



Βισκοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

Γ. Παπανικολάου

Βισκοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

Με τον όρο “**βισκοελαστική συμπεριφορά**” εννοούμε την ταυτόχρονη ιξώδη και ελαστική συμπεριφορά του υλικού και όπου η απόκριση του υλικού στη συγκεκριμένη διέγερση είναι χρονικά εξαρτώμενη.

Έτσι, στα πλαστικά των οποίων η συμπεριφορά είναι κατεξοχήν βισκοελαστική, παρατηρείται ότι το μέτρο δυσκαμψίας, η αντοχή, η ολκιμότητα, καθώς και άλλες ιδιότητες είναι ευαίσθητες στις παρακάτω παραμέτρους:

- Τον ρυθμό παραμόρφωσης (έμμεση εξάρτηση από τον χρόνο),
- τον ρυθμό φόρτισης,
- την ιστορία παραμόρφωσης ή φόρτισης,
- την θερμοκρασία,
- τον ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, κ.α.

Για την μελέτη της βισκοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών εφαρμόζονται διάφοροι τύποι πειραμάτων, οι βασικότεροι των οποίων είναι ο **ερπυσμός** (*creep*), η **χαλάρωση** (*relaxation*) και η **επανάταξη** (*recovery*).

Βισκοελαστική Συμπεριφορά των Πολυμερών

Σε ένα **τέλεια γραμμικά ελαστικό υλικό (perfectly elastic or Hookean material)**, η τάση, σ , είναι ευθέως ανάλογη της παραμόρφωσης, ε , και η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης σε μονοαξονική εντατική κατάσταση μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

όπου η σταθερά σταθερά αναλογίας E , είναι το **μέτρο ελαστικότητας** του υλικού.

Σε ένα **“τέλειο ή Νευτώνειο ρευστό” (perfectly viscous or Newtonian fluid)**, η διατμητική τάση, τ , είναι ευθέως ανάλογη του ρυθμού μεταβολής της διατμητικής παραμόρφωσης, $d\gamma/dt$, και η σχέση που συνδέει τα μεγέθη αυτά είναι:

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

όπου η σταθερά, η , στην περίπτωση αυτή αναφέρεται στο **ιξώδες (viscosity)** του ρευστού.

Βισκοελαστική – Χρονικά εξαρτώμενη Μηχανική Απόκριση

Η Ιξωδοελαστική συμπεριφορά είναι ταυτόχρονα
ΙΞΩΔΗΣ και ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΕΛΑΣΤΙΚΗ

Η τάση είναι ανάλογη του
ρυθμού παραμόρφωσης

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Ο συντελεστής η είναι το
ιξώδες (Viscosity)

Χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά

Η τάση είναι ανάλογη της
παραμόρφωσης

$$\sigma = E\varepsilon$$

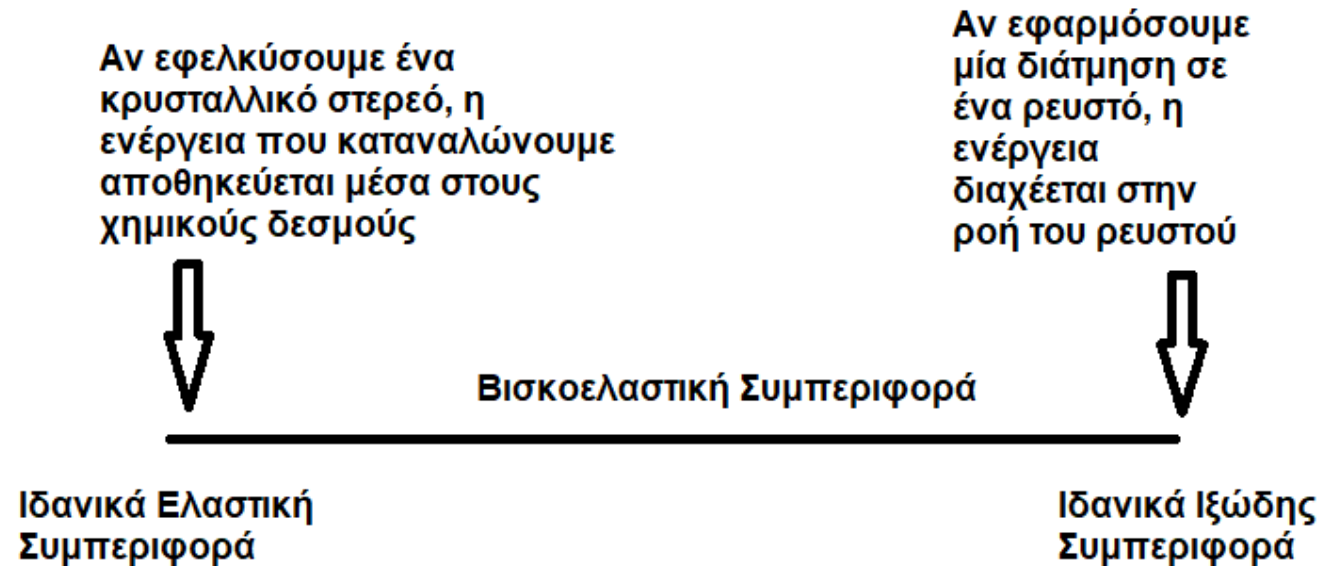
Ο συντελεστής E είναι το
Μέτρο του Young

Συμπεριφορά ανεξάρτητη του
χρόνου (στιγμαία ή ακαριαία)

Βισκοελαστική Συμπεριφορά

- Η συμπεριφορά των πολυμερών βρίσκεται στον χώρο μεταξύ της **Ιδανικά Ελαστικής συμπεριφοράς** (*Ideally Elastic Behavior*), και της **Ιδανικά Ιξώδους συμπεριφοράς** (*Ideally Viscous Behavior*).

- Αυτή ακριβώς η ενδιάμεση συμπεριφορά, είναι αυτή που αποκαλούμε «**βισκοελαστική συμπεριφορά**».

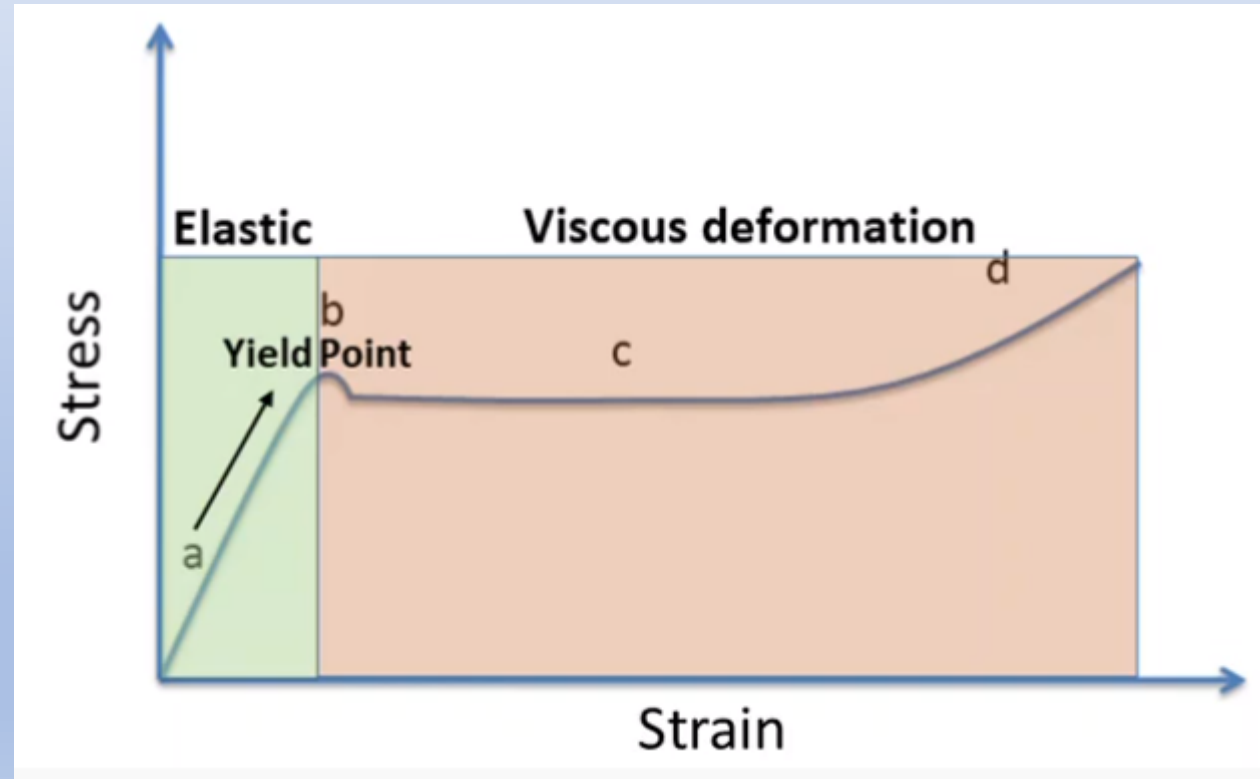


Τι είναι η Βισκοελαστική Συμπεριφορά

Βισκοελαστική Συμπεριφορά είναι η ταυτόχρονη ελαστική και ιξώδης συμπεριφορά

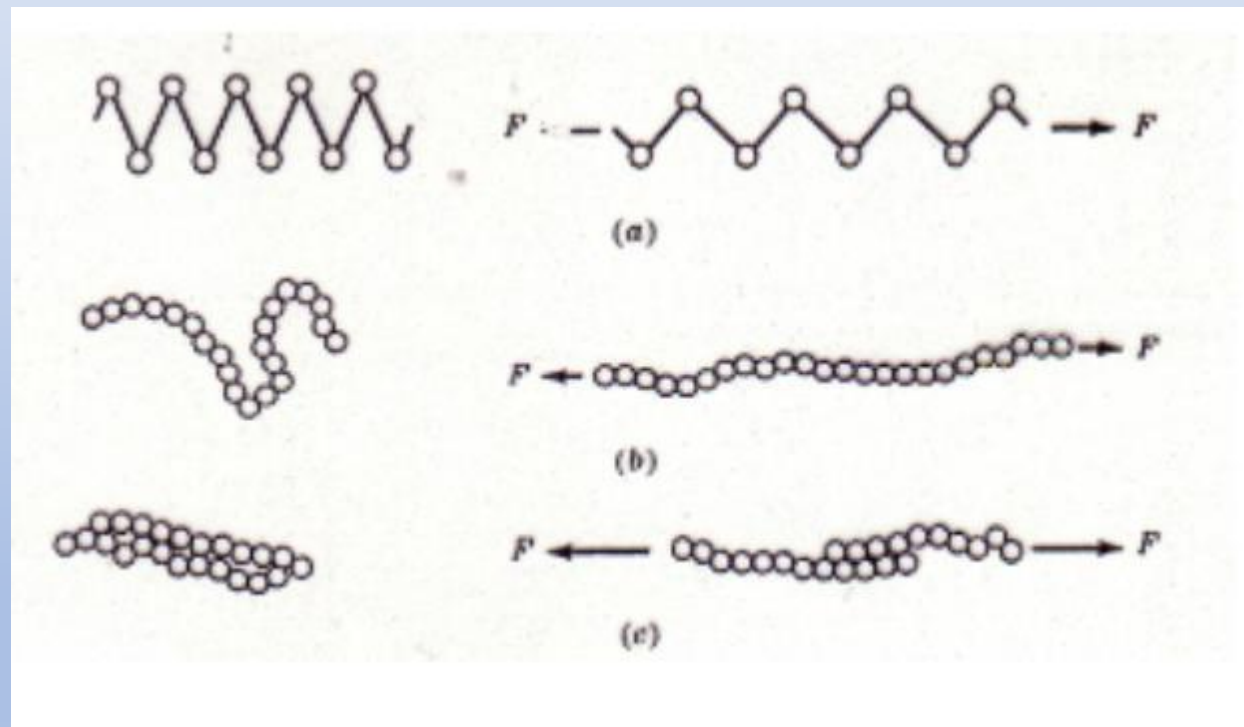
Ελαστική παραμόρφωση είναι η παραμόρφωση που μπορεί να ανακτηθεί μετά την αποφόρτιση

Ιξώδης παραμόρφωση είναι η παραμόρφωση που δεν μπορεί να ανακτηθεί μετά την αποφόρτιση



Ελαστική, Ελαστοπλαστική και Πλαστική Συμπεριφορά των Πολυμερών

Deformation mechanisms in polymeric materials:
(a) elastic deformation by extension of main-chain carbon covalent bonds, (b) elastic or plastic deformation by main-chain uncoiling, and (c) plastic deformation by chain slippage.



Βισκοελαστική Συμπεριφορά των Πολυμερών

Οι δύο παραπάνω περιπτώσεις περιγράφουν δύο ακραίους τύπους συμπεριφοράς των υλικών. Στην πράξη, σε κάθε χρονική στιγμή, η συμπεριφορά του κάθε υλικού παρουσιάζει ταυτόχρονα στοιχεία και από τους δύο παραπάνω τύπους συμπεριφοράς. Απλά, ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος, κάθε φορά ένας από τους παραπάνω τύπους θα είναι περισσότερο ή λιγότερο έντονος. Δηλαδή η συμπεριφορά των υλικών μπορεί να χαρακτηριστεί ταυτόχρονα ως ιξώδης και ελαστική. Μία τέτοια συμπεριφορά ονομάζεται **ιξωδοελαστική ή βισκοελαστική (viscoelastic behaviour)**. Τα πολυμερή ακόμα και σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος παρουσιάζουν έντονη βισκοελαστική συμπεριφορά. Αντίθετα, στα μέταλλα η βισκοελαστική συμπεριφορά εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Βισκοελαστική Συμπεριφορά

- Τα πλαστικά ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος, παρουσιάζουν έντονη βισκοελαστική συμπεριφορά.
- Αυτό σημαίνει ότι:

Η συμπεριφορά τους παρουσιάζει ταυτόχρονα τα χαρακτηριστικά των ιξωδών ρευστών και των ελαστικών στερεών.

- Έτσι, όταν ένα πλαστικό καταπονείται μηχανικά, ένα μέρος της ενέργειας αποβάλλεται με την μορφή θερμότητας και ένα άλλο αποθηκεύεται με την μορφή ελαστικής ενέργειας.
- Η βισκοελαστική συμπεριφορά εξαρτάται άμεσα και έμμεσα (δηλ. εξαρτάται από τον ρυθμό φόρτισης, παραμόρφωσης ή θέρμανσης) από τον χρόνο.
- Τα γνωστά από την στατική διαγράμματα τάσεων – παραμορφώσεων χρησιμοποιούνται για την περιγραφή σε **τρέχοντα χρόνο** (*short-term*) της μηχανικής συμπεριφοράς των πλαστικών.

Γραμμική και μη-Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

Κατά την βισκοελαστική συμπεριφορά, σε δεδομένη θερμοκρασία, η τάση είναι συνάρτηση τόσο της παραμόρφωσης όσο και του χρόνου. Δηλαδή θα ισχύει μία **καταστατική εξίσωση** της μορφής:

$$\sigma = f(\varepsilon, t, d\varepsilon/dt, T, dT/dt, M, dM/dt, \dots)$$

όπου υπάρχει μία άμεση και μία έμμεση εξάρτηση από τον χρόνο.

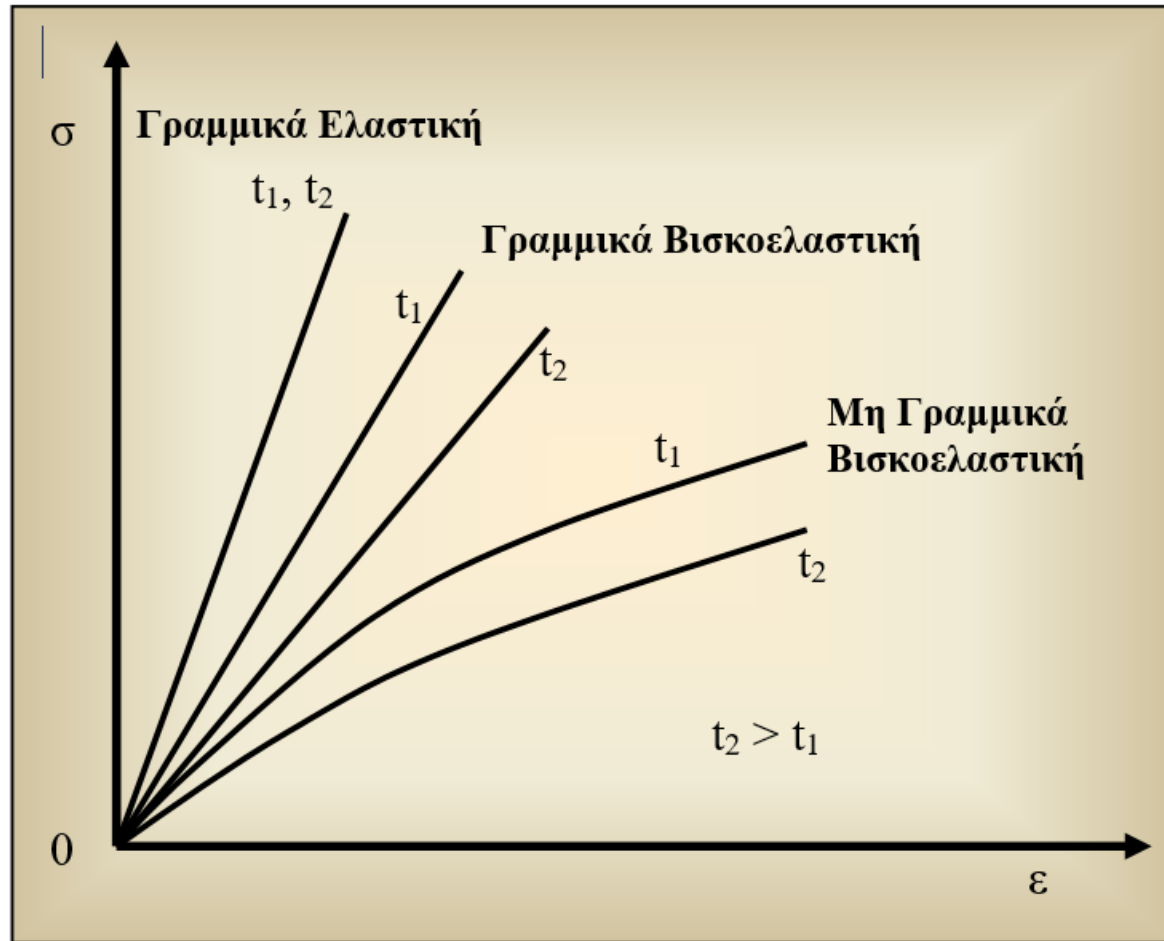
Η βισκοελαστική συμπεριφορά, ακριβώς όπως και η ελαστική, διακρίνεται σε **γραμμική και μη γραμμική βισκοελαστική συμπεριφορά**.

Γραμμική και μη-Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε την εξής διαφορά.

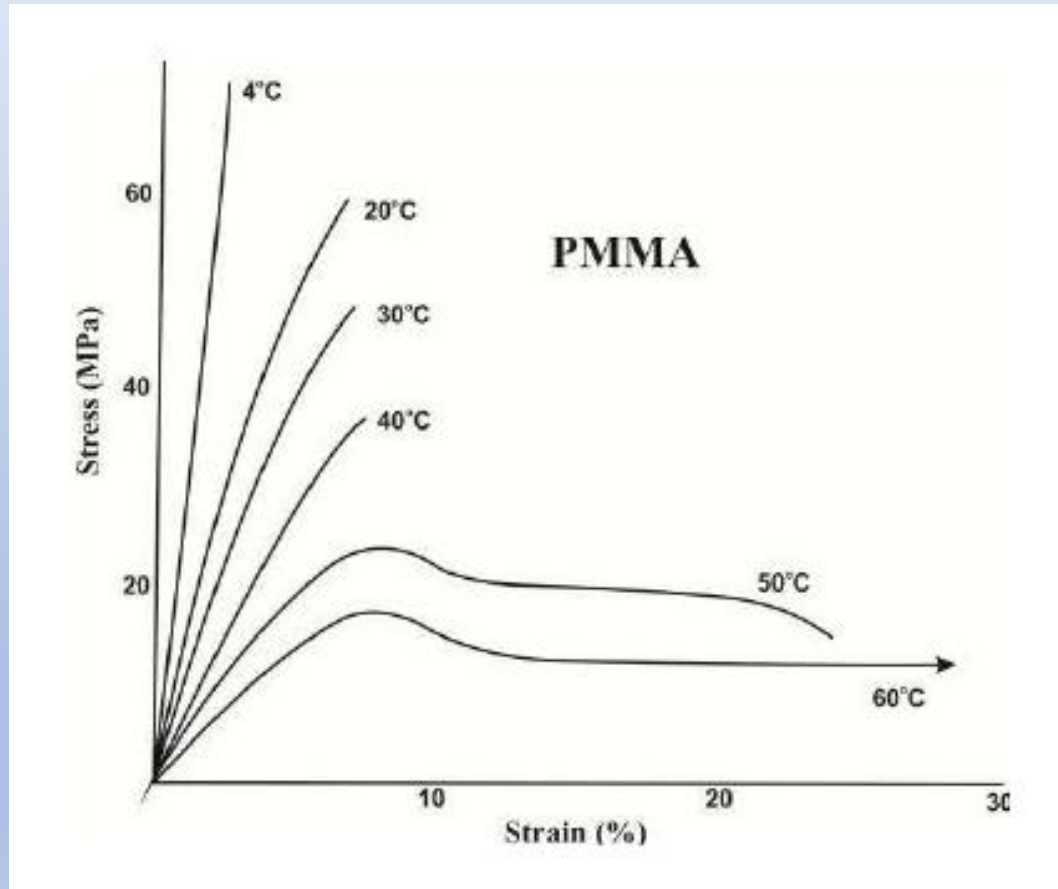
- α) Στην **γραμμικά ελαστική συμπεριφορά**, ανεξάρτητα από την χρονική στιγμή που γίνεται η παρατήρηση, η καμπύλη τάσεων-παραμορφώσεων είναι μία και μοναδική.
- β) Στην **γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά**, σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί και μία διαφορετική καμπύλη μεταβολής σ-ε η οποία είναι ευθύγραμμη.
- γ) Στη **μη-γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά**, σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί και διαφορετική καμπύλη μεταβολής σ-ε η οποία είναι μη ευθύγραμμη.

Καμπύλες σ-ε για τις διάφορες συμπεριφορές



Οι τρεις παραπάνω συμπεριφορές φαίνονται στο Σχήμα

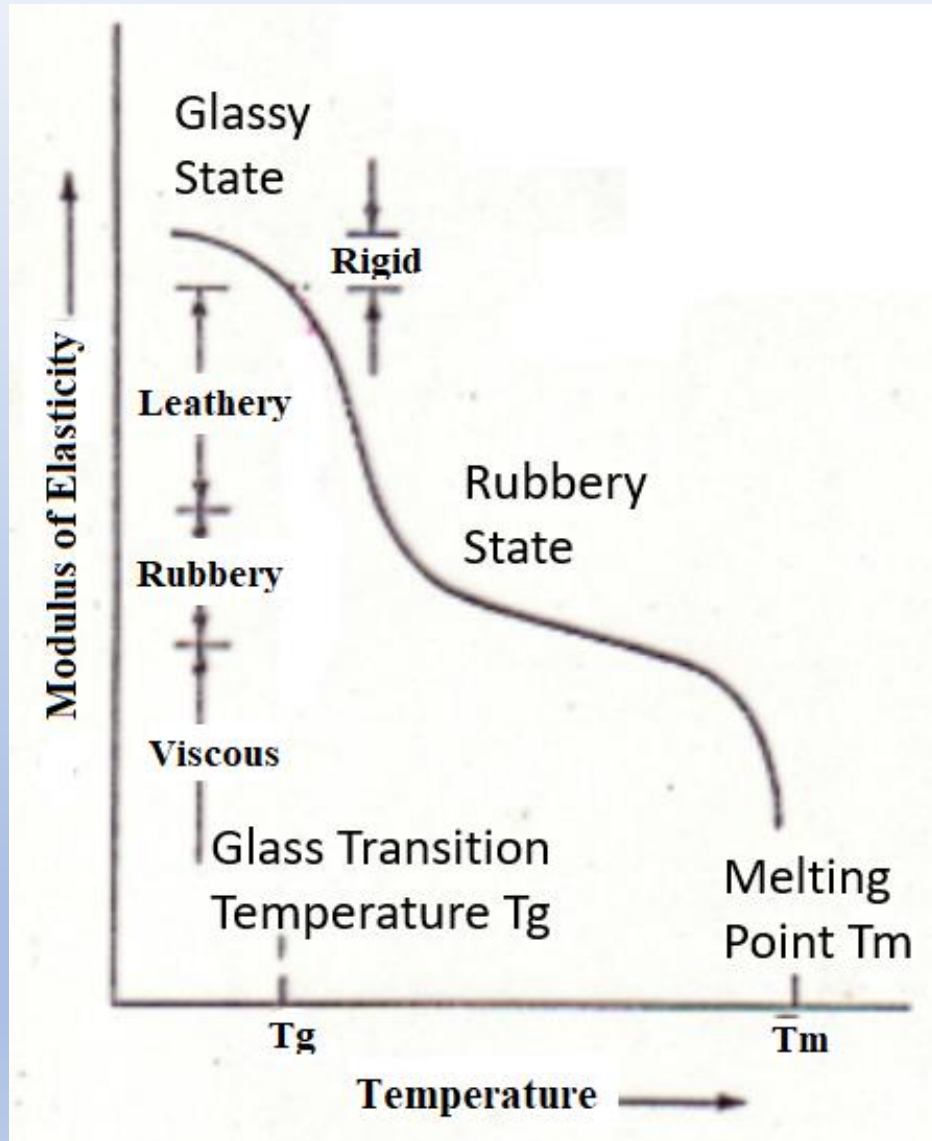
Επίδραση της Θερμοκρασίας στη συμπεριφορά σε εφελκυσμό του PMMA



Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία, το πολυμερές από ψαθυρή συμπεριφορά, παρουσιάζει όλκιμη συμπεριφορά.

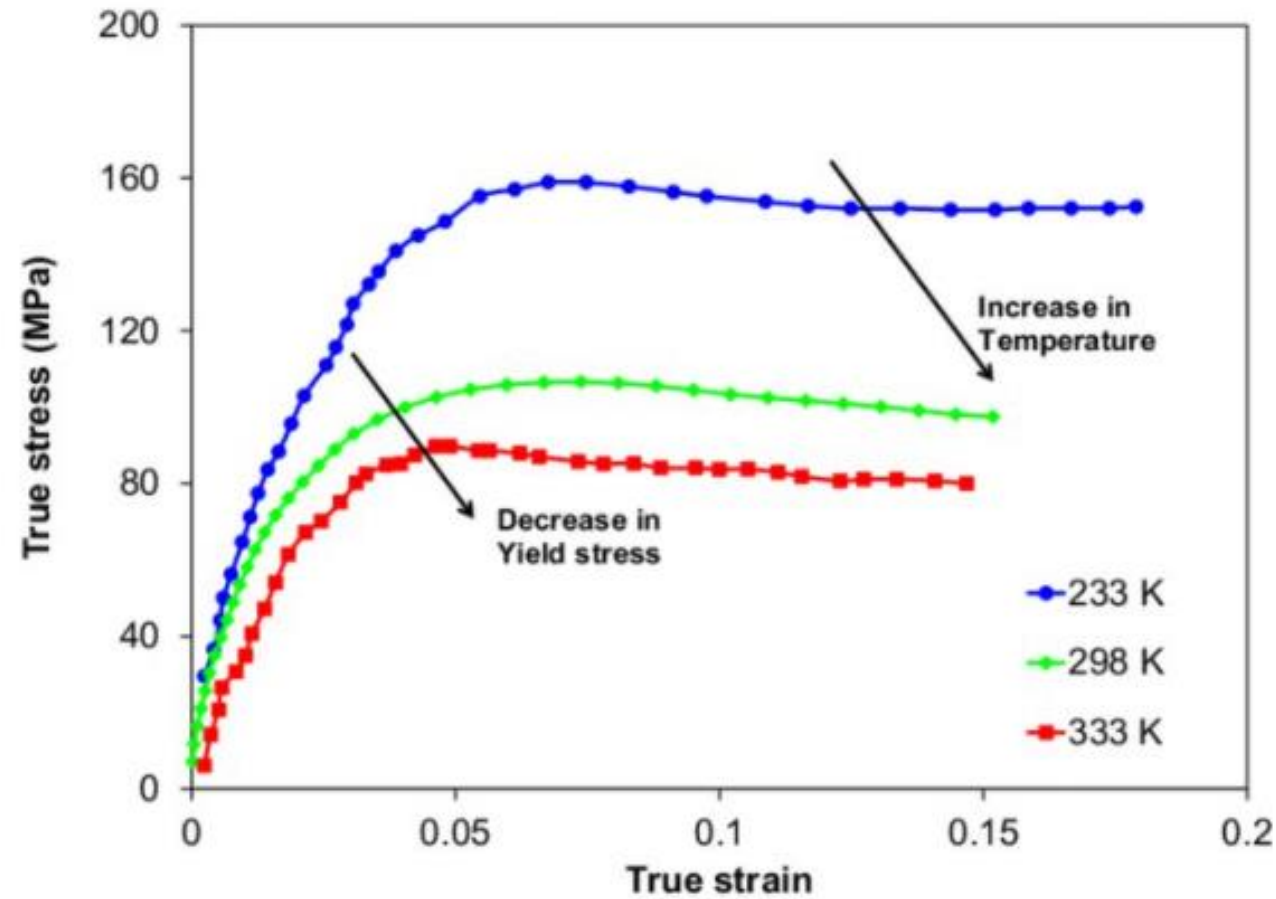
Όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή, η κινητικότητα των μακρομορίων είναι περιορισμένη και επομένως, και η παραμόρφωση που μπορεί να παρουσιάσει το πολυμερές είναι μικρή. Άρα το μέτρο είναι υψηλό, η αντοχή υψηλή και η παραμόρφωση θραύσης μικρή. Τα αντίθετα συμβαίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ



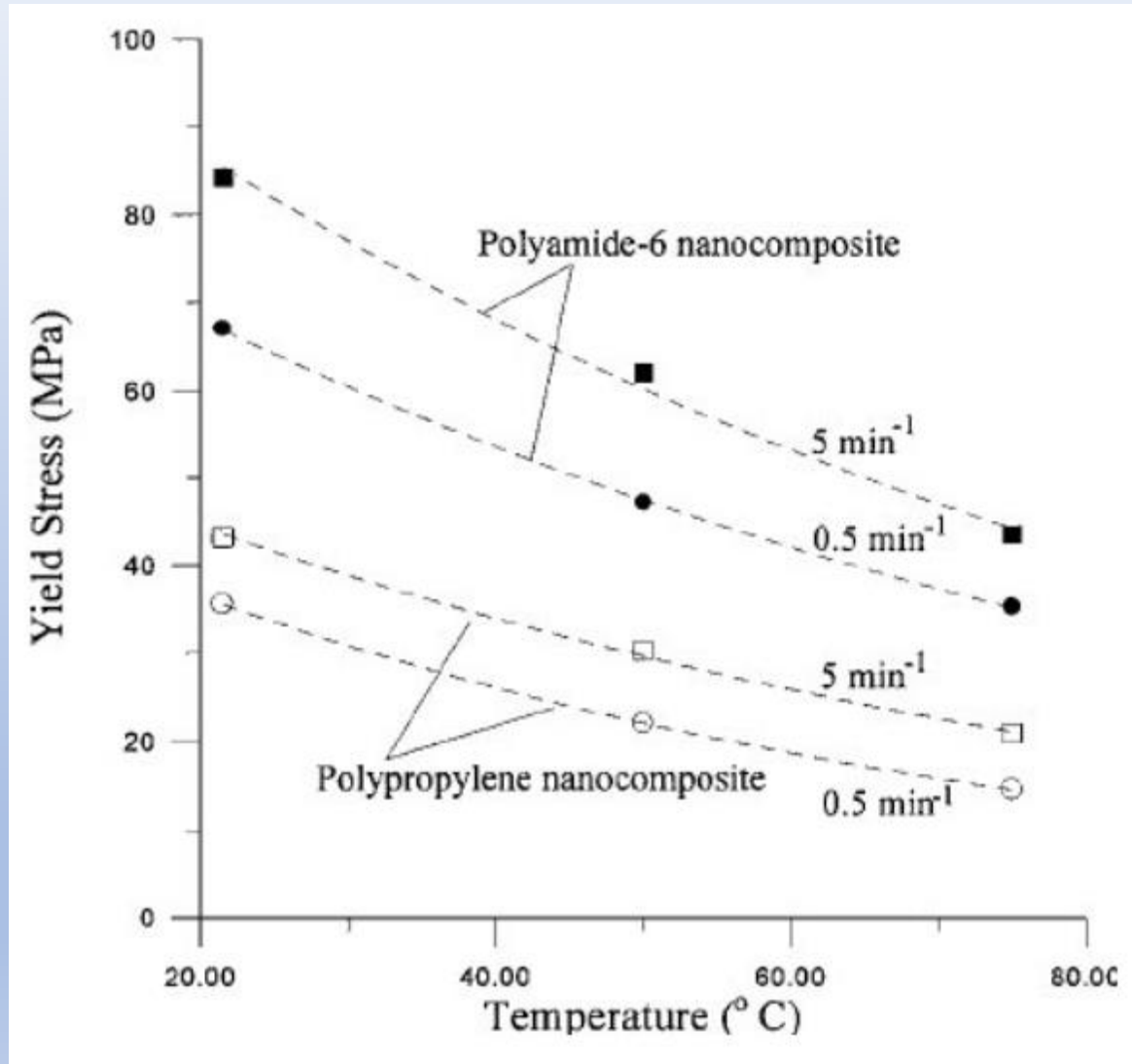
Η καμπύλη $E=f(T)$, παρουσιάζει δύο plateau. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, τα μακρομόρια παρουσιάζουν μικρή κινητικότητα και επομένως το πολυμερές έχει υψηλό μέτρο και αντοχή και μικρή παραμόρφωση θραύσης. Η περιοχή αυτή ονομάζεται **Glassy State**. Όσο αυξάνει η θερμοκρασία, τόσο αυξάνει η κινητικότητα των μακρομορίων και επομένως το μέτρο μειώνεται. Σε κάποια περιοχή θερμοκρασιών παρατηρείται ΑΠΟΤΟΜΗ πτώση του μέτρου. Η περιοχή αυτή ονομάζεται **Transition Region** (περιοχή μετάβασης) και η μέση θερμοκρασία της περιοχής αυτής ονομάζεται **Glass-Transition Temperature** (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης). Στη συνέχεια έχουμε το δεύτερο plateau όπου το πολυμερές συμπεριφέρεται σαν rubber. Η περιοχή αυτή ονομάζεται **Rubbery State**. Για ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες το πολυμερές οδηγείται στην τήξη και η χαρακτηριστική θερμοκρασία ονομάζεται **melting point** (σημείο τήξης).

Επίδραση της Θερμοκρασίας στην καμπύλη $\sigma - \epsilon$



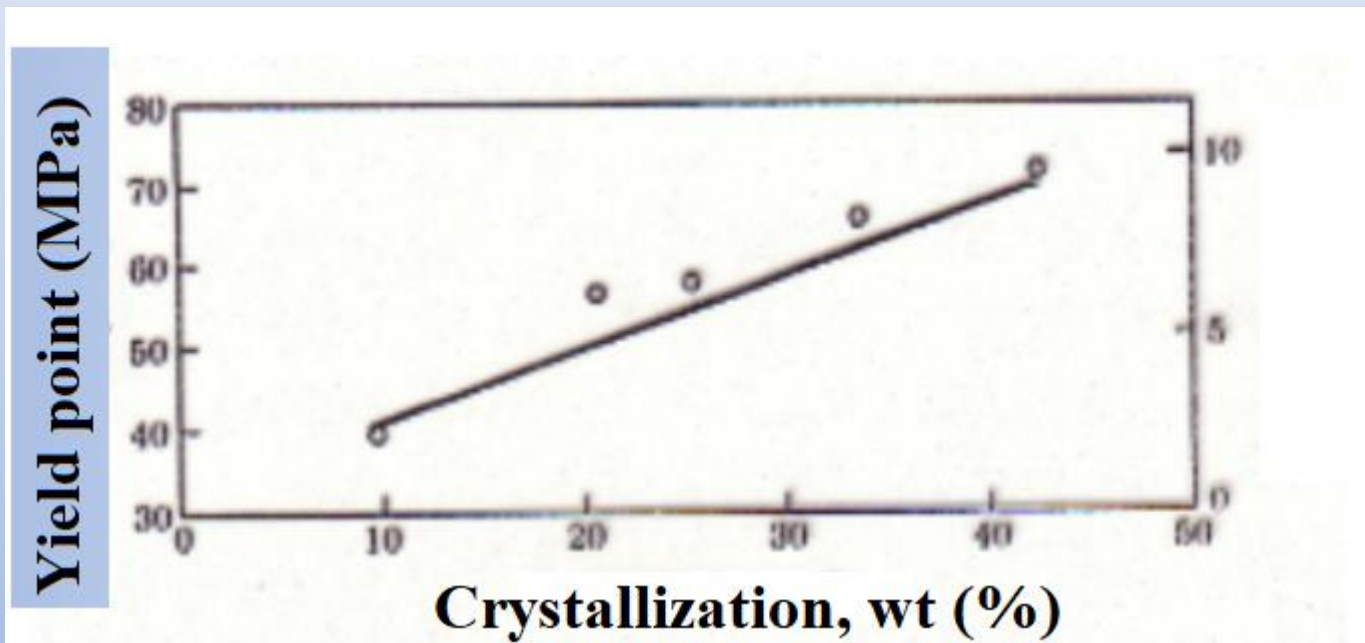
Πειραματικές καμπύλες που δείχνουν ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, μειώνονται το Μέτρο Ελαστικότητας, το Όριο Διαρροής και η Αντοχή.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ



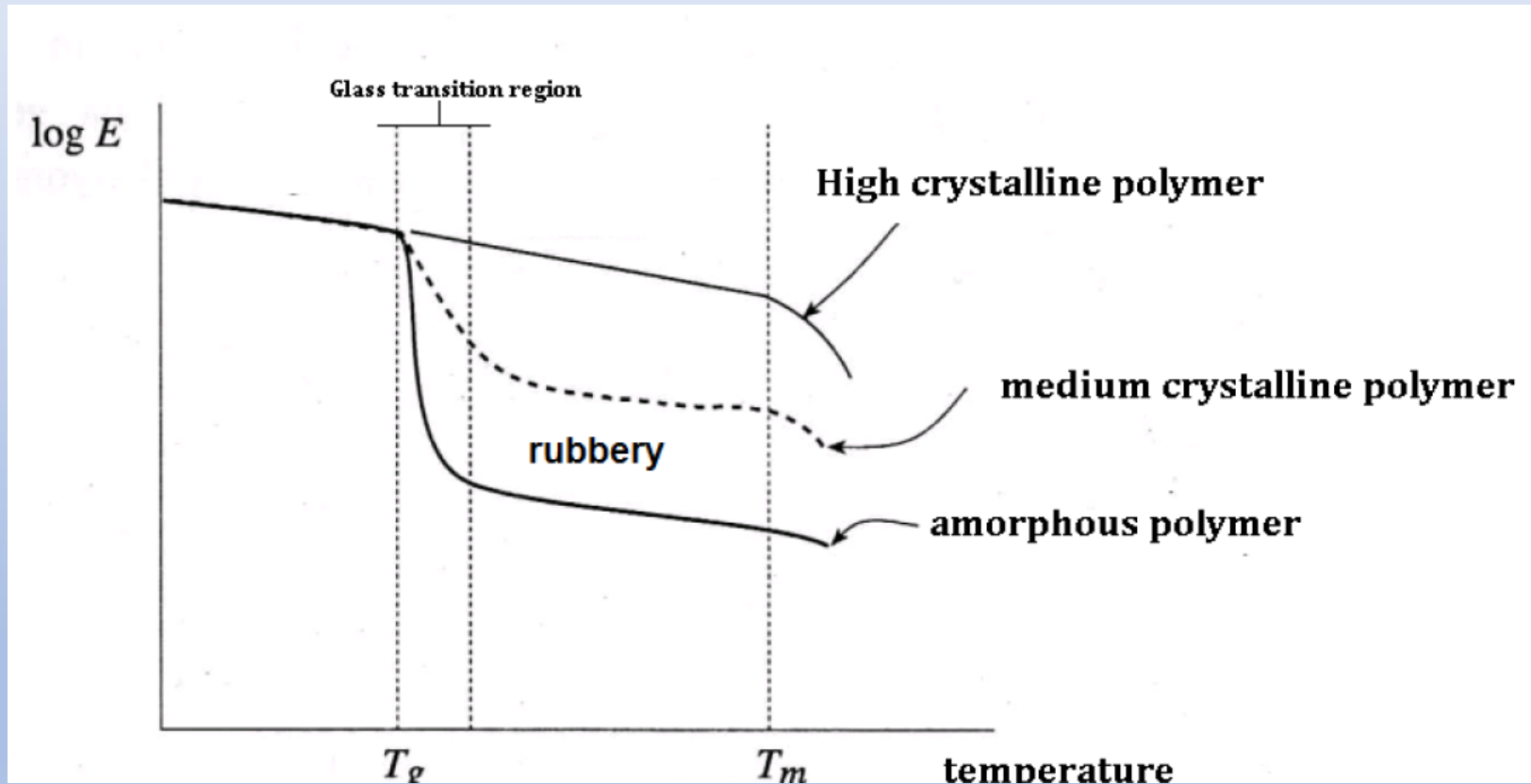
Η **τάση διαρροής** (*Yield Stress*) ενός πολυμερούς, μειώνεται με την **θερμοκρασία**, ενώ αυξάνεται με τον **ρυθμό παραμόρφωσης** (*Strain Rate*).

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ



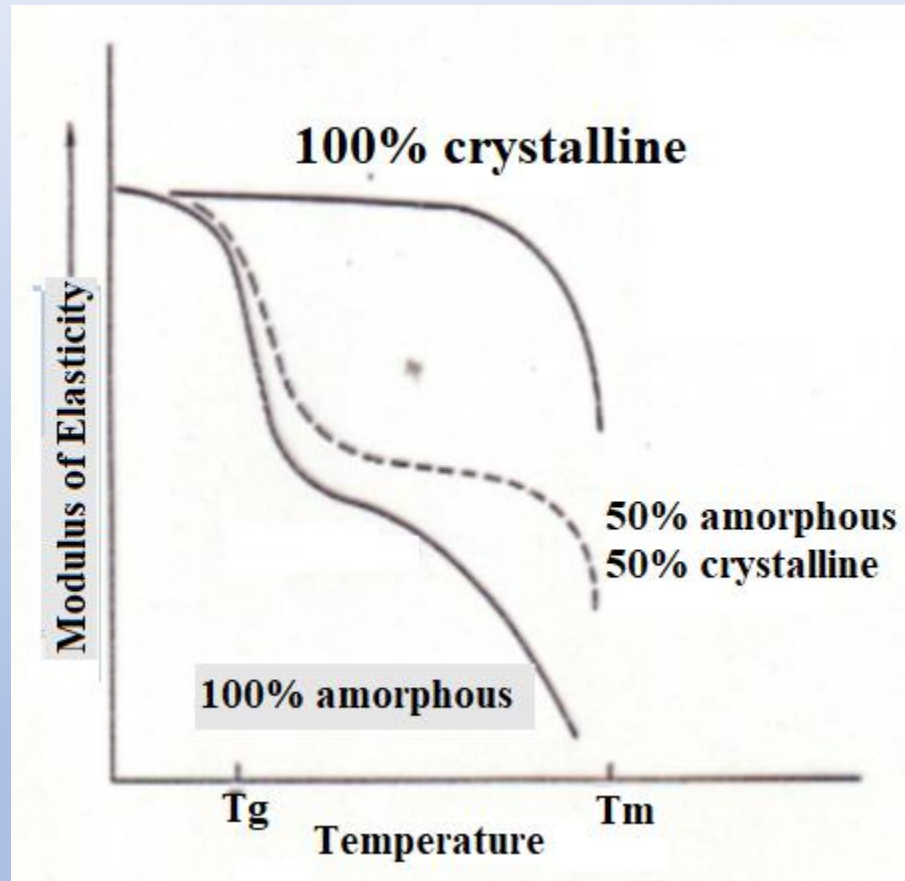
Η τάση διαρροής (εδώ του Nylon 6,6), αυξάνει με το ποσοστό των κρυστάλλων σε αυτό (κρυσταλλικότητα).

Μεταβολή του Μέτρου με την Θερμοκρασία στα Πολυμερή-Επίδραση της Κρυσταλλικότητας



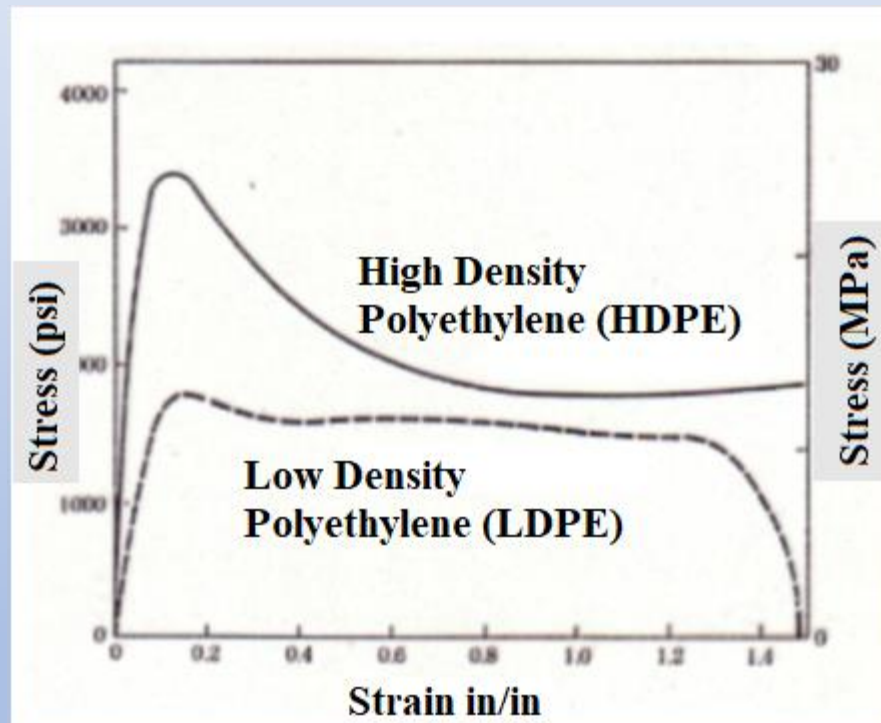
Επίδραση της
Κρυσταλλικότητας
και της
Θερμοκρασίας στο
Μέτρο
Ελαστικότητας
πολυμερούς

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΡΟ



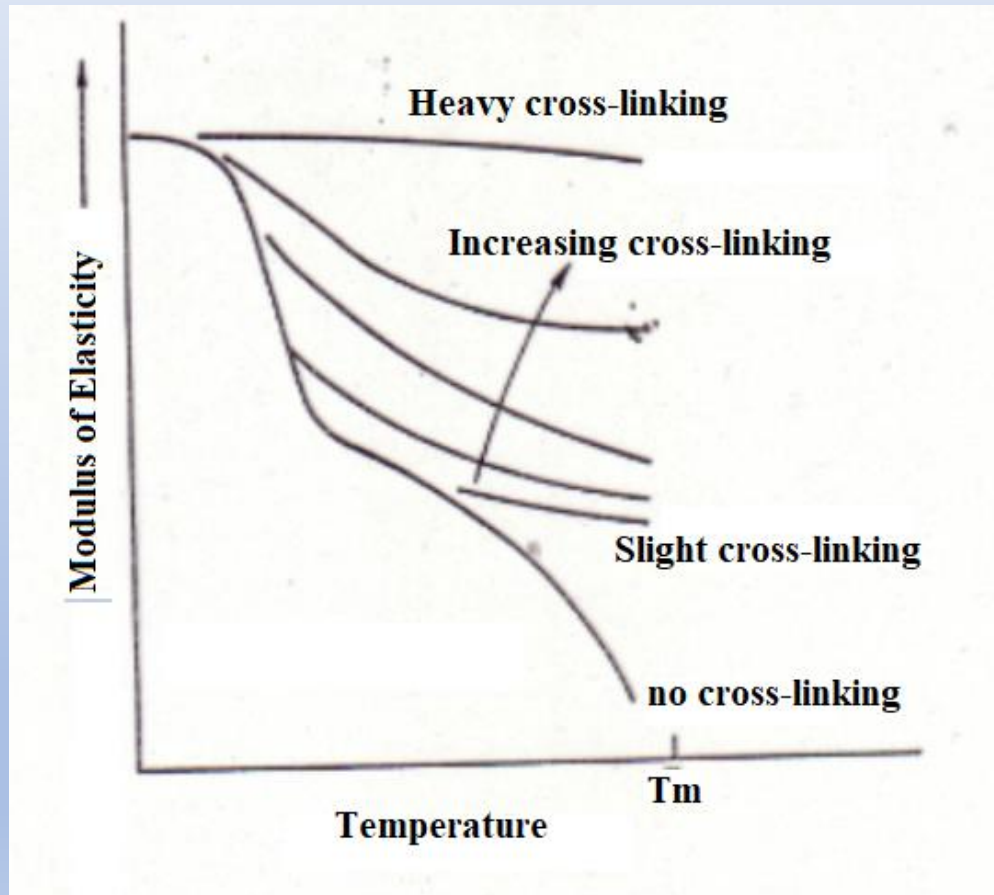
- Αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας (= αριθμός των κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου), αυξάνει το μέτρο για την ίδια θερμοκρασία.
- Επίσης, παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας, αυξάνει και η τιμή της T_g .

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ (HDPE – LDPE)



Παρατηρούμε ότι το **HDPE** (**H**igh **D**ensity **P**oly-**E**thylene) το οποίο περιέχει κρυστάλλους που μειώνουν την κινητικότητα των μακρομορίων λόγω αγκύρωσής τους στις επιφάνειες των κρυστάλλων, παρουσιάζει μεγαλύτερο μέτρο και αντοχή από το **LDPE** (**L**ow **D**ensity **P**oly-**E**thylene).

Επίδραση του CROSSLINKING στην Μηχανική Συμπεριφορά των Θερμοσκληρυνόμενων Πολυμερών



Όσο αυξάνει η πυκνότητα των σταυροδεσμών (cross-link density), τόσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο του πολυμερούς.

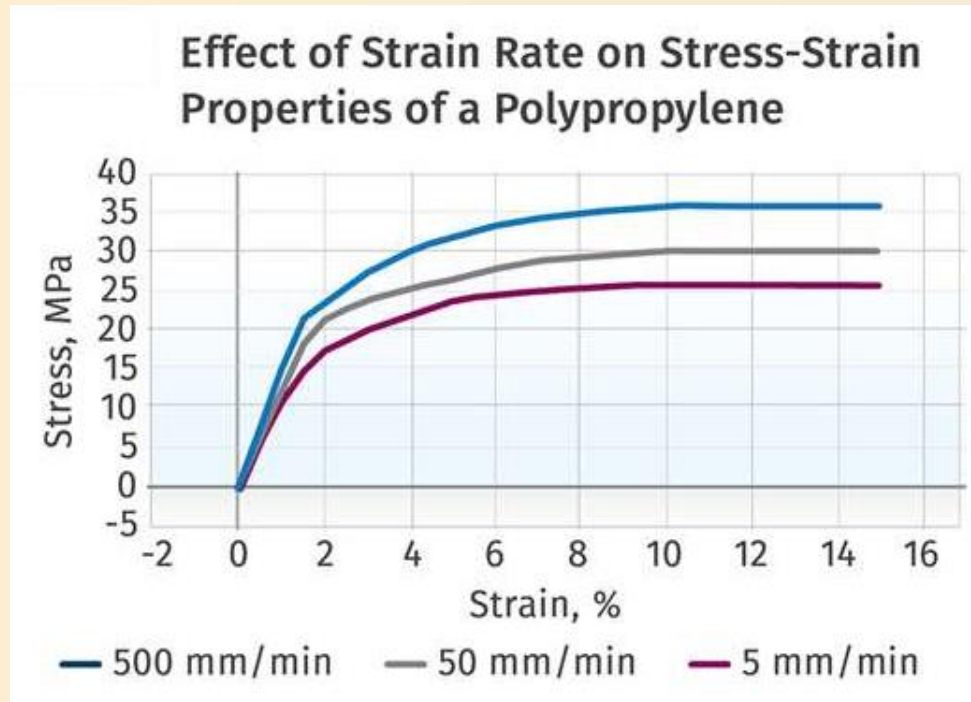
Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση του πλήθους των σταυροδεσμών οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας των μακρομορίων, και επομένως, στην μείωση της παραμόρφωσης λόγω επιβολής μηχανικού φορτίου. Επομένως, το υλικό παρουσιάζει, μεγαλύτερο μέτρο, μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και μικρότερη παραμόρφωση θραύσης (πιο ψαθυρό).

Επίδραση του Ρυθμού Παραμόρφωσης (Strain-Rate)

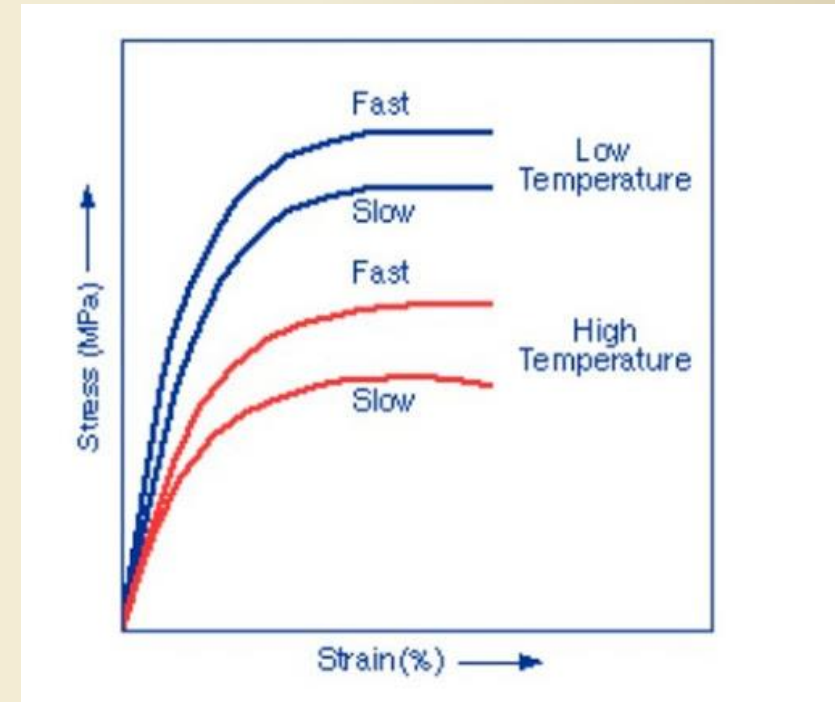
Επίδραση του Ρυθμού Παραμόρφωσης

Μία άλλη ενδιαφέρουσα παράμετρος είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης. Αν ένα πλαστικό εφελκύεται με υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης παρουσιάζει μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με εκείνο που αντιστοιχεί σε μικρό ρυθμό παραμόρφωσης. Επίσης, σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης τα πλαστικά συμπεριφέρονται ψαθυρά. Αυτό το φαινόμενο φαίνεται στο Σχήμα

Επίδραση της ταχύτητας παραμόρφωσης και της θερμοκρασίας στην καμπύλη σ-ε πολυμερούς

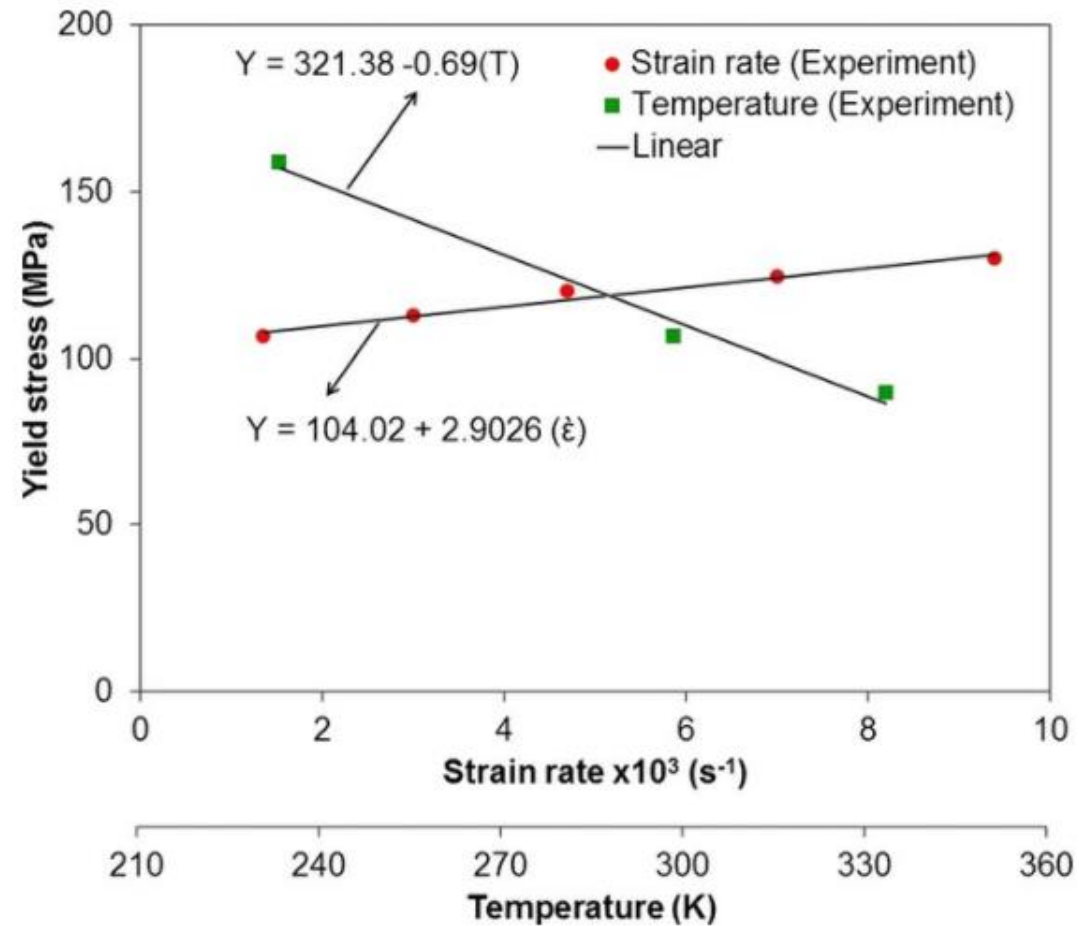


Όσο αυξάνει ο ρυθμός παραμόρφωσης, τόσο αυξάνουν το Μέτρο και η Αντοχή, ενώ μειώνεται η παραμόρφωση σε θραύση.



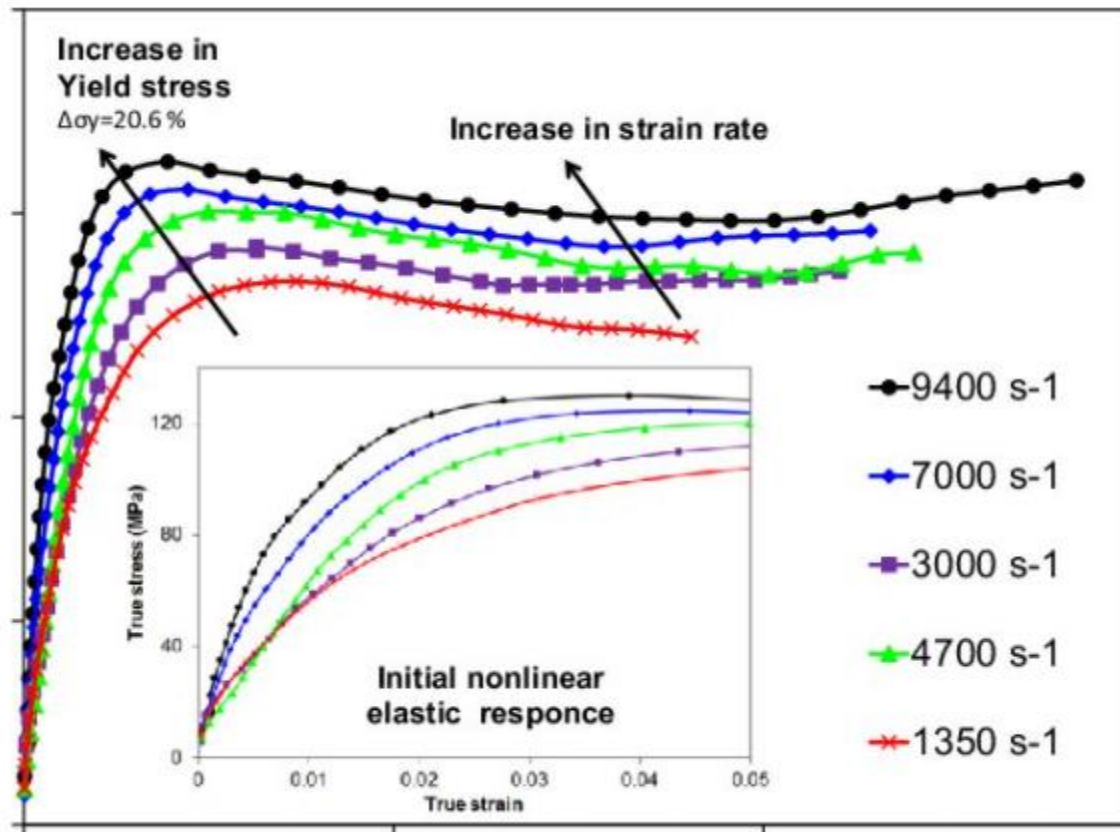
Όσο αυξάνει η θερμοκρασία, τόσο μειώνονται το Μέτρο και η Αντοχή, ενώ αυξάνει η παραμόρφωση σε θραύση.

Επίδραση του Ρυθμού Παραμόρφωσης και της Θερμοκρασίας στην Τάση Διαρροής



Πειραματικές καμπύλες που δείχνουν ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, μειώνεται γραμμικά το Όριο Διαρροής ενώ αυξανόμενου του ρυθμού παραμόρφωσης, αυξάνει γραμμικά το όριο διαρροής του πολυμερούς.

Επίδραση του Ρυθμού Παραμόρφωσης στην Καμπύλη $\sigma - \epsilon$

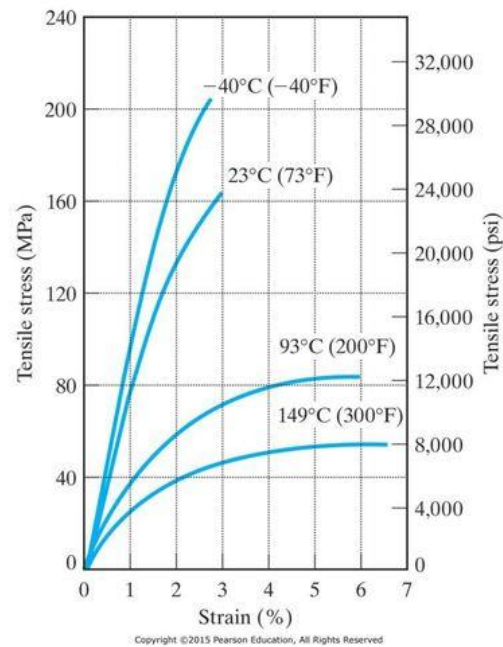


Πειραματικές καμπύλες που δείχνουν ότι αυξανόμενου του ρυθμού παραμόρφωσης (strain-rate), αυξάνουν το Μέτρο Ελαστικότητας, το Όριο Διαρροής και η Αντοχή.

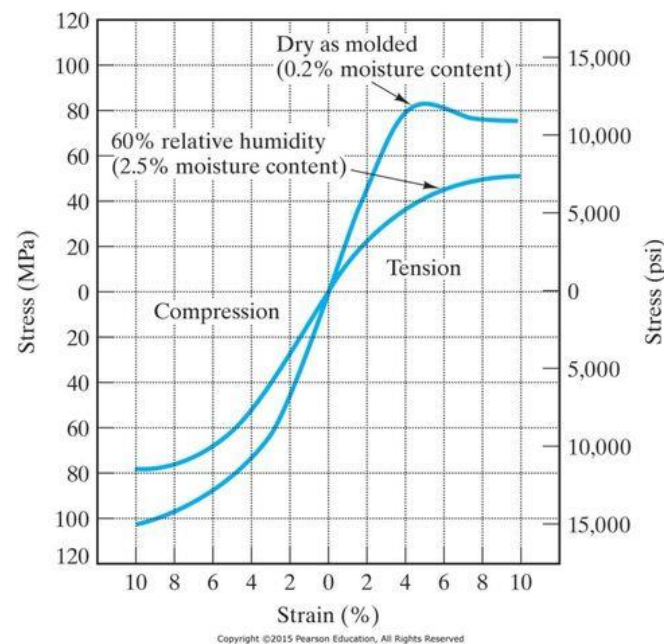
Επίδραση της Υγρασίας στη Καμπύλη σ-ε των Πολυμερών

Mechanical Properties of Polymers

Tensile stress – strain curves for a polyester
_ effect of temperature



Tension and compression stress – strain curves
for a nylon 66 at 23°C_ effect of relative humidity



Η υγρασία λειτουργεί ως λιπαντικό.

Αυξανόμενου του ποσοστού της υγρασίας, αυξάνει η κινητικότητα των μακρομορίων, και μειώνονται η αντοχή και το μέτρο.

Η υγρασία καθιστά το πολυμερές πιο όλκιμο.

Glass Transition Temperature

Η **Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης** (*Glass Transition Temperature*), T_g , είναι μία θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές μεταβαίνει από την **υαλώδη κατάσταση** (*glassy state*) στην **ελαστομερική κατάσταση** (*rubbery state*).

Όλα τα **άμορφα πολυμερή** (*amorphous polymers*) σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες έχουν τα χαρακτηριστικά των γυαλιών, σχετικά με την δυσκαμψία, την σκληρότητα, και την ψαθυρότητα.

Οι άμορφες περιοχές των **μερικώς κρυσταλλικών πολυμερών** (*partially crystalline polymers*), σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση.

Η ένταση των φαινομένων που συνδέονται με την T_g , μειώνεται με την μείωση του ποσοστού της άμορφης φάσης των πολυμερών.

Glass Transition Temperature

- Στην **υαλώδη κατάσταση** το πολυμερές διαθέτει υψηλό μέτρο ενώ συμπεριφέρεται ψαθυρά. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται μικρού πλάτους ταλαντώσεις και μικρής έκτασης περιστροφές των ατόμων καθώς και τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας.
- Στην **ελαστομερική κατάσταση** το πολυμερές διαθέτει χαμηλό μέτρο ενώ συμπεριφέρεται όλκιμα. Στην περιοχή αυτή των θερμοκρασιών παρατηρούνται μεγάλου πλάτους ταλαντώσεις και μεγάλης έκτασης περιστροφές των ατόμων καθώς και τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας.
- Τα **άμορφα πολυμερή** (*amorphous polymers*) παρουσιάζουν μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g (δεν παρουσιάζουν θερμοκρασία τήξης).
- Τα **ημικρυσταλλικά πολυμερή** (*semi-crystalline polymers*) παρουσιάζουν τόσο υαλώδη θερμοκρασία, T_g , όσο και θερμοκρασία τήξης (melting temperature), T_m .

Glass Transition Temperature

- Κάποια πολυμερή, όπως το PS και το PMMA, χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες κάτω της T_g τους. Σε αυτές τις θερμοκρασίες αυτά τα πολυμερή είναι δύσκαμπτα και ψαθυρά ενώ η T_g είναι υψηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου.
- Πολυμερή, όπως τα ελαστομερή polyisobutylene και το polyisoprene, χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω της T_g τους. Σε αυτές τις θερμοκρασίες αυτά τα πολυμερή είναι εύκαμπτα και όλκιμα ενώ η T_g είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου.

Τα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή

Τα **ημι-κρυσταλλικά πολυμερή** είναι μια διακριτή κατηγορία πολυμερών που αποτελούνται από μακρομόρια τα οποία απεικονίζονται ως μακρές αλυσίδες κατασκευασμένες από την επανάληψη μιας μοναδικής χημικής μονάδας επανάληψης, που ονομάζεται **μονομερές**.

Λόγω της φύσης της μακράς αλυσίδας, τα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα φαινομένων, όπως η **υαλώδης μετάβαση** και η **ιξωδοελαστική συμπεριφορά**, που τα διακρίνει από υπόλοιπα πολυμερή. Ωστόσο, είναι η χημική σύνθεση των πολυμερών εκείνη που επιτρέπει τη διάκριση ενός πολυμερούς από ένα άλλο.

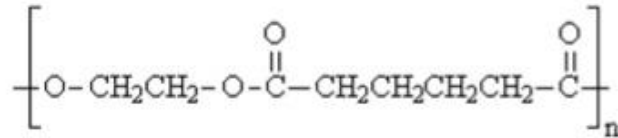
Η συμπεριφορά του μεμονωμένου πολυμερούς καθορίζεται σε πρώτο επίπεδο από τη χημική **σύνθεση** της επαναλαμβανόμενης μονάδας του (δηλ. του μονομερούς) και σε δεύτερο επίπεδο από τη **διαμόρφωση** της κάθε επαναλαμβανόμενης μονάδας της αλυσίδας του πολυμερούς. Αυτό καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο η αλυσίδα του πολυμερούς κάμπτεται και αναδιπλώνεται μέσα τον όγκο που καταλαμβάνει. Κατά συνέπεια, τμήματα της πολυμερούς αλυσίδας μπορούν να βρεθούν σε δύο κύριες καταστάσεις, δηλαδή την **άμορφη κατάσταση** και την **κρυσταλλική κατάσταση**.

Factors Affecting Glass Transition Temperature (T_g)

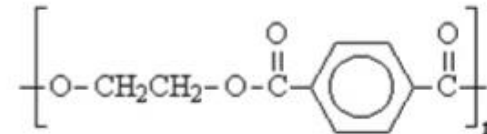
- Molecular weight- T_g is directly proportional to molecular weight of polymer
Short chains have more free volume, T_g for shorter chains will be lower than T_g for long chains
- Cross links- T_g is directly proportional to degree of cross links



- Plasticizer – T_g is inversely proportional to plasticization
Weaken intermolecular force between the polymer chains, reduces T_g
- Flexibility- T_g is inversely proportional to flexibility



Poly(ethylene adipate) $T_g = -70^\circ\text{C}$

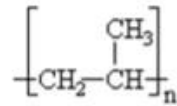


Poly(ethylene terephthalate) $T_g = 69^\circ\text{C}$

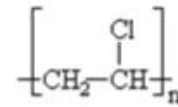
Presence of phenyl group in the chain backbone increases rigidity and T_g

Factors Affecting Glass Transition Temperature (T_g)

- Inter molecular force – T_g is directly proportional to intermolecular force

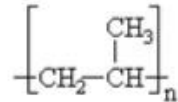


Atactic Polypropylene $T_g = -20^\circ\text{C}$

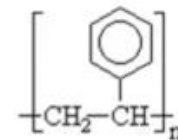


Atactic Poly(vinyl chloride) $T_g = 81^\circ\text{C}$

- Chain Branching: Polymers with more branching have more chain ends, so have more free volume, which reduces T_g , but the branches also hinder rotation, like large side groups, which increases T_g .



Atactic Polypropylene $T_g = -20^\circ\text{C}$



Atactic Polystyrene $T_g = 100^\circ\text{C}$

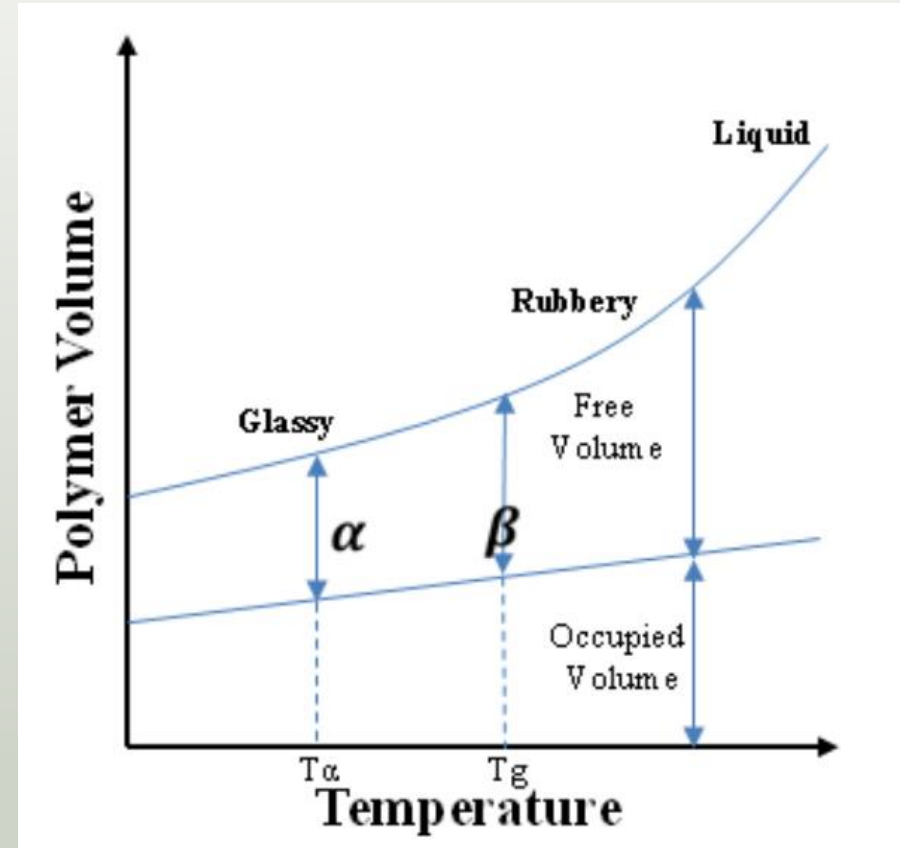
Its possible to alter T_g of polymers when considering polymers for particular end-use

Η Άμορφη Περιοχή

Η άμορφη περιοχή ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς παρουσιάζει μια άτακτη και πεπλεγμένη δομή.

Ο συνολικός όγκος, V_T , που καταλαμβάνεται από το σύστημα των πολυμερικών αλυσίδων μπορεί να χωριστεί σε δύο τμήματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα.

Δηλαδή, στον όγκο που καταλαμβάνεται φυσικά από τις μακρο-αλυσίδες (**Occupied Volume**), V_o , και τον μη-κατειλημμένο όγκο (**Free Volume**), V_f , που συνήθως ονομάζεται **ελεύθερος όγκος**.



Ελεύθερος Όγκος

Ο ελεύθερος όγκος σε ένα πολυμερές είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος που σχετίζεται με τη φυσική του δομή και τις ιδιότητές του.

Ορισμός:

Ελεύθερος όγκος ονομάζεται το μέρος του συνολικού όγκου ενός πολυμερούς που δεν καταλαμβάνεται από τα άτομα ή τις αλυσίδες του πολυμερούς, δηλαδή ο «κενός» ή «μη κατειλημμένος» χώρος ανάμεσα στις αλυσίδες.

Με άλλα λόγια, αν θεωρήσουμε ότι ο συνολικός όγκος (V) ενός πολυμερούς αποτελείται από:

$$V = V_0 + V_f$$

όπου: (V_0) = όγκος που καταλαμβάνεται από τα άτομα (ή ο "κατασκευαστικός" όγκος),

(V_f) = **ελεύθερος όγκος**,

τότε το (V_f) αντιπροσωπεύει τον χώρο μέσα στο υλικό που μπορεί να επιτρέψει **κινήσεις των αλυσίδων ή διάχυση μικρών μορίων**.

Σημασία του ελεύθερου όγκου

Ο ελεύθερος όγκος συνδέεται στενά με πολλές ιδιότητες των πολυμερών, όπως:

- **Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g):** Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και ο ελεύθερος όγκος, μέχρι το πολυμερές να αποκτήσει κινητικότητα και να περάσει από την υαλώδη στη ελαστομερική κατάσταση.
- **Διάχυση μορίων** (π.χ. διαλύτες ή αέρια μέσα στο πολυμερές).
- **Μηχανικές ιδιότητες**, αφού ο ελεύθερος όγκος επηρεάζει την ευκαμψία των αλυσίδων.
- **Θερμική διαστολή**, γιατί η αύξηση θερμοκρασίας αυξάνει τον ελεύθερο όγκο.

Ενδεικτικά:

Σε θερμοκρασίες **κάτω από το T_g** , ο ελεύθερος όγκος είναι μικρός και οι αλυσίδες «παγώνουν» σε μια άκαμπτη διάταξη. Πάνω από το **T_g** , οι αλυσίδες αποκτούν περισσότερη κινητικότητα, καθώς ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται.

Ειδικός Όγκος

Ο ειδικός όγκος (specific volume) ενός πολυμερούς είναι ένα βασικό θερμοδυναμικό μέγεθος που συνδέεται με τη δομή και τη φυσική του κατάσταση.

Ορισμός:

Ο ειδικός όγκος είναι ο όγκος ανά μονάδα μάζας του πολυμερούς.

Δηλαδή:

$$v = V/m$$

όπου

- (v): ειδικός όγκος (συνήθως σε cm^3/g ή m^3/kg)
- (V): συνολικός όγκος του δείγματος
- (m): μάζα του δείγματος

Σχέση του ειδικού όγκου με την πυκνότητα

Ο ειδικός όγκος είναι **το αντίστροφο της πυκνότητας**:

$$v = 1/\rho$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του πολυμερούς.

Έτσι, όταν λέμε ότι ένα πολυμερές έχει μεγαλύτερο ειδικό όγκο, σημαίνει ότι έχει **μικρότερη πυκνότητα** — δηλαδή, οι αλυσίδες του είναι πιο «αραιά» διατεταγμένες ή περιέχει περισσότερο **ελεύθερο όγκο**.

Σχέση ειδικού και ελεύθερου όγκου

Ο συνολικός ειδικός όγκος ενός πολυμερούς μπορεί να θεωρηθεί ως:

$$V = V_0 + V_f$$

όπου

- (V_0) : ειδικός όγκος που αντιστοιχεί στον “κατασκευαστικό” ή “πυρηνικό” όγκο των ατόμων (όγκος που καταλαμβάνουν τα άτομα και δεσμοί),
- (V_f) : ειδικός **ελεύθερος όγκος**.

Η μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία δείχνει πολύ καθαρά τη **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)** — στο γράφημα του (V) έναντι (T) , η καμπύλη έχει **απότομη αλλαγή κλίσης** στο T_g .

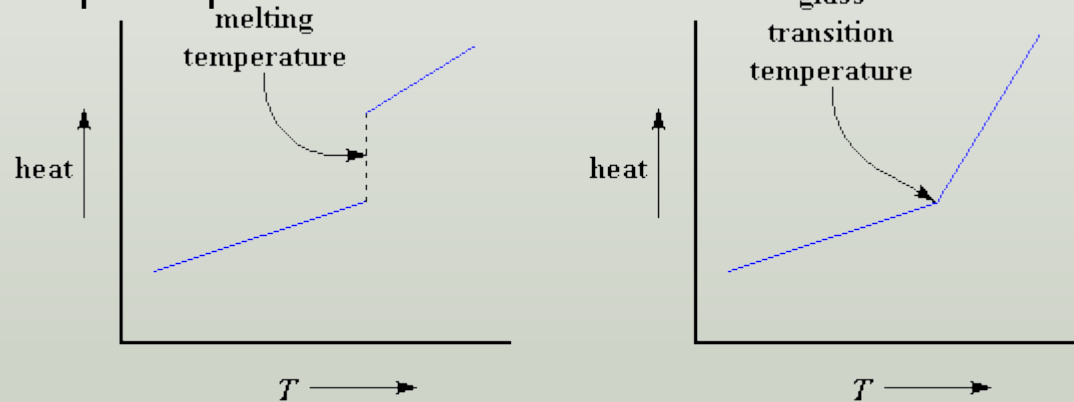
Σημασία του Ειδικού Όγκου

- Χρησιμοποιείται για τον **προσδιορισμό της Tg** από πειραματικά δεδομένα (π.χ. μέσω του TMA).
- Συνδέεται με τη **θερμική διαστολή** και τη **διάχυση**.
- Δείχνει πόσο «**συσκευασμένες**» είναι οι αλυσίδες σε ένα πολυμερές.

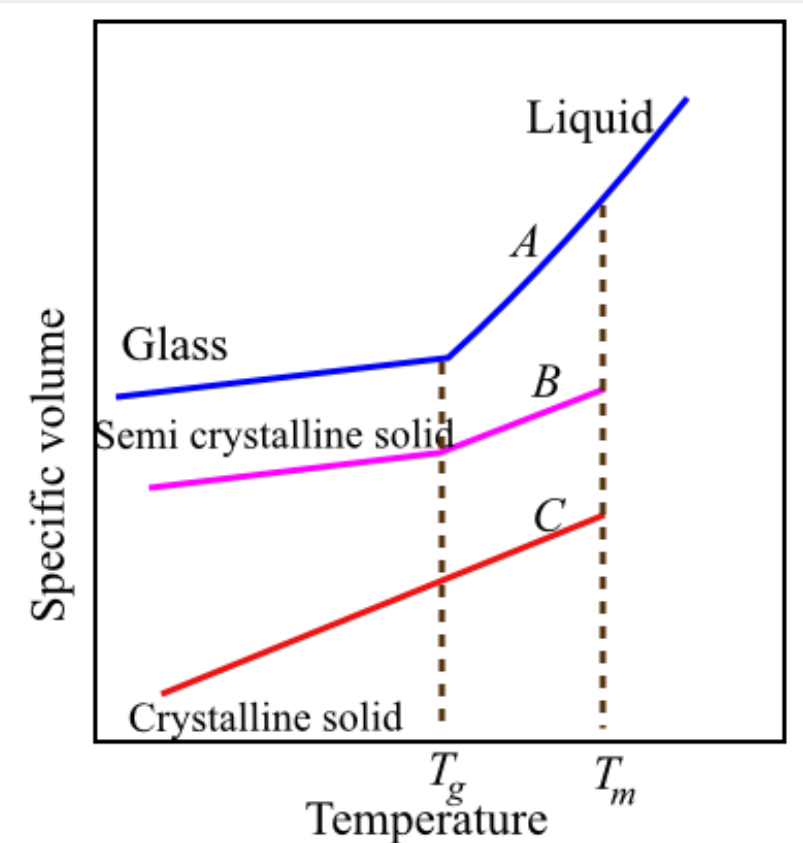
Σημείο Τήξης και T_g

Στη θερμοκρασία τήξης, τα κρυσταλλικά πολυμερή, παρουσιάζουν μία απότομη αύξηση του όγκου τους.

Αυτό οφείλεται στην διαταραχή που προκαλεί η τήξη του πολυμερούς στην μοριακή διάταξη και την αύξηση των δια-μοριακών αποστάσεων με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του ελεύθερου όγκου.



A heat vs. temperature plot for an crystalline polymer, on the left; and a amorphous polymer on the right.



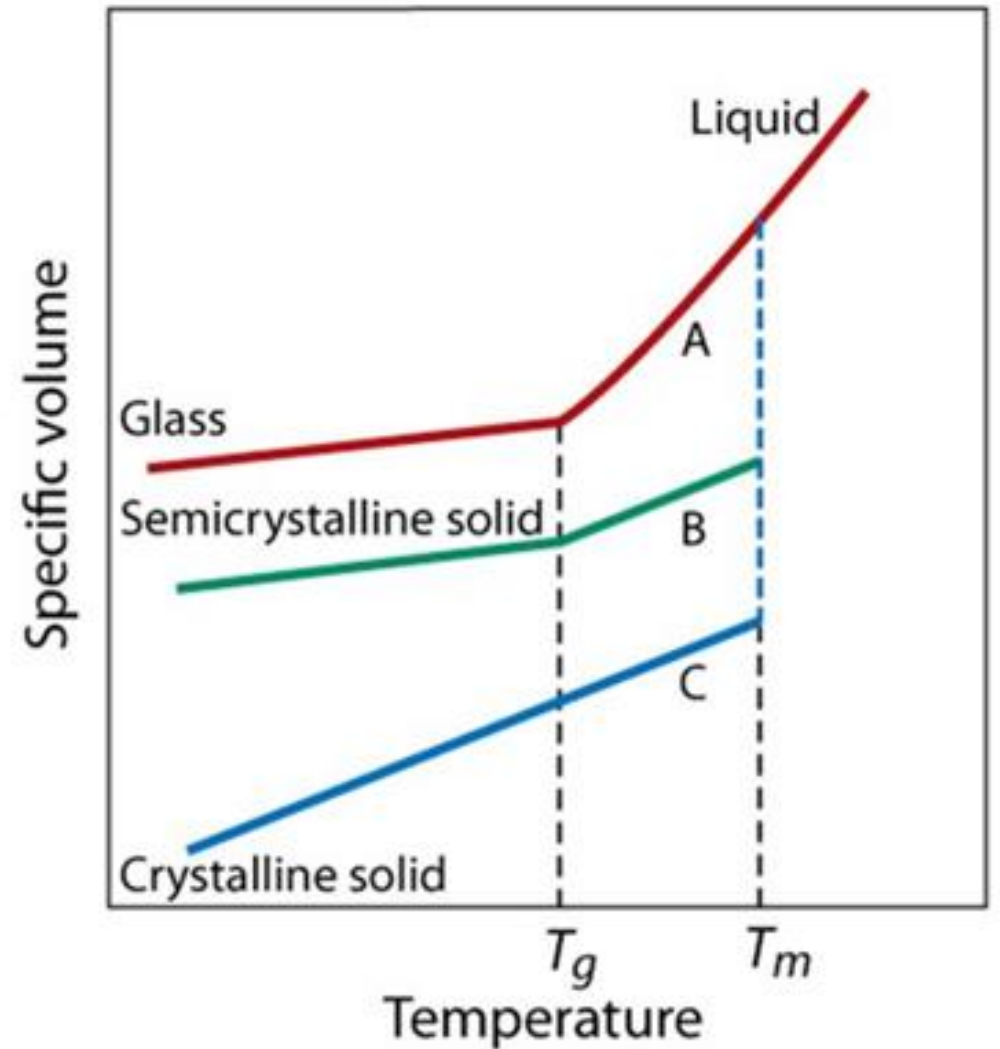
T_m και T_g

Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τις τιμές των T_m και T_g ?

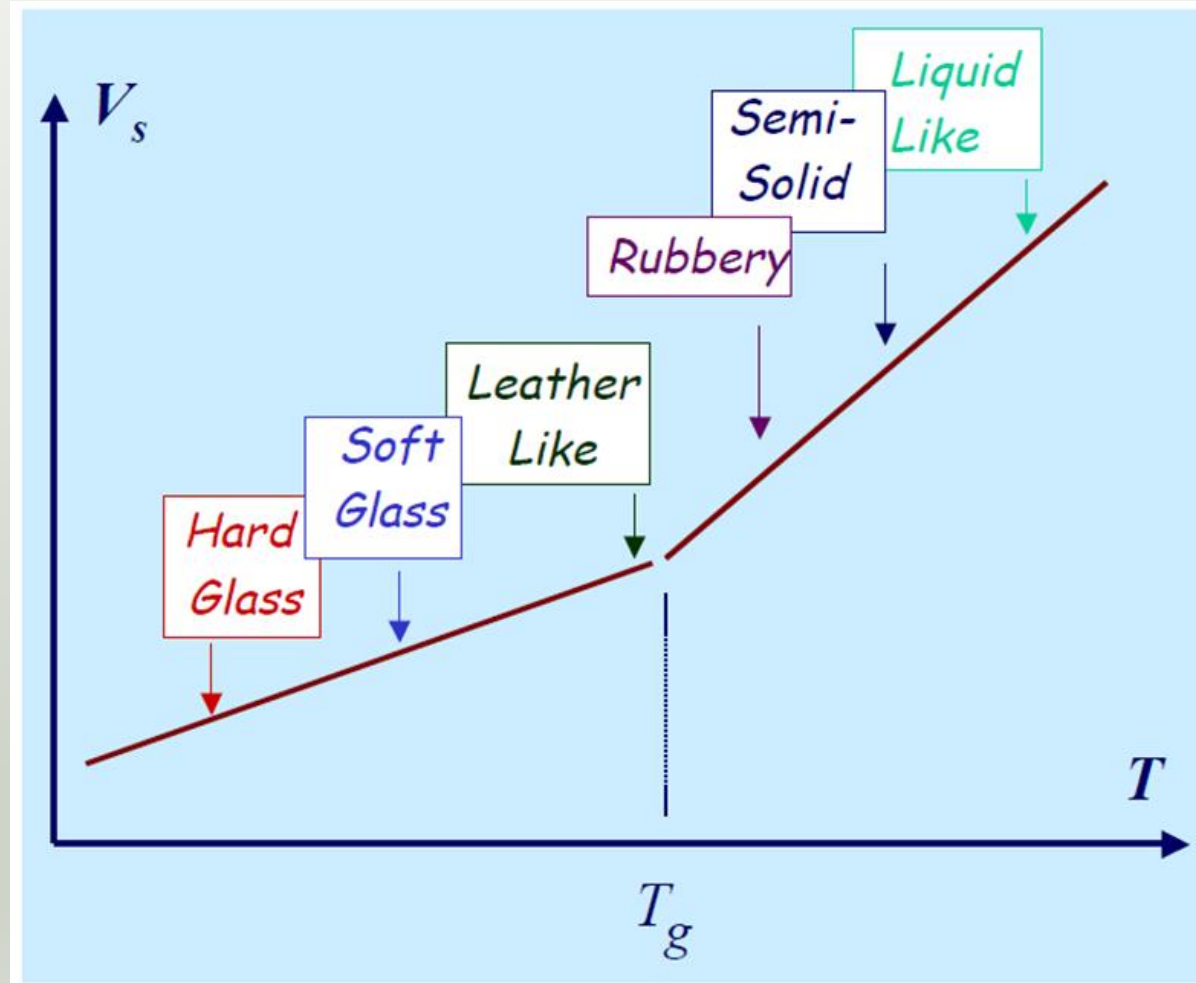
Τόσο η T_m όσο και η T_g αυξάνουν αυξανόμενης της δυσκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας

Η δυσκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας αυξάνει με:

1. Το μέγεθος των πλευρικών αλυσίδων
2. Την ύπαρξη πολικών ομάδων στην κύρια αλυσίδα ή σε πλευρικές αλυσίδες.
3. Την ύπαρξη διπλών δεσμών ή αρωματικών δακτυλίων στην πολυμερική αλυσίδα



Μεταβολή του Ειδικού Όγκου με την Θερμοκρασία και Φυσικές Καταστάσεις του Πολυμερούς



Παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της Tg

α/α	Παράγοντας	Επίδραση στην τιμή της Tg
1	Απορρόφηση υγρασίας (Moisture Absorption) ↑	↓
2	Διακλαδώσεις (Side Groups) ↑	↑
3	Μοριακό Βάρος (Molecular Weight) ↑	↑
4	Πυκνότητα Σταυροδεσμών (Cross-link density) ↑	↑
5	Ρυθμός Θέρμανσης (Heating Rate) ↑	↑
6	Συχνότητα ταλάντωσης (Frequency) ↑	↑
7	Ποσοστό Πλαστικοποιητή (Plasticizer) ↑	↓
8	Ποσοστό Ενίσχυσης (Fillers) ↑	↑
9	Ποσοστό Κρυσταλλιτών (Crystallinity) ↑	↑
10	Πάχος Interphase ↑	↓

Παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της Tg

α/α	Παράγοντας	Επίδραση στην τιμή της Tg
11	Βαθμός Πρόσφυσης (Degree of Adhesion) ↑	↑
12	Περιεκτικότητα σε Κενά (Void Content) ↑	↓
13	Θερμοκρασία Curing ↑	↑
14	Ποσοστό Αμίνης (Amine Content) ↑	↑
15	Χρόνος Curing (Curing Time) ↑	↑
ΑΛΛΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		
1	Η Μέθοδος (TMA, DSC, DMA)	
2	Ο Προσανατολισμός των Ινών (Fiber Orientation)	
3	Η Μέθοδος Curing (Oven, IR, embedded wires)	
4	Το πάχος των δοκιμίων (specimen's thickness)	
5	Ο τρόπος Ταλάντωσης (Mode of vibration)	

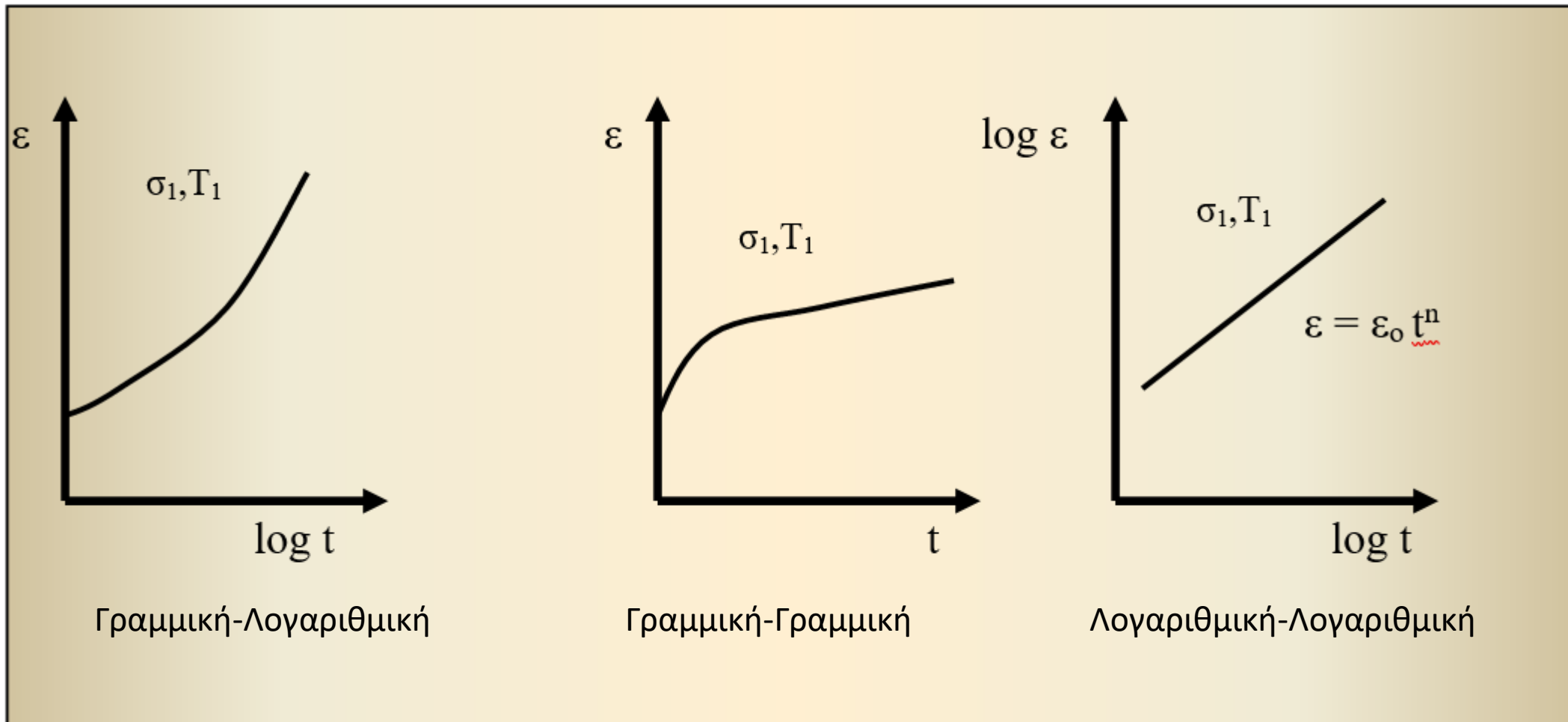
Creep (Ερπυσμός)

Ερπυσμός (creep) ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η παραμόρφωση που αναπτύσσεται σε ένα σώμα που βρίσκεται σε σταθερή τάση και υπό σταθερή θερμοκρασία και υγρασία, αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου.

Κατά τον ερπυσμό παρατηρείται μεταβολή της δυσκαμψίας του υλικού που έρπει συναρτήσει του χρόνου. Η γνώση του νόμου που διέπει αυτή τη μεταβολή είναι πολύ σημαντική για τον σωστό σχεδιασμό κατασκευών από πλαστικά. Αλλά και τα μέταλλα παρουσιάζουν βισκοελαστική συμπεριφορά, η οποία όμως γίνεται φανερή σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες.

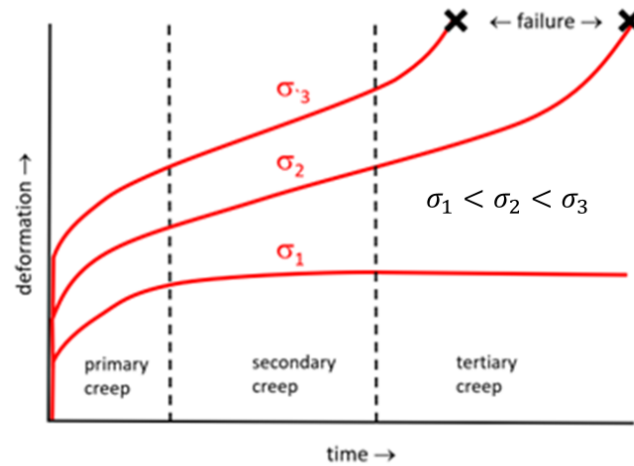
Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ο ερπυσμός των μετάλλων είναι αμελητέος, τα πολυμερή παρουσιάζουν έντονο ερπυσμό. Έτσι, όλα τα υλικά έρπουν και ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος και τις διαφορετικές φορτίσεις ο ερπυσμός τους είναι λιγότερο ή περισσότερο έντονος.

Επίδραση της κλίμακας στη μορφή των Καμπυλών Ερπυσμού



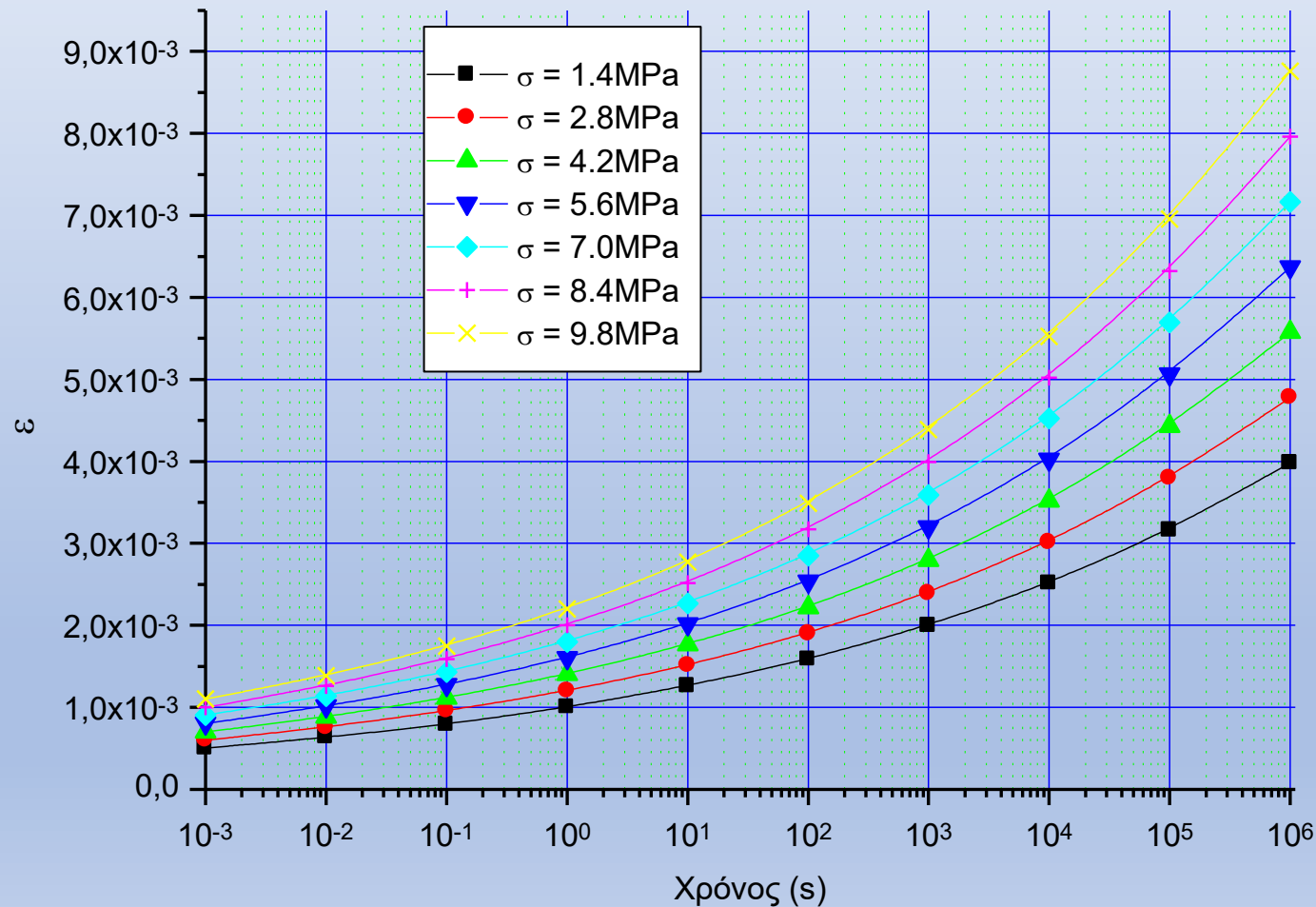
Επίδραση της τάσης στις Καμπύλες Ερπυσμού

Επίδραση της τάσης στην καμπύλη ερπυσμού

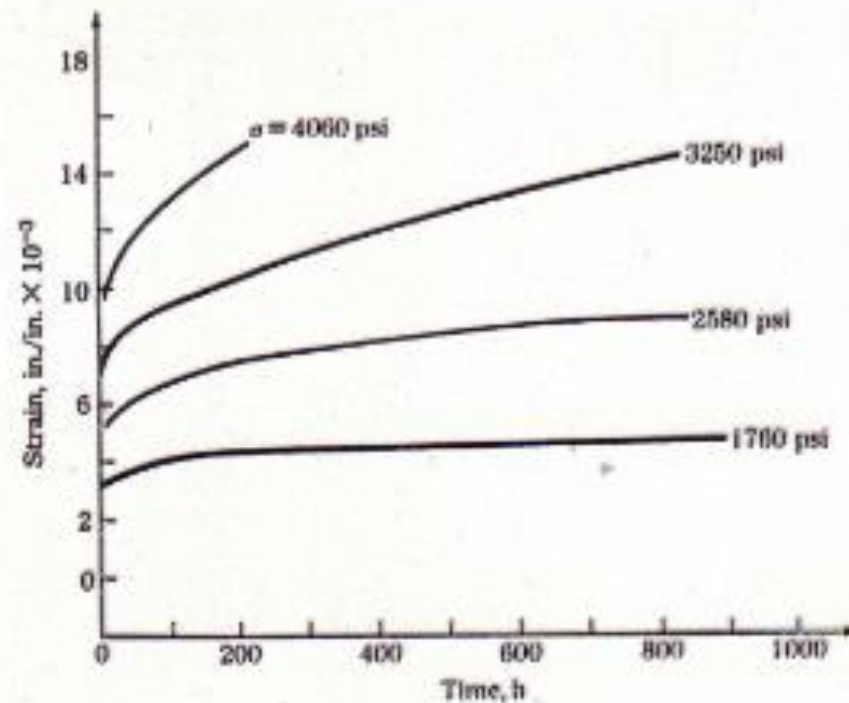


Όσο αυξάνει το επιβαλλόμενο σταθερό φορτίο, τόσο αυξάνει και το επίπεδο της παραμόρφωσης.

Καμπύλες Ερπυσμού ΡΡ για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενης τάσης



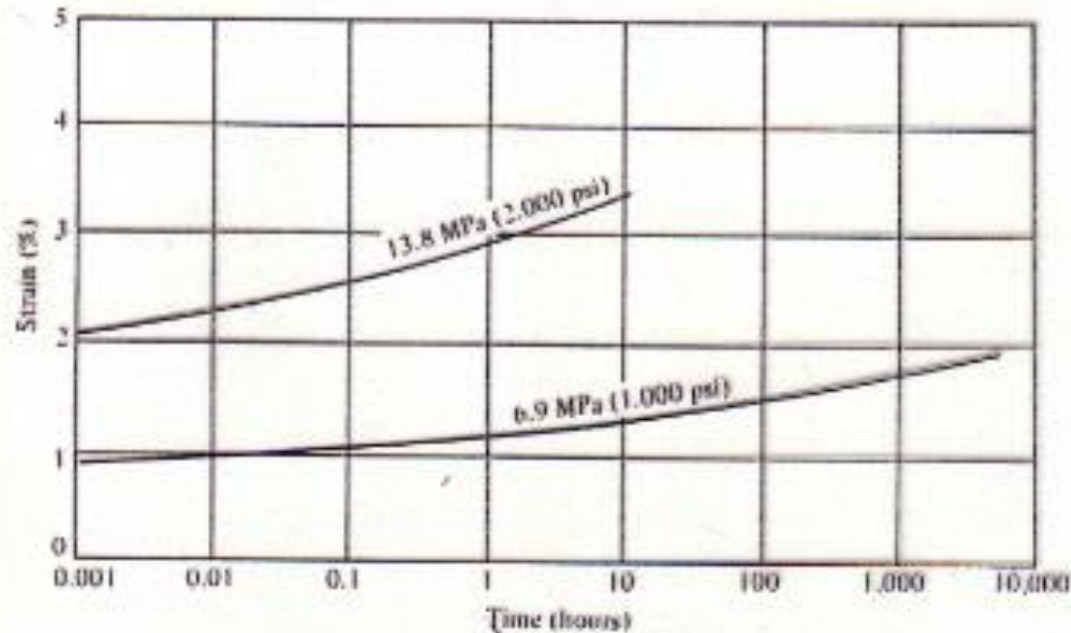
Καμπύλες Ερπυσμού του PS για διάφορα επίπεδα τάσης



Creep curves for polystyrene at various tensile stresses at 77°F. [After J. A. Sauer, J. Martin, and C. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 20:507(1949).]

Αυξανόμενου του επιπέδου της επιβαλλόμενης τάσης, αυξάνει και η παραμόρφωση του πολυμερούς.

Ερπυσμός του Nylon 66 σε δύο Επίπεδα Τάσης

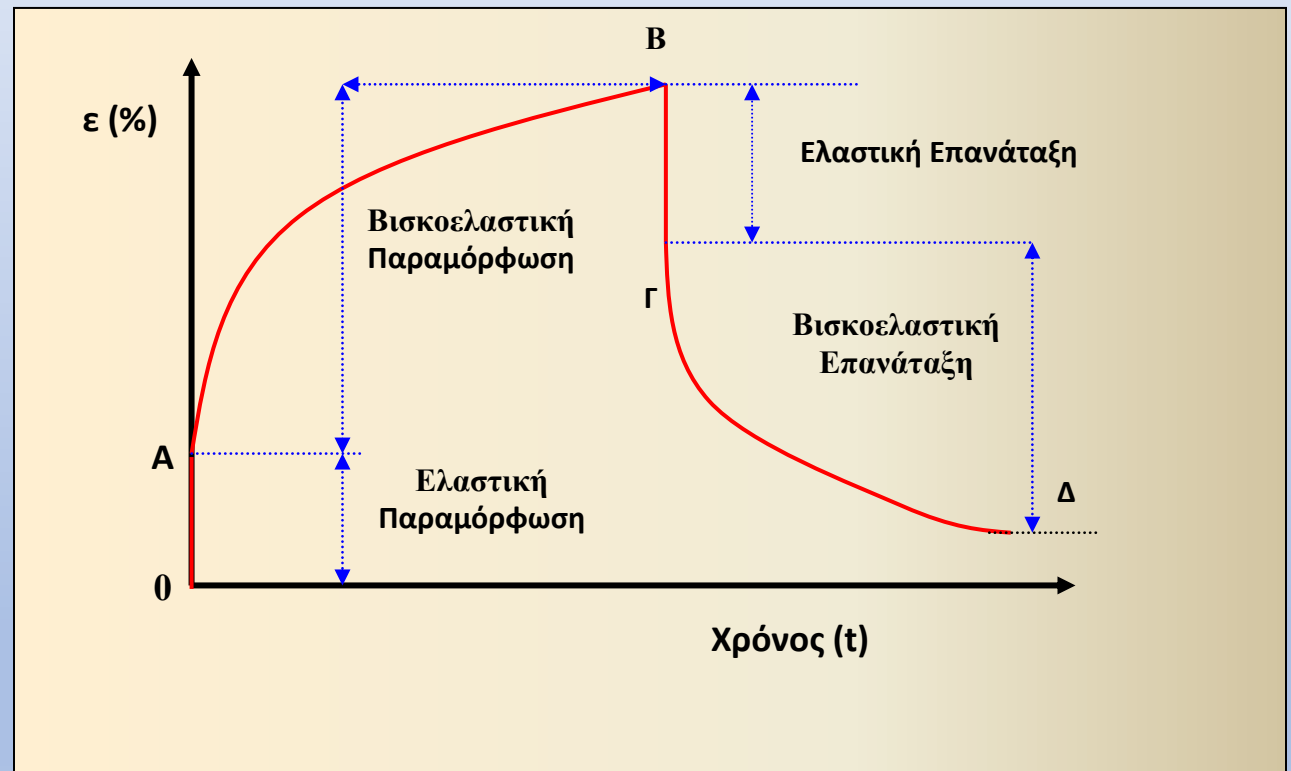


Creep data for a nylon 66 at 60°C and 50% relative humidity. (From *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, used by permission.)

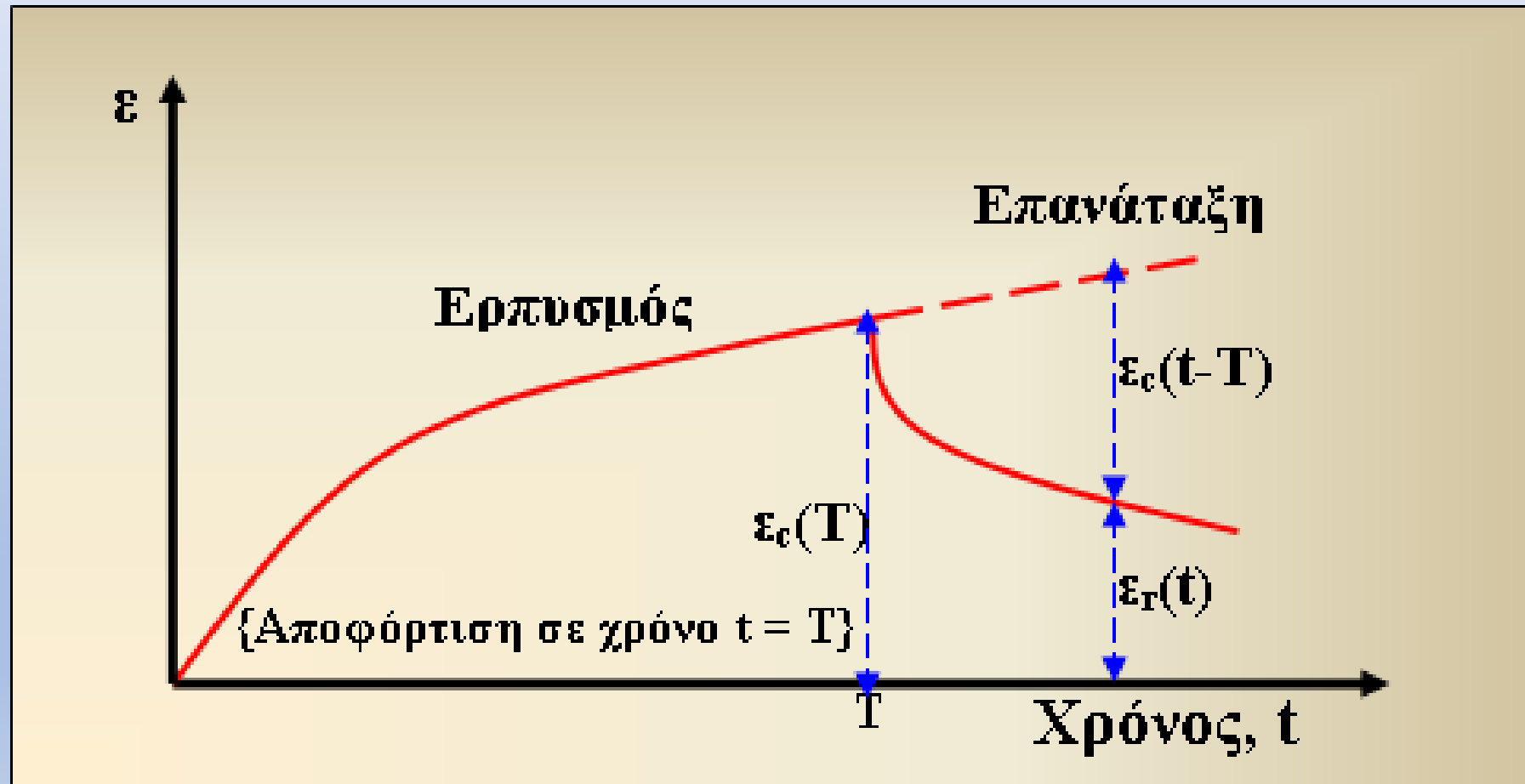
Αυξανόμενου του επιπέδου της επιβαλλόμενης τάσης, αυξάνει και η παραμόρφωση του πολυμερούς.

Ερπυσμός και επανάταξη

- Το φαινόμενο κατά το οποίο υλικά που βρίσκονται υπό την επίδραση **σταθερού φορτίου και σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας και υγρασίας** παρουσιάζουν αύξηση της παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου, ονομάζεται **ερπυσμός (creep)**.
- Όμοια, η εν συνεχεία αποφόρτιση του υλικού χαρακτηρίζεται από μία χρονικά εξαρτώμενη μείωση της παραμόρφωσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **επανάταξη (recovery)**.

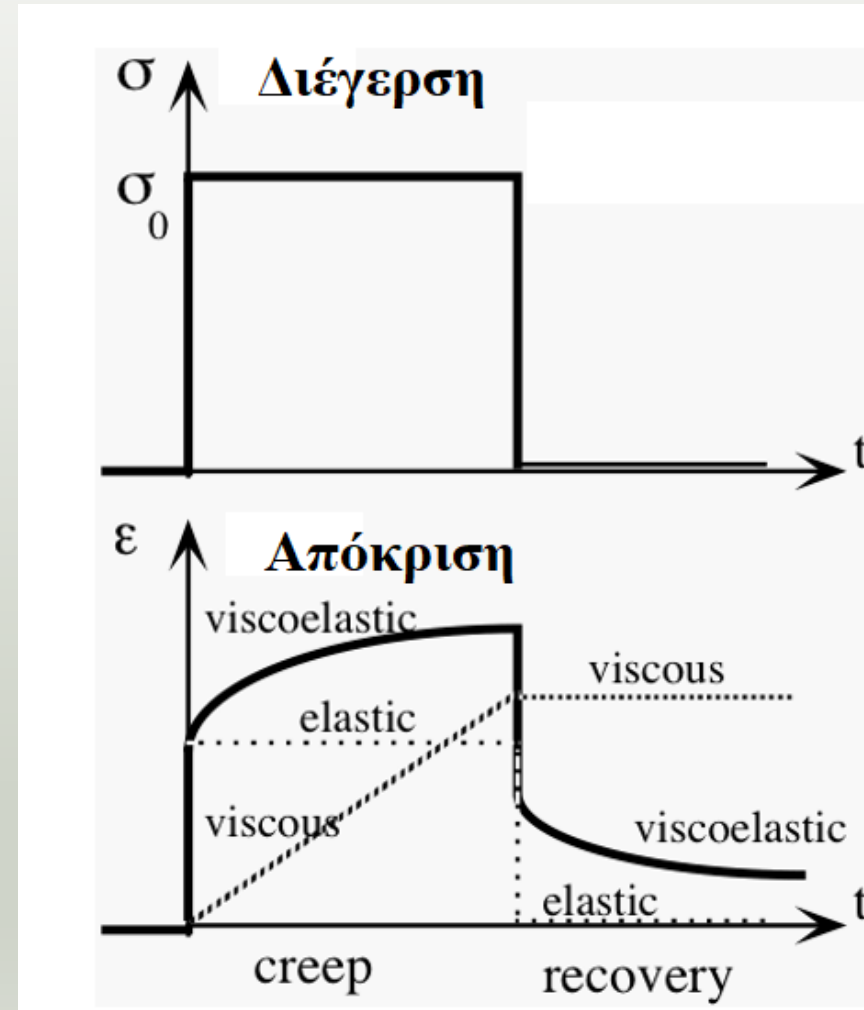


Τυπική καμπύλη ερπυσμού-επανάταξης

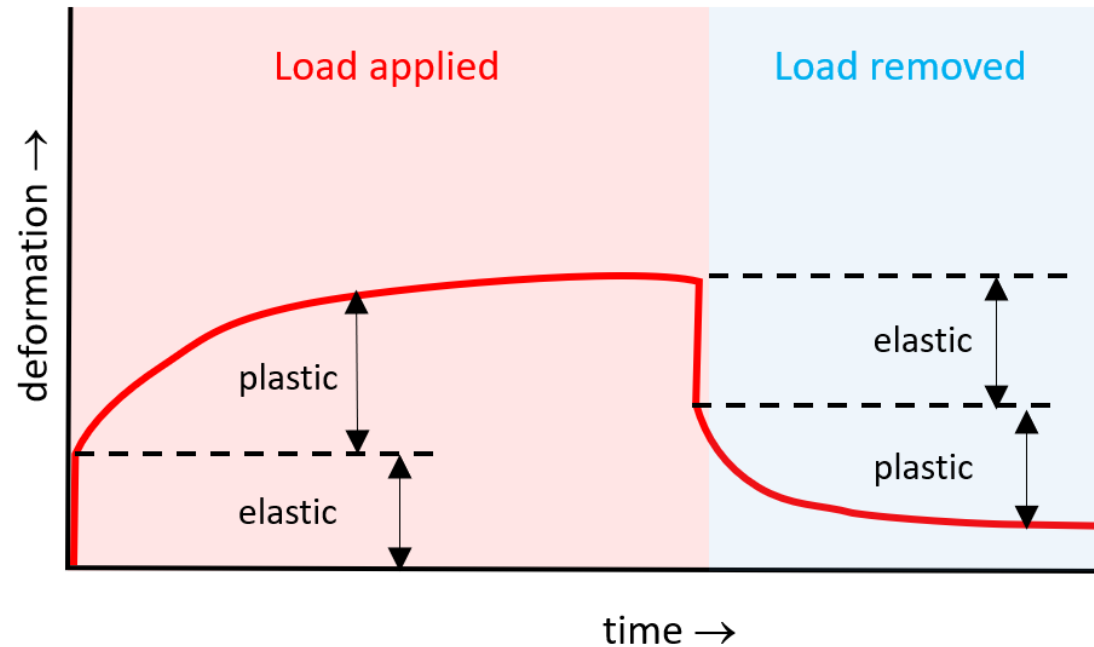


Ερπυσμός (Creep) και Επανάταξη (Recovery)

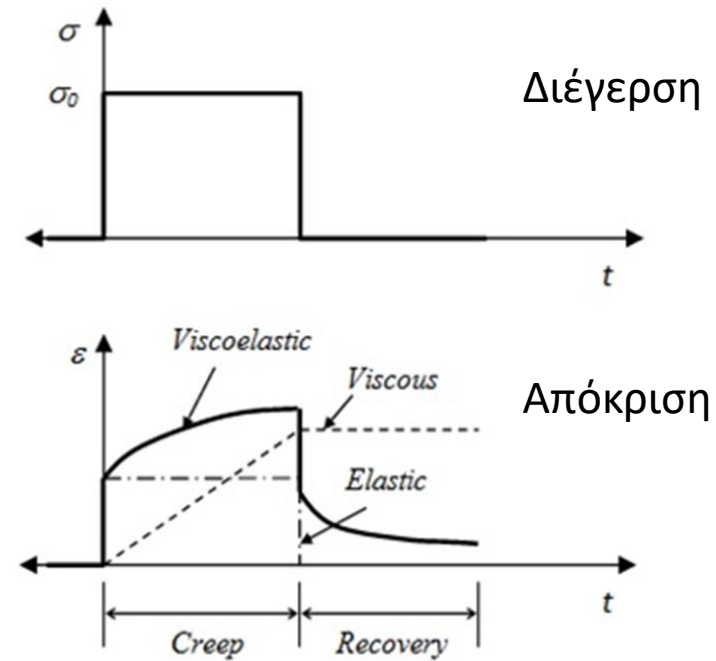
- Κατά τον **ερπυσμό** (*creep*) εφαρμόζεται απότομα ένα σταθερό φορτίο (**διέγερση**), το οποίο στη συνέχεια διατηρείται. Σαν αποτέλεσμα (**απόκριση**), η παραμόρφωση αρχικά αυξάνει απότομα (**ελαστική απόκριση**), ενώ στη συνέχεια συνεχίζει η αύξηση μέχρι μία τιμή ισορροπίας.
- Αν σε κάποια μεταγενέστερη χρονική στιγμή αφαιρέσουμε το φορτίο, τότε αρχικά παρατηρείται μία απότομη μείωση της παραμόρφωσης η οποία ακολουθείται από μία εκθετική μείωση. Η μεταβολή αυτή ονομάζεται **επανάταξη** (*recovery*).
- Στο διπλανό Σχήμα φαίνεται η **ελαστική**, η **ιξώδης** και η **βισκοελαστική απόκριση**.



Καμπύλη Ερπυσμού και Επανάταξης μετά από τον ερπυσμό

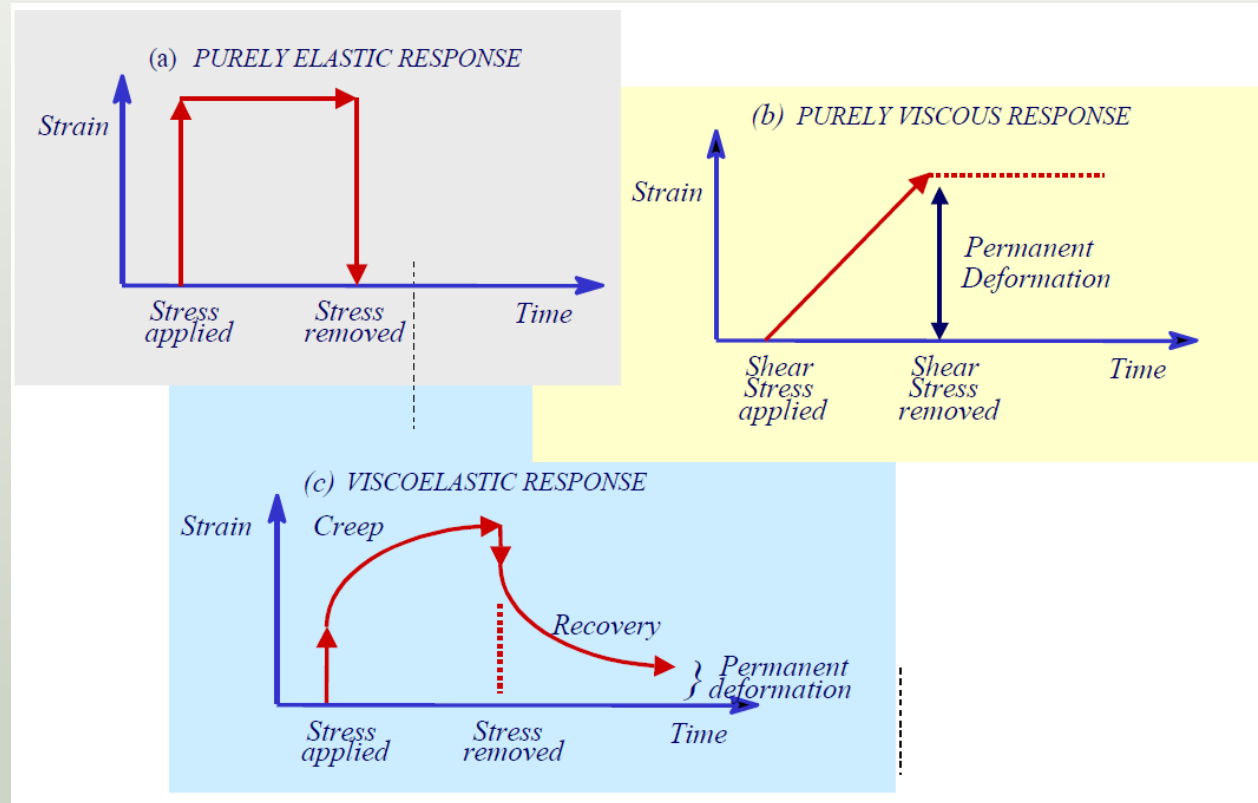


Βισκοελαστική συμπεριφορά ενός πολυμερούς σε ερπυσμό και επανάταξης μετά από τον ερπυσμό.

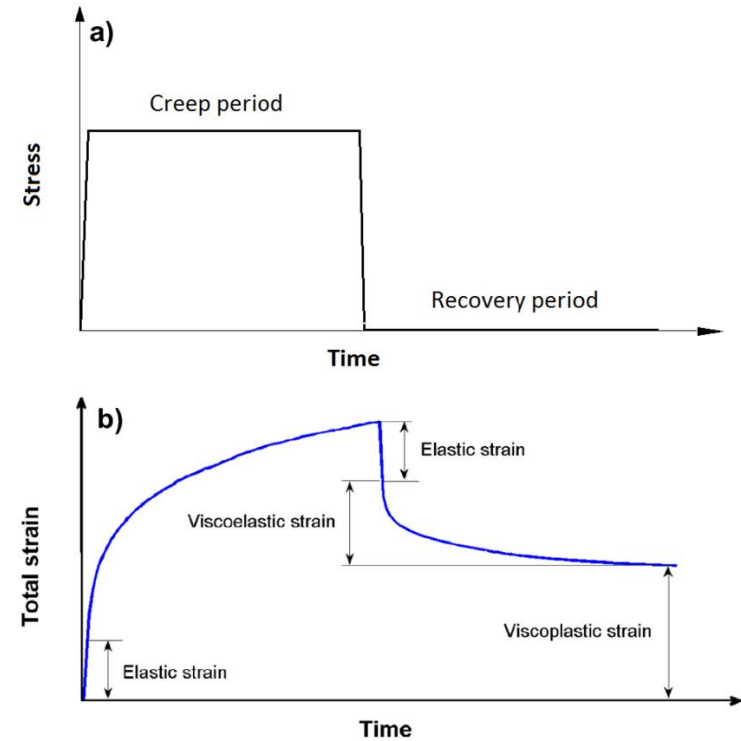
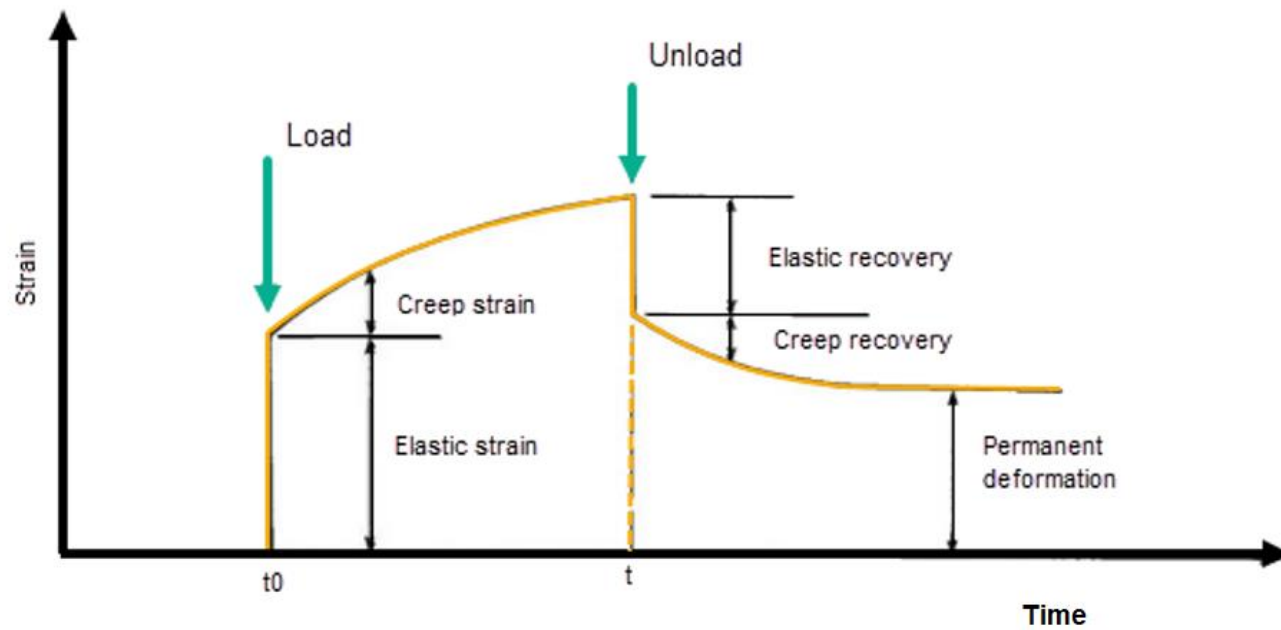


Ελαστική, Ιξώδης και Βισκοελαστική απόκριση ενός υλικού σε ερπυσμό και επανάταξη μετά από ερπυσμό.

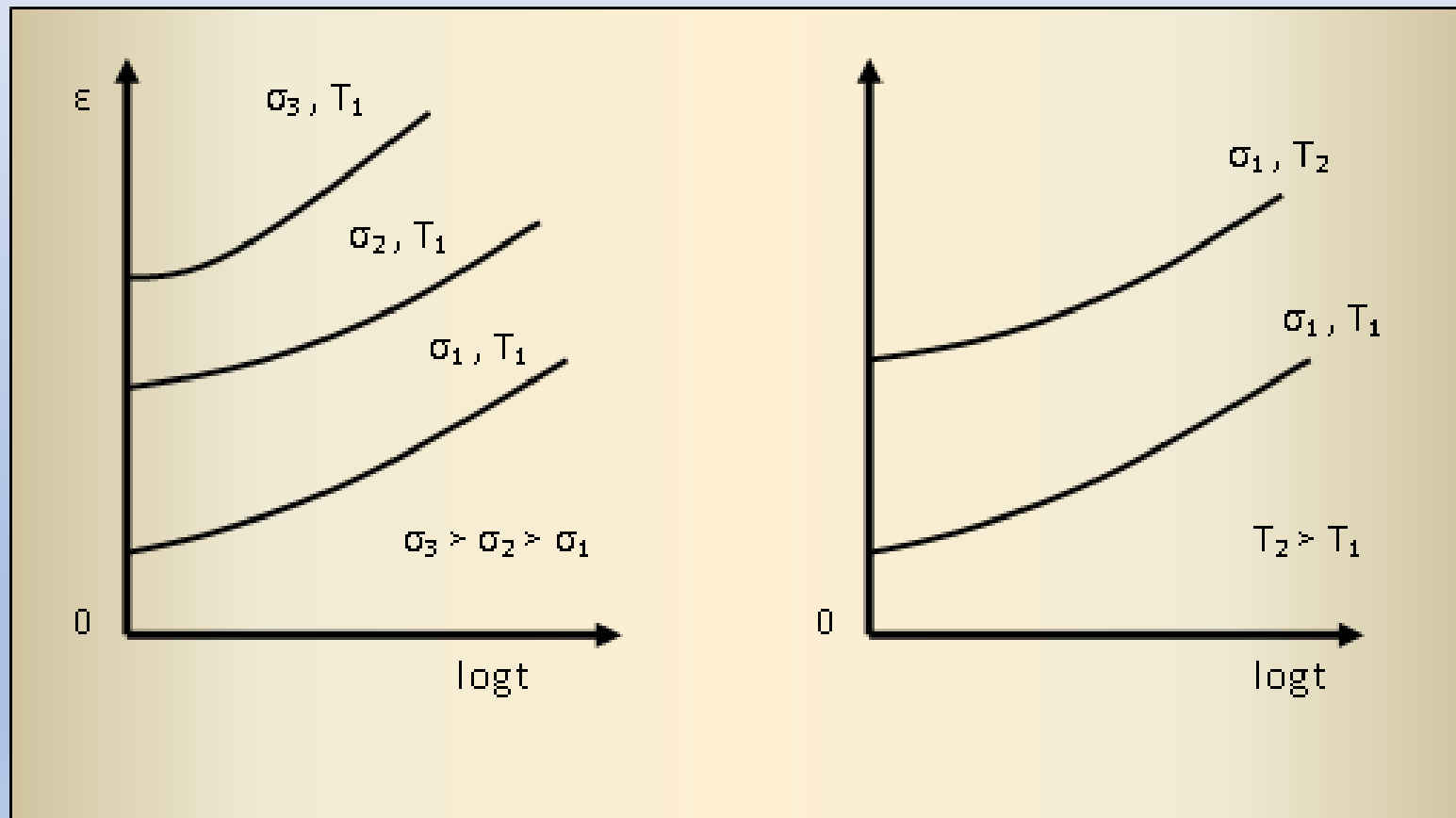
Ελαστική, Ιξώδης και Βισκοελαστική Συμπεριφορά



Επανάταξη μετά από Ερπυσμό



Επίδραση της τάσης και της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά σε ερπυσμό

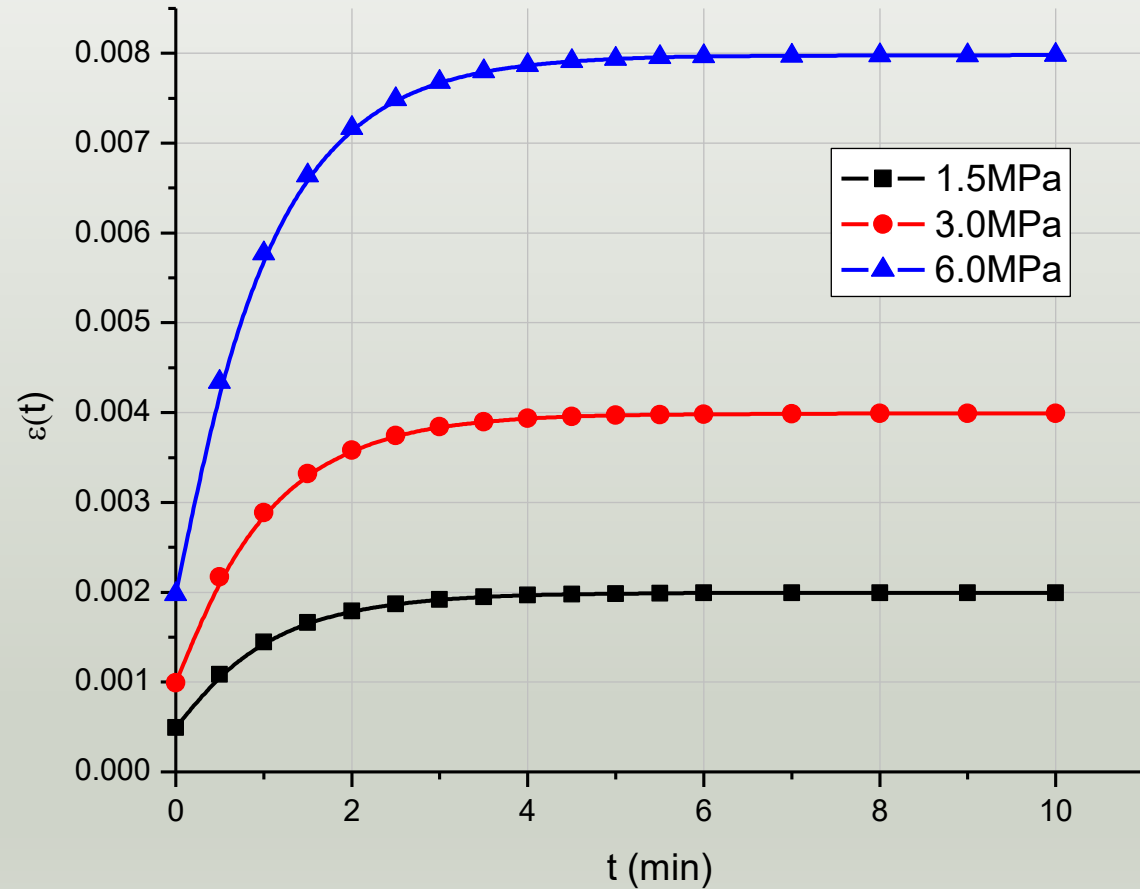


Γραμμικά Βισκοελαστική Συμπεριφορά κατά τον Ερπυσμό (Creep)

Η δοκιμή ερπυσμού συνίσταται στη μέτρηση της χρονικής εξάρτησης της παραμόρφωσης $\varepsilon(t) = \delta(t) / L_0$ που προκύπτει από την ανάπτυξη σταθερής μονοαξονικής τάσης σ_0 όπως φαίνεται στο Σχήμα.

Αυτές οι τρεις καμπύλες είναι οι παραμορφώσεις που μετριοούνται σε τρία διαφορετικά επίπεδα τάσης, συναρτήσει του χρόνου. Το καθένα από τα επίπεδα τάσης είναι διπλάσιο του προηγούμενου.

Παρατηρούμε ότι: $\varepsilon(k\sigma) = k\varepsilon(\sigma)$
Αυτό σημαίνει ότι η συμπεριφορά είναι **γραμμικά βισκοελαστική**



Ισόχρονες Καμπύλες και Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

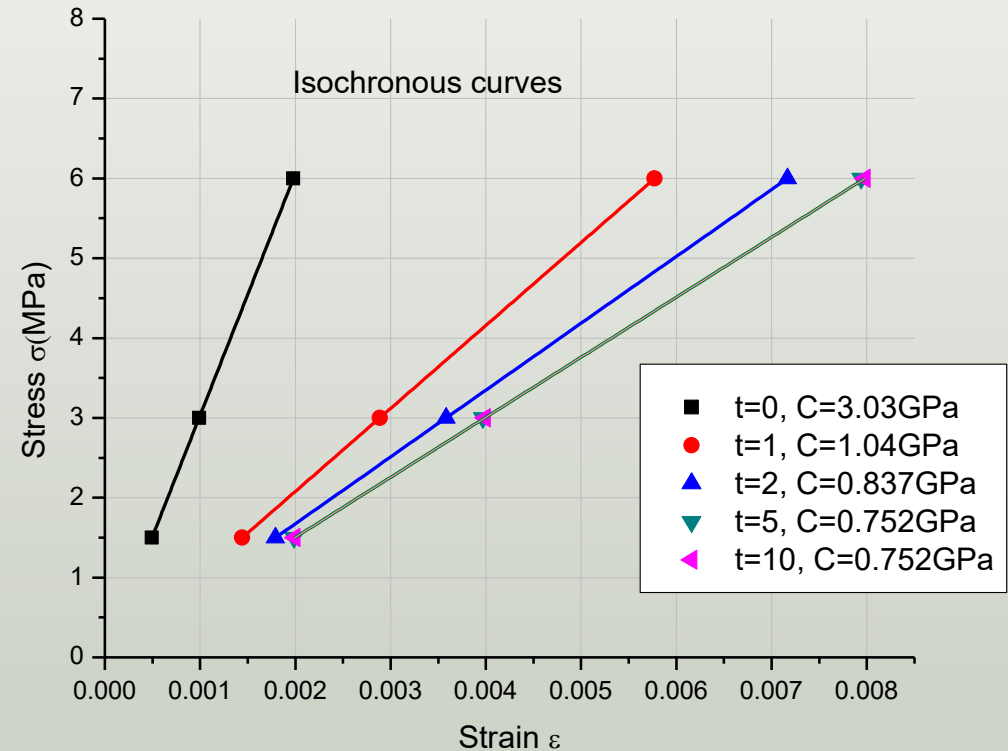
Από τα προηγούμενα διαγράμματα, παρατηρούμε ότι, σε όλο το εύρος του άξονα των χρόνων, σε διπλάσια τάση αντιστοιχεί διπλάσια παραμόρφωση.

Μία τέτοια συμπεριφορά, ονομάζεται **γραμμική βισκοελαστική συμπεριφορά**

Αυτό γίνεται καλύτερα κατανοητό αν σχεδιάσουμε τις **ισόχρονες καμπύλες** (σ - ϵ) σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα, όλες οι ισόχρονες είναι ευθείες γραμμές (δηλ. η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης).

Αν οι ισόχρονες δεν ήταν ευθείες γραμμές, τότε το πολυμερές θα παρουσίαζε **μη-γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά**.

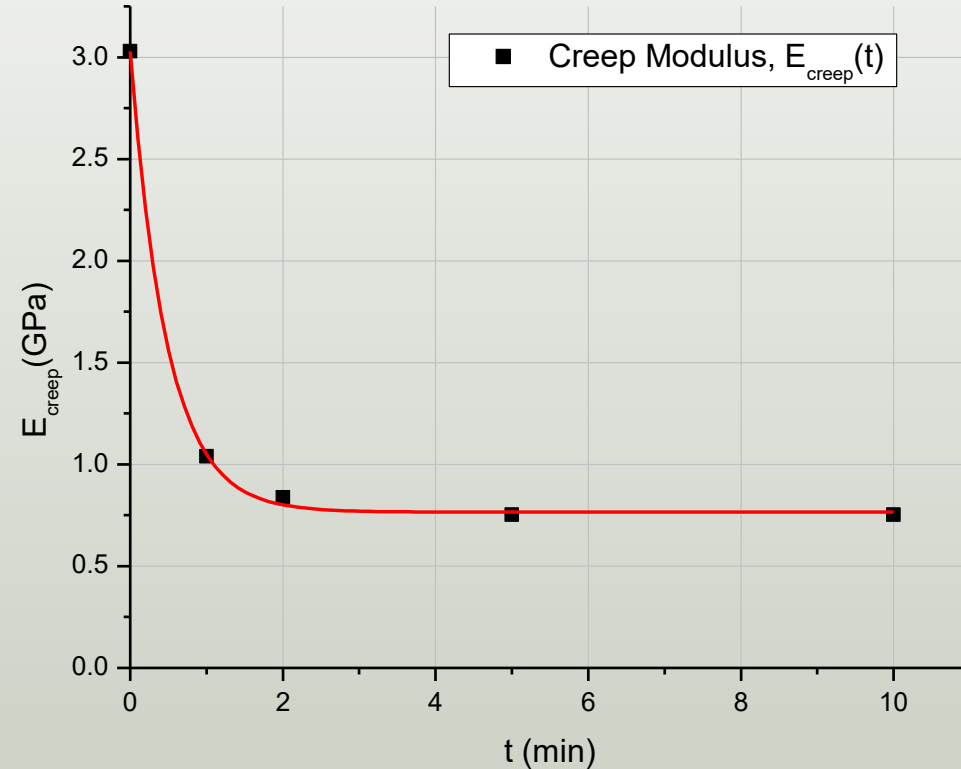


Μέτρο Ερπυσμού (Creep Modulus) E_{creep}

Από τα προηγούμενα διαγράμματα των ισόχρονων καμπυλών, παρατηρούμε ότι η κλίση της κάθε ευθείας, μειώνεται συναρτήσει του χρόνου.

Η κλίση της κάθε ισόχρονης ονομάζεται **μέτρο ερπυσμού** (*Creep Modulus*) E_{creep} .

Στο διπλανό Σχήμα, φαίνεται η μείωση του μέτρου του ερπυσμού συναρτήσει του χρόνου.



Μέτρο Ένδοσης σε Ερπυσμό (Creep Compliance)

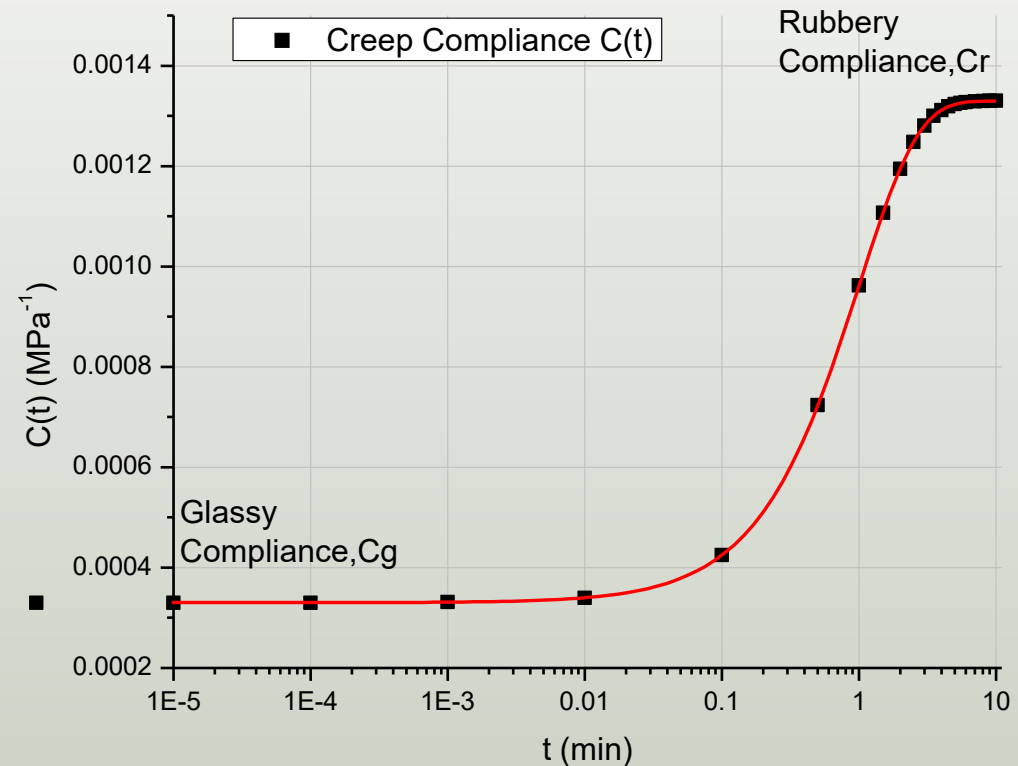
Ένα σημαντικό μέγεθος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της βισκοελαστικής συμπεριφοράς ενός υλικού σε ερπυσμό, είναι το **Μέτρο Ένδοσης σε Ερπυσμό** (*Creep Compliance*), $C(t)$.

Το $C(t)$ ορίζεται ως:

$$C(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

έχει μονάδες Pa^{-1} και εκφράζει την χρονική μεταβολή (βλ. Σχήμα), της μεταβολής της παραμόρφωσης ανά μονάδα τάσης.

Αν η συμπεριφορά είναι γραμμικά βισκοελαστική, τότε η συνάρτηση $C(t)$, επειδή είναι ανηγμένο μέγεθος, είναι ανεξάρτητο του επίπεδου τάσης και σε κάθε θερμοκρασία υπάρχει μία και μόνο μία συνάρτηση $C(t)$.

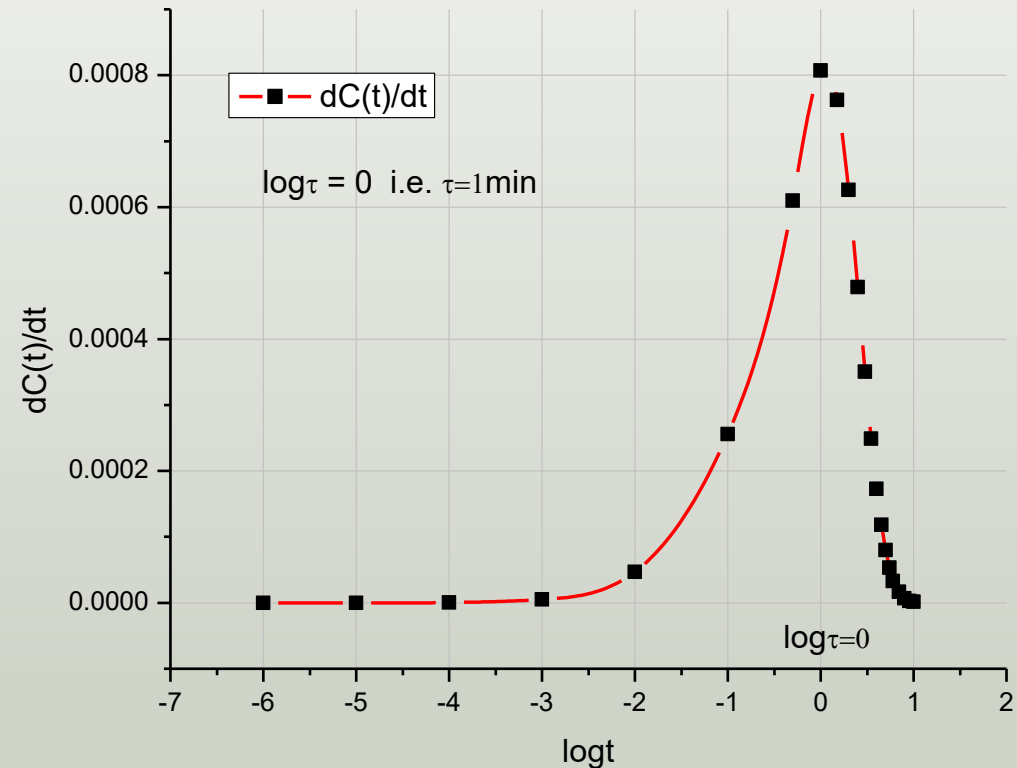


Χρόνος Καθυστέρησης σε Ερπυσμό (Retardation Time)

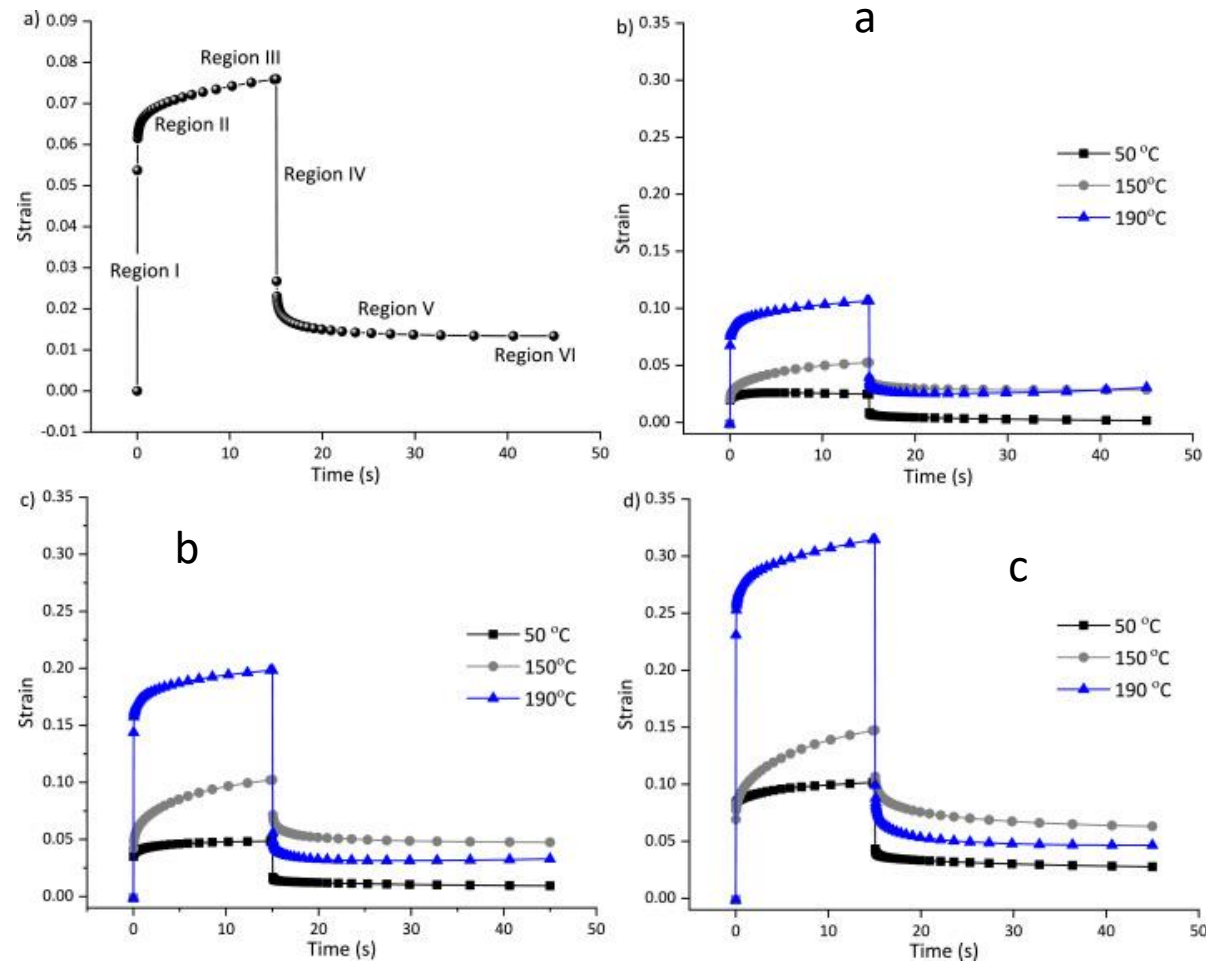
Από την προηγούμενη καμπύλη, παρατηρούμε ότι η κλήση $dC(t)/dt$, καθώς αυξάνει ο χρόνος, μεταβάλλεται.

Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή είναι μηδέν, στη συνέχεια αυξάνει, φτάνει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται, για να φτάσει και πάλι στο μηδέν. Το μέγιστο αυτής της μεταβολής, αντιστοιχεί σε έναν χρόνο τ όπου η συνάρτηση της κλίσης από αύξουσα μετατρέπεται σε φθίνουσα (σημείο καμπής, όπου $d^2C/dt^2=0$).

Ο χρόνος αυτός τ είναι χαρακτηριστικός χρόνος του φαινομένου του ερπυσμού και ονομάζεται **χρόνος καθυστέρησης σε ερπυσμό** (*retardation time*). Στο παράδειγμά μας, ο χρόνος καθυστέρησης ισούται με $\tau_{\text{Retard}}=1 \text{ min}$.



Ερπυσμός και Επανάταξη μετά από Ερπυσμό για διάφορες τάσεις και θερμοκρασίες



a) 1 MPa, b) 2.5 MPa and c) 5 MPa.

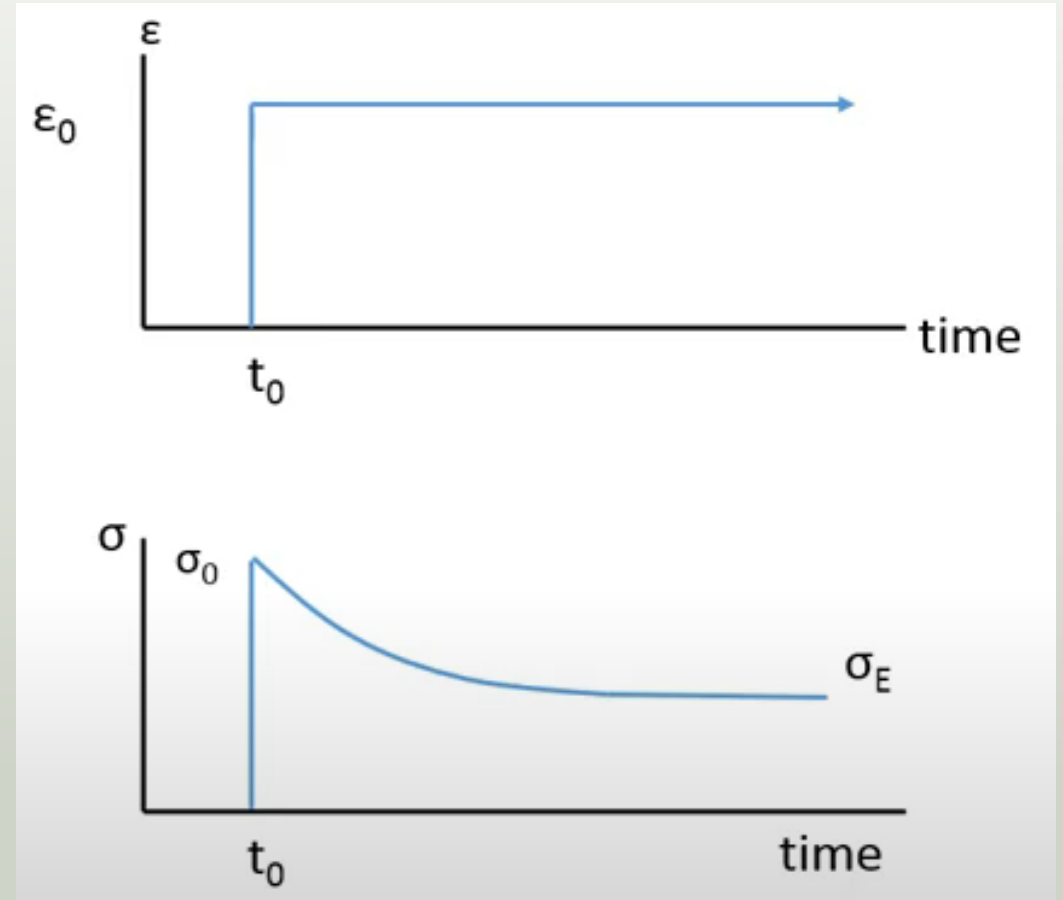
Χαλάρωση Τάσης (Stress Relaxation)

Τη χρονική στιγμή t_0 εφαρμόζεται στο υλικό μία σταθερή παραμόρφωση ε_0 η οποία στη συνέχεια διατηρείται σταθερή.

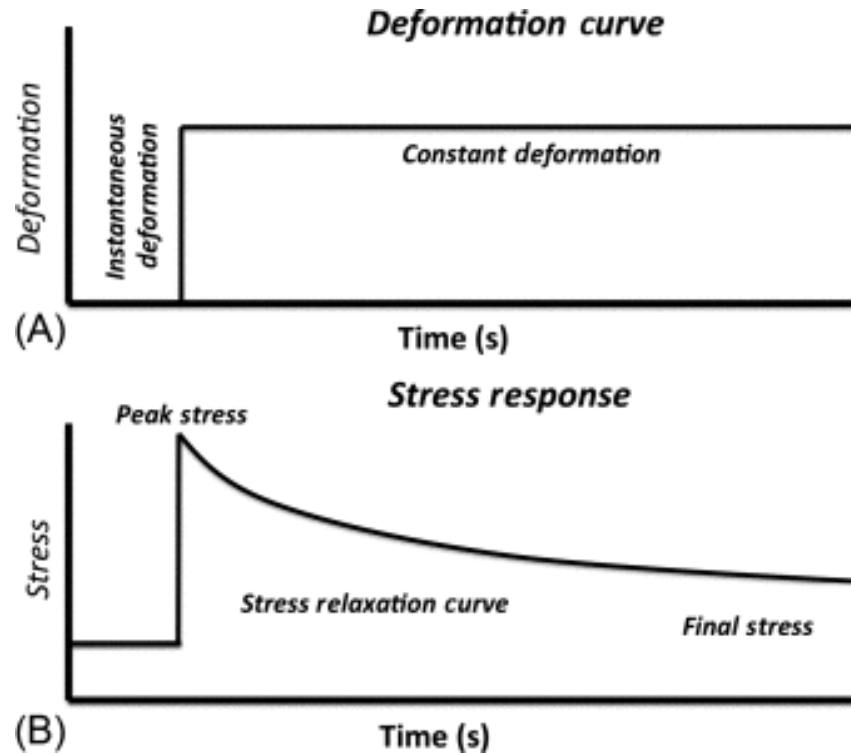
Στο υλικό, τη χρονική στιγμή t_0 αναπτύσσεται ακαριαία μία μέγιστη τάση σ_0 .

Στη συνέχεια, η τάση μειώνεται με τον χρόνο και φτάνει σε μία τιμή ισορροπίας σ_E .

Χαλάρωση (*Relaxation*) ονομάζεται το φαινόμενο εκείνο κατά το οποίο υπό σταθερή παραμόρφωση και σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος, η τάση μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο.



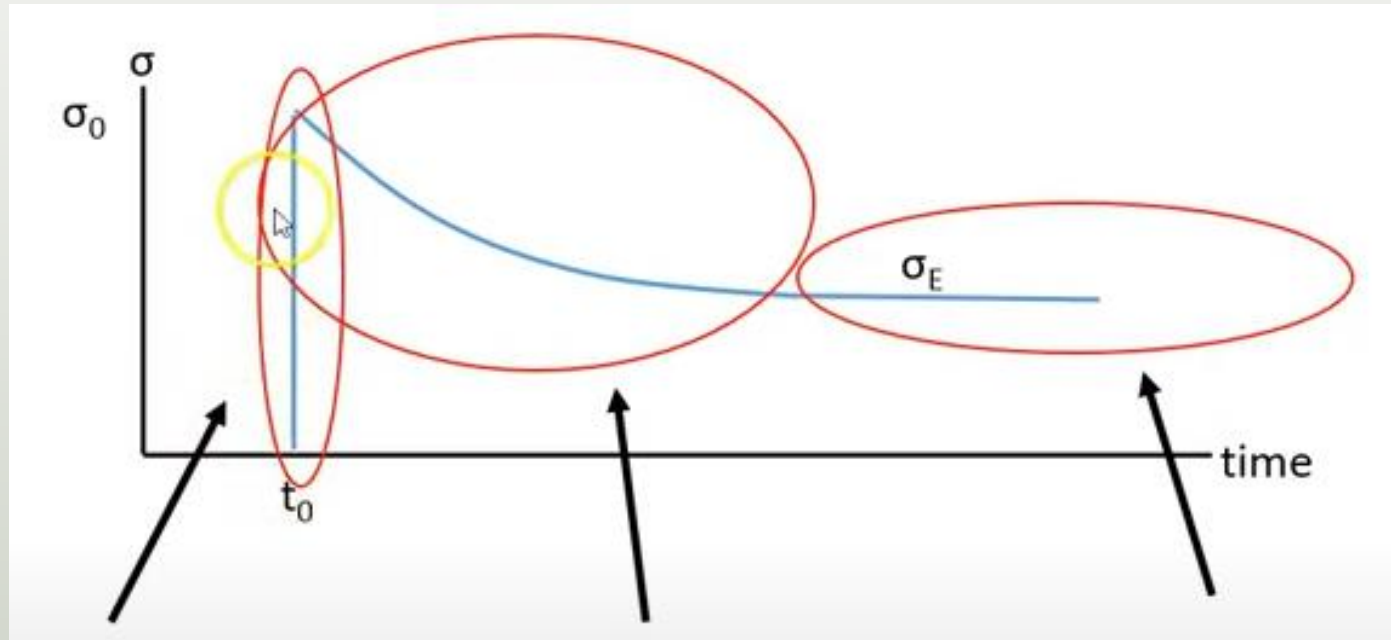
Καμπύλη χαλάρωσης μετά από ακαριαία επιβολή σταθερής παραμόρφωσης



Διέγερση

Απόκριση

Χαλάρωση Τάσης (Stress Relaxation)



Ακαριαία απόκριση του υλικού με απότομη αύξηση της τάσης

Χρονική διάρκεια του φαινομένου της χαλάρωσης τάσης

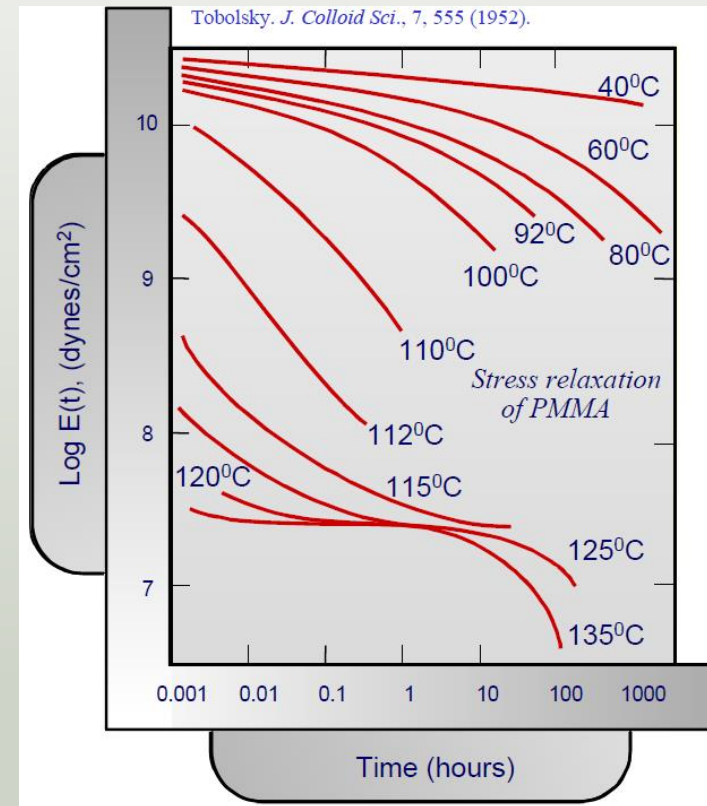
Η τιμή της τάσης στο υλικό έχει φτάσει σε μία τιμή ισορροπίας. Τίποτα δεν κινείται μέσα στο υλικό. Δεν συμβαίνουν χρονικά εξαρτώμενα φαινόμενα.

Μέτρο Χαλάρωσης

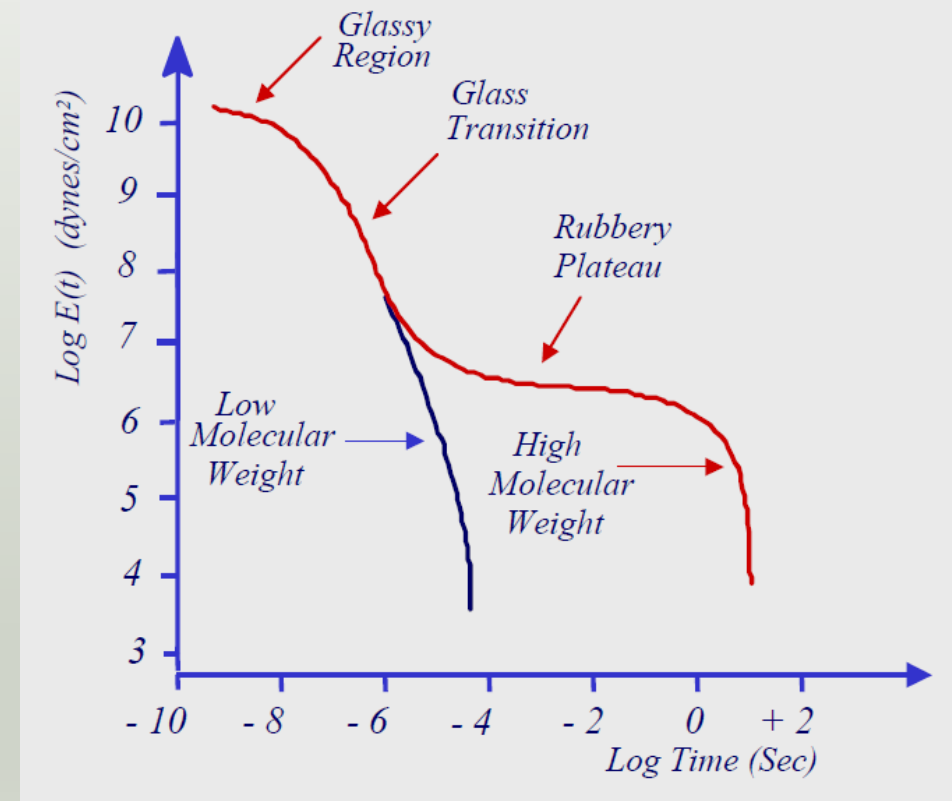
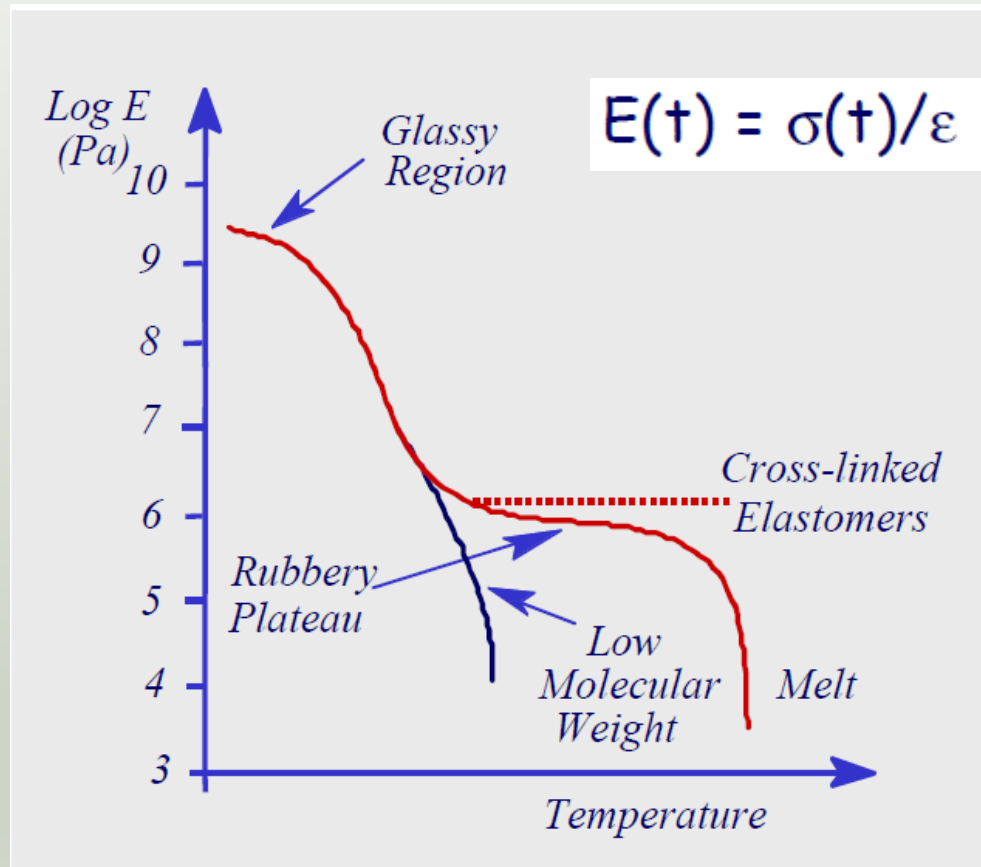
Πολλές φορές τα αποτελέσματα των πειραμάτων χαλάρωσης δεν παρουσιάζονται σαν καμπύλες μεταβολής της τάσης συναρτήσει του χρόνου αλλά σαν μεταβολή του Μέτρου Χαλάρωσης συναρτήσει του χρόνου.

Το **Μέτρο Χαλάρωσης** το ορίζουμε ως τον λόγο της χρονικά μεταβαλλόμενης τάσης προς την επιβαλλόμενη σταθερή παραμόρφωση.

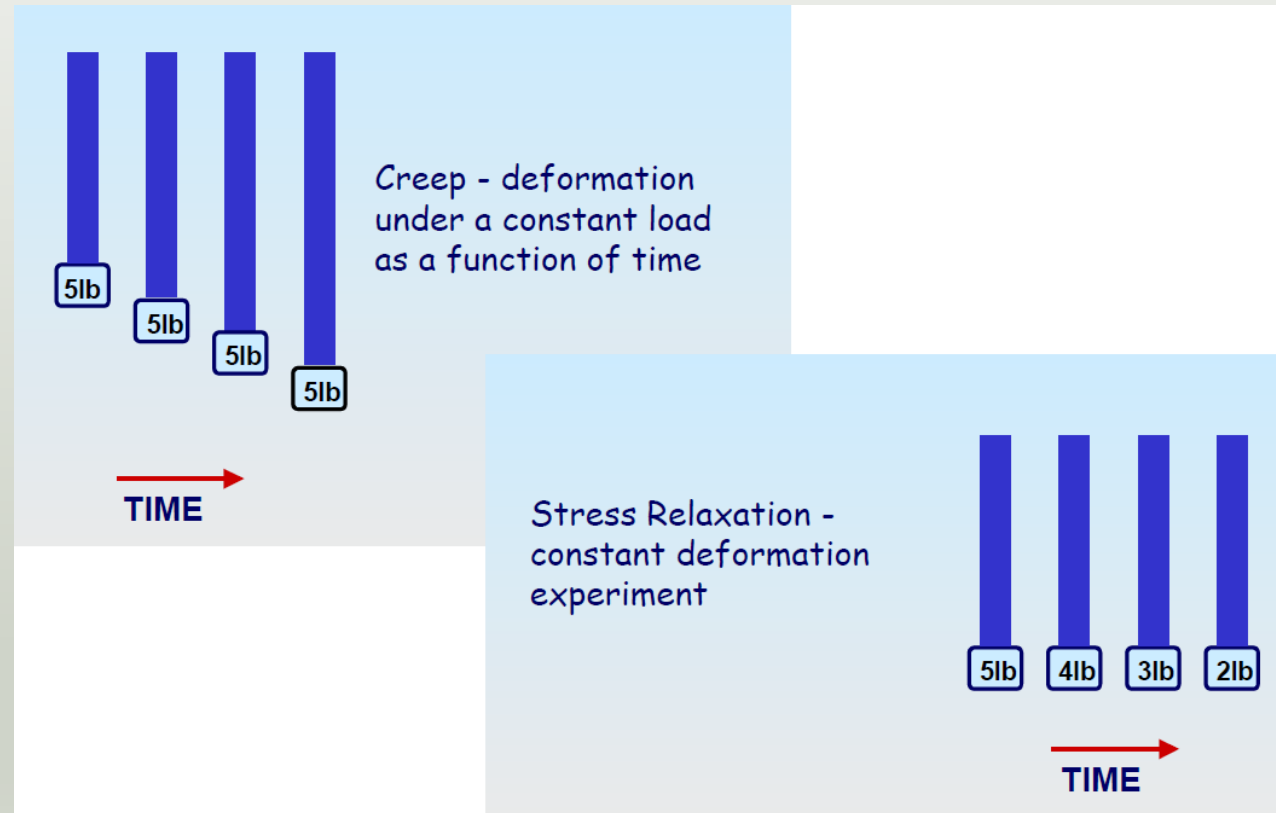
$$E_{\text{relax}} = \sigma(t)/\varepsilon_0$$



Επίδραση του Χρόνου και της Θερμοκρασίας στο Μέτρο Χαλάρωσης των Άμορφων Πολυμερών



Ερπυσμός και Χαλάρωση



Βασικά Βισκοελαστικά Μεγέθη

Tensile Experiment

Shear Experiment

Stress Relaxation

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0}$$

Creep

$$C(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} \quad J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

Linear Time Independent Behavior

$$E = \frac{1}{C} \quad G = \frac{1}{J}$$

Time Dependent Behavior

$$E(t) \neq \frac{1}{C(t)} \quad G(t) \neq \frac{1}{J(t)}$$

Για $t = 0$

Για $t > 0$

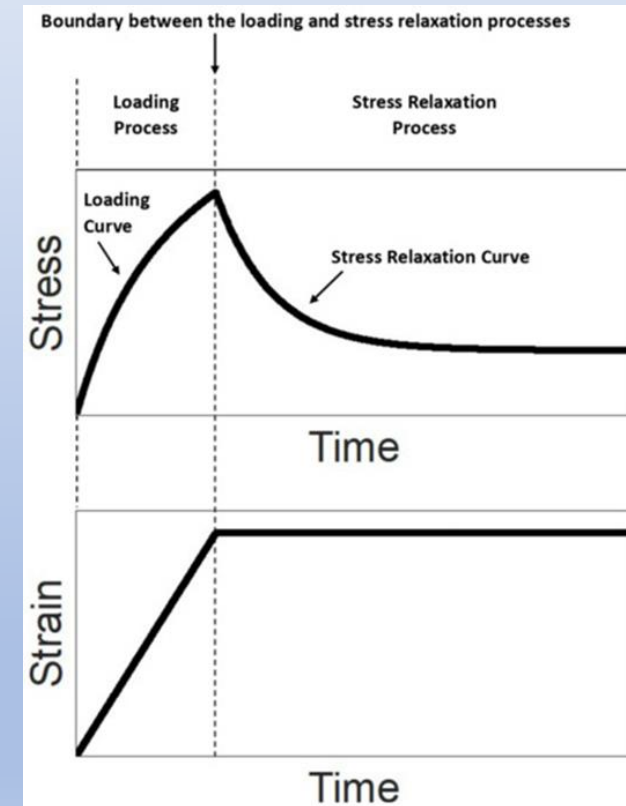
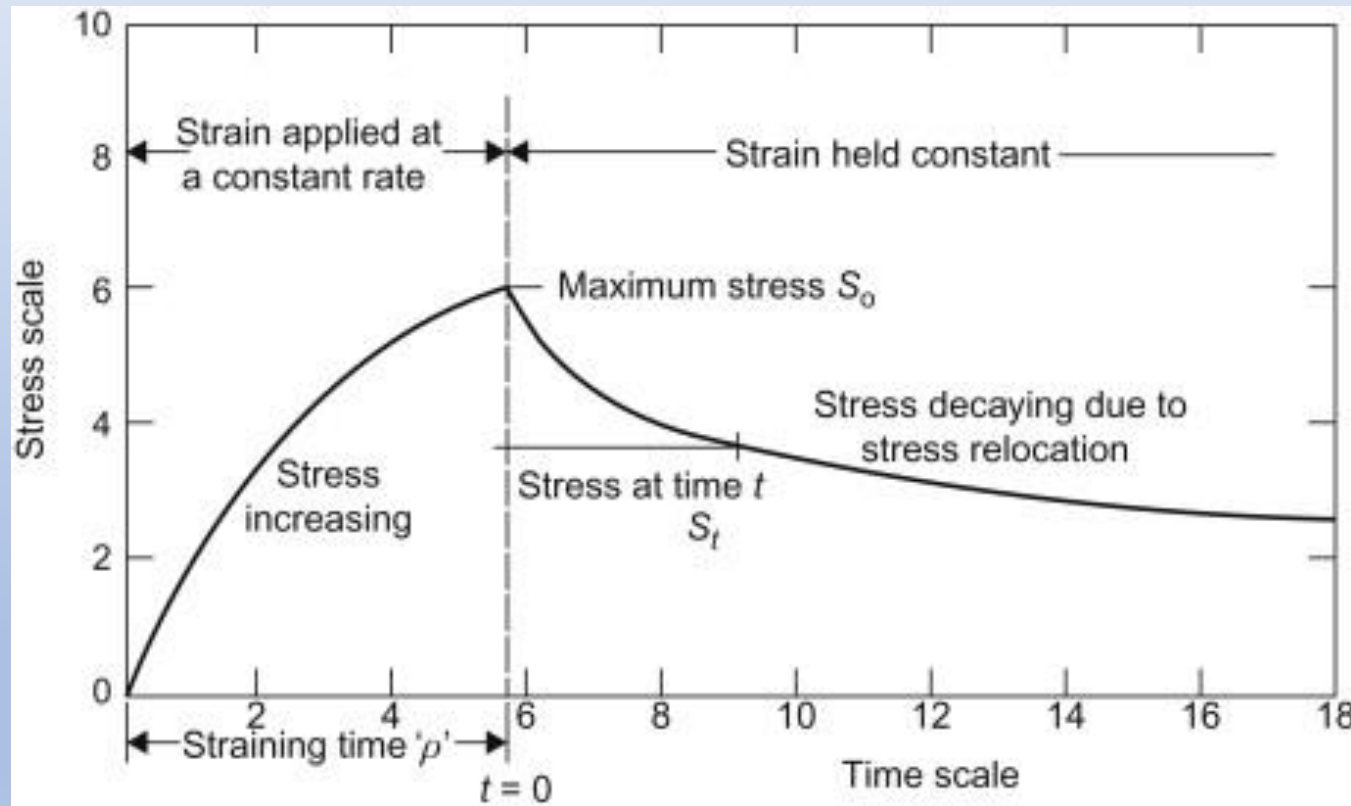
Χαλάρωση και Επανάταξη

Χαλάρωση (*relaxation*) ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η τάση που αναπτύσσεται σε ένα σώμα το οποίο βρίσκεται σε συνθήκες σταθερής παραμόρφωσης, θερμοκρασίας και υγρασίας, μειώνεται συναρτήσει του χρόνου.

Επανάταξη (*recovery*) μετά από ερπυσμό, ονομάζεται το φαινόμενο που παρατηρείται σε ένα σώμα αμέσως μετά την αφαίρεση του σταθερού επιβεβλημένου φορτίου ερπυσμού και κατά το οποίο η παραμόρφωση μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις σχεδιασμού με παραδοσιακά υλικά, ο σκοπός του σχεδιασμού είναι ο προσδιορισμός των επιτρεπομένων τάσεων. Αντίθετα, στα πλαστικά, ο περιοριστικός παράγοντας είναι ο προσδιορισμός της παραμόρφωσης εκείνης που θα αναπτύξει τάσεις αστοχίας του υλικού.

Καμπύλη χαλάρωσης μετά από εφελκυσμό με σταθερή ταχύτητα παραμόρφωσης



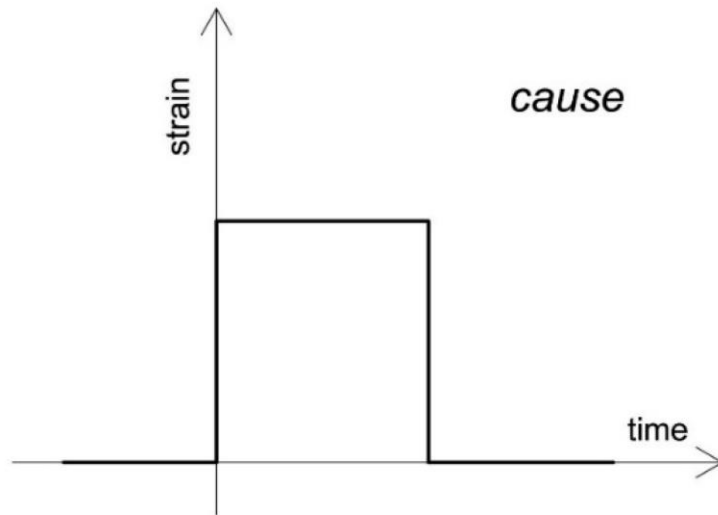
Χαλάρωση και Επανάταξη

Χαλάρωση (*relaxation*) ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η τάση που αναπτύσσεται σε ένα σώμα το οποίο βρίσκεται σε συνθήκες σταθερής παραμόρφωσης, θερμοκρασίας και υγρασίας, μειώνεται συναρτήσει του χρόνου.

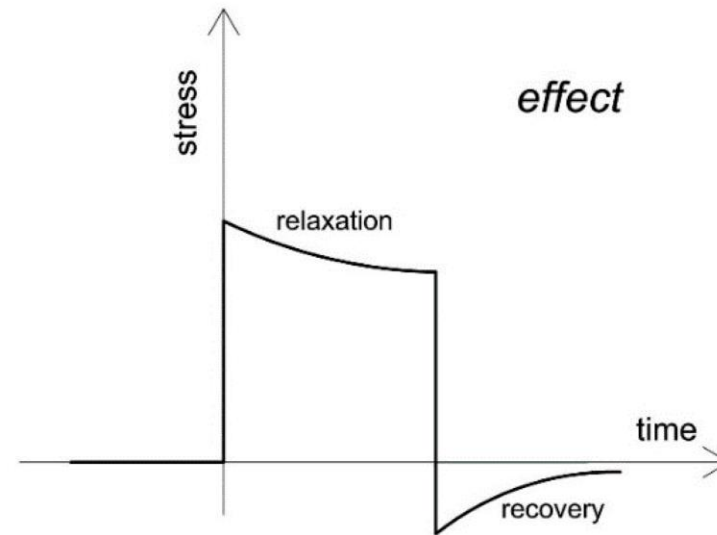
Επανάταξη (*recovery*) **μετά από ερπυσμό**, ονομάζεται το φαινόμενο που παρατηρείται σε ένα σώμα αμέσως μετά την αφαίρεση του σταθερού επιβεβλημένου φορτίου ερπυσμού και κατά το οποίο η παραμόρφωση μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις σχεδιασμού με παραδοσιακά υλικά, ο σκοπός του σχεδιασμού είναι ο προσδιορισμός των επιτρεπομένων τάσεων. Αντίθετα, στα πλαστικά, ο περιοριστικός παράγοντας είναι ο προσδιορισμός της παραμόρφωσης εκείνης που θα αναπτύξει τάσεις αστοχίας του υλικού.

Επανάταξη μετά από Χαλάρωση



(a)

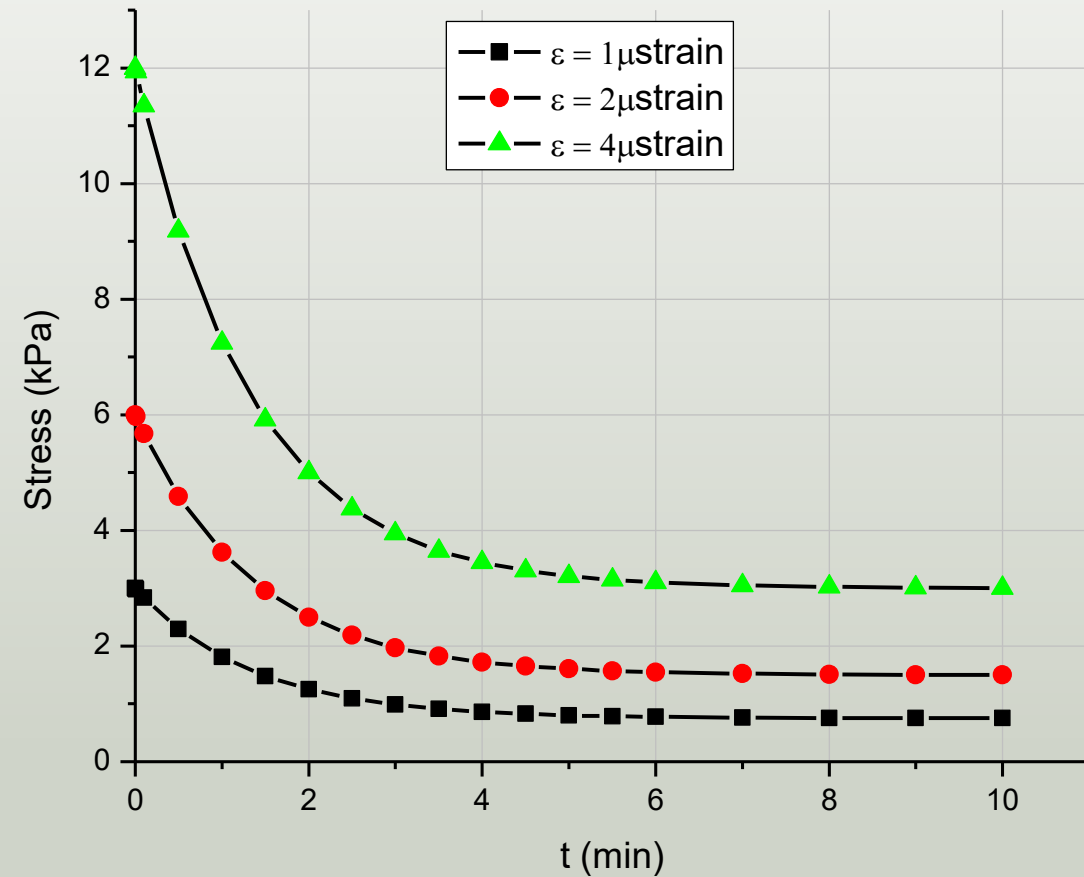


(b)

Χαλάρωση σε διάφορα επίπεδα παραμόρφωσης (Relaxation)

Η δοκιμή της χαλάρωσης συνίσταται στη μέτρηση της χρονικής εξάρτησης της τάσης $\sigma(t)$ που αναπτύσσεται στο πολυμερές από την εφαρμογή σταθερής μονοαξονικής παραμόρφωσης ε_0 όπως φαίνεται στο Σχήμα.

Αυτές οι τρεις καμπύλες είναι οι τάσεις που μετριοούνται σε τρία διαφορετικά επίπεδα παραμόρφωσης, συναρτήσε του χρόνου. Το καθένα από τα επίπεδα επιβαλλόμενης παραμόρφωσης είναι διπλάσιο του προηγούμενου.



Ισόχρονες Καμπύλες και Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

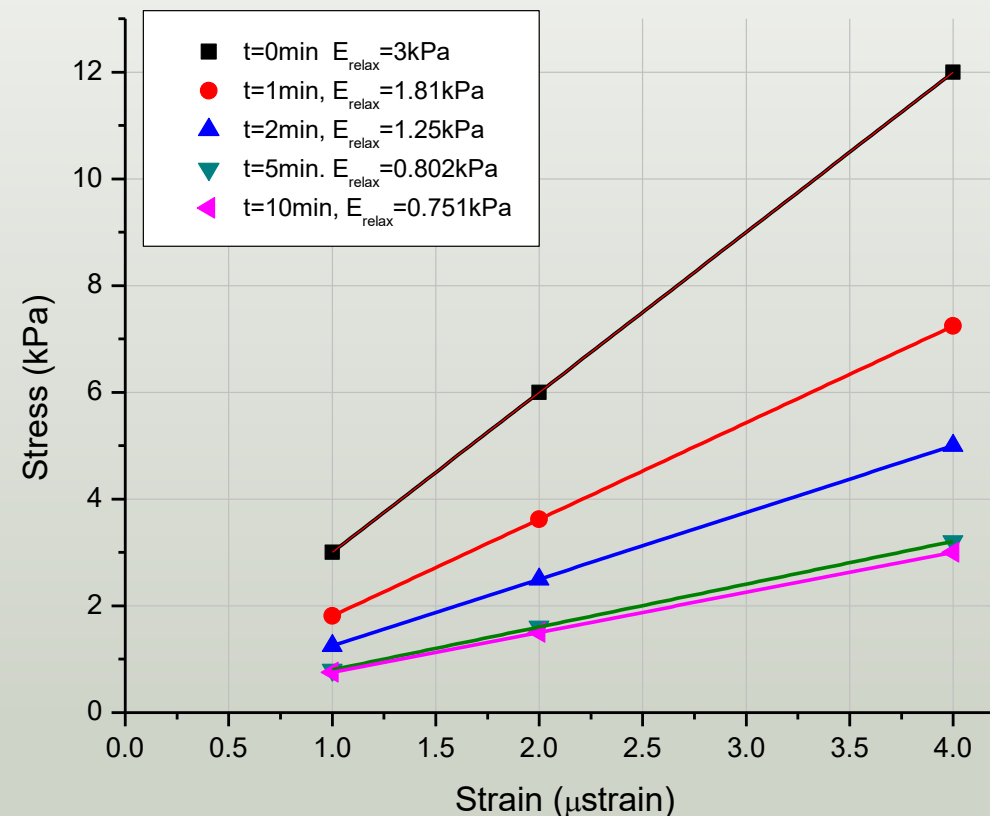
Από τα προηγούμενα διαγράμματα, παρατηρούμε ότι, σε όλο το εύρος του άξονα των χρόνων, σε διπλάσια τιμή της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης, αντιστοιχεί διπλάσια τάση.

Μία τέτοια συμπεριφορά, ονομάζεται **γραμμική βισκοελαστική συμπεριφορά**

Αυτό γίνεται καλύτερα κατανοητό αν σχεδιάσουμε τις **ισόχρονες καμπύλες** (σ - ϵ) σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα, όλες οι ισόχρονες είναι ευθείες γραμμές (δηλ. η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης).

Αν οι ισόχρονες δεν ήταν ευθείες γραμμές, τότε το πολυμερές θα παρουσίαζε **μη-γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά**.



Μέτρο Χαλάρωσης (Relaxation Modulus)

Από τα προηγούμενα διαγράμματα των ισόχρονων καμπυλών, παρατηρούμε ότι η κλίση της κάθε ευθείας, μειώνεται συναρτήσει του χρόνου.

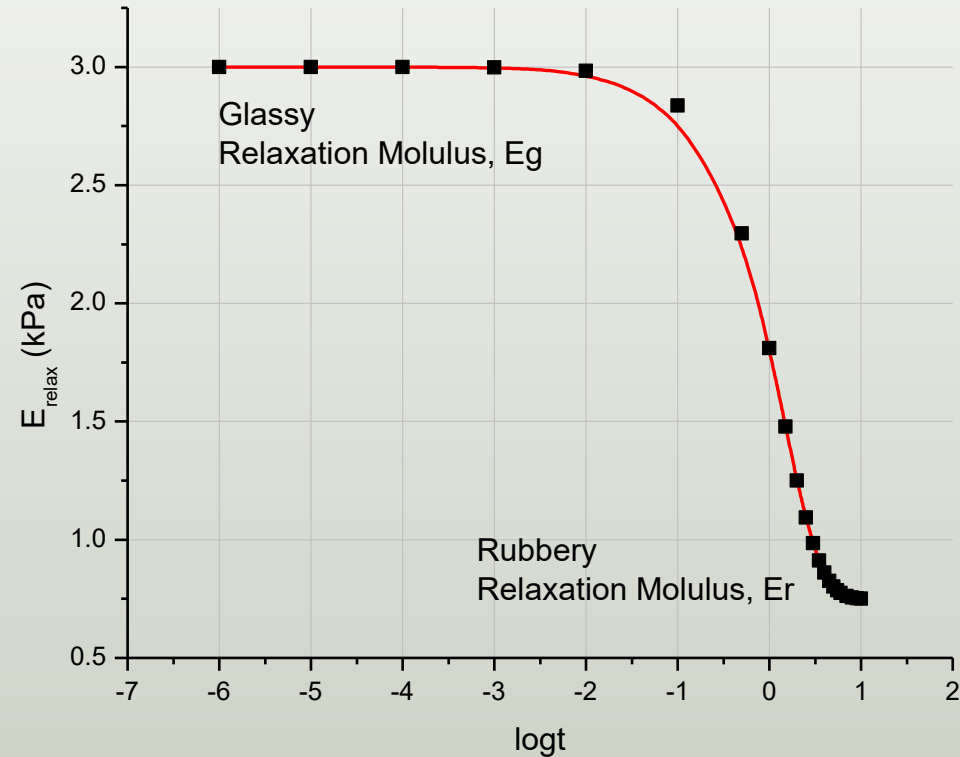
Η κλίση της κάθε ισόχρονης ονομάζεται **μέτρο χαλάρωσης** (*Relaxation Modulus*),

$$E_{\text{relax}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

Το μέτρο χαλάρωσης έχει μονάδες [Pa].

Στο διπλανό Σχήμα, φαίνεται η μείωση του μέτρου χαλάρωσης συναρτήσει του χρόνου.

Αν η συμπεριφορά είναι γραμμικά βισκοελαστική, τότε η συνάρτηση $E_{\text{relax}}(t)$, επειδή είναι ανηγμένο μέγεθος, είναι ανεξάρτητο του επίπεδου παραμόρφωσης και σε κάθε θερμοκρασία υπάρχει μία και μόνο μία συνάρτηση $E_{\text{relax}}(t)$.

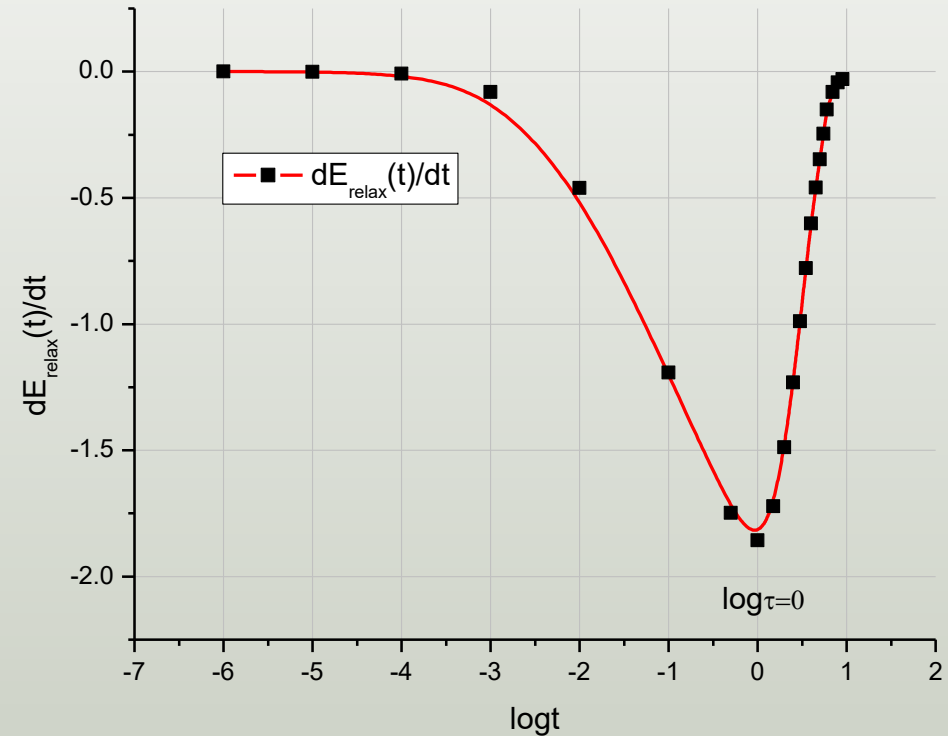


Χρόνος Χαλάρωσης (Relaxation Modulus)

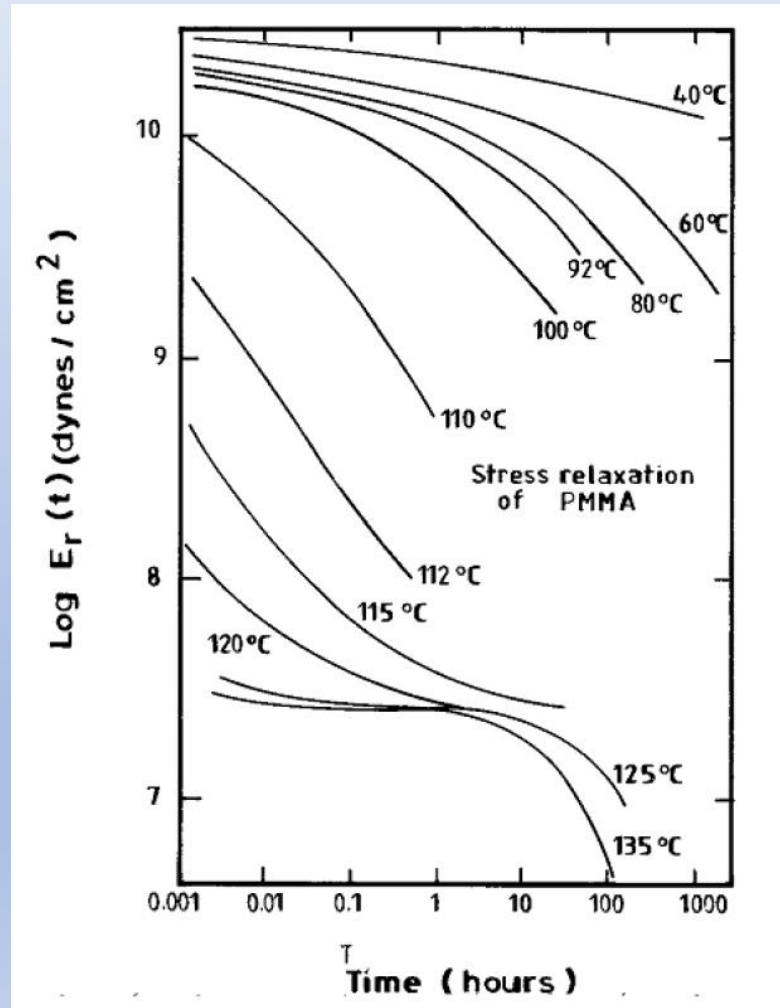
Από την προηγούμενη καμπύλη, παρατηρούμε ότι η κλίση $dE_{\text{relax}}(t)/dt$, καθώς αυξάνει ο χρόνος, μεταβάλλεται.

Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή είναι μηδέν, στη συνέχεια γίνεται αρνητική, φτάνει σε ένα ελάχιστο και στη συνέχεια αυξάνει, για να φτάσει και πάλι στο μηδέν. Το ελάχιστο αυτής της μεταβολής, αντιστοιχεί σε έναν χρόνο τ όπου η συνάρτηση της κλίσης από φθίνουσα μετατρέπεται σε αύξουσα (σημείο καμπής, όπου $d^2E_{\text{relax}}/dt^2=0$).

Ο χρόνος αυτός τ είναι χαρακτηριστικός χρόνος του φαινομένου της χαλάρωσης και ονομάζεται **χρόνος χαλάρωσης** (*relaxation time*). Στο παράδειγμά μας, ο χρόνος χαλάρωσης ισούται με 1 min ($\log\tau=0$).



Μεταβολή του Μέτρου Χαλάρωσης συναρτήσει του χρόνου για διάφορες Θερμοκρασίες



Το μέτρο χαλάρωσης (relaxation modulus), E_r ορίζεται ως ο λόγος της τάσης κατά την χαλάρωση $\sigma(t)$ προς την σταθερή παραμόρφωση ϵ_0 .

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο χαλάρωσης.

Σχέση μεταξύ Creep Compliance και Relaxation Modulus

Επειδή τόσο ο ερπυσμός όσο και η χαλάρωση οφείλονται στους ίδιους μοριακούς μηχανισμούς, υπάρχει σχέση που συνδέει το **μέτρο ένδοσης** (*Creep Compliance*) σε ερπυσμό C_{creep} και του **μέτρου χαλάρωσης** (*Relaxation Modulus*), E_{relax}

Παρά το γεγονός ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_g = 1/C_g$$

και

$$E_r = 1/C_r$$

Γενικά ισχύει:

$$E_{rel}(t) \neq 1/C_{crp}(t).$$

Γραμμική και μη-Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

Στα βισκοελαστικά υλικά, σε δεδομένη θερμοκρασία, η τάση είναι συνάρτηση τόσο της παραμόρφωσης όσο και του χρόνου. Δηλαδή θα ισχύει μία σχέση της μορφής:

$$\sigma = f(\varepsilon, t) \quad (2.3)$$

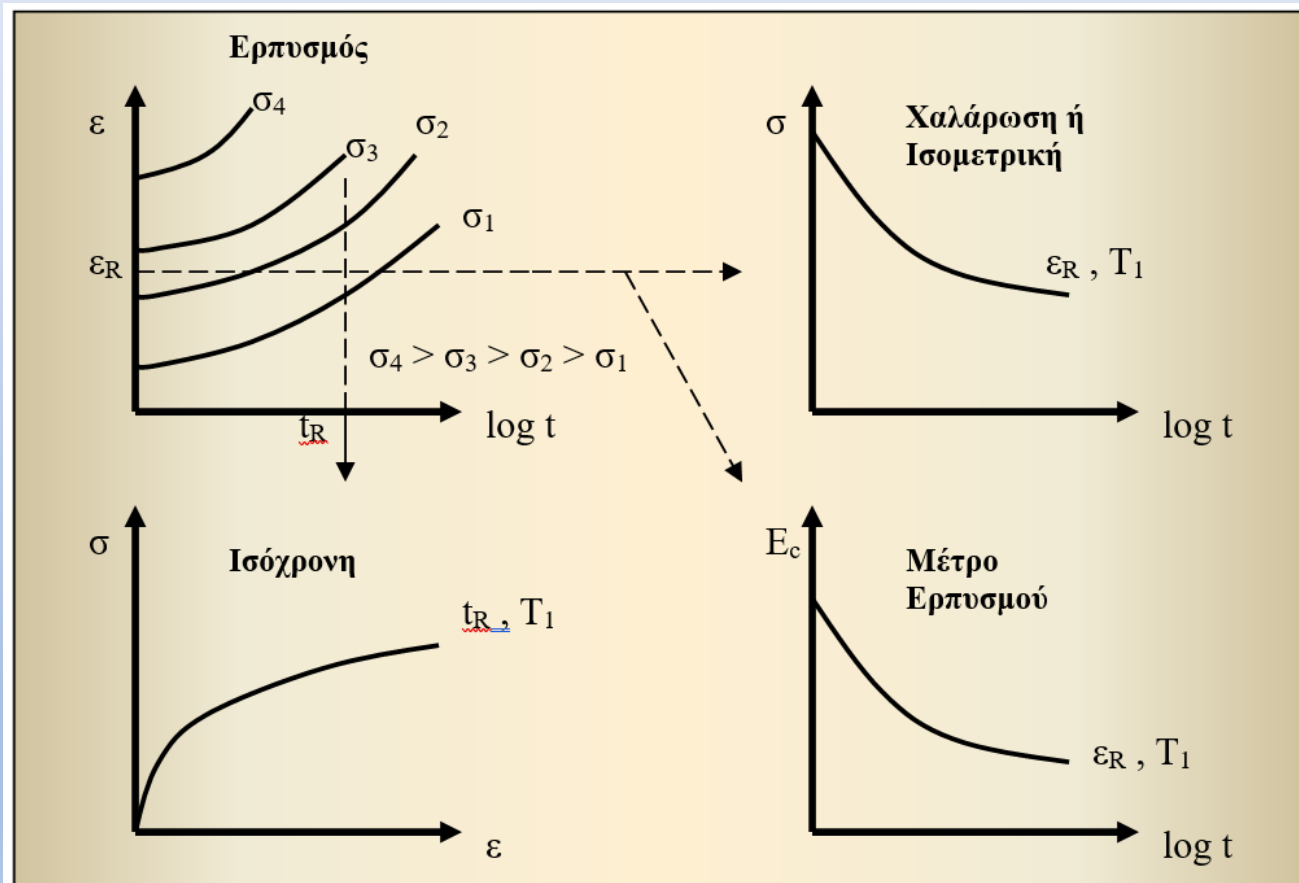
Η βισκοελαστική συμπεριφορά, ακριβώς όπως και η ελαστική, διακρίνεται σε **γραμμική και μη γραμμική**.

Γραμμική και μη-Γραμμική Βισκοελαστική Συμπεριφορά

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε την εξής διαφορά.

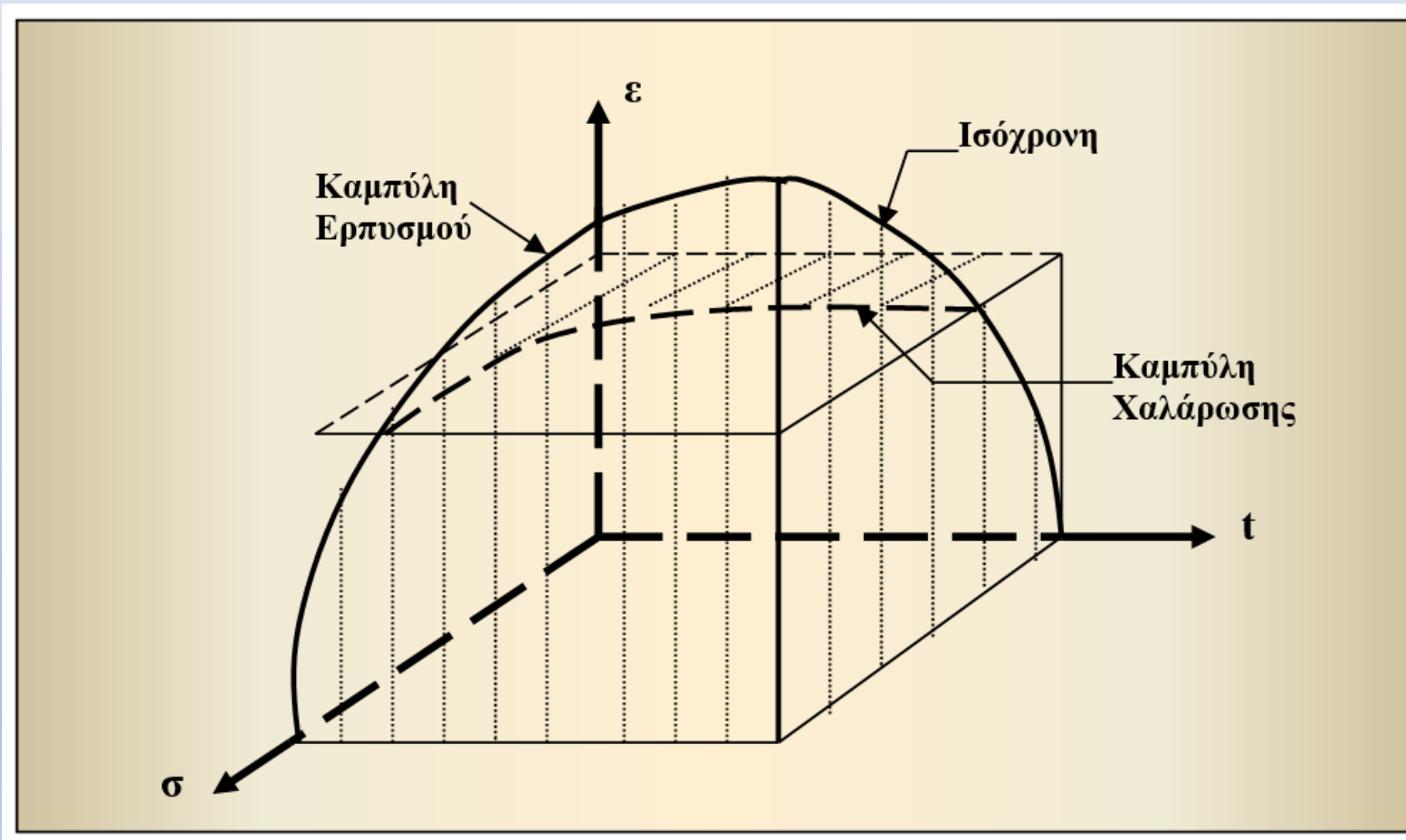
- α) Στην γραμμικά ελαστική συμπεριφορά, ανεξάρτητα από την χρονική στιγμή που γίνεται η παρατήρηση, η καμπύλη τάσεων-παραμορφώσεων είναι μία και μοναδική.
- β) Στην γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά, σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί και μία διαφορετική μεταβολή σ - ϵ η οποία είναι ευθύγραμμη.
- γ) Στη μη γραμμικά βισκοελαστική συμπεριφορά, σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί και διαφορετική μεταβολή σ - ϵ η οποία είναι μη ευθύγραμμη.

Ισόχρονα και Ισομετρικά Διαγράμματα



Από ένα σμήνος καμπυλών ερπυσμού ενός πολυμερούς που έχουν ληφθεί στην ίδια θερμοκρασία και σε διαφορετικά επίπεδα τάσης, μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες, όπως την ισόχρονη καμπύλη, την Ισομετρική καμπύλη καθώς και την μεταβολή του μέτρου του ερπυσμού συναρτήσει του χρόνου.

Χαρακτηριστική Επιφάνεια



Σημαντικές Παρατηρήσεις

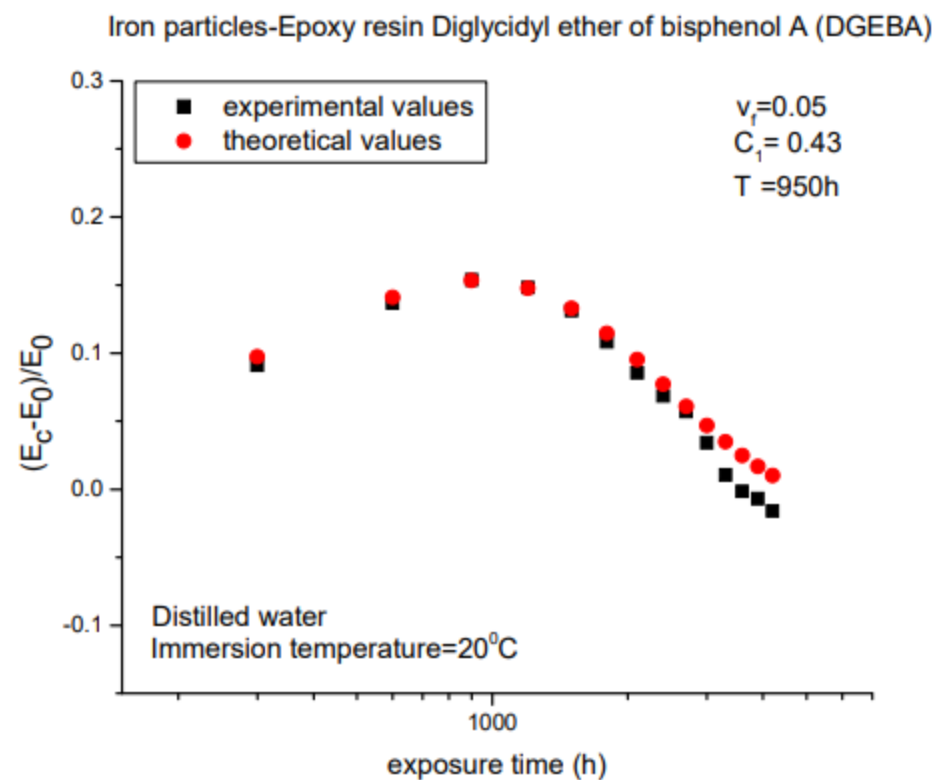
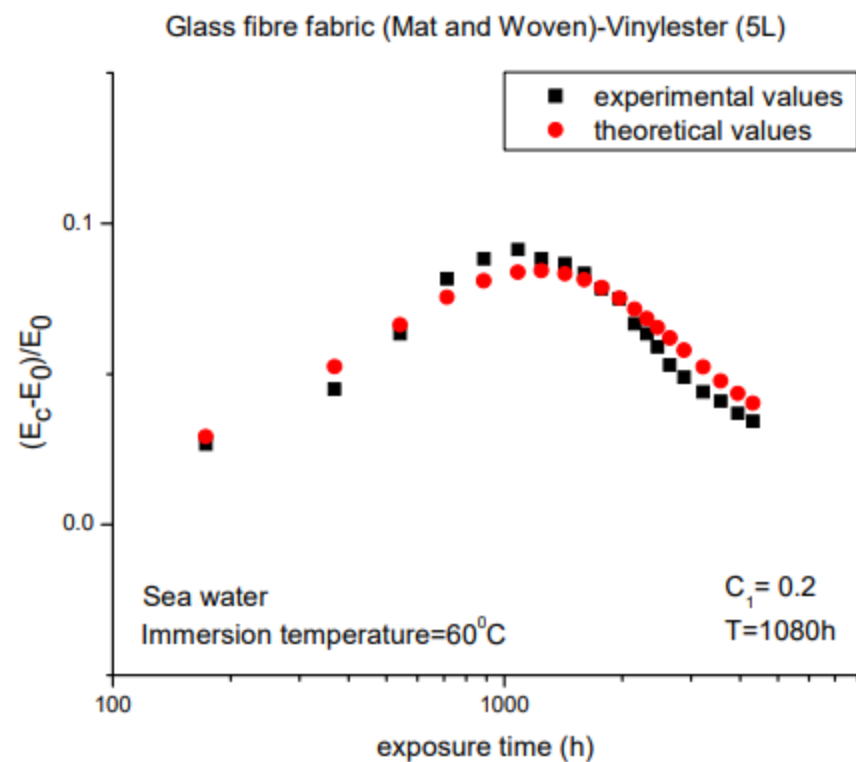
- Με βάση τις καμπύλες του ερπυσμού, **μπορούμε να κατασκευάσουμε καμπύλες σταθερού ρυθμού παραμόρφωσης και στη συνέχεια να προσδιορίσουμε την εξάρτηση της τάσης από τον χρόνο, ή να κατασκευάσουμε καμπύλες σταθερού ρυθμού τάσης.**
- Ένα σημαντικό συμπέρασμα από όλα τα παραπάνω είναι ότι **κάθε ισόχρονη καμπύλη είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο φόρτισης που χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό της.**
- Δηλαδή, την χρονική στιγμή t και για τιμή της τάσης σ έχουμε παραμόρφωση ϵ , ανεξάρτητα αν την χρονική στιγμή $t=0$ εφαρμόσαμε στιγμιαία την τάση αυτή και στη συνέχεια την διατηρήσαμε σταθερή, ή την εφαρμόσαμε σταδιακά και έφτασε στην τελική τιμή της σε χρονικό διάστημα t , ή τέλος, φθάσαμε σε αυτή την τιμή της τάσης με οποιοδήποτε άλλο τρόπο.
- Έτσι, ένας **έλεγχος της υπόθεσης της μοναδικότητας της χαρακτηριστικής επιφάνειας (σ - ϵ - t)** είναι να κατασκευάσουμε πολλές ισόχρονες καμπύλες που να προκύπτουν από διαφορετικά συστήματα φόρτισης (π.χ. ερπυσμός, χαλάρωση, κ.λ.π.) και να τα συγκρίνουμε μεταξύ τους.

Παρατηρήσεις

Στο σημείο αυτό, με βάση τα παραπάνω θα κάνουμε μερικές χρήσιμες παρατηρήσεις:

- α) Το μέτρο ερπυσμού που προκύπτει από τις ισομετρικές καμπύλες, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, ισούται με την κλίση των αντίστοιχων ισόχρονων.
- β) Οι ισόχρονες περιγράφουν καλύτερα την μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών από ότι οι καμπύλες σ-ε που προκύπτουν από ένα πείραμα απλού εφελκυσμού. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισομετρικές λαμβάνουν υπόψιν και το φαινόμενο του ερπυσμού. Γι' αυτό, σε κάθε χρονική στιγμή αντιστοιχεί και άλλη ισόχρονη.
- γ) Συνήθως οι ισόχρονες σχεδιάζονται σε κλίμακα log-log. Ο λόγος είναι ότι ανεξάρτητα από το αν η συμπεριφορά είναι γραμμική ή μη γραμμική, η μεταβολή σ-ε σε κάθε ισόχρονη σε λογαριθμική κλίμακα είναι πάντα ευθύγραμμη. Επίσης, αν η συμπεριφορά είναι γραμμικά βισκοελαστική, τότε η κλίση της ισόχρονης, σε λογαριθμική πάντα κλίμακα, είναι ίση με 45° . Αντίθετα, αν η συμπεριφορά είναι μη γραμμικά βισκοελαστική τότε η κλίση της ισόχρονης είναι μικρότερη των 45° . Η παρατήρηση αυτή είναι εξαιρετικά χρήσιμη για τον έλεγχο του τύπου της βισκοελαστικής συμπεριφοράς που παρουσιάζει σε κάθε χρονική στιγμή το υπό μελέτη πολυμερές.

Επίδραση της Υγρασίας στο Μέτρο



Επίδραση της Υγρασίας στο Μέτρο και το πάχος της interphase σε Fe-Epoxy σύνθετα

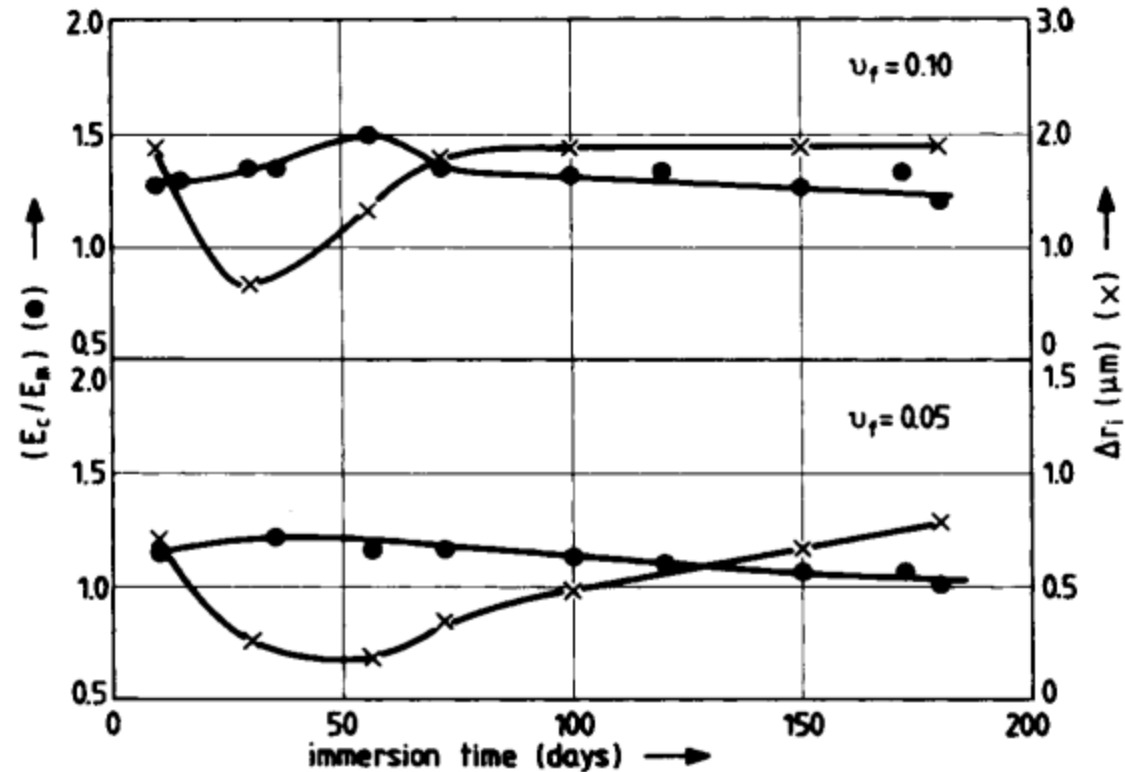


Fig. 4. Variation of both the experimental values of the relative moduli E_c/E_m of the composites and that of the thickness Δr_i of the boundary interphase with time of immersion for various filler-volume fractions.

Επίδραση της Υγρασίας στο Μέτρο και το πάχος της interphase σε Fe-Epoxy σύνθετα

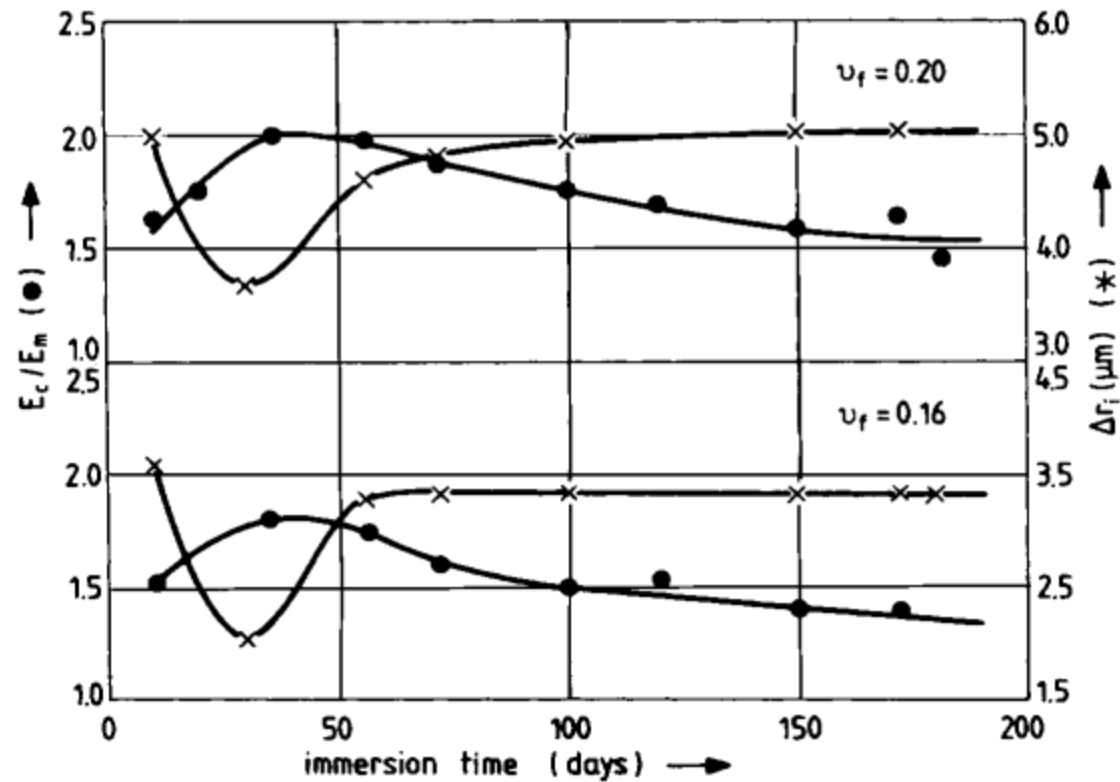
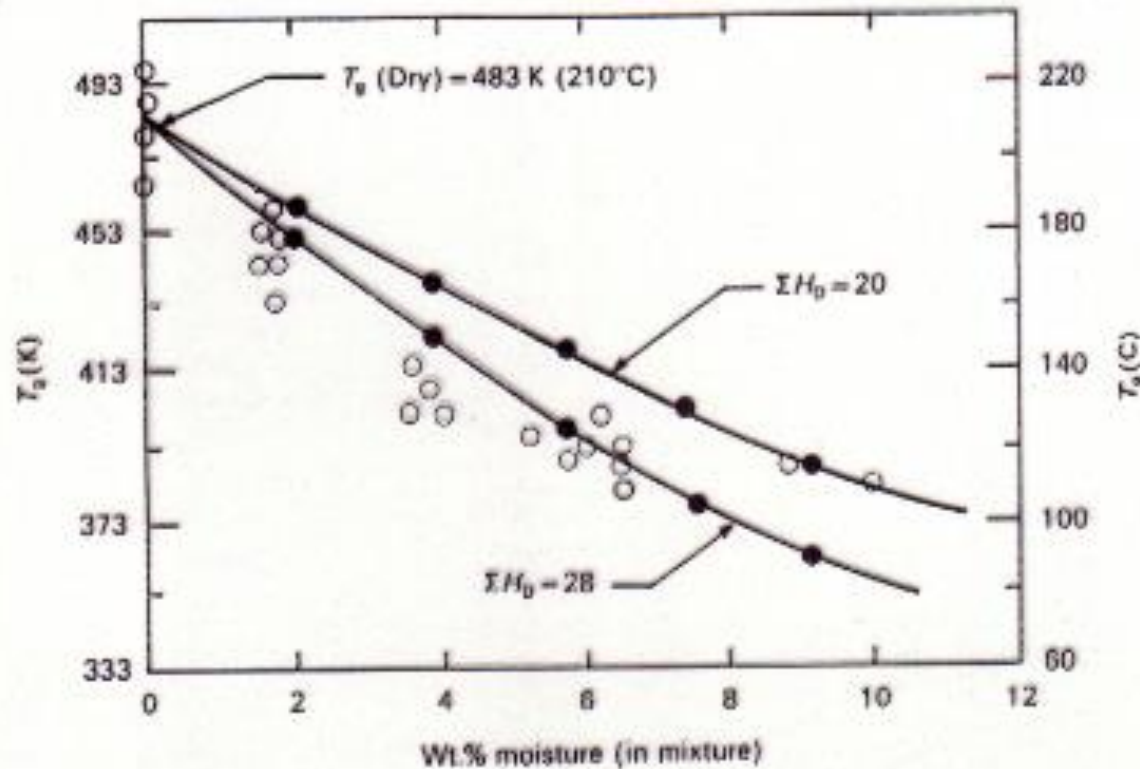


Fig. 5. Variation of the experimental values of the relative moduli E_c/E_m of the composites and the thickness Δr_i of the boundary interphase with time of immersion for various filler-volume fractions.

Επίδραση του ποσοστού της υγρασίας στην T_g του πολυμερούς



The effect of water on the glass transition temperature (T_g) of six cured epoxy resins; ●, calculated; ○, experimental. (Source: Kaelble *et al.*, 1988.)

Αυξανόμενου του ποσοστού της υγρασίας, αυξάνει η κινητικότητα των μακρομορίων και επομένως, μειώνεται η T_g .

Αρχή της Υπέρθεσης του Boltzmann

- Η αρχή της υπέρθεσης του Boltzmann (ή αρχή της γραμμικής υπέρθεσης του Boltzmann) είναι μία θεμελιώδης αρχή της γραμμικής βισκοελαστικότητας, η οποία περιγράφει την βισκοελαστική απόκριση ενός υλικού όταν υφίσταται χρονικά μεταβαλλόμενες παραμορφώσεις ή τάσεις.
- Διατύπωση της αρχής
- Η αρχή της υπέρθεσης του Boltzmann δηλώνει ότι:
- Η συνολική γραμμικά βισκοελαστική απόκριση (π.χ. η τάση ή η παραμόρφωση) ενός υλικού σε μια αυθαίρετη χρονική φόρτιση ισούται με το **άθροισμα των αποκρίσεων** που θα προκαλούσε κάθε επιμέρους μεταβολή της φόρτισης **αν ενεργούσε ανεξάρτητα**.
- Με απλά λόγια, το υλικό «θυμάται» το ιστορικό των φορτίσεων, αλλά η συνεισφορά κάθε στιγμής στο παρελθόν προστίθεται **γραμμικά**.

Μαθηματική Έκφραση – Διέγερση $\varepsilon(t)$

Μαθηματική έκφραση

Αν θεωρήσουμε ότι το υλικό βρίσκεται υπό **μονοαξονική παραμόρφωση**, τότε:

α) Για επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\varepsilon(t)$:

Η τάση δίνεται από:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau$$

όπου:

- $E(t - \tau)$: η **συνάρτηση χαλάρωσης** του υλικού (modulus relaxation function)
- $\frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau}$: ο **ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης** στο χρόνο τ

Μαθηματική Έκφραση – Διέγερση $\sigma(t)$

β) Για επιβαλλόμενη τάση $\sigma(t)$:

- Η παραμόρφωση δίνεται από:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t C(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau$$

όπου:

- $C(t - \tau)$: η **συνάρτηση ένδοσης του υλικού** (creep compliance)
- $d\sigma/d\tau$: ο **ρυθμός μεταβολής της τάσης**

Φυσική Ερμηνεία και Προϋποθέσεις

Φυσική ερμηνεία

- Η αρχή αυτή σημαίνει ότι η απόκριση του υλικού εξαρτάται **από όλο το ιστορικό** της φόρτισης, όχι μόνο από τη στιγμιαία τιμή της.
- Η επιρροή παλαιότερων φορτίσεων εξασθενεί με τον χρόνο μέσω της συνάρτησης $E(t)$ ή $C(t)$.

• Προϋποθέσεις εφαρμογής

Η αρχή ισχύει μόνο όταν:

- Το υλικό συμπεριφέρεται **γραμμικά βισκοελαστικά** (δηλ. η ισόχρονη σ-ε είναι γραμμική).
- Οι παραμορφώσεις είναι **μικρές**.
- Το φαινόμενο είναι **ισότροπο** και **χρονικά ανεξάρτητο** ως προς τη δομή του υλικού (δηλ. το υλικό δεν αλλοιώνεται στο χρόνο).

Βηματική Διέγερση - Χαλάρωση

Γνωρίζουμε ότι: Σε ένα πείραμα χαλάρωσης τάσης:

Σε χρόνο $t = 0$, εφαρμόζουμε **ξαφνικά** μια **σταθερή παραμόρφωση** ε_0 .

Παρατηρούμε ότι η τάση **δεν μένει σταθερή**, αλλά **μειώνεται** με το χρόνο λόγω ιξώδους συμπεριφοράς.

Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται **χαλάρωση τάσης** (*stress relaxation*).

- Η τάση σε χρόνο t δίνεται πειραματικά από:

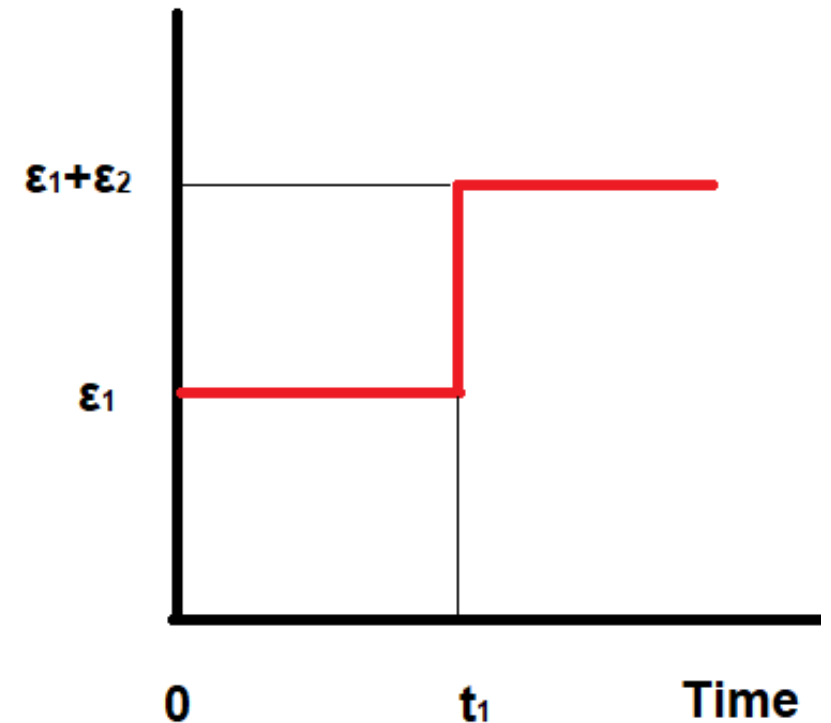
$$\sigma(t) = E(t) \varepsilon_0$$

όπου $E(t)$ είναι η **συνάρτηση χαλάρωσης** — περιγράφει πώς «χαλαρώνει» η τάση με τον χρόνο.

Δύο διαδοχικές βηματικές παραμορφώσεις

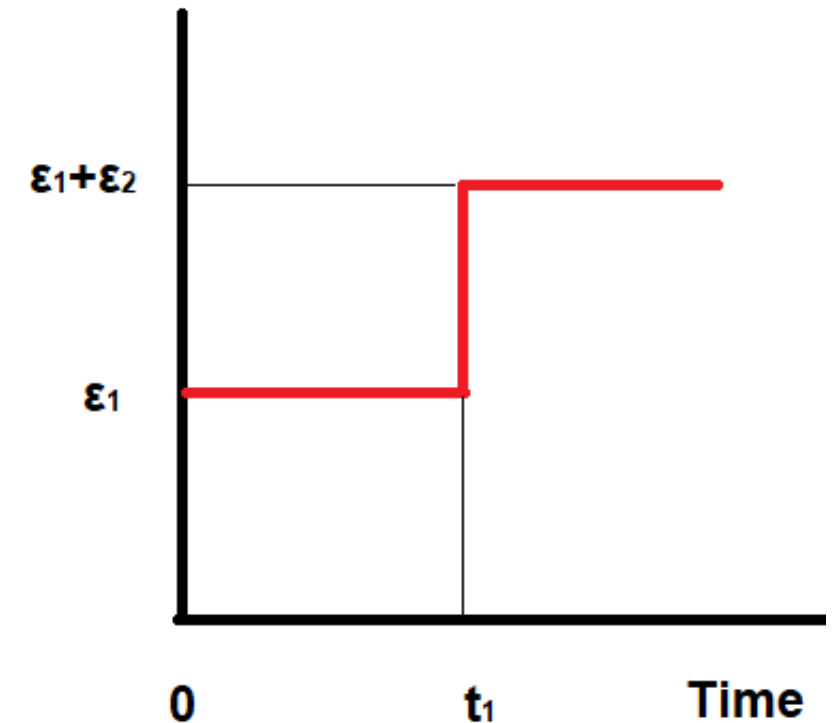
- Τώρα, ας εφαρμόσουμε **δύο** βηματικές παραμορφώσεις:
- Στο χρόνο $t = 0$: εφαρμόζουμε ε_1
- Στο χρόνο $t = t_1$: εφαρμόζουμε επιπλέον ε_2
- Η συνολική παραμόρφωση είναι:

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \varepsilon_1, & 0 \leq t < t_1 \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2, & t \geq t_1 \end{cases}$$



Απόκριση του υλικού

- Απόκριση του υλικού (με βάση τη γραμμικότητα)
- Σύμφωνα με την αρχή της υπέρθεσης του Boltzmann,
- Η συνολική τάση είναι **το άθροισμα των επιμέρους αποκρίσεων**:
- $\sigma(t) = \varepsilon_1 E(t) + \varepsilon_2 E(t - t_1), t \geq t_1$
- Δηλαδή:
- Η πρώτη παραμόρφωση συνεχίζει να επιδρά μέσω $E(t)$,
- Η δεύτερη αρχίζει να επιδρά από τη στιγμή t_1 , με «ηλικία» $t - t_1$.

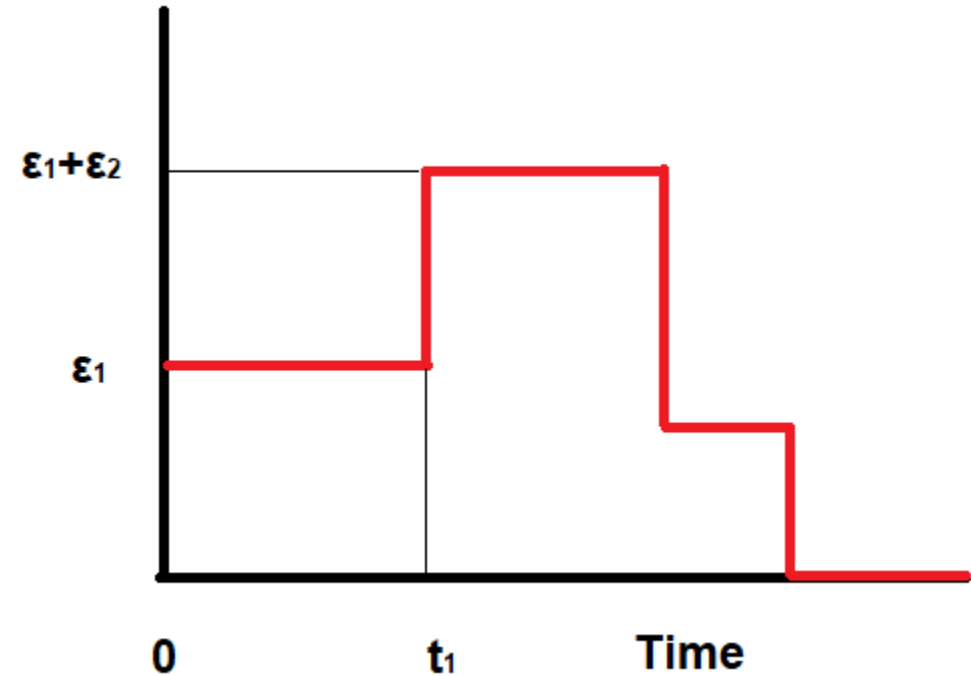


Πολλές μικρές παραμορφώσεις (Διακριτή μορφή)

Αν η παραμόρφωση μεταβάλλεται **σταδιακά** με μικρά βήματα $\Delta \varepsilon_i$ στα χρονικά σημεία t_i , τότε:

$$\sigma(t) = \sum_i E (t - t_i) \Delta \varepsilon_i$$

Αυτό είναι το **διακριτό άθροισμα** της συνεισφοράς κάθε μικρής παραμόρφωσης, σταθμισμένης με το πόσο έχει «παλιώσει» (μέσω του $(t - t_i)$)



Περιοχή συνεχούς φόρτισης (ολοκληρωτική μορφή)

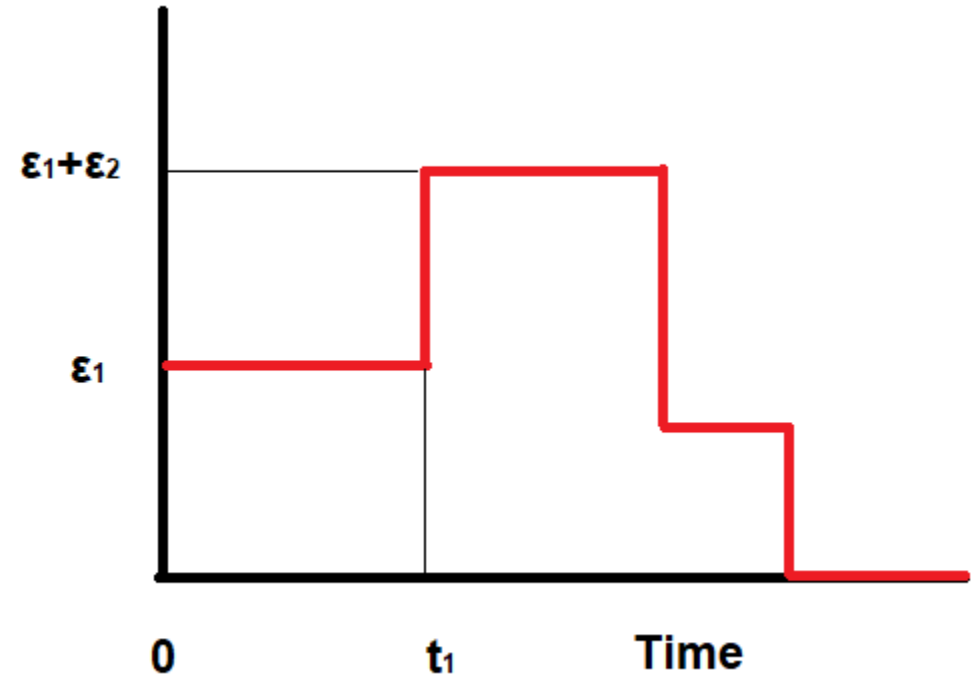
Όταν η παραμόρφωση είναι **συνεχής** στο χρόνο, το άθροισμα μετατρέπεται σε **ολοκλήρωμα**:

$$\sigma(t) = \int_0^t E (t - \tau) d\varepsilon(\tau)$$

ή, ισοδύναμα (αν αναπτύξουμε το διαφορικό):

$$\sigma(t) = \int_0^t E (t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau$$

Αυτή είναι η **εξίσωση υπέρθεσης του Boltzmann** για μια επιβαλλόμενη παραμόρφωση.



Αντιστοίχως, για επιβαλλόμενη τάση (Διαδοχικός Ερπυσμός)

Αντίστοιχα, αν εφαρμόζεται γνωστή **τάση** $\sigma(t)$, τότε η παραμόρφωση προκύπτει μέσω της **συνάρτησης ένδοσης** $C(t)$:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t C(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau$$

Φυσική Σημασία

Η ολοκληρωτική μορφή δείχνει ότι:

- το υλικό **θυμάται** το παρελθόν του (memory effect),
- η επιρροή των παλαιότερων γεγονότων **φθίνει** με τον χρόνο (λόγω του $E(t - \tau)$).
- η απόκριση είναι **γραμμική** και **χρονικά αναλλοίωτη**.

Συμπέρασμα

Συμπέρασμα

Η αρχή υπέρθεσης του Boltzmann λέει ότι:

Σε ένα γραμμικό βισκοελαστικό υλικό, η τάση (ή η παραμόρφωση) σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι το ολοκλήρωμα όλων των παλαιότερων ρυθμών παραμόρφωσης (ή τάσης), σταθμισμένων με μία συνάρτηση μνήμης $E(t - \tau)$ ή $C(t - \tau)$.

Η παραμόρφωση εφαρμόζεται σε πεπερασμένο (διακριτό) αριθμό βημάτων

Έστω ότι η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ εφαρμόζεται με N διαδοχικά βηματικά άλματα στα χρονικά σημεία

$$t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$$

και ότι το μέγεθος του άλματος στο καθένα είναι:

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}$$

με $\varepsilon_0 = 0$.

Η συνολική παραμόρφωση είναι λοιπόν:

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0, & t < t_1 \\ \varepsilon_1, & t_1 \leq t < t_2 \\ \varepsilon_2, & t_2 \leq t < t_3 \\ \vdots & \\ \varepsilon_N, & t \geq t_N \end{cases}$$

Αρχή της υπέρθεσης

Αρχή υπέρθεσης (μορφή για πεπερασμένα βήματα)

Σύμφωνα με την αρχή υπέρθεσης του Boltzmann, η συνολική τάση σε χρόνο t είναι το άθροισμα των αποκρίσεων που προκαλούν όλες οι προηγούμενες βηματικές παραμορφώσεις, καθεμιά "γηρασμένη" ανάλογα με το πόσος χρόνος έχει περάσει από την εφαρμογή της.

Άρα:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N E(t - t_i) \Delta \varepsilon_i$$

όπου:

- $E(t - t_i)$: η συνάρτηση χαλάρωσης (περιγράφει πώς μειώνεται η τάση που αντιστοιχεί στην παραμόρφωση $\Delta \varepsilon_i$ με το χρόνο),
- $\Delta \varepsilon_i$: η βηματική αύξηση της παραμόρφωσης τη στιγμή t_i .

Παρατήρηση

Παρατήρηση

Η σχέση αυτή είναι **διακριτή** (finite sum) και ισχύει **ακριβώς** όταν η παραμόρφωση εφαρμόζεται σε πεπερασμένα βήματα.

Αν τα βήματα γίνουν **άπειρα και απειροστά**, τότε το άθροισμα μετατρέπεται στο ολοκλήρωμα:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) d\varepsilon(\tau)$$

που είναι η **συνεχής μορφή** της αρχής υπέρθεσης του Boltzmann.

Αντίστοιχα για επιβαλλόμενη τάση

Αντίστοιχα, για επιβαλλόμενη τάση

Αντίστοιχα, αν εφαρμόζεται η τάση σε διακριτά βήματα $\Delta\sigma_i$, τότε:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{C}(t - t_i) \Delta\sigma_i$$

όπου $\mathbf{C}(t)$ είναι η συνάρτηση ένδοσης (creep compliance).

Παράδειγμα για κατανόηση

Παράδειγμα για κατανόηση

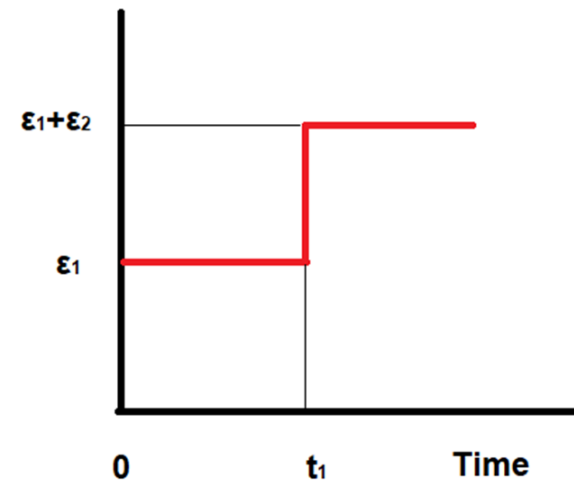
Αν εφαρμόσουμε δύο βήματα παραμόρφωσης:

- στο $t = 0$: $\varepsilon = \varepsilon_1$
- στο $t = t_1$: επιπλέον ε_2

τότε:

$$\sigma(t) = \varepsilon_1 E(t) + \varepsilon_2 E(t - t_1), \quad t \geq t_1$$

Αυτό είναι η περίπτωση $N = 2$, δηλαδή το πιο απλό παράδειγμα της αρχής υπέρθεσης σε διακριτή μορφή.



Συνοψίζοντας

Συνοψίζοντας

Περίπτωση

Μορφή σχέσης

Πεπερασμένα βήματα

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N E(t - t_i) \Delta \varepsilon_i$$

Συνεχής φόρτιση

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) d\varepsilon(\tau)$$

Πείραμα Ερπυσμού

Πείραμα ερπυσμού (creep test)

Αν εφαρμόσουμε σταθερή τάση σ_0 τη στιγμή $t = 0$, η παραμόρφωση δεν είναι στιγμιαία — αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο.

Αυτό το φαινόμενο λέγεται ερπυσμός (creep).

Η παραμόρφωση τότε δίνεται από:

$$\varepsilon(t) = \mathbf{C}(t) \sigma_0$$

όπου $\mathbf{C}(t)$ είναι η συνάρτηση ένδοσης (creep compliance) — περιγράφει πώς αυξάνεται η παραμόρφωση με το χρόνο υπό σταθερή τάση.

Δύο ή περισσότερα βηματικά φορτία τάσης

Δύο ή περισσότερα βηματικά φορτία τάσης

Αν εφαρμόσουμε δύο διαδοχικά βήματα τάσης,

- στο $t = 0$: σ_1 ,
- στο $t = t_1$: επιπλέον σ_2 ,

τότε, σύμφωνα με την αρχή υπέρθεσης του Boltzmann, η συνολική παραμόρφωση είναι:

$$\varepsilon(t) = \sigma_1 \mathbf{C}(t) + \sigma_2 \mathbf{C}(t - t_1), \quad t \geq t_1$$

Για πεπερασμένο αριθμό βημάτων τάσης

Για πεπερασμένο αριθμό βημάτων τάσης

Αν η τάση εφαρμόζεται με N βήματα μεγέθους $\Delta\sigma_i$ στις χρονικές στιγμές t_i , τότε:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{C}(t - t_i) \Delta\sigma_i$$

όπου:

- $\mathbf{C}(t - t_i)$: συνάρτηση ένδοσης που δείχνει πώς ανταποκρίνεται το υλικό μετά από χρόνο $t - t_i$ από το βήμα,
- $\Delta\sigma_i$: η μεταβολή της τάσης στο χρόνο t_i .

Συνεχής μορφή

Συνεχής μορφή (όριο άπειρων μικρών βημάτων)

Όταν τα βήματα γίνονται απειροστά, το άθροισμα μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \mathbf{C} (t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau$$

Αυτή είναι η μορφή της αρχής υπέρθεσης του Boltzmann για επιβαλλόμενη τάση.

Φυσική Ερμηνεία

Φυσική ερμηνεία

- Το $C(t - \tau)$ είναι η «μνήμη» του υλικού: δείχνει πόσο επηρεάζει το παρελθόν τη σημερινή παραμόρφωση.
- Η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ προκύπτει από τη συσσώρευση όλων των επιδράσεων των προηγούμενων μεταβολών της τάσης.
- Για γραμμικό βισκοελαστικό υλικό, η υπέρθεση αυτή είναι γραμμική (οι συνεισφορές απλώς προστίθενται).

Συμπέρασμα

Συνοψίζοντας

Είδος διέγερσης	Συνάρτηση μνήμης	Μορφή (συνεχής)
Παραμόρφωση $\varepsilon(t)$	Συνάρτηση χαλάρωσης $E(t)$	$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau$
Τάση $\sigma(t)$	Συνάρτηση ένδοσης $C(t)$	$\varepsilon(t) = \int_0^t C(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau$

Παράδειγμα 1: Επιβαλλόμενη παραμόρφωση (Διέγερση παραμόρφωσης)

Δεδομένα

- Υλικό με συνάρτηση χαλάρωσης

$$E(t) = 100 e^{-t/5} \text{ MPa}$$

(δηλαδή αρχικό μέτρο 100 MPa και χρόνος χαλάρωσης 5 s)

- Εφαρμόζεται βηματική παραμόρφωση:

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 0.01, & t \geq 0 \end{cases}$$



Για ένα βήμα παραμόρφωσης, η τάση δίνεται από:

$$\sigma(t) = E(t) \varepsilon_0$$

Άρα:

$$\sigma(t) = 100e^{-t/5} \times 0.01 = 1.0 e^{-t/5} \text{ MPa}$$

t (s)	$e^{-t/5}$	$\sigma(t)$ (MPa)
0	1.000	1.00
5	0.368	0.368
10	0.135	0.135
15	0.050	0.050

Η τάση ξεκινά από 1 MPa και «χαλαρώνει» εκθετικά προς το 0.

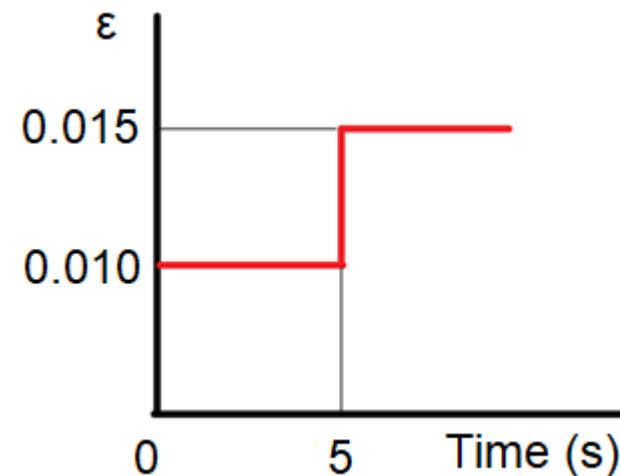
Αν προσθέσουμε ένα δεύτερο βήμα παραμόρφωσης

Αν στο $t = 5$ s προσθέσουμε άλλο $\Delta\varepsilon = 0.005$:

$$\sigma(t) = \begin{cases} 100e^{-t/5}(0.01), & 0 < t < 5 \\ 100[0.01e^{-t/5} + 0.005e^{-(t-5)/5}], & t \geq 5 \end{cases}$$

Π.χ. για $t = 10$ s:

$$\sigma(10) = 100[0.01e^{-2} + 0.005e^{-1}] = 100(0.01 \times 0.135 + 0.005 \times 0.368) = 100(0.00135 + 0.00184) = 0.319 \text{ MPa}$$



Παράδειγμα 2: Επιβαλλόμενη τάση (διέγερση τάσης)

Παράδειγμα 2: Επιβαλλόμενη τάση (διέγερση τάσης)

Δεδομένα

- Συνάρτηση Ένδοσης: :

$$C(t) = 0.001 + 0.002(1 - e^{-t/10}) \text{ MPa}^{-1}$$

(δηλαδή αρχική ελαστική ένδοση 0.001 MPa^{-1} και μακροχρόνια 0.003 MPa^{-1})

- Εφαρμόζεται σταθερή τάση:

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 2, & t \geq 0 \end{cases}$$

(δηλαδή 2 MPa από τη στιγμή $t = 0$).

Υπολογισμός

Για βήμα τάσης:

$$\varepsilon(t) = C(t) \sigma_0 = 2 \times C(t)$$

Άρα:

$$\varepsilon(t) = 2[0.001 + 0.002(1 - e^{-t/10})] = 0.002 + 0.004(1 - e^{-t/10})$$

t (s)	$e^{-t/10}$	$\varepsilon(t)$
0	1.000	0.002
10	0.368	0.00447
20	0.135	0.00546
40	0.018	0.00593

Η παραμόρφωση αυξάνεται από 0.002 (στιγμιαία) και τείνει προς 0.006 — φαινόμενο **ερπυσμού**.

Αν προσθέσουμε δεύτερο βήμα τάσης

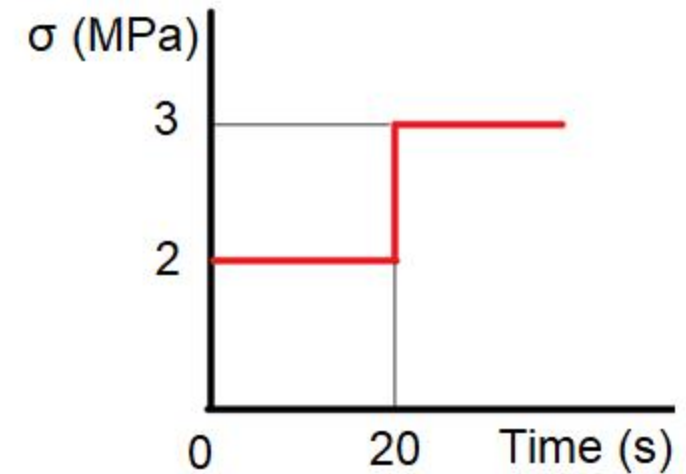
Αν προσθέσουμε δεύτερο βήμα τάσης

Αν στο $t = 20$ s εφαρμόσουμε επιπλέον 1 MPa (σύνολο 3 MPa):

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 2C(t), & 0 < t < 20 \\ 2C(t) + 1C(t - 20), & t \geq 20 \end{cases}$$

Για παράδειγμα στο $t = 30$ s:

$$\begin{aligned} \varepsilon(30) &= 2C(30) + 1C(10) = 2[0.001 + 0.002(1 - e^{-3})] + [0.001 + 0.002(1 - e^{-1})] \\ &= 2(0.001 + 0.002 \times 0.950) + (0.001 + 0.002 \times 0.632) = 2(0.0029) + 0.00226 = 0.00806 \end{aligned}$$



Συμπέρασμα

Συνοψίζοντας

Περίπτωση	Συνάρτηση μνήμης	Σχέση	Παράδειγμα
Επιβαλλόμενη παραμόρφωση	$E(t)$	$\sigma(t) = \sum_i E(t - t_i) \Delta \varepsilon_i$	Εκθετική χαλάρωση της τάσης
Επιβαλλόμενη τάση	$C(t)$	$\varepsilon(t) = \sum_i C(t - t_i) \Delta \sigma_i$	Ερπυσμός (σταδιακή αύξηση της παραμόρφωσης)

Παράδειγμα 3

Ένας τύπος PP του οποίου το μέτρο ένδοσης σε ερπυσμό στους 35°C δίνεται από την σχέση

$$C(t) = 1,2 t^{0,1} \text{ GPa}^{-1}$$

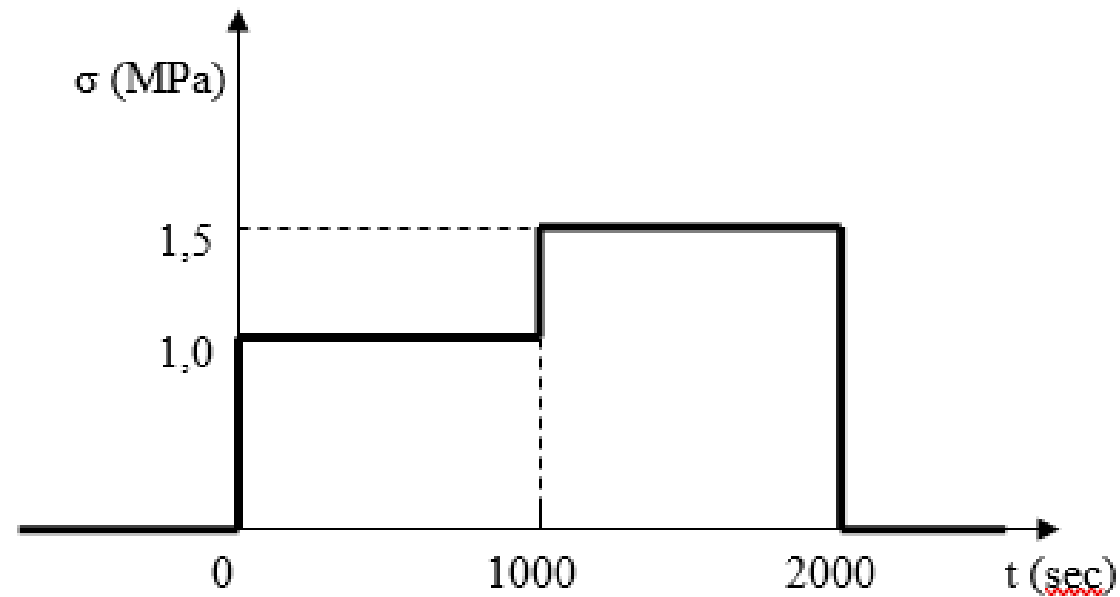
όπου το t εκφράζεται σε sec, του επιβάλλεται η παρακάτω ιστορία φόρτισης:

$\sigma = 0$	$t < 0$
$\sigma = 1 \text{ MPa}$	$0 \leq t < 1000 \text{ s}$
$\sigma = 1,5 \text{ MPa}$	$1000 \text{ s} \leq t < 2000 \text{ s}$
$\sigma = 0$	$2000 \text{ s} \leq t$

Να βρεθεί η παραμόρφωση στις ακόλουθες χρονικές στιγμές, t :

(a) 1500 s, (b) 2500 s. Να υποτεθεί ότι κάτω από τις συνθήκες της φόρτισης το PP συμπεριφέρεται γραμμικά βισκοελαστικά και επομένως υπακούει στον νόμο της υπέρθεσης του Boltzmann.

Λύση



Για πεπερασμένο πλήθος βημάτων, η αρχή της υπέρθεσης του Boltzmann διατυπώνεται ως εξής:

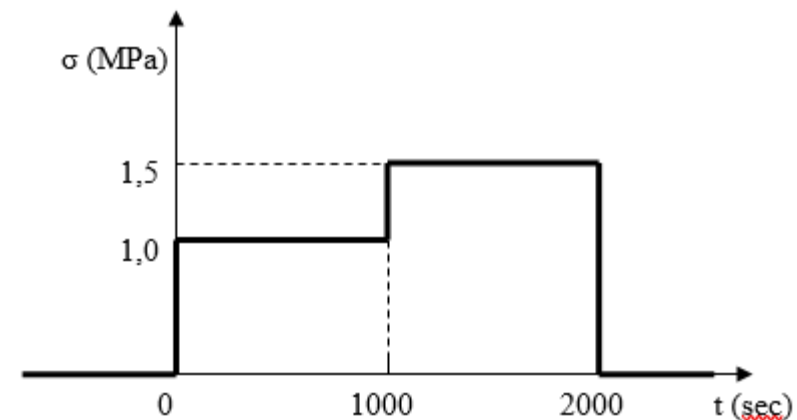
Λύση

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i \cdot C(t - t_i)$$

α) Όταν $t = 1.5 \times 10^3$ s, $n = 2$, $\Delta\sigma_1 = 1 \text{ MPa}$, $t_1 = 0$, $\Delta\sigma_2 = 0.5 \text{ MPa}$ και $t_2 = 10^3$ s.

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση, έχουμε:

$$\varepsilon(1.5 \times 10^3 \text{ s}) = 10^6 \times 1.2 \times 10^{-9} \times (1.5 \times 10^3)^{0.1} + \\ + 0.5 \times 10^6 \times 1.2 \times 10^{-9} \times (1.5 \times 10^3 - 10^3)^{0.1} = 3.61 \times 10^{-3}$$



β) Όταν $t = 2.5 \times 10^3$ s, $n = 3$, $\Delta\sigma_1 = 1 \text{ MPa}$, $t_1 = 0$, $\Delta\sigma_2 = 0.5 \text{ MPa}$, $t_2 = 10^3$ s, $\Delta\sigma_3 = -1.5 \text{ MPa}$, και $t_3 = 2 \times 10^3$ s. Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση, έχουμε:

$$\begin{aligned} \varepsilon(2.5 \times 10^3 \text{ s}) &= 10^6 \times 1.2 \times 10^{-9} \times (2.5 \times 10^3)^{0.1} + \\ &+ 0.5 \times 10^6 \times 1.2 \times 10^{-9} (2.5 \times 10^3 - 10^3)^{0.1} \\ &- 1.5 \times 10^6 \times 1.2 \times 10^{-9} \times (2.5 \times 10^3 - 2 \times 10^3)^{0.1} = 0.52 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

