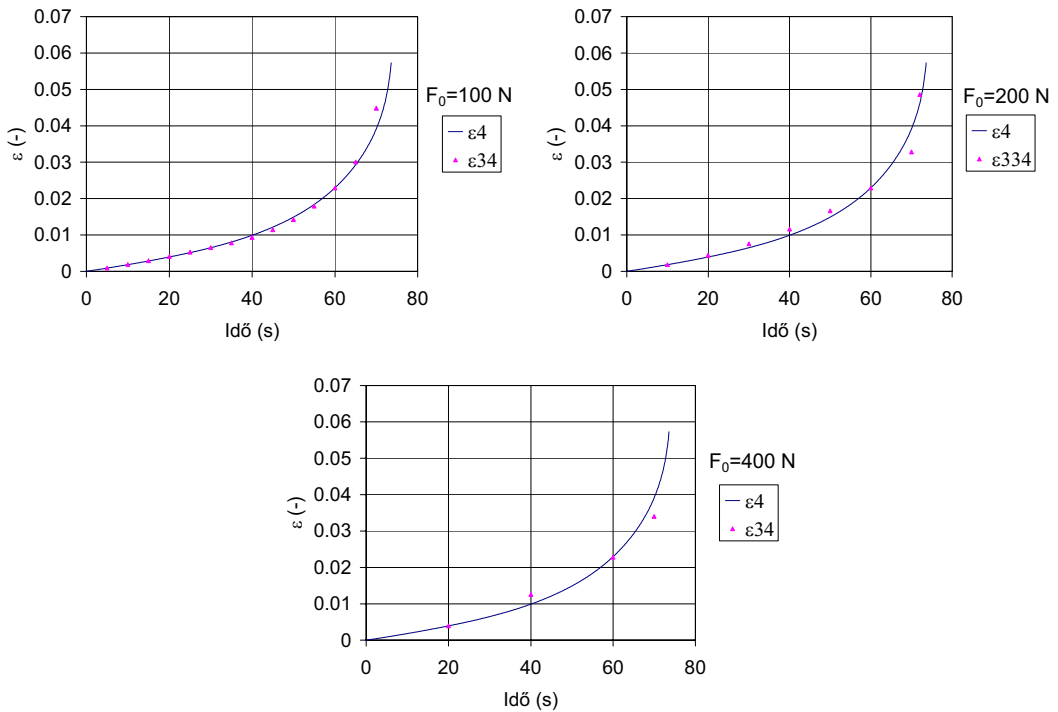
4.35 ábra Erőgerjesztéses húzóvizsgálati karakterisztika (ε_4) és NLVE becslése (ε_{34}) kúszásvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0) $h(t) = h_1(t)$



4.36 ábra Erőgerjesztéses húzóvizsgálati karakterisztika (ε_4) és NLVE becslése (ε_{34}) kúszásvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0) $h(t) = h_3(t)$



4.37 ábra Erőgerjesztéses húzóvizsgálati karakterisztika (ε_4) és NLVE becslése (ε_{34}) kúszásvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0) $h(t)=h5(t)$



4.38 ábra Erőgerjesztéses húzóvizsgálati karakterisztika (ε_4) és NLVE becslése (ε_{34}) kúszásvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0) $h(t)=h6(t)$

4.4 táblázat A $h1(t)$, $h3(t)$, $h5(t)$, $h6(t)$ függvények meghatározott paraméterei

Függvény jele	Kezdeti terhelés (F_0), [N]	Paraméterek					
		t_0 [s]	t_B [s]	t_D [s]	t_a [s]	c [-]	k [-]
$h1(t)$	100	5	74	-	$6,315 \cdot 10^{-2}$	2,07	-
$h1(t)$	200	10	74	-	$7,021 \cdot 10^{-2}$	2,019	-
$h1(t)$	400	20	74	-	$7,021 \cdot 10^{-2}$	2,019	-
$h3(t)$	100	5	74	10496	4598	2,000	-
$h3(t)$	200	10	74	844	$2,039 \cdot 10^{-4}$	1,087	-
$h3(t)$	400	20	74	759	$4,357 \cdot 10^{-4}$	188	-
$h5(t)$	100	5	74	-	0,860	3,941	-
$h5(t)$	200	10	74	-	1,931	3,344	-
$h5(t)$	400	20	74	-	2,962	3,197	-
$h6(t)$	100	5	74	-	0,271	3,892	2,366
$h6(t)$	200	10	74	-	$1,268 \cdot 10^{-3}$	4,128	1,971
$h6(t)$	400	20	74	-	1,003	0,885	0,521

A 4.5 táblázat – a (4.36) összefüggéssel adott módon – a becslések jóságát tartalmazza. Az összes kezdeti terhelést figyelembe véve a kúszásvizsgálatnál a $h5(t)$ függvénnyel lehetett a legjobb eredményeket elérni.

4.5 táblázat A közelítés jósága (R^2) a négy $h(t)$ függvényre

Kezdeti terhelés (F_0), [N]	$h1(t)$	$h3(t)$	$h5(t)$	$h6(t)$
100	0,9989	0,8257	0,9981	0,9773
200	0,9998	0,9983	0,9997	0,9564
400	0,7293	0,9933	0,9954	0,9563

Ebben a fejezetben a PP minta húzási karakterisztikájának becslését végeztem el a mért kúszásgörbe alapján, NLVE modell felhasználásával. Mind a nemlineáris függvénnyel való közelítések, mind a változó-transzformációval végzett közelítések jó eredményt adtak a 100 – 400 N közötti terhelési tartományban, ahogyan az a 4.34 – 4.38 ábrákon és az R^2 jósági tényezőket tartalmazó 4.3 és 4.5 táblázatokból látható

4.8.3 PP minta kúszásgörbéjének becslése az erőerjesztésű szakítógörbéből

A szakítógörbe becslésére két lehetséges út van a 3.17 ábra alapján, amelyeket a (3.99) és (3.100) összefüggéseknek megfelelően a (4.43) és (4.44) műveletláncok írják le.

$$\varepsilon_4(t) \xrightarrow[S_{44}]{NLVE} \varepsilon_{44}(t) \xrightarrow[S_4]{LVE} \varepsilon_{443}(t) \approx \varepsilon_3(t) \quad (4.43)$$

$$\text{és} \quad \varepsilon_4(t) \xrightarrow[S_4]{LVE} \varepsilon_{43}(t) \xrightarrow[S_{43}]{NLVE} \bar{\varepsilon}_{433}(t) \xrightarrow{Lin.transzf.} \varepsilon_{433}(t) \approx \varepsilon_3(t) \quad (4.44)$$

$$\text{ahol} \quad \varepsilon_{433}(t) = \varepsilon_3(t_0) + b_{433}(\bar{\varepsilon}_{433}(t) - \varepsilon_3(t_0)) \quad (4.45)$$

$$\varepsilon_3(t_0) = \varepsilon_0 \quad (4.46)$$

$$\bar{\varepsilon}_{433}(t) = \varepsilon_{43}(h^{-1}(t)), \quad t_0 \leq t \leq t_{s3} \quad (4.47)$$

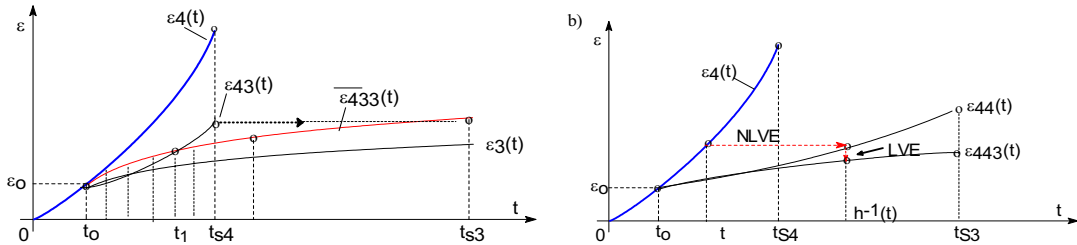
A korábbiakban alkalmazott módszernek a (3.99) szerinti eljárás felel meg, így itt is ezt követjük. Ennek megfelelően, az $\varepsilon_4(t)$ szakítógörbe (4.44) szerinti LVE leképezése után – az S_{43} operátor megvalósításaként – a (4.45)-(4.47) szerinti nemlineáris időváltó transzformációt alkalmazzuk a (3.120)-hoz hasonlóan.

Az S_4 operátornak megfelelő LVE leképezés a (3.40) numerikus differenciálás jellegű különbségképzés segítségével adható meg:

$$\varepsilon_{43}(t) = S_4[\varepsilon_4(t)] = \varepsilon_4(t) - \varepsilon_4(t - t_0), \quad t \geq t_0 \quad (4.48)$$

Az NLVE leképezéshez a szakítógörbe (t_0, t_{s4}) szakadásig terjedő időintervallumát a szintén szakadásig terjedő (t_0, t_{s3}) kúszási időintervallumba transzformáljuk (4.39 ábra). Itt érvényes:

$$t_0 \leq h^{-1}(t) \leq t_{s4} \quad \text{és} \quad h^{-1}(t_{s3}) = t_{s4} \Rightarrow t_{s3} = h(t_{s4}) \quad (4.49)$$



4.39 ábra A (3.99) (a), illetve (3.100) (b) szerinti leképezésláncok grafikai képe

Alkalmazás a kísérleti eredményekre

A mérésiértékelések és feldolgozások során nyert tapasztalatok alapján megállapítható volt, hogy az alulról konvex $\varepsilon_4(t)$ szakítógörbéből LVE transzformációval kapott $\varepsilon_{43}(t)$ görbe, mint pontsorozat szintén egy alulról konvex görbe pontjai, míg a belőle NLVE transzformációval becsendő $\varepsilon_3(t)$ kúszásgörbe alulról konkáv típusú. Így a 4.39a ábrán látható helyzet áll elő: a megfelelő NLVE belső transzformáció esetén van egy olyan $t_0 < t_1 < t_{s3}$ időpont az $\bar{\varepsilon}_{433}(t)$ görbét tekintve, amelyre

$$t_0 < t < t_1 : t \rightarrow h^{-1}(t) > t, \quad t = t_1 : t_1 \rightarrow h^{-1}(t) = t_1 \quad (4.50)$$

$$t_1 < t < t_{s3} : t \rightarrow h^{-1}(t) < t \quad (4.51)$$

A $h^{-1}(t) = h_{433}^{-1}(t)$ függvénynek a korábban bevált (4.29)...(4.34) szerinti $h(t)$ függvények közül az egyszerűen, analitikusan invertálhatók inverzeit alkalmazzuk. Ezen függvényeknek ki kell elégeíteniük a következő feltételeket:

$$h^{-1}(t_0) = t_0 \quad (4.52)$$

$$\lim_{t_2 \rightarrow \infty} h^{-1}(t_2) = t_B \leq \infty, \quad 0 < t_{s3} < t_B \quad (4.53)$$

$$\frac{dh^{-1}}{dt_2} > 0, \quad t_2 \geq t_0 \quad (4.54)$$

Az utóbbi feltételnél bizonyos esetekben megengedhető a $\frac{dh^{-1}}{dt_2} = 0$, a $t_2 = t_0$ -ban, ha ezzel egy szabadon változtatható paraméter révén a jó illeszkedés tartománya jelentősen kibővíthető.

Nézzük meg az $\bar{\varepsilon}_{433}(t)$ függvényre kirovandó feltételeket részletesen. Először az $\varepsilon_3(t)$ tulajdonságait sorra véve:

$$\varepsilon_3(t) > 0, t \geq t_0; \quad \varepsilon_3(t_0) = \varepsilon_{30} = \varepsilon_0; \quad \varepsilon_3(t_0) - \varepsilon_0 \geq 0 \quad (4.55)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \varepsilon_3(t) = \varepsilon_{2\infty} \leq \infty \quad (4.56)$$

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} > 0, t \geq t_0, \text{ azaz } \left. \frac{d\varepsilon_3}{dt} \right|_{t_0} > 0 \quad (4.57)$$

$$\frac{d^2\varepsilon_3}{dt^2} < 0, t \geq t_0 \quad (4.58)$$

Az $\varepsilon_4(t)$ -ből LVE transzformációval származtatott elvi $\varepsilon_{43}(t)$ függvény (amelynek valójában csak mintavett pontjait ismerjük) mérésértékelések alapján tapasztalt tulajdonságai:

$$\varepsilon_{43}(t) - \varepsilon_0 \geq 0; \quad \varepsilon_{43}(t_0) = \varepsilon_0; \quad t_0 \leq t \leq t_{s4} \quad (4.59)$$

$$\frac{d\varepsilon_{43}}{dt} > 0, t_0 \leq t \leq t_{s4}, \text{ azaz } \left. \frac{d\varepsilon_{43}}{dt} \right|_{t_0} > 0 \quad (4.60)$$

$$\frac{d^2\varepsilon_{43}}{dt^2} > 0, \text{ (alulról konvex)} \quad (4.61)$$

A (4.45)-(4.47) alapján a keresett $\varepsilon_{433}(t)$ illetve az $\bar{\varepsilon}_{433}(t)$ függvények tulajdonságai a velük becsült $\varepsilon_3(t)$ tulajdonságaival kell megegyezzenek. (4.45)-(4.47) alapján:

$$\varepsilon_{433}(t) = \varepsilon_0 + b_{433}(\varepsilon_{43}(h^{-1}(t)) - \varepsilon_0) \quad (4.62)$$

$$t_0 \leq t \leq t_{s3}; \quad t_0 \leq h^{-1}(t) \leq t_{s4} \quad (4.63)$$

A (4.62)-re megvizsgáljuk a (4.55)-(4.58) feltételeket. A (4.55)- (4.56) triviálisan teljesül. A (4.57) szerinti derivált, a (4.60) felhasználásával ($t' = h^{-1}(t)$):

$$\frac{d\varepsilon_{433}}{dt} = b_{433} \frac{d\varepsilon_{43}}{dt'} \frac{dh^{-1}}{dt} > 0 \Rightarrow \frac{dh^{-1}}{dt} > 0 \quad (4.64)$$

ui. $b_{433} > 0$. Továbbá fenn kell álljon:

$$\left. \frac{d\varepsilon_{433}}{dt} \right|_{t_0} = b_{433} \left. \frac{d\varepsilon_{43}}{dt'} \right|_{t_0} \left. \frac{dh^{-1}}{dt} \right|_{t_0} > 0 \Rightarrow \left. \frac{dh^{-1}}{dt} \right|_{t_0} > 0 \quad (4.65)$$

sőt a (3.15) ábra és a vonatkozó, megerősítő numerikus vizsgálatok alapján a 4.39a ábrán szemléltetett helyzet érdekében, – azaz hogy az $\varepsilon_{43}(t)$ alulról konvex görbéből a $h^{-1}(t)$ segítségével az $\varepsilon_{433}(t)$ alulról konkáv görbét kapjuk, fenn kell állnia a $\left. \frac{dh^{-1}}{dt} \right|_{t_0} > 0$ feltételnek.

A (4.58) konvexitási feltétel, a (4.59) – (4.62) összefüggéseket is figyelembe véve:

$$\frac{d^2\varepsilon_{433}}{dt^2} = b_{433} \frac{d^2\varepsilon_{43}}{dt'^2} \frac{dh^{-1}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{43}}{dt'} \frac{d^2h^{-1}}{dt^2} < 0 \quad (4.66)$$

azaz

$$\frac{d^2h^{-1}}{dt^2} < - \frac{\frac{d^2\varepsilon_{43}}{dt'^2} \frac{dh^{-1}}{dt}}{\frac{d\varepsilon_{43}}{dt'}} < 0 \quad (4.67)$$

Tehát h^{-1} alulról konkáv kell legyen, s a (4.67) feltétel teljesítendő a $t=t_0$ környezetében is.

$$\frac{\left. \frac{d^2 h^{-1}}{dt^2} \right|_{t_0}}{\left. \frac{dh^{-1}}{dt} \right|_{t_0}} < - \frac{\left. \frac{d^2 \varepsilon_{43}}{dt'^2} \right|_{t_0}}{\left. \frac{d\varepsilon_{43}}{dt'} \right|_{t_0}} \quad (4.68)$$

A (4.68) jobb oldala a mérések alapján egyszerűen meghatározható. Ehhez az $\varepsilon_{43}(t)$ - ε_0 ismert pontjaira illesztendő egy, a 0-n átmenő $t(A_1 + A_2 t + \dots)$ típusú polinom, amelynek ismeretében a (4.67)-ben vagy a (4.68)-ban szereplő deriváltak meghatározhatók, s így pl. a (4.68) alapján:

$$\frac{\left. \frac{d^2 h^{-1}}{dt^2} \right|_{t_0}}{\left. \frac{dh^{-1}}{dt} \right|_{t_0}} < - \frac{2A_2}{A_1} \quad (4.69)$$

A következőkben meghatározzuk a $h(t)$ függvények inverzeit ($h^{-1}(t)$) és megvizsgáljuk az előző feltételek teljesülését.

1. $h1(t)$ inverze (4.29) alapján

$$h1 : \tau_2 = \left[\frac{\tau_1}{1 - \tau_1} \right]^c \Rightarrow h1^{-1} : \tau_1 = \frac{\tau_2^{1/c}}{1 + \tau_2^{1/c}} \xrightarrow{\tau_2 \rightarrow \infty} 1 \quad (4.70)$$

$$t_1 = h1^{-1}(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \frac{(t_2 - t_0)^{1/c}}{t_a^{1/c} + (t_2 - t_0)^{1/c}} \quad (4.71)$$

$$\frac{dh1^{-1}}{dt_2} = (t_B - t_0) \frac{1}{c} \frac{(t_2 - t_0)^{1/c-1} a^{1/c}}{\left[t_a^{1/c} + (t_2 - t_0)^{1/c} \right]^2} \Rightarrow \left. \frac{dh1^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{t_B - t_0}{t_a} > 1, \text{ ha } c = 1 \quad (4.72)$$

$$\left. \frac{dh1^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = 0 \text{ egyébként} \quad (4.73)$$

vagyis $c=1$ esetén:

$$0 < t_a < t_B - t_0 \quad (4.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h1^{-1}}{dt_2^2} &= - \frac{(t_B - t_0)}{c} \frac{(t_2 - t_0)^{2/c-2} t_a^{1/c} + (t_2 - t_0)^{1/c-2} t_a^{2/c}}{\left[t_a^{1/c} + (t_2 - t_0)^{1/c} \right]^3} + \\ &+ \frac{(t_B - t_0)}{c} \frac{(t_2 - t_0)^{2/c-2} t_a^{1/c} - (t_2 - t_0)^{1/c-2} t_a^{2/c}}{\left[t_a^{1/c} + (t_2 - t_0)^{1/c} \right]^3} \Rightarrow \left. \frac{d^2 h1^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = 0 \end{aligned} \quad (4.75)$$

2. $h2(t)$ inverze (ez a $h1$ speciális esete $c=1$ -re) a (4.30) alapján

$$t_1 = h2^{-1}(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \frac{(t_2 - t_0)}{t_a + (t_2 - t_0)}; \quad \left. \frac{dh2^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{t_B - t_0}{t_a} \quad (4.76)$$

és így t_a -ra a feltétel itt is a (4.52c) összefüggés.

$$\text{A második deriváltból} \quad \left. \frac{d^2 h2^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = 0 \quad (4.77)$$

3. $h4(t)$ inverze a (4.32)-ből

$$h4: \tau_2 = \log \frac{1}{1-\tau_1} \Rightarrow h4^{-1}: \tau_1 = 1 - e^{-\tau_2} \xrightarrow{\tau_2 \rightarrow \infty} 1 \quad (4.78)$$

$$t_1 = h4^{-1}(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \left(1 - e^{-\frac{t_2 - t_0}{t_a}} \right) \quad (4.79)$$

$$\frac{dh4^{-1}}{dt_2} = \frac{(t_B - t_0)e^{-\frac{t_2 - t_0}{t_a}}}{t_a} \Rightarrow \left. \frac{dh4^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{(t_B - t_0)}{t_a} > 1 \quad (4.80)$$

$$\text{így} \quad 0 < t_a < t_B - t_0 > \quad (4.81)$$

$$\frac{d^2 h4^{-1}}{dt_2^2} = t_0 + (t_B - t_0) \left(1 - \exp^{-\frac{(t_2 - t_0)}{t_a}} \right) \Rightarrow \left. \frac{d^2 h4^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = -\frac{(t_B - t_0)}{t_a^2}$$

4. $h5(t)$ inverze a (4.33)-al

$$h5: \tau_2 = \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \tau_1 \Rightarrow h5^{-1}: \tau_1 = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \tau_2 \xrightarrow{\tau_2 \rightarrow \infty} \frac{2}{\pi} \quad (4.82)$$

$$t_1 = h5^{-1}(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{t_2 - t_0}{t_a} \quad (4.83)$$

$$\left. \frac{dh5^{-1}}{dt_2} \right| = \frac{2(t_B - t_0)}{\pi a \left[1 + \left(\frac{t_2 - t_0}{t_a} \right)^2 \right]} \Rightarrow \left. \frac{dh5^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{2(t_B - t_0)}{\pi a} > 1 \quad (4.84)$$

vagyis

$$\frac{2(t_B - t_0)}{\pi} > t_a \quad (4.85)$$

$$\frac{d^2 h5^{-1}}{dt_2^2} = -\frac{4(t_B - t_0)(t_2 - t_0)}{\pi a^3 \left[1 + \frac{(t_2 - t_0)^2}{t_a^2} \right]} \Rightarrow \left. \frac{d^2 h5^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = 0 \quad (4.86)$$

5. A $h3(t)$ analitikusan nem invertálható, helyette a valódi inverzéhez hasonló viselkedésű függvényt használunk:

$$h3: \tau_2 = \frac{\tau_1}{1-\tau_1} \left[1 - \frac{\tau_1}{1 - \frac{t_D - t_0}{t_B - t_0}} \right]^c \Rightarrow \tilde{h}3^{-1}: \tau_1 = \frac{\tau_2}{1+\tau_2} \left[1 + \frac{1}{1+\tau_2} \right]^{1/c} \xrightarrow{\tau_2 \rightarrow \infty} 1 \quad (4.87)$$

$$t_1 = \tilde{h}3^{-1}(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \frac{\frac{t_2 - t_0}{t_a}}{1 + \frac{t_2 - t_0}{t_a}} \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{t_2 - t_0}{t_a}} \right]^{1/c} \quad (4.88)$$

$$\left. \frac{d\tilde{h}3^{-1}}{dt_2} \right| = -(t_B - t_0) \frac{t_a \left(2t_a + t_2 - t_0 - \frac{1}{c} t_2 + \frac{1}{c} t_0 \right) \left(\frac{t_0 - 2t_a - t_2}{t_0 - t_a - t_2} \right)^{1/c}}{(t_0 - t_a - t_2)^2 (t_0 - 2t_a - t_2)} \quad (4.89)$$

$$\left. \frac{d\tilde{h}3^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{(t_B - t_0)2^{1/c}}{t_a} > 1 \quad (4.90)$$

amiből

$$0 < t_a < (t_B - t_0)2^{1/c}, \quad c > 0 \quad (4.91)$$

$$\left. \frac{d^2\tilde{h}3^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = -\frac{(t_B - t_0)2^{1/c} \left(8t_a^2 + \frac{4t_a^2}{c}\right)}{4t_a^4} \quad (4.92)$$

6. A $h6(t)$ esetén is a $h3(t)$ -hez hasonló módszerrel járunk el. $h6$ -ot kicsit módosítva:

$$h6: \tau_2 = \tau_1^k e^{\frac{c}{1-\tau_1}} \text{ helyett } \tilde{h}6: \tau_2 = e^{\frac{c}{1-\tau_1}} - 1 \quad (4.93)$$

$$\tilde{h}6^{-1}: \tau_1 = \frac{\ln(1 + \tau_2)}{c + \ln(1 + \tau_2)}$$

$$t_1 = \tilde{h}6(t_2) = t_0 + (t_B - t_0) \left(\frac{\ln\left(1 + \frac{t_2 - t_0}{t_a}\right)}{c + \ln\left(1 + \frac{t_2 - t_0}{t_a}\right)} \right) \quad (4.94)$$

$$\left. \frac{d\tilde{h}6^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = -\frac{c(t_B - t_0)}{\left[c + \ln\left(\frac{t_0 - t_2 - t_a}{t_a}\right) \right]^2 (t_0 - t_2 - t_a)} \quad (4.95)$$

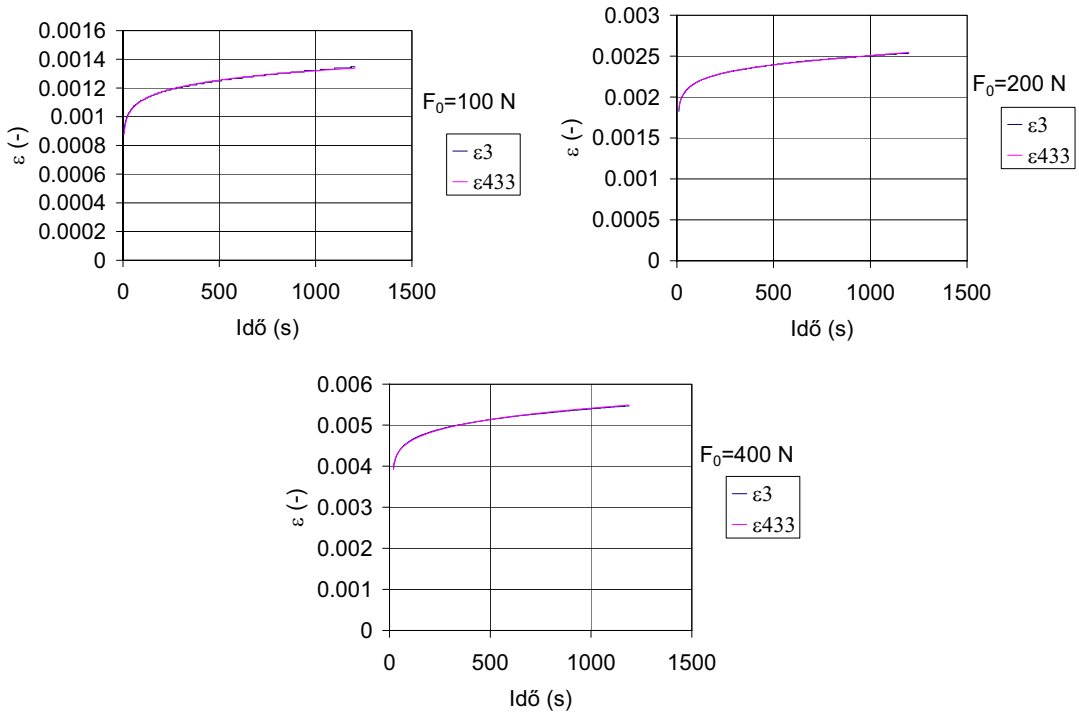
$$\left. \frac{d\tilde{h}6^{-1}}{dt_2} \right|_{t_0} = \frac{t_B - t_0}{ct_a} > 1 \quad (4.96)$$

amiből

$$\frac{t_B - t_0}{c} > t_a \quad (4.97)$$

$$\frac{d^2\tilde{h}6^{-1}}{dt_2^2} = -\frac{(t_B - t_0)c \left[c + \ln\left(-\frac{t_0 - t_2 - t_a}{t_a}\right) + 2 \right]}{\left[c + \ln\left(-\frac{t_0 - t_2 - t_a}{t_a}\right) \right]^3 (t_0 - t_2 - t_a)^2} \Rightarrow \left. \frac{d^2\tilde{h}6^{-1}}{dt_2^2} \right|_{t_0} = -\frac{(t_B - t_0)(c + 2)}{c^2 t_a^2} \quad (4.98)$$

A feltételek közül a (4.67) konvexitási feltétel t_0 környezetében csak a $h3^{-1}(t)$, $h4^{-1}(t)$ és $h6^{-1}(t)$ függvényeknél teljesül. A numerikus számítások azt mutatták, hogy az eddig vizsgált függvények inverzei közül jó becslési eredményeket csak a $h6^{-1}(t)$ függvény adott (4.40 ábra).



4.40 ábra Kúszás (ε_3) NLVE becslése (ε_{433}) erőgerjesztéses húzóvizsgálatból, különböző terhelési szinteknél (F_0) $h(t)=h^{-1}\delta(t)$

4.5 táblázat A $h^{-1}\delta(t)$ függvény meghatározott paramétereit

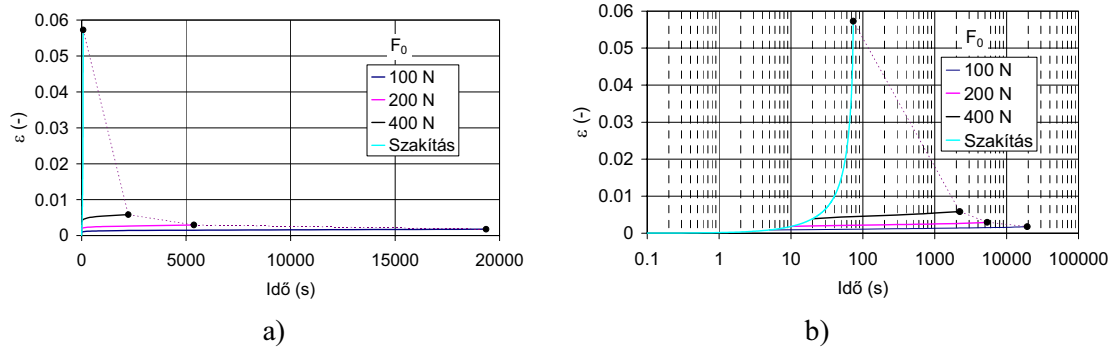
Kezdeti terhelés (F_0), [N]	Paraméterek			
	t_0 [s]	t_B [s]	t_a [s]	c [-]
100	5	2000	5,4287	229,67
200	10	2000	6,7281	202,39
400	20	2000	0,0528	382,54

A 4.6 táblázat – a (4.36) összefüggéssel adott módon – a becslések jóságát tartalmazza.

4.6 táblázat A közelítés jósága a $h^{-1}\delta(t)$ függvényre

Kezdeti terhelés (F_0), [N]	R^2
100	0,9967
200	0,9982
400	0,9962

A 3.2 elvi ábrán feltüntettem az időtartam szakítónyúlás (ez a különböző terhelési szinteknél mért kúszásgörbék szakadáshoz tartozó nyúlás értékeket összekötő görbe) alakulását. Ha a $h^{-1}(t)$ függvény paramétereit ismerjük, meghatározhatjuk az időtartam szakítónyúlás görbe t_{s3} pontjait a $h^{-1}(t_{s3}) = t_{s4}$ (4.49) összefüggés alapján, mivel a t_{s4} szakadási idő értéke ismert (az általam vizsgált PP esetén 73,6 s). A becsült t_{s3} szakadási idők (a 4.41 ábrán • jelöli) a vártnak megfelelően viselkednek: minél kisebb a terhelési szint, annál nagyobb idő szükséges a kúszásvizsgálatnál a próbatest tönkremeneteléhez.



4.41 ábra A különböző terhelési szintekhez (F_0) tartozó kúszásvizsgálat szakadási idő értékeinek (t_{s3} , az ábrán • jelöli) becslése lineáris (a) és logaritmikus (b) időtengelyen ábrázolva

Ebben a fejezetben a kúszásgörbe becslését végeztem el az erőerjesztéses szakítóvizsgálat erő-idő diagramja alapján, NLVE modell és változó transzformáció felhasználásával. Meghatároztam a korábbi fejezetekben (4.7.3 és 4.8.3) a szakító karakterisztika feszültségrelaxációs- és kúszásgörbéből történő becslésére használt változó transzformációs függvények inverzeit, és ezen inverzeknek a kúszásgörbe becsléséhez szükséges tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a $h^{-1}\delta(t)$ inverz függvénnyel jól becsülhető a kúszásgörbe az erőerjesztéses szakító karakterisztika felhasználásával a 100 – 400 N-os terhelési szint tartományban, amelyet a 4.40 ábra és a 4.6 táblázat igazol.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom 2. fejezetében a szakirodalmat tekintetem át. A szakirodalom áttekintése után megfogalmazott célkitűzéseknek megfelelő feladatokat a 3. és 4. fejezetekben dolgoztam ki.

A 3.1 fejezetben megfogalmaztam a vizsgálat koncepcióját. Ennek lényege, hogy a polimerekben húzóvizsgálat során gyorsítva játszódnak le azok a folyamatok, amelyek a kúszás vagy feszültségrelaxációs vizsgálatok során jóval hosszabb idő alatt zajlanak le. Amíg az anyag irreverzibilis változást nem szenved (pl. hidegfolyás, vagy mikrorepedések megjelenése – crazing) feltehető, hogy a deformáció mechanizmusa nem, csak a sebessége változik, vagyis a különböző terhelési módok (húzóvizsgálat, kúszás, feszültségrelaxáció) eredményei egymásba átszámíthatók, még a lineárisan viszkoelasztikus viselkedés határán túl is. A dolgozatban egy átszámítási lehetőséget vizsgáltam.

A 3.2 fejezetben a lineárisan viszkoelasztikus anyagok mechanikai vizsgálatát elemeztem. Megvizsgáltam az ideális és az ideálistól eltérő, a gyakorlatban szakítógépen könnyen megvalósítható valós gerjesztések esetét. Az elemzést elvégeztem a feszültségrelaxáció, a kúszás, valamint az állandó keresztfej sebességű (deformáció-gerjesztés) és az állandó erő-növekedési sebességű (erőgerjesztés) húzóvizsgálatok esetére. Meghatároztam a feszültségrelaxáció és az állandó keresztfej sebességű húzóvizsgálat, valamint a kúszás és az erőgerjesztés húzóvizsgálat közötti kapcsolatot.

A 3.3 fejezetben a polimerek valós viselkedésének nemlineáris közelítési lehetőségeit elemeztem. Kapcsolatot kerestem a valós deformáció-gerjesztés és a feszültségrelaxáció, és a valós erőgerjesztés és a kúszás között. Meghatároztam azokat a feltételeket, amelyeket a közelítő függvényeknek teljesíteniük kell. Több lehetséges módszert is megvizsgáltam: nemlineáris transzformációt valósítottam meg egy időtől függetlenek feltételezett (külső) függvénnyel, változó-transzformációt alkalmaztam (mint belső leképezést), és ezek vizsgálatához a relaxációs– illetve kúszás függvényekben exponenciális közelítést alkalmaztam.

A 4.1 fejezetben anyagválasztásomat indokoltam, a 4.2 fejezetben összefoglaltam az általam vizsgált polimer jellemzésére használt vizsgálati módszereket és a próbatestek készítésének körülményeit. A 4.6 fejezetben a szakítóvizsgálatok (állandó keresztfej sebességgel és állandó erő-növelési sebességgel végzett) eredményei találhatóak. Modell-számításokkal megvizsgáltam a műszaki, illetve valós feszültség alkalmazásának hatását, valamint a keresztirányú kontrakció, illetve a Poisson tényezők vizsgálati eredményekre gyakorolt hatásának kérdését. A 4.4 fejezet a vizsgált polipropilén dinamikus mechanikai viselkedését tartalmazza -150 és $+150$ °C közötti tartományban. A 4.3 fejezetben a minta DSC vizsgálatának eredményeit ismertetem. A 4.5 fejezetben meghatároztam a feszültségrelaxációs- és kúszásvizsgálatok azon terhelési tartományait, ahol a próbatest még nem szenved maradandó károsodást, nem jelennek meg benne a mikrorepedések.

A 4.7 fejezetben a vizsgált polimer feszültségrelaxációs vizsgálatának kísérleti eredményeit foglaltam össze. A 3.2 és 3.3 fejezetek elvi analízise alapján elvégeztem a húzási karakterisztika becslését a relaxációs vizsgálat alapján, lineárisan rugalmas, lineárisan viszkoelasztikus és nemlineáris viselkedést feltételezve. A bevezetett nemlineáris függvénnyel végzett becslés segítségével a jó közelítés tartományát mintegy négyszeresére lehetett kiterjeszteni a lineárisan viszkoelasztikus viselkedésből számíthatóhoz képest. A változó transzformációs becslések még ennél is kb. két és félszer nagyobb tartományban adtak jó közelítést.

A 4.8 fejezet a kúszásvizsgálat eredményeit tartalmazza. A 3.2 és 3.3 fejezetek elvi analízise alapján elvégeztem az állandó erő-növelési sebességű húzóvizsgálat húzási karakterisztikájának becslését a kúszásvizsgálatok alapján, lineárisan rugalmas, lineárisan viszkoelasztikus és nemlineáris viselkedést feltételezve. A feszültségrelaxációnál tapasztalt igen rövid lineárisan

rugalmas viselkedési tartománnyal (~ 1 s) szemben itt ez a tartomány mintegy 10 s volt. A nemlineáris függvénnyel végzett becslés és a változó transzformációs becslések is közel a teljes húzási karakterisztika tartományt (egészen a szakadásig) jó közelítéssel leírják.

Összességében megállapítható, hogy mind a nyúlásgerjesztéses szakítás és feszültségrelaxáció, mind az erőgerjesztéses szakítás és kúszás esetében is a kis terhelési szinteken elvégzett feszültségrelaxációs, illetve kúszás mérés eredményei voltak igazán hatékonyan átszámíthatók a szakítógörbe értékekre. Ez egyrészt az ilyen esetben jól működő LVE becslésnek, másrészt a kis t_0 terhelési idő, mint mintavételi időköz miatt előállítható nagyobb számú becslt értéknek tulajdonítható.

A 4.8.3 fejezetben vizsgáltam meg, hogy a kidolgozott keret-elmélet és az alkalmazott nemlineáris transzformációk hogyan alkalmazhatók a fordított feladat, a gyakorlat számára fontos probléma, azaz a rövidtávú gyors vizsgálat alapján a hosszútávú viselkedést jellemző kúszásgörbe becslésére. Az elemzések eredményei szerint, a vizsgált tartományban jól alkalmazható a kúszásgörbe \rightarrow szakításgörbe becslésnél használt nemlineáris, belső változó transzformációt megvalósító függvények inverze.

6. TOVÁBBFEJLESZTÉS ÉS HASZNOSÍTÁS

A polimerek viselkedésének előrejelzése, különösen hosszú távú tulajdonságaik becslése, a polimerek teherviselő szerkezetekben történő egyre gyakoribb alkalmazása miatt napjainkban fontos kutatási terület.

6.1 Továbbfejlesztés

Megőrizve az alapötletet, miszerint egy gyors mérésből kapott anyaginformációkra építve, a kis deformációkra érvényes LVE elmélet eredményeit felhasználva, olyan NLVE módosító transzformációk keresése, amelyek alkalmasak a hosszú távú viselkedés mennyiségi (elfogadható, műszaki pontosságú) leírásához, előrejelzéséhez.

- Itt a vizsgált PP révén kapott tapasztalatokra és eredményekre alapozva, további anyag típusok vizsgálata, az elemzések alapján empirikus vagy fél-empirikus, általánosan használható NLVE transzformáció kidolgozása.
- A hosszútávú becslések verifikálásához hosszútávú (legalább néhány hónapos) mérések elvégzése különböző anyagokon.
- Az utóbbi években kidolgozott szerkezeti, fizikai (mechanikai) molekuláris anyagmodellek és a fenti eredmények felhasználása egy ilyen értelemben megalapozott NLVE transzformáció kidolgozásához.
- A vizsgálatok kiterjesztése a rövid és hosszútávú dinamikus viselkedésre
- A hőmérséklet és a nedvességtartalom hatásának vizsgálata és figyelembe vétele.

6.2 Hasznosítás

- Az eredmények közvetlen hasznosítása a továbbfejlesztésekben (ld. 6.1 pont) realizálódhat.
- A rövid- és középtávú viselkedés becslése már gyakorlati eredmény.
- A hosszútávú viselkedés becslése, a tartós vizsgálatok gyorsítása sok területen – csatornacsövek, vezetékek, tartályok, építőanyagok esetén – fontos, mert az előírások igen hosszú garancia időt – csatornacsöveknél pl. 50 év is lehet – követelnek meg.
- Az eredmények hasznosításaként olyan szoftver fejleszthető ki, ami a különböző típusú szakítóvizsgálatok eredményei alapján gyors, becslés jellegű információt ad az anyag feszültségrelaxációs, kúszás, vagy fáradás jellegű viselkedésére.

TÉZISEK [79-87]

1. Lineárisan viszkoelasztikus viselkedésű anyagokra összefüggéseket dolgoztam ki a szakítógéppel előállítható, valós mechanikai gerjesztések esetén mérhető anyagválaszok között.

- 1.1 Deformáció-gerjesztés esetében kimutattam, hogy a t_0 idejű ($t_0 \geq 0$) valós felterhelés mellett mért $F_1(t)$ feszültségrelaxációs görbe és az állandó befogósebesség mellett mért $F_2(t)$ szakítógörbe között a következő rekurzió, illetve összeg típusú összefüggések állnak fenn:

$$F_2(t) = F_1(t) + F_2(t - t_0), \quad t \geq t_0 > 0 \quad (\text{T1.1})$$

$$F_2(nt_0) = \sum_{i=1}^n F_1(it_0), \quad n \geq 1, t_0 > 0 \quad (\text{T1.2})$$

A (T1.1) átrendezésével az $F_1(t)$ az $F_2(t)$ -ből számítható. A (T1.2) összeg az $F_1(t)$ integráljához tart $t_0 \rightarrow 0$ esetén.

- 1.2 Erőgerjesztés esetében kimutattam, hogy a t_0 idejű ($t_0 \geq 0$) valós felterhelés mellett mért $\varepsilon_3(t)$ kúszásgörbe és az állandó \dot{F}_0 erőváltozási sebesség mellett mért $\varepsilon_4(t)$ szakítógörbe között a következő rekurzió, illetve összeg típusú összefüggések állnak fenn:

$$\varepsilon_4(t) = \varepsilon_3(t) + \varepsilon_4(t - t_0), \quad t \geq t_0 > 0 \quad (\text{T1.3})$$

$$\varepsilon_4(nt_0) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_3(it_0), \quad n \geq 1, t_0 > 0 \quad (\text{T1.4})$$

A (T1.1) átrendezésével az $\varepsilon_3(t)$ az $\varepsilon_4(t)$ -ből számítható. A (T1.4) összeg az $\varepsilon_3(t)$ integráljához tart $t_0 \rightarrow 0$ esetén.

2. Termoplasztikus, 40-50% kristályos részarányú ($T_g < 0^\circ\text{C}$) poliolefinok esetében kimutattam, hogy a szobahőmérsékleten mért szakítógörbe értékek, mint terhelési szintek mellett erőgerjesztésnél a feszültségrelaxációs görbe, deformációgerjesztésnél a kúszásgörbe – szakítási időt kétszeresét nem túlhaladó időponthoz tartozó – értékei között lineáris kapcsolat azonosítható.

- 2.1 Tipplon H543 F iPP esetén kimutattam, hogy a különböző terhelési szinteken meghatározott feszültségrelaxációs görbék $t=300$ s időnél mért értékei a deformáció-gerjesztés mellett kapott szakítógörbe vonatkozó pontjaihoz hasonló lefutást mutattak, amelyet a közöttük fennálló homogén lineáris kapcsolat magas jóságú tényezője ($R^2=0,9975$) igazol.

- 2.2 Tipplon H543 F iPP esetén kimutattam, hogy a különböző terhelési szinteken meghatározott kúszás görbék $t=73,6$ s (szakadási) időnél mért értékei az erőgerjesztés mellett kapott szakítógörbe vonatkozó pontjaihoz hasonló lefutást mutattak, amelyet a közöttük fennálló homogén lineáris kapcsolat magas jóságú tényezője ($R^2=0,9991$) igazol.

3. Termoplasztikus, 40-50% kristályos részarányú ($T_g < 0^\circ\text{C}$) poliolefinok esetén szobahőmérsékleten végzett vizsgálatok alapján kimutattam, hogy a mikrorepedezés tartománya alatti különböző terhelési szinteken mért $F_1(t)$ feszültségrelaxációs görbék és a deformáció-gerjesztésű $F_2(t)$ szakítógörbék közötti kapcsolat egy nemlineárisan viszkoelasztikus (NLVE) és egy lineárisan viszkoelasztikus (LVE) típusú leképezés egymás utáni alkalmazásával becsülhető:

$$F_1(t) \xrightarrow{NLVE} F_{11}(t) \xrightarrow{LVE} F_{112}(t) \approx F_2(t) \quad (T3.1)$$

ahol $F_{11}(t) \xrightarrow{LVE} F_{112}(t)$ LVE leképezés a (T1.1) összefüggéssel adott:

$$F_{112}(t) = F_{11}(t) + F_{112}(t - t_0), \quad t \geq t_0 > 0 \quad (T3.2)$$

Az $F_1(t) \xrightarrow{NLVE} F_{11}(t)$ leképezéshez két megoldást dolgoztam ki.

Kimutattam, hogy a Tipplen H543 F iPP esetén az alábbi nemlineáris függvény alkalmas az $F_1(t) \rightarrow F_{11}(t)$ külső leképezésként:

$$F_{11}(t) = F_{11}(t_0) - a(\varepsilon_0)[F_1(t_0) - F_1(t)]^{b(\varepsilon_0)} e^{c(\varepsilon_0)[F_1(t_0) - F_1(t)]} \quad (T3.3)$$

ahol a, b, c az ε_0 terhelési szintektől függő állandók. A becült és a mért szakítógörbe értékek jó illeszkedését a tapasztalt magas (az $\varepsilon_0=0,08\%$ és $\varepsilon_0=1,0\%$ közötti kezdeti nyúlásszint tartományban $R^2 \geq 0,9986$) jósági tényezők bizonyítják.

Kimutattam, hogy a Tipplen H543 F iPP esetén az alábbi nemlineáris függvények alkalmazhatók az $F_1(t) \rightarrow F_{11}(t)$ belső, a $h(t)$ monoton növekedő függvénnyel meghatározott, alábbi alakú változó transzformációs leképezéshez:

$$F_{11}(t) = F_0 - b[F_0 - F_1(h(t))] \quad (T3.4)$$

ahol $F_0=F(t_0)$ és $b>0$ állandó és

$$h1(t_1) = a \left(\frac{t_1 - t_0}{t_B - t_1} \right)^c + t_0 = a \left(\frac{t_1 - t_0}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}} \right)^c + t_0 \quad c = 1 \text{ esetén } \dot{h}(t_0) > 0 \quad (T3.5)$$

$$h3(t_1) = a \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_1} \left[1 + \left(\frac{t_1 - t_0}{t_D - t_0} \right)^c \right] + t_0, \quad c > 0 \quad (T3.6)$$

$$h5(t_1) = a \operatorname{tg} \frac{\pi(t_1 - t_0)}{2(t_B - t_0)} + t_0, \quad t_0 < t_1 < t_B \quad (T3.7)$$

$$h6(t_1) = a(t_1 - t_0)^k e^{\frac{c}{1 - \frac{t_1 - t_0}{t_B - t_0}}} + t_0, \quad k = 1 \text{ esetén } \dot{h}(t_0) > 0 \quad (T3.8)$$

A becült és a mért szakítógörbe értékek jó illeszkedését a tapasztalt magas jósági tényezők ($h1: R^2=0,9984$, $h3: R^2=0,9920$, $h5: R^2=0,9932$ és $h6: R^2=0,9994$, $\varepsilon_0=0,08\%$ kezdeti nyúlásszintnél) bizonyítják.

4. Termoplasztikus, 40-50% kristályos részarányú ($T_g < 0^\circ\text{C}$) poliolefinok esetén szobahőmérsékleten végzett vizsgálatok alapján kimutattam, hogy a mikrorepedezés tartománya alatti különböző terhelési szinteken mért $\varepsilon_3(t)$ kúszásgörbék és az erőgerjesztésű $\varepsilon_4(t)$ szakítógörbék közötti kapcsolat egy nemlineárisan viszkoelasztikus és egy lineárisan viszkoelasztikus típusú leképezés egymás utáni alkalmazásával becsülhető:

$$\varepsilon_3(t) \xrightarrow{NLVE} \varepsilon_{33}(t) \xrightarrow{LVE} \varepsilon_{334}(t) \approx \varepsilon_4(t) \quad (T4.1)$$

Az $\varepsilon_{33}(t) \xrightarrow{LVE} \varepsilon_{334}(t)$ LVE leképezés (T1.1) felhasználásával adható meg:

$$\varepsilon_{334}(t) = \varepsilon_{33}(t) + \varepsilon_{334}(t - t_0), t \geq t_0 > 0 \quad (T4.2)$$

Kimutattam, hogy a vizsgált Tipplen H543 F iPP esetén az alábbi összefüggés alkalmas az $\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_4(t)$ külső leképezésként:

$$\varepsilon_4(t) = \int_{t_0}^t h_4(x) dx + \dot{\varepsilon}(t - t_0) \quad (T4.3)$$

A $h_4(t)$ függvényt a következő nemlineáris egyenlettel becsültem:

$$\hat{h}_4(t) = \frac{a \left(\frac{G_3(t)}{G_{30}} \right)^n}{\left(1 - \frac{G_3(t)}{G_{30}} \right)^m} \quad (T4.4)$$

ahol a , n m és G_{30} változtatható paraméterek, és $G_3(t)$ -t a következő összefüggés alapján a mért kúszás görbéből (ε_3) számítottam:

$$G_3(t) = \int_{t_0}^t \varepsilon_3(x) dx \quad (T4.5)$$

A becsült és a mért szakítógörbe értékek jó illeszkedését a tapasztalt magas (az $F_0=100$ N és $F_0=400$ N közötti terhelési szint tartományban $R^2 \geq 0,9978$) jósági tényezők bizonyítják.

Kimutattam, hogy a vizsgált Tipplen H543 F iPP esetén az alábbi nemlineáris függvények alkalmazhatók az $\varepsilon_3(t) \rightarrow \varepsilon_{33}(t)$ belső, a $h(t)$ monoton növekedő függvénnyel meghatározott, alábbi alakú változó transzformációs leképezéshez:

$$\varepsilon_{33}(t) = \varepsilon_0 + b[\varepsilon_3(h(t)) - \varepsilon_0] \quad (T4.6)$$

ahol $\varepsilon_0 = \varepsilon(t_0)$, $b > 0$ állandó és a $h(t)$ függvények megegyeznek a (T3.5-T3.8) egyenletekkel. A becsült és a mért szakítógörbe értékek jó illeszkedését a tapasztalt magas jósági tényezők ($h1: R^2=0,9989$, $h3: R^2=0,8257$, $h5: R^2=0,9981$ és $h6: R^2=0,9773$, $F_0=100$ N kezdeti terhelési szintnél) bizonyítják.

5. Termoplasztikus, 40-50% kristályos részarányú ($T_g < 0^\circ\text{C}$) poliolefinok esetén szobahőmérsékleten végzett vizsgálatok alapján kimutattam, hogy az erőgerjesztésű $\varepsilon_4(t)$ szakítógörbék és a különböző, a mikrorepedezés tartománya alatti terhelési szinteken mért $\varepsilon_3(t)$ kúszásgörbék közti kapcsolat egy lineárisan viszkoelasztikus és egy nemlineárisan viszkoelasztikus leképezés egymás utáni alkalmazásával becsülhető:

$$\varepsilon_4(t) \xrightarrow{LVE} \varepsilon_{43}(t) \xrightarrow{NLVE} \bar{\varepsilon}_{433}(t) \xrightarrow{Lin.transzf.} \varepsilon_{433}(t) \approx \varepsilon_3(t) \quad (T5.1)$$

Az $\varepsilon_4(t) \xrightarrow{LVE} \varepsilon_{43}(t)$ LVE leképezés az alábbi módon adható meg:

$$\varepsilon_{43}(t) = S_4[\varepsilon_4(t)] = \varepsilon_4(t) - \varepsilon_4(t - t_0), t \geq t_0 \quad (T5.2)$$

Kimutattam, hogy a vizsgált Tipplen H543 F iPP esetén az alábbi összefüggés

alkalmazható az $\varepsilon_{43}(t) \xrightarrow[S_{43}]{NLVE} \bar{\varepsilon}_{433}(t)$ belső változótranszformációs leképezéseként:

$$\bar{\varepsilon}_{433}(t) = \varepsilon_{43}(h^{-1}(t)), \quad t_0 \leq t \leq t_{s3} \quad (\text{T5.3})$$

$$\text{amiből} \quad \varepsilon_{433}(t) = \varepsilon_0 + b_{433}(\varepsilon_{43}(h^{-1}(t)) - \varepsilon_0) \quad (\text{T5.4})$$

$$\text{és} \quad h^{-1}(t) = h_6^{-1}(t) = t_0 + (t_B - t_0) \left(\frac{\ln(1 + \frac{t-t_0}{t_a})}{c + \ln(1 + \frac{t-t_0}{t_a})} \right) \quad (\text{T5.5})$$

A becült és a mért kúszásgörbe értékek jó illeszkedését az $F_0=100 \text{ N} - F_0=400 \text{ N}$ terhelési szint tartományban az $R^2 \geq 0,9962$ jóságú tényező bizonyítja.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Szabó F.: A világ műanyag ipara I. *Műanyag és Gumi* 42 (2005) 3-7
- [2] Mehta M.: Die Kunststoffwelt im Umbruch? *Kunststoffe* 94 (2004) 22-30
- [3] Ferry J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980
- [4] Tschoegel N.W.: *The phenomenological theory of linear viscoelastic behaviour*, Springer, Berlin, 1989
- [5] Grzywinski G.G., Woodford D.A.: Creep analysis of thermoplastics using stress relaxation data. *Polymer Engineering Science* 35 (1995) 1931-1937
- [6] Carreau J., De Kee D.C.R., and Chhabra R.P.: *Rheology of polymeric systems: principles and applications*, Hanser Gardner, Munich, 1997
- [7] Bodor G., Vas L.M.: *Polimer anyagszerkezettan*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000
- [8] Aklonis J.J., MacKnight W.J., Shen M.: *Introduction to polymer viscoelasticity*, Wiley, New York, 1972
- [9] Ward I.M., Hadley D.W., *Mechanical properties of solid polymers*, J. Wiley, New York, 1993
- [10] Progelhof R.C., Throne J.L.: *Polymer engineering principles*, Hanser, Munich, 1993
- [11] Varga J.: *Műanyagok fizikája*, BME Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1984
- [12] Heymans N.: Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time-temperature superposition. *Signal Processing* 83 (2003) 2345 – 2357
- [13] Metzler R., Nonnenmacher T.F.: Fractional relaxation processes and fractional rheological models for the description of a class of viscoelastic materials. *International Journal of Plasticity* 19 (2003) 941–959
- [14] Lion A., Kardelky C.: The Payne effect in finite viscoelasticity: constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales. *International Journal of Plasticity* 20 (2004) 1313–1345
- [15] Haupt P., Lion A., Backhaus E.: On the dynamic behaviour of polymers under finite strains: constitutive modelling and identification of parameters. *International Journal of Solids and Structures* 37 (2000) 3633-3646
- [16] Metzler R., Klafter J.: From stretched exponential to inverse power-law: fractional dynamics, Cole–Cole relaxation processes, and beyond. *Journal of Non-Crystalline Solids* 305 (2002) 81–87
- [17] Alcoutlabia M., Martinez-Vega J.J.: Modeling of the viscoelastic behavior of amorphous polymers by the differential and integration fractional method: the relaxation spectrum $H(t)$. *Polymer* 44 (2003) 7199–7208
- [18] Hernandez-Jimenez A., Hernandez-Santiago J., Macias-García A.: Relaxation modulus in PMMA and PTFE fitting by fractional Maxwell model. *Polymer Testing* 21 (2002) 325–331
- [19] Andre S., Meshaka Y., Cunat C.: Rheological constitutive equation of solids: a link between models based on irreversible thermodynamics and on fractional order derivative equations. *Rheologica Acta* 42 (2003) 500–515
- [20] Hernandez-Jimenez A., Vinagre Jara B., Hernandez-Santiago J.: Relaxation modulus in the fitting of polycarbonate and poly(vinyl chloride) viscoelastic polymers by a fractional Maxwell model. *Colloid Polymer Science* 280 (2002) 485–489
- [21] Beris A.N., Edwards B.J.: On the admissibility criteria for linear viscoelastic kernels, *Rheologica Acta*. 32 (1993) 505-510
- [22] Yanovsky Yu. G., Basistov Yu. A.: A new method of calculation of polymer media relaxation functions from rheological experimental data. *Polymer Testing* 14 (1995) 315-328

- [23] Davies A.R., Anderssen R.S.: Sampling localization in determining the relaxation spectrum. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 73 (1997) 163-179
- [24] Davies A.R., Anderssen R.S.: Sampling localization and duality algorithms in practice. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 79 (1998) 235-253
- [25] Roths T., Christian D.M., Marth F.M., Honerkamp J.: Determination of the relaxation time spectrum from dynamic moduli using an edge preserving regularization method. *Rheologica Acta* 39 (2000) 163-173
- [26] Jensen E.A.: Determination of discrete relaxation spectra using Simulated Annealing. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 107 (2002) 1–11
- [27] Gerlach S., Matzenmiller A.: Comparison of numerical methods for identification of viscoelastic line spectra from static test data. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 63 (2005) 428–454
- [28] Halász L., Zrínyi M.: *Bevezetés a polimerek fizikájába*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1989
- [29] Doi M., Edwards S. F.: *The Theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986
- [30] Király Cs., Marosfalvi J., Molnár I.: Polimerek gyorsított kúszásvizsgálata. *Műanyag és Gumi* 26 (1989) 98-102
- [31] Menges G.: *Werkstoffkunde der Kunststoffe*, Hanser, München, 1984
- [32] Urzsumcev Ju.Sz., Makszimov R.D.: *A műanyagok alakváltozása*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982
- [33] Wortmann F.J., Shulz K.V.: Stress relaxation and time/temperature superposition of polypropylene fibres. *Polymer* 36 (1995) 315–321
- [34] Rongzhi Li: Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. *Material Science and Engineering A278* (2000) 36–45
- [35] Akinay A.E., Brostow W., Castano V. M., Maksimov R., Olszynski P.: Time-temperature correspondence prediction of stress relaxation of polymeric materials from a minimum of data. *Polymer* 43 (2002) 3593-3600
- [36] Denardin E.L.G., Janissek P.R., Samios D.: Time–temperature dependence of the thermo-oxidative aging of polychloroprene rubber. The time–temperature-transformation (TTT) superposition method and the lifetime prediction. *Thermochimica Acta* 395 (2003) 159–167
- [37] Chan J. H., Balke S. T.: The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part II. Time-temperature superposition. *Polymer Degradation and Stability* 57 (1997) 127-134
- [38] Krempl E., Bordonaro C. M.: Non-proportional loading of nylon 66 at room temperature. *International Journal of Plasticity* 14 (1998) 245-258
- [39] Michaeli W., Glibmann M.: Concept for the numerical description of the true stress/strain behaviour of semi-crystalline thermoplastics. *Polymer Testing* 20 (2001) 591–596
- [40] Andreassen E.: Stress relaxation of polypropylene fibres with various morphologies. *Polymer* 40 (1999) 3909–3918
- [41] Leblans P.J.R., Bastiaansen C.W.M., Govaert L.E.: Viscoelastic properties of UHMWPE fibers in simple elongation. *Journal of Polymer Science B. Polymer Physics* 27 (1989) 1009-1016
- [42] Khan A., Zhang H.: Finite deformation of a polymer: experiments and modeling. *International Journal of Plasticity* 17 (2001) 1167-1188
- [43] Bardella L.: A phenomenological constitutive law for the nonlinear viscoelastic behaviour of epoxy resins in the glassy state. *European Journal of Mechanics A. Solids* 20 (2001) 907–924
- [44] Sudduth R.D.: Development of a simplified relationship between uniaxial creep, stress relaxation, and constant strain-rate results for viscoelastic polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001) 527-540

- [45] Sudduth R.D.: Evaluation of the Characteristics of a Viscoelastic Material from Creep Analysis Using the Universal Viscoelastic Model. I. Isolation of the Elastic Component Designated as the “Projected Elastic Limit”. *Journal of Applied Polymer Science* 89 (2003) 2923-2936
- [46] Sudduth R.D.: Comparison of the viscous and elastic components of two ABS materials with creep, stress relaxation and constant strain rate measurements using the universal viscoelastic model. *Journal of Applied Polymer Science* 90 (2003) 1298-1318
- [47] Sudduth R.D.: Comparison of the failure conditions for creep, stress relaxation, and constant strain rate measurements to predict pipe burst for two ABS materials using the universal viscoelastic model. *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 247-260
- [48] Sudduth R.D.: Development of the efficiency of yield energy dissipation from the yield strength power law relationship. *Journal of Applied Polymer Science* 95 (2005) 1589-1591
- [49] Retting W.: *Mechanik der Kunststoffe*. Hanser Verlag, München (1992)
- [50] Strganac T.W., Golden H.J.: Predictions of nonlinear viscoelastic behavior using a hybrid approach. *International Journal of Solids and Structures* 33 (1996) 4561-4570
- [51] Zhang L., Ernst L.J., Brouwer H.R.: A study of nonlinear viscoelasticity of an unsaturated polyester resin. Part 1. Uniaxial model. *Mechanics of Materials* 26 (1997) 141-166
- [52] Caruthers J.M., Adolf D.B., Chambers R.S., Shrikhand P.: A thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic approach for modeling glassy polymers. *Polymer* 45 (2004) 4577-4597
- [53] Adolf D.B., Chambers R.S., Caruthers J.M.: Extensive validation of a thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic model for glassy polymers. *Polymer* 45 (2004) 4599-4621
- [54] Zheng S.F., Weng G.J.: A new constitutive equation for the long-term creep of polymers based on physical aging. *European Journal of Mechanics A. Solids* 21 (2002) 411-421
- [55] Frank G. J., Brockmann R. A.: A viscoelastic-viscoplastic constitutive model for glassy polymers. *International Journal of Solids and Structures* 38 (2001) 5149-5164
- [56] Drozdov A.D.: A Constitutive model in finite viscoelasticity with an entropy-driven material clock. *Mathematical and Computer Modelling* 25/11 (1997) 45-66
- [57] Drozdov A. D.: A model for the viscoelastic behavior of polymers at finite strains. *Archive of Applied Mechanics* 68 (1998) 308-322
- [58] Drozdov A. D.: A model of temporal polymeric networks in nonlinear viscoelasticity. *Mechanics Research Communications* 25 (1998) 83-90
- [59] Drozdov A. D.: Modelling an anomalous stress relaxation in glassy polymers (The Kitagawa effect). *Mathematical and Computer Modelling* 27 (1998) 45-67
- [60] Drozdov A. D.: A model for the nonlinear viscoelastic response in polymers at finite strains. *International Journal of Solids and Structures* 35 (1998) 2315-2347
- [61] Drozdov A. D., Christiansen J.deC.: The effect of annealing on the elastoplastic and viscoelastic responses of isotactic polypropylene. *Computational Materials Science* 15 (1999) 403-422
- [62] Drozdov A. D., Agarwal S., Gupta R.K.: Linear thermo-viscoelasticity of isotactic polypropylene. *Computational Materials Science* 15 (1999) 195-213
- [63] Drozdov A. D., Christiansen J.deC.: The effect of annealing on the elastoplastic response of isotactic polypropylene. *European Polymer Journal* 39 (2003) 21-31
- [64] Drozdov A. D.: A Model for the non-isothermal viscoelastic behavior of polymers. *Polymer Engineering and Science* 37/12 (1997) 1983-1997
- [65] Drozdov A. D.: A constitutive model in linear thermoviscoelasticity of polymers based on the concept of cooperative relaxation. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 11 (1999) 193-216

- [66] Drozdov A. D., Christiansen J.deC.: Finite viscoplasticity of semicrystalline polymers. *Archive of Applied Mechanics* 68 (1998) 308-322
- [67] Drozdov A. D., Gupta R.K.: Non-linear viscoelasticity and viscoplasticity of isotactic polypropylene. *International Journal of Engineering Science* 41 (2003) 2335–2361
- [68] Drozdov A. D., Christiansen J.deC.: The effect of annealing on the viscoplastic response of semicrystalline polymers at finite strains. *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003) 1337–1367
- [69] Drozdov A. D., Yuan Q.: The viscoelastic and viscoplastic behavior of low-density polyethylene. *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003) 2321–2342
- [70] Drozdov A. D., Gupta R.K.: Constitutive equations in finite viscoplasticity of semicrystalline polymers. *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003) 6217–6243
- [71] Drozdov A. D. Christiansen J.deC.: The effect of annealing on the nonlinear viscoelastic response of isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science* 43 (2003) 946-959
- [72] Drozdov A. D., Christiansen J.deC.: Constitutive equations for the viscoplastic response of isotactic polypropylene in cyclic tests: The effect of strain rate. *Polymer Engineering and Science* 44 (2004) 548-556
- [73] MSZ EN ISO 899-1 (1999): Műanyagok. A kúszási viselkedés meghatározása. 1. rész: Húzási kúszás
- [74] DIN 53441(1984): Testing of plastics. Stress relaxation test.
- [75] Kovács L. (szerk.): Műanyag zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
- [76] Ehrenstein G.W.: *Polymer Wekkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1978.
- [77] Vas L. M., Halász G.: Untersuchung der Veränderungen in Fadensdiameter und Drehungs-Winkel bei der Zug- und Drehbeanspruchung. *Periodica Polytechnica Ser. Mechanical Engineering* 38 (1994) 297-324
- [78] Vas L. M., Halász G.: Modelling the breaking process of twisted fibre bundles and yarns. *Periodica Polytechnica Ser. Mechanical Engineering* 38 (1994) 325-350
- [79] Vas L.M., Nagy P.: Relationship between the tensile and stress relaxation behavior of polypropylene. *Periodica Polytechnica Ser. Mechanical Engineering közlésre elfogadva 2006-ban*
- [80] Vas L.M., Nagy P.: Investigating the time dependent behavior of thermoplastic polymers under tensile load. *Macromolecular Symposia* 239, (2006) 176-181
- [81] Nagy P., Vas L. M.: Relationship between constant strain rate and stress relaxation behavior of polypropylene. *eXPRESS Polymer Letters* 1, (2007) 84-91
- [82] L.M. Vas, Z. Racz, **P. Nagy**: Modeling and testing the fracture process of impregnated carbon-fiber roving specimens during bending: Part II - Experimental studies, *Journal of Composite Materials* 38/20, 1787-1801 (2004) (IF:0,64)
- [83] Z. Laszlo-Hedvig , E. Dobai, L. Korecz, **P. Nagy**, A. Hesse, M. Ratzsch, F. Tüdős: Solid phase modification of poly(propylene). The role of the polymer texture in the peroxide distribution, *Macromolecular Chemistry and Physics* 13, 2696-2701 (2002) (IF:1,359)
- [84] L.M.Vas, V. Nagy, **P. Nagy**, A. Lázár, L. Dévényi: Testing the Bulk of Polyester Staple Yarns and their Change by Twisting. *GÉPÉSZET'2002*. Budapest, May 30-31, 2002. *Proceedings of Third Conference on Mechanical Engineering Vol.1*. Springer Budapest (297-301)
- [85] Zs. Rác, L.M. Vas, **P. Nagy**: CCD Camera Tensile Tester and its Application for Testing Fiber Reinforced Composites. *GÉPÉSZET'2002*. Budapest, May 30-31, 2002. *Proceedings of the Third Conference on Mechanical Engineering Vol.2*. Springer Budapest (812-816)

- [86] L.M. Vas, , A. Csorba, **P. Nagy**, J. Gaál, I. Eördögh, K. Szász: Statistical modeling and testing of glass mats by using image processing system. GÉPÉSZET'2000. Budapest, May 25-26, 2000. Proceedings of Second Conference on Mechanical Engineering Vol.2. Springer Budapest (779-783)
- [87] K. Balogh, L.M. Vas, A. Csorba, **P. Nagy**, J. Gaál: Testing glass fiber reinforced polyester composite sheets by using image processing systems. GÉPÉSZET'2000. Budapest, May 25-26, 2000. Proceedings of Second Conference on Mechanical Engineering Vol.2. Springer Budapest (711-715)

POLIMEREK IDŐFÜGGŐ MECHANIKAI JELLEMZŐI, ÖSSZEFÜGGÉSEIK ELMÉLETI ÉS KÍSÉRLETI ELEMZÉSE

PHD ÉRTEKEZÉS

(ÍRTA: NAGY PÉTER)

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom koncepciójának lényege, hogy a polimerekben húzóvizsgálat során gyorsítva játszódnak le azok a folyamatok, amelyek a kúszás vagy feszültségrelaxációs vizsgálatok során jóval hosszabb idő alatt zajlanak le. Amíg az anyag irreverzibilis változást nem szenved feltehető, hogy a deformáció mechanizmusa nem, csak a sebessége változik, vagyis a különböző terhelési módok (húzóvizsgálat, kúszás, feszültségrelaxáció) eredményei egymásba átszámíthatók, még a lineárisan viszkoelasztikus viselkedés határán túl is.

Munkámban elemeztem a lineárisan viszkoelasztikus anyagok mechanikai vizsgálatát, megvizsgáltam az ideális és az ideálistól eltérő, a gyakorlatban szakítógépen könnyen megvalósítható valós gerjesztések esetét. Meghatároztam a feszültségrelaxáció és az állandó keresztfej sebességű húzóvizsgálat, valamint a kúszás és az erőgerjesztéses húzóvizsgálat közötti kapcsolatot. Elemeztem a polimerek valós viselkedésének nemlineáris közelítési lehetőségeit, kapcsolatot keresve a valós deformáció-gerjesztés és a feszültségrelaxáció, valamint a valós erőgerjesztés és a kúszás között. Meghatároztam a közelítő függvényeknek által teljesítendő feltételeket. Nemlineáris transzformációt (mint külső leképezést) és változó-transzformációt alkalmaztam (mint belső leképezést), és ezek vizsgálatához a relaxációs- illetve kúszás függvényekben exponenciális közelítést alkalmaztam.

Modell-számításokkal megvizsgáltam a műszaki, illetve valós feszültség alkalmazásának hatását, valamint a keresztirányú kontrakció, illetve a Poisson tényezők vizsgálati eredményekre gyakorolt hatásának kérdését. Meghatároztam a feszültségrelaxációs- és kúszásvizsgálatok azon terhelési tartományait, ahol a próbatest még nem szenved maradandó károsodást, nem jelennek meg benne a mikrorepedések.

Összességében megállapítható, hogy mind a nyúlásgerjesztéses szakítás és feszültségrelaxáció, mind az erőgerjesztéses szakítás és kúszás esetében a kis terhelési szinteken elvégzett feszültségrelaxációs, illetve kúszás mérés eredményei jól átszámíthatók a szakítógörbe értékekre. A kidolgozott keret-elmélet és az alkalmazott nemlineáris transzformációk jól alkalmazhatónak bizonyultak a gyakorlat számára fontosabb feladat, azaz a rövidtávú gyors vizsgálat alapján a hosszútávú viselkedést jellemző kúszásgörbe becslésére.

**TIME DEPENDENT MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS,
THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THEIR
RELATIONSHIPS**

PHD DISSERTATION
(WRITTEN BY PETER NAGY)

SUMMARY

The idea of this dissertation is that during the tensile test of polymers the same processes take place on a shorter time interval like during creep or stress relaxation experiments until there is no irreversible change (e.g. crazing) in the material. This implies that the results of the various deformation modes (tensile test, creep, stress relaxation) can be converted into each other even beyond the bounds of the linear viscoelastic behavior. The elaborated theoretical framework and nonlinear transformation methods proved to be well applicable for the practically important problem, namely to estimate the long-term creep behavior from the short-term tensile tests.