

2 TVAROVÁNÍ TEXTILNÍCH MATERIÁLŮ

Tvarováním se rozumí technologický, fyzikálně - chemický nebo fyzikálně - mechanický proces, který napomáhá k vytvoření požadovaného rovinného nebo prostorového útvaru. Tvarovatelnost závisí na:

- tepelně - fyzikálních a mechanických vlastnostech materiálu,
- podmínkách tvarování (teplotě, času, působící síle a vlhkosti),
- potřebě uchování dosaženého tvaru (dnes řešeno převážně podlepováním).

2.1 SORPČNÍ VLASTNOSTI

Textilní vlákna jsou schopné za určitých podmínek přijímat do své struktury určité množství plynů, par, kapalin a nebo roztoků. Kvantita, rychlost, mechanismus i druh vazeb mezi sorbentem a sorbovanou látkou, doprovodné jevy a analýza sorpce jsou dány podmínkami sorpce.

Při zohlednění všech popsanych podmínek není možné komplexní vyjádření sorpčních vlastností. Uvedené ukázky se řeší parciálně podle účelu zkoumání sorpce a její vlastností. Sorpce a sorpční vlastnosti textilních vláken je možné hodnotit z následujících hledisek [1]:

- faktory podmiňující sorpci vláken,
- mechanismus sorpce,
- kinematika sorpce,
- spřízněné jevy při sorpci,
- vliv struktury na sorpci,
- stanovení sorpce.

2.1.1 Faktory podmiňující sorpci

Základním předpokladem pro uskutečnění sorpce je přítomnost sorpčních center ve vláknech, která jsou schopna vázat sorpční látky. Podstatou existence center jsou atomy s dostatečně velkou volnou energií. Tyto se nejčastěji nachází na vnitřním a vnějším povrchu vláken. Sorpční centra jsou nejčastěji tvořené funkčními skupinami.

Při vlhkotepelném zpracování je sorbovanou látkou vodní pára. Sorpci vlhkosti ve vláknech podmiňují hydrofilní skupiny v makromolekule vláken a jejich přístupnost pro molekuly vody.

Například celulózová vlákna, kterých molekula celulózy obsahuje 3 hydroxylové skupiny, připadající na každou glukózovou jednotku může vodíkovými vazbami vázat na každé hydroxylové skupině jednu molekulu vody. Ve skutečnosti je sorpce vody při relativních vlhkostech nižší. Příčinou je to, že ne všechny hydroxy-

lové skupiny mají dostatečně velkou volnou energii aby vážali vodu. Hydroxylové skupiny tvoří vodíkové vazby mezi jednotlivými řetězci v krystalických oblastech, kde jednotlivé řetězce můžou tvořit síť, jsou vzhledem na sorpci neaktivní. V případě sorpce z kapalného prostředí jsou hodnoty sorpce vyšší a to z důvodu, že na jedno aktivní centrum se může vázat větší počet molekul vody. Polyvynilalkoholová nezesíťovaná vlákna mají vysokou sorpci vlhkosti a ve vodě se rozpouštějí [1].

Proteinové vlákna se skupinou – NH – v hlavním řetězci makromolekuly a se skupinami – OH, – NH₃⁺, – COO⁻, – CONH v bočních řetězcích jsou schopné značné interakce s vodou. PAD vlákna se skupinou – NH – v hlavním řetězci po každých šesti atomech uhlíku vykazuje menší sorpci vlhkosti jako proteinové vlákna. Polyesterová vlákna neobsahuje ve svém řetězci žádné hydrofilní skupiny, jejich sorpce vody mají polypropylénová a polyvynylchloridová vlákna, které mají funkční skupiny po bočních řetězcích inertní k vodě a v hlavním řetězci je jen vazba – CH₂ – CH – [1].

Z uvedených pozorování vyplývá, že chemické složení vláken je určujícím faktorem pro celkové množství sorbované látky. Nadmolekulová struktura vláken a parametry změny povrchu mají druhořadý význam.

Tab. 2.1: Vlhkost a bobtnání vláken. Sloupec A představuje vlhkost vláken při 65% relativní vlhkosti a 20°C v %, B – vlhkost vláken při 90 až 95% relativní vlhkosti a 25°C v % a C – bobtnání vláken v % [1].

| Vlákno | A | B | C |
|------------------|-----------|----------|-----------|
| bavlna | 7 | 24 ÷ 27 | 45 |
| vlna | 13 ÷ 15 | 22 | 42 |
| přírodní hedvábí | 9 | 20 | — |
| viskóza | 13 | — | 95 ÷ 120 |
| semidiacetát | 6,5 | 14 | 20 ÷ 25 |
| polyamid 6. | 4,0 ÷ 4,5 | 8 ÷ 8,5 | — |
| polyester | 0,3 ÷ 0,4 | 0,5 | 3 ÷ 5 |
| polypropylen | — | < 0,01 | — |
| polyakrylonitril | ~ 1 | — | 4,5 ÷ 6,0 |
| polyvynilalkohol | 3,4 | — | 25 |
| polyvynilchlorid | 0,1 | < 1 | — |

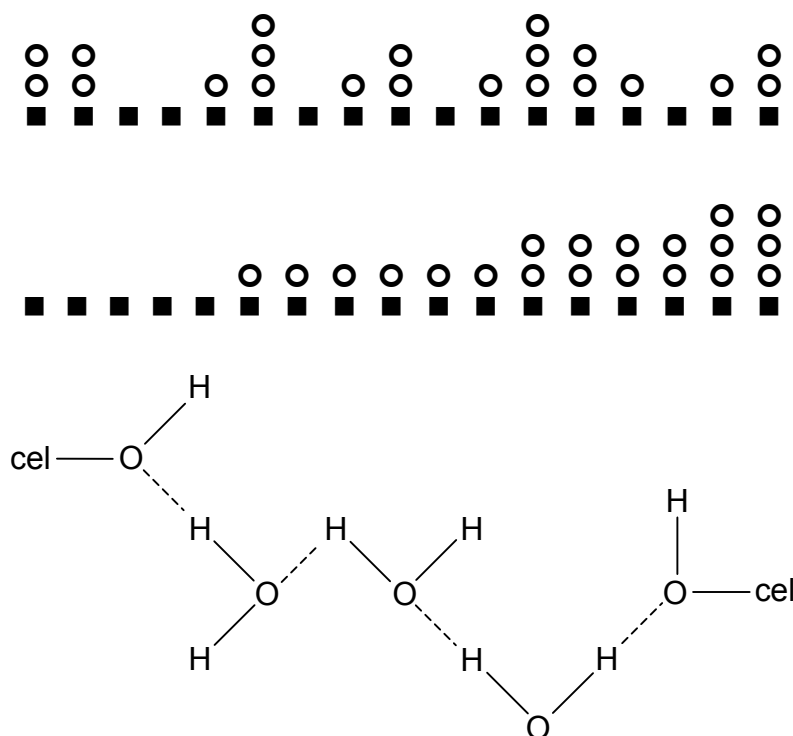
V tabulce č. 2.1 je vlhkost jednotlivých druhů vláken jako je schopnost vláken zadržovat vodu, která se též označuje jako bobtnání.

2.1.2 Mechanismus sorpce

Komplexní posouzení mechanismus sorpce je relativně obtížné z důvodu složitosti procesu sorpce. Tato složitost je daná množstvím faktorů, které vyplývají na proces sorpce se zřetelem na existenci center, jejich dostupnost, druh možných

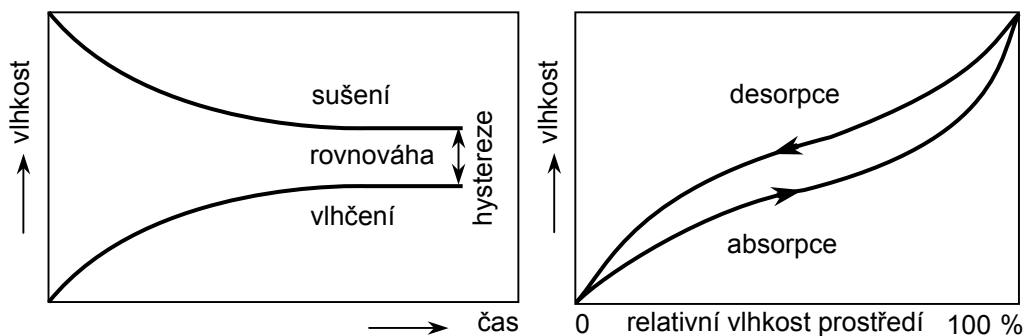
vazeb mezi sorbentem a sorbovanou látkou, vedlejší reakcí, které se uskutečňují při sorpci, jako je podmínka, při kterých se sorpce uskutečňuje. Existuje několik teorií popisujících mechanismus sorpce.

Sorpční centra ve vláknech se odlišují svojí koncentrací. Při posuzování počtu center třeba do úvahy existenci primárních a sekundárních sorpčních center, které váží sorbovanou látku na polymerových řetězcích přímo a nepřímo (obr. 2.1). Primárně sorpční centra jsou přímo v molekule vlákna. Sekundárně vznikají po sorpci látky, které sestávají samostatnými sorpčními centry. Molekuly vody vázané přímo na hydrofilní skupině mají omezený pohyb, nepřímo vázané jsou volnější [1, 5, 11].

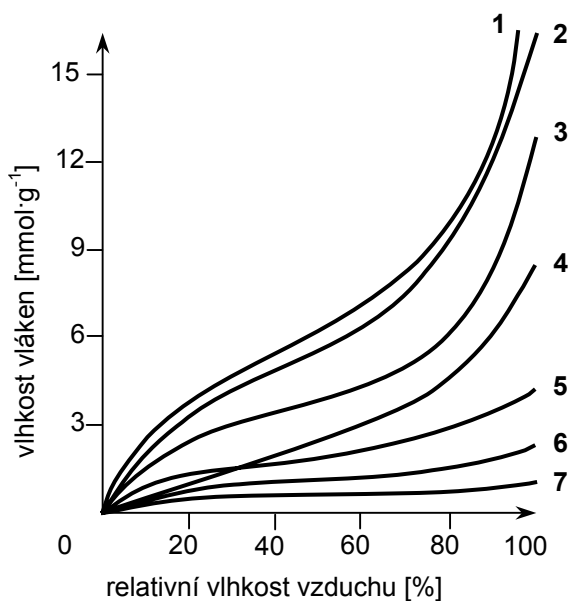


Obr. 2.1: Schematické znázornění sorpce vody s primárními a sekundárními vazbami.
 ○ – sorbované molekuly, ■ – polymer se sorpčními centry.

Sorpce a desorpce vlhkosti neprobíhají u textilních vláken stejně. To znamená, že vlhkost vlákna, která je za daných podmínek (teplota, tlak, relativní vlhkost vzduchu) v rovnováze s okolím, bude různá jak bude suché vlákno navlhat nebo vysychat. Při zakreslení do grafu závislosti vlhkosti vlákna na relativní vlhkosti vzduchu (obr. 2.3) se vytvoří hysterézní smyčka (obr. 2.2).



Obr. 2.2: Závislost vlhkosti vláken na čase sorpce (sušení, vlhčení).



Obr. 2.3: Závislost vlhkosti vláken na relativní vlhkosti prostředí pro 1 – viskózu, 2 – vlnu, 3 – bavlnu, 4 – acetát, 5 – polyamid, 6 – polypropylén, 7 – polyester [1].

Vysvětlení sorpční hystereze je možné na základě molekulové teorie. Absorpce se uskutečňuje přednostně v amorfních oblastech, kde je trojrozměrná síť tvořená především mezi molekulovými vazbami v oblasti, kde jsou molekuly v dostatečné blízkosti, anebo se překrývají. Při uskutečňování sorpce zanikají příčné vazby a jsou nahrazené sorpcí vody na aktivních centrech. To v podstatě charakterizuje stav sorpce, kde na suché vlákno s relativně velkým počtem mezimolekulových vazeb působí voda a na desorpci, kde určitá část příčných vazeb nahradí sorbovanou vodou. Při stejných podmínkách vlhkostí vykazují oba dva systémy účinkem energie pohybu atomů a molekul. V určitém časovém intervalu se uvolňuje aktivní skupiny porušení příčné vazby nebo se nasorbuje voda. Pravděpodobnost vytvoření nové příčné vazby závisí od blízkosti aktivního centra, které je v suchém vlákne bližší než ve vlákne mokré. Vlákno, které je na začátku suché, bude sorbovat menší množství molekul (sorpce) jako vlákno vlhké (desorpce) [1].

Adsorpční hysterezi vláken je též možné vysvětlit kapilární kondenzací. Avšak kapilární kondenzace se ve vláknech vyskytuje jen při velmi vysokých relativních vlhkostech vzduchu. Rozdílný průběh sorpční izotermy souvisí s rozdílným úhlem smáčení v pórech v průběhu sorpce a desorpce jako na základě rozdělení tvaru pórů [1].

2.1.3 Kinetika sorpce

Zkoumání rychlosti sorpce a desorpce má svoje opodstatnění především při klimatizaci vláken či textilií, sušení, zušlechťování, vlhkotepelném tvarování, čištění. Kinematiku sorpce různých látek je možné využívat při zkoumání struktury vláken.

Sorpce patří mezi heterogenní procesy, skládá se z několika částečných dějů [1]:

- difuze sorbujících látek k povrchu vláken,
- sorpce látek na povrchu vláken,
- desorpce z povrchu,
- difuze z povrchu dovnitř vláken,
- sorpce.

Na celkovou rychlost sorpce má rozhodující vliv nejpomalejší stupeň – difúze látek z povrchu do vnitra vláken, v případě desorpce – difúze látek z vnitra vláken na povrch.

Nejčastěji se vyjadřuje rychlost sorpce látek do vláken na základě řešení rychlosti difúze pomocí II. Fickova zákona, který vyjadřuje zákonitost mezi časovou a prostorovou změnou koncentrace difundující látky [1].

Rovnice II. Fickova zákona pro válcovité těleso s poloměrem je ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right]$$

kde $\frac{\partial c}{\partial t}$...změna koncentrace s časem při určitém poloměru r ($r = \text{konst.}$),

$\frac{\partial c}{\partial r}$...derivace koncentrace podle poloměru v určitém čase t ($t = \text{konst.}$),

D difúzní koeficient. Závisí od difundující látky, druhu a struktury vláken a textilií, teploty,

r poloměr vlákna.

V složitých systémech jako jsou vlákna se difúzní koeficient D mění i v závislosti od koncentrace. Při měření difúzního koeficientu v závislosti od koncentrace vody ve vláknech při sorpci vlhkosti dokazují, že difúze je velmi pomalá v suchém vlákne, ale při vyšší vlhkosti vláken se zvýší. Pro lepší vyjádření

skutečných podmínek difúze je potom potřebné zahrnout závislost $D = f(c)$ do rovnice. Numerické řešení rovnice se zvyšuje v případě, že dochází k sorpci či chemické reakci, protože tato váže molekuly s difúzního procesu. Potom je nutné doplnit na pravou stranu rovnice člen $-kc$. V případě bobtnání se prostředí pohybuje jako difúzní látka [1].

Uvedené podmínky sice upřesňuje vyjádření difúzního procesu, ale značně komplikují matematické řešení problému. V praxi se obvykle používají rovnice v nejjednodušších tvarech, které vyjadřují vztah mezi průměrnou koncentrací sorbované látky ve vláknech a časem bez ohledu na jejich fyzikální opodstatnění.

Nejčastěji používaný tvar rovnice používané pro vyjádření koncentraci různých sorbovaných látek v čase (c_t) závislost od času má tvar [1]:

$$c_t = c_\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-k_1 D t}{r^2}\right) \right]$$

kde c_t průměrná koncentrace v čase t ,
 c_∞ rovnovážná koncentrace,
 k konstanta, její hodnota závisí od zvolených podmínek sorpce,
 r poloměr vlákna.

Pro určování obsahu vlhkosti v závislosti na čase sušení podle [1] platí:

$$c_t = c_0 \cdot A \cdot \exp(-a \cdot D \cdot t)$$

kde c_t průměrná vlhkost v čase t ,
 c_0počáteční vlhkost v čase $t = 0$,
 A konstanta $\sim 0,56$,
 a faktory normy $= (2,405/r)^2 + (\pi/l)^2$,
 l délka válce.

2.1.4 Průvodní jevy při sorpci

Pro hodnoty sorpce jsou důležité vedlejší reakce či změny vlastností v důsledku sorpce. Jde především o uvolňování tepla, bobtnání vláken a změnu téměř všech mechanických a fyzikálních vlastností vláken.

2.1.4.1 Adsorpční teplo

Sorpce vody je exotermický děj. Uvolněné sorpční teplo je podobné kondenzačnímu teplu. Podle podmínek rozlišujeme adsorpční teplo na diferenciální Q_d (teplo sorpce) a integrální Q_i (teplo smáčení).

Diferenciální teplo Q_d je teplo uvolněné při sorpci vody na 1g suchého vlákna. Vyjadřuje se v Jg^{-1} (sorbované vody). Voda se může sorbovat z vodní páry Q_p nebo

kapaliny Q_k (teplo bobtnání). Vývoj tepla se v obou případech liší latentní teplo vypařování L_v [Jg^{-1}]. Z termodynamiky platí [1, 5]:

$$Q_d = Q_k + L_v$$

Integrální teplo Q_i je definované jako teplo které se uvolňuje při úplném nasycení sorbentu při určité vlhkosti přepočítané na 1g suchého sorbentu. Vyjadřuje se v Jg^{-1} (suchého sorbentu). Vztahy mezi jednotlivými tepley je možné vyjádřit následovně [1]:

$$Q_i = \int_{r_0}^{r_s} \frac{Q_k}{10^2} dr$$
$$Q_k = -10^2 \frac{dQ_i}{dr}$$

Integrální teplo je možné určit kalorimetricky se zvýšení teploty a tepelné kapacity při přidání nadbytku vody k vláknům s určitou vlhkostí. Diferenciální teplo je potom možné určit z naměřených hodnot integrálního tepla pomocí uvedených vztahů [1].

Vývoj tepla významně ovlivňuje kondicionování textilií a vláken. Když se uvolňuje teplo, zvyšuje se teplota vláken a tlak vodních par ve vláknech, přičemž se sníží gradient tlaku páry a zpomalí se rychlost sorpce.

2.1.4.2 Bobtnání vláken

Jiným důležitým spřízněným jevem je bobtnání vláken, které jsou ve většině případů přímo úměrné množství sorbované vody. Jako bobtnání se nejčastěji označují změny rozměrů vláken vlivem sorpce vody či jiných látek. Stupeň bobtnání (S) se všeobecně vyjadřuje jako poměr změny určité rozměrová veličiny k původní veličině [1]:

$$S = \frac{\Delta X}{X}$$

kde X může být při bobtnání:

- **v příčném směru**
 - průměr d , (S_d)
 - plocha průřezu A , (S_A)
- **v podélném směru**
 - délka l , (S_l)
- **objemovém**
 - objem V , (S_V)

Jinou kvantitativní míru bobtnání může být poměr bobtnání v příčném a podélném směru:

$$K = \frac{S_d}{S_l}.$$

Poměrem K můžeme vyjádřit anizotropní bobtnání, které závisí od orientace makromolekul a jejich změn.

Bobtnání vláken se projevuje zejména v rozměrové stabilitě – podmiňuje konstrukci vláken či výrobků z nich. Mimo toho se zmenšují póry mezi vlákny, což způsobuje snížení propustnosti textilií.

Popsané průvodní jevy sorpce jsou dostatečnými faktory na základě kterých je možné přijmout předpoklad, že vlivem sorpce se mění téměř všechny ostatní vlastnosti vláken. Je důležité zdůraznit, že přímo vázaná voda mění síly mezi vlákny, čímž ruší mezimolekulové vazby a tak má větší vliv na změnu vlastností jako voda vázaná nepřímo.

2.1.5 Vliv struktury na sorpci

Teoretická sorpce vody vypočítaná na základě množství aktivních center a sorpce skutečná jsou podstatně odlišné, z čeho vyplývá, že ne všechny centra jsou schopné sorbovat vodu. Mimo toho různé množství sorbované vody při dodržování stejných podmínek při vláknech toho stejného chemického složení, jako i různé projevy intenzity spřízněných jevů dokázali, že nadmolekulová struktura významně ovlivňuje sorpci vláken, hned po jejich chemickém složení. Nadmolekulová struktura ovlivňuje celkové množství sorpce jako a její rychlost [1].

Sorpce je především uskutečňována v amorfních oblastech a na povrchu krystalitů. V krystalických oblastech jsou molekuly vlákna silně vázané mezimolekulovými vazbami do pravidelného krystalu. Aktivní skupiny tvoří mezimolekulové vazby formou vodíkových můstků v celulóse, vlně, polyamidech anebo disperzní síly v polyesterech. Sorpce se uskuteční jen v tom případě, pokud jsou aktivní skupiny volné [1].

Při podrobnějších zkoumání závislosti mezi strukturami a sorpci použitím více metod se zjistilo, že sorpce je přímo úměrná pohyblivosti segmentů molekul vlákna v amorfních oblastech. Pohyblivost segmentů polymerního řetězců může mimo chemické změny ovlivnit i krystalitu a orientaci. Vzhledem na krystalitu se hodnotí čtyři parametry [1]:

- velikost krystalických oblastí,
- krystalická orientace,
- velikost krystalitů,
- orientace krystalických oblastí.

2.1.6 Stanovení sorpce

Stanovení množství sorbované látky je nutné hodnot vzhledem na způsobů měření a kvalitativní vyjádření množství sorbované látky.

Množství sorbované látky a je možné určit analyticky různými způsoby. Metoda založená na jeho určení z rozdílu hmotností vláken se sorbátem m a bez sorbátu m se využívá vždy, když jsou přírůstky či úbytku sorbátů dostatečně přesně vážitelné a při odstranění sorbátů se neuskutečňují žádné vedlejší reakce sorbentu. Potom [1]:

$$a = m_1 - m_0 \quad [\text{g}].$$

Obsah vlhkosti vláken se vyjadřuje v hmotnostních procentech podle vztahu [1]:

$$r_0 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 10^2 = \frac{a}{m_0} \cdot 10^2,$$

kteřý vyjadřuje počet gramů vody připadající na 100 gramů suchého vlákna. Nazývá se také obchodní vlhkost a používá se v dodavatelsko odběratelských podmínkách vláken. Vztah [1]:

$$r_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 10^2 = \frac{a}{m_1} \cdot 10^2$$

vyjadřuje počet gramů vody v 100 gramech nevysušeného vlákna. Mezi oběma vztahy platí následující [1]:

$$r_1 = \frac{10^2 a}{m_0 + a} = \frac{10^2 \frac{a}{m_0}}{1 + \frac{a}{m_0}} = \frac{r_0}{1 + \frac{r_0}{10^2}}$$

Při zkoumání kinetiky sorpce jsou množství sorbované látky nejčastěji vyjadřuje v hmotnosti zlomků sorbát/sorbent (c).

2.2 TERMICKÉ VLASTNOSTI VLÁKEN

V této kapitole jsou shrnuty základní představy o vztazích mezi textilními vlákny a teplem. Tyto vztahy je možno posuzovat z několika hledisek např. odolnost vláken při různých teplotách, změny ve vlastnostech a struktuře vláken vlivem tepelného působení, ...

Při působení tepla na vysokomolekulární látku dochází podle fyzikálních zásad ke změně její struktury, které se navenek jeví jako změny tvaru a později jako změny fáze. Podle průběhu změn při působení tepla se polymery rozdělují na [1, 11]:

- **termoplasty** – při ohřevu vzrůstá pohyb jejich molekul. Polymer působením tepla měkne, při ochlazování se vrací do výchozího stavu. Mluví se o reverzibilním – vratném ději. Příkladem termoplastických látek je polyester, polyamid,
- **termosety** – působením tepla se vazby ještě více propojují. Chemici hovoří o zesíťování struktury. Dochází k vytvrzování polymeru. Tento děj je ireverzibilní – nevratný. Příkladem jsou epoxidové pryskyřice, bakelit. Termosety se z tohoto důvodu pro textilní a oděvní účely nepoužívají.

2.2.1 Termostabilita vláken

Vliv tepla na vlákna je možné rozdělit do dvou tématických skupin [1, 11]:

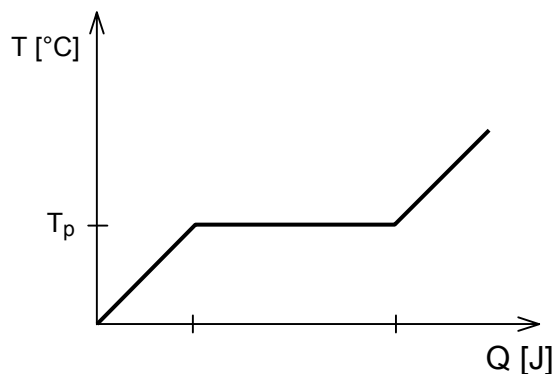
- **termofixaci** – fixaci vláken při jejich výrobě, jde především o vliv tepla na dloužená nefixovaná vlákna, a
- **termostabilitu** – vliv tepla na fixovaná vlákna při jejich zpracování nebo používání.

Účinek tepla na vlákna závisí na mnoha faktorech. Podle toho, jaké jsou podmínky působení tepla, se mění i jeho účinek na vlákna a mění se i vlastnosti vláken. Faktory, které ovlivňují změnu vlastností jednotlivých vláken, je možné charakterizovat teplotou, dobou působení, prostředím, v kterém se nachází vlákna při dané teplotě.

Existence molekulové a nadmolekulové struktury vláken určuje stupňovitost strukturní organizace a relativní samostatnost jednotlivých komponentů struktury. Základní charakteristikou jednotlivých druhů makromolekul je jejich pohyblivost, která se bezprostředně projevuje jako reakce na vnější vlivy, např. jako reakce na zahřívání vláken, které způsobuje různé změny vláken, mezi nimi i degradaci [1, 11].

2.2.2 Tepelné přechody

Pozorováním chování vláken při působení teploty se zjistilo, že některé vlastnosti vláken se při určitých teplotách prudce mění. Projevy hmoty při vnějším působení tepla jsou rozdílné podle toho, zda se jedná o nízkomolekulární nebo vysokomolekulární látku. Molekula nízkomolekulární látky, jenž je stavební jednotkou krystalické struktury (mřížky), při ohřevu rozrušuje pouze jeden typ vazeb, pro tyto látky je charakteristická časová prodleva při konstantní teplotě, kdy se meziatomové vazby rozrušují dodávaným teplem a teprve po rozrušení všech vazeb dojde ke zvýšení teploty. Typickým příkladem je led – voda (obr. 2.4). (Toto platí pouze pro čisté látky a při dodržení určitých podmínek.)



Obr. 2.4: Graf ohřevu nízkomolekulární látky (vody).

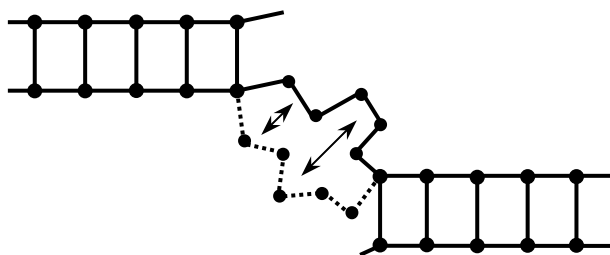
Molekulová struktura vysokomolekulárních látek je mnohem složitější. Tvar molekul, tuhost řetězců, stupeň krystalinity to jsou určující faktory pro změny vlastností při působení tepla. Teploty prudkých změn jsou pro jednotlivá vlákna specifické a jsou spojené se změnou pohybu molekulového řetězce. V některých případech je možné hovořit o vícero tepelných přechodech, ve většině případů se hodnotí a pozorují fázový přechod I. řádu a fázový přechod II. řádu.

Nejobvyklejší **fázový přechod I. řádu** je tavení. Zahrnuje změnu pravidelného uspořádání krystalitů na neuspořádanou formu – taveninu se strukturou kapaliny. Charakterizovaný je teplotou tavení, nebo také teplotou zvratu I. řádu ϑ_I .

Fázový přechod II. řádu nevyvolá změny molekulového uspořádání řetězců, ale mění se reakce struktury. Charakterizován je teplotou zesklenní T_g (nebo také teplotou zvratu II. řádu ϑ_{II}) – teplotou, při níž je dodaná tepelná energie v rovnováze s energií mezimolekulových sil tvořících potenciální bariéru rotace segmentů řetězce. Nad teplotou zesklenní se mezimolekulové síly uvolňují, segmenty řetězce jsou schopné rotovat. Tento přechod je důležitý u polymerů, neboť v této fázi má polymer vlastnosti podobné jako vysoce pružný kaučuk s výbornou tažností. Se stoupající krystalinitou se T_g zvyšuje, intenzita projevu se zmenšuje. Úplně krystalické polymery přechod II. řádu nemají.

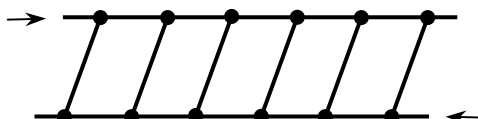
Zjednodušeně lze popsat chování polymeru při zvyšující se teplotě podle následujícího postupu. Při nízkých teplotách vibrují v polymeru pouze atomy kolem rovnovážných poloh. Polymer se jeví jako tvrdý a křehký, vykazuje pouze Hookovské elastické deformace. Tento stav se nazývá **skelný** a platí do teploty T_g (ϑ_{II}).

Při další dodávce tepla se rozkmitají celé amorfní segmenty makromolekul a následně se různě přemísťují a mohou vykonávat difúzní pohyb na krátkou vzdálenost (obr. 2.5). Tento stav se nazývá **kaučukovitý**. Vykazuje při mechanickém namáhání elastické a současně plastické deformace – viskoelastické deformace. Proto se tento stav nazývá také viskoelastický. Mezi skelným a kaučukovitým stavem se nachází přechodová oblast, při níž dochází k prudké změně některých vlastností vláken, jako je pevnost, optické vlastnosti, entalpie H , měrné teplo [1, 5, 11].



Obr. 2.5: Různé konformace amorfních částí makromolekul při působení tepla [11].

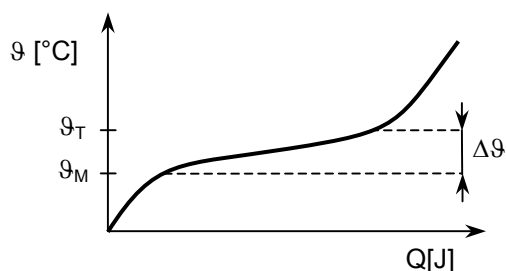
Další dodávkou tepla a již pohybujícími se amorfními částmi makromolekul dojde rozrušování sekundárních vazeb v krystalické oblasti. Molekuly mají možnost skluzu (obr. 2.6), dochází při aplikaci vnější silou k jejich nevratnému posuvu. Termoplastická vlákna obsahují velmi nízké procento příčných (sekundárních) vazeb, což umožňuje jejich vyšší pohyblivost. Polymer vykazuje vysokou plastickou deformaci, je to tzv. **plastický stav**.



Obr. 2.6: Posuv (skluz) molekul při působení vnější silou [11].

Mezi kaučukovitým a plastickým stavem se nachází přechodová oblast, tzv. teplota měknutí T_M (teplota tečení T_f), při níž dochází k rozrušování prvních sekundárních vazeb. Teoreticky rozrušením poslední sekundární vazby v polymeru jsou roztaveny všechny krystality a tato teplota je označována jako teplota tání T_T , nebo také jako teplota zvratu I. řádu – ϑ_I . Nad touto teplotou se polymer vyskytuje ve formě viskózní kapaliny.

Grafický průběh ohřevu vysokomolekulárních látek (obr. 2.7), následkem popsanych dějů, vykazuje teplotu měknutí a tání jako charakteristické ohyby na křivce ohřevu vlákna.



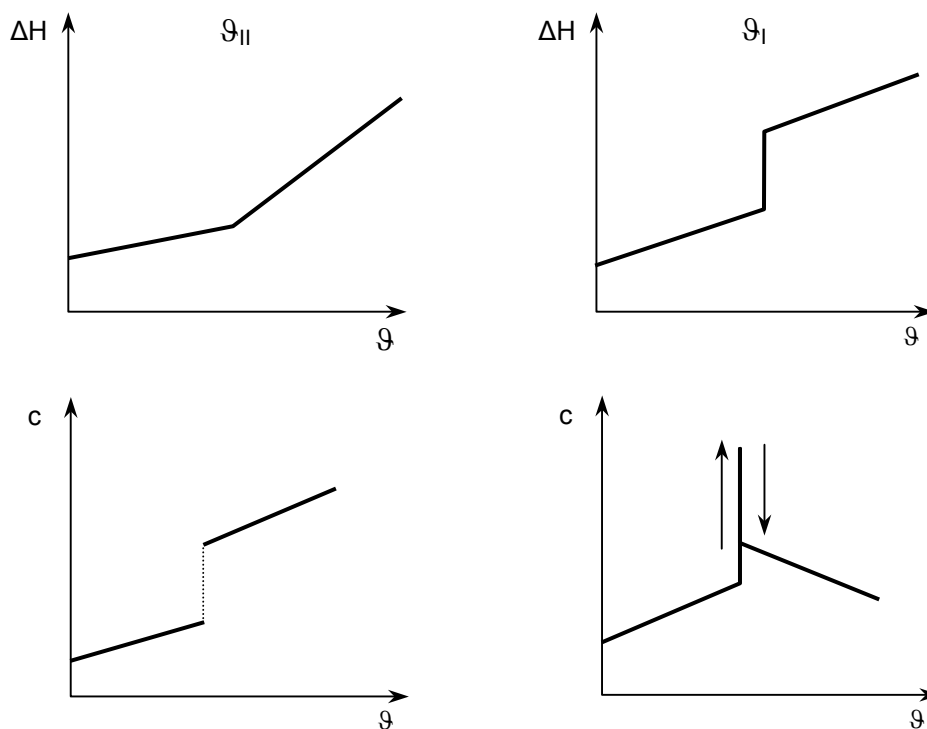
Obr. 2.7 Ohřev vysokomolekulární látky.

Teplotní rozdíl $\Delta\vartheta = \vartheta_T - \vartheta_M$ udává množství krystalického podílu ve vlákně. Obvykle se pohybuje v intervalu $15 \div 17 \text{ } ^\circ\text{C}$. Teplota zvratu II. řádu – ϑ_{II} není na křivce ohřevu odečitatelná (pohlcená tepla jsou velice malé), ale dochází při ní

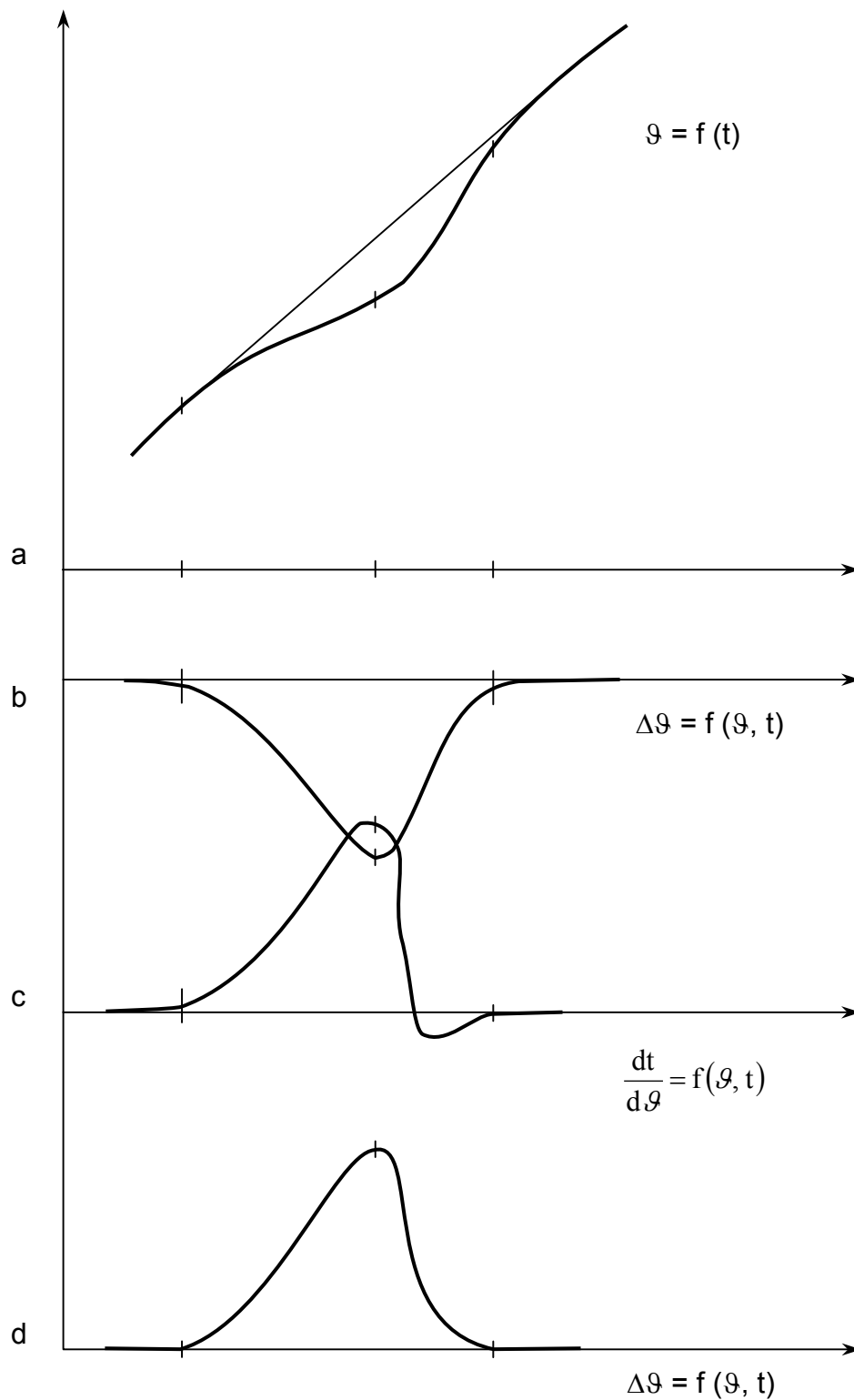
ke změně entalpie ΔH a měrného tepla c , které jsou zobrazeny na obr. 2.8 i pro teplotu tavení ϑ_f .

Pro přesné určení hodnot těchto veličin je to nedostatečné, proto jsou použity jiné metody např. DTA – diferenční termická analýza. DTA využívá skutečnost, že každá strukturálně-chemická změna v látce je provázena změnou teplotní. V DTA křivce jsou zobrazeny i přeměny krystalické struktury. Pomocí DTA křivky se dá poměrně přesně určit velikosti teplot, při kterých dochází ke strukturálním změnám vlákna [1, 5]. Tímto způsobem se určují mezní teploty (ϑ_{II} , ϑ_M , ϑ_I).

Pro zjišťování mezní teploty vzorku vláken pomocí DTA je tento vložen do ohřátého bloku s přesně programově lineárním ohřevem ($\vartheta = f(t)$, kde ϑ je teplota a t je čas). Přesné snímače teplot registrují teplotu vzorku a teplotu srovnávacího vzorku (Al_2O_3). Teplotní rozdíl je nepřetržitě snímán a graficky zobrazen (obr. 2.9) [1, 11].



Obr. 2.8: Změna entalpie H a měrného tepla c pro ϑ_I a ϑ_{II} .



Obr. 2.9: Grafické znázornění teplotního rozdílu srovnávacího a zkoumaného vzorku, kde představuje křivka z DTA:

- **a** – přímý záznam křivky ohřevu,
- **b** – derivovaná křivka přímého ohřevu,
- **c** – inverzní křivka rychlosti ohřevu,
- **d** – diferenčně termická křivka.

Nejjednodušší zjištění teploty tání vlákna se provádí na speciálním mikroskopu s výhřevným stolem [5, 11]. Popis jednotlivých stavů je uveden v tab. 2.2.

Pro termoplastická vlákna jsou jak pro identifikační tak pro technologickou stránku nejdůležitější tyto teploty:

ϑ_{II} – teplota zvratu II. řádu, nad níž se provádí dlužení syntetických vláken, žehlení a tvarování oděvních výrobků (viskoelastické deformace),

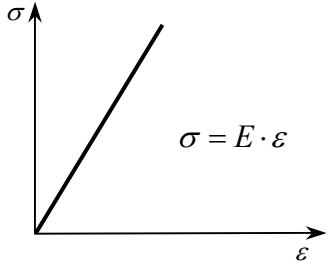
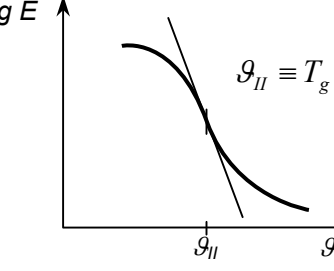
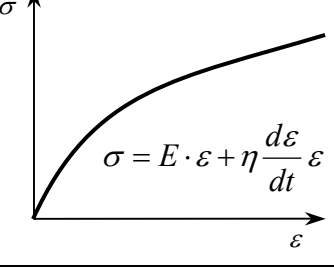
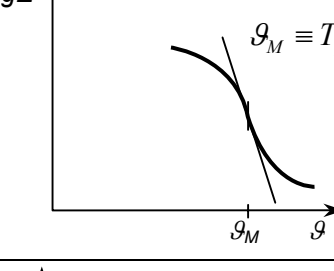
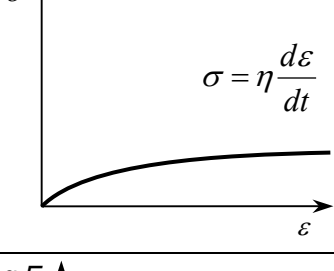
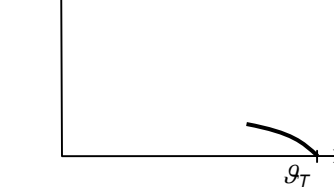
T_M – teplota měknutí – oblast termofixace, ustálení tvaru vláken a plošných textilií, odstranění pnutí

ϑ_I – teplota zvratu I. řádu – teplota tání

Tab. 2.2: Charakteristické teploty vybraných syntetických vláken [11].

| vlákno | ϑ_{II} [°C] | ϑ_M [°C] | ϑ_I [°C] |
|------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| acetát | 180 | 175 ÷ 205 | 232 |
| triacetát | 105 | 225 | 290 ÷ 300 |
| polyamid 6. | 40 | 170 ÷ 190 | 215 ÷ 218 |
| polyamid 6.6 | 47 | 235 | 245 ÷ 255 |
| polyester | 80 | 230 ÷ 240 | 250 ÷ 260 |
| polypropylén | -10 | 149 ÷ 160 | 163 ÷ 175 |
| polyakrylonitril | 104 | 190 ÷ 220 | – |
| polyuretan | – | 170 | 183 |

Tab. 2.3: Přehled působení tepla na vlákno [11].

| dodané teplo | stav polymeru | termodynamická charakteristika |
|--------------|---|---|
| | <p>Sklovitý stav</p> <ul style="list-style-type: none"> • tvrdý polymer • vibrace atomů kolem rovnovážných poloh • elastická deformace ϵ_E |  <p>$\sigma = E \cdot \epsilon$</p> |
| | <p>Přechodová oblast teplota zvratu II. řádu (ϑ_{II}) = teplota skelného přechodu (T_g)</p> |  <p>$\vartheta_{II} \equiv T_g$</p> |
| | <p>Kaučukovitý stav</p> <ul style="list-style-type: none"> • přemísťování amorfních segmentů molekul • různé konformace molekul • viskoelastické deformace $\epsilon_E + \epsilon_P$ |  <p>$\sigma = E \cdot \epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \epsilon$</p> |
| | <p>Přechodová oblast • počátek tání krystalitů teplota měknutí (ϑ_M) = teplota tečení (T_f)</p> |  <p>$\vartheta_M \equiv T_f$</p> |
| | <p>Plastický stav</p> <ul style="list-style-type: none"> • translační pohyb molekul, jejich změna je nevratná • viskózní tok • plastická deformace ϵ_P |  <p>$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$</p> |
| | <p>teplota zvratu I. řádu (ϑ_I) = teplota tání (T_T) • roztavení všech krystalitů</p> |  <p>ϑ_T</p> |

2.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Mechanické vlastnosti zahrnují celý komplex vlastností, které patří mezi nejdůležitější vlastnosti textilních vláken a mají význam nejen při zpracování textilních vláken ale také pro spotřebitele. Textilní materiály jsou v praxi často mechanicky namáhány různým způsobem, někdy jednorázově ale především opakovaně. Při namáhání vláken dochází k jejich strukturálním změnám, které se následně projeví i ve vlastnostech vláken.

U textilií se nehodnotí pouze mechanické vlastnosti ale také jejich únava při opakovaném mechanickém namáhání. V podstatě jde o sledování vztahů mezi působící silou a deformací textilií. Vztahy mezi těmito dvěma veličinami jsou velice složité a závisí od množství faktorů.

Pro hodnocení kvality textilních materiálů a jejich využití mají význam zejména [1, 11]:

- pevnost v tahu,
- tažnost,
- pevnost v ohybu,
- pevnost ve smyčce,
- pevnost v uzlu a jejich příslušné deformace.

Všechny vlastnosti závisí na chemické a především na fyzikální struktuře vlákna, teplotě, vlhkosti, způsobu a rychlosti namáhání, ... Mechanické vlastnosti souvisí i s ostatními vlastnostmi vláken (optickými, termickými, elektrickými) jako i vzájemně mezi sebou.

2.3.1 Definice základních pojmů

Mechanické vlastnosti popisují schopnost těles změnit tvar a případně i objem (deformovat se) v důsledku působení vnějších mechanických sil. Vnější síla vyvolává v tělese **napětí** σ , což vede ke vzniku odpovídající **deformace** ε . Matematicky lze napětí vyjádřit vztahem:

$$\sigma = \frac{F}{S} [Pa],$$

jestliže je rozložení síly F [N] v ploše namáhaného průřezu S [m²] rovnoměrné.

Odpor materiálu proti deformaci charakterizuje **modul**, obecně definovaný jako poměr aplikovaného napětí a vzniklé deformace, tj.:

$$\text{modul} = \frac{\sigma}{\varepsilon} [Pa].$$

V různých typech mechanických zkoušek lze stanovit různé moduly, např. modul v tahu, modul ve smyku, relaxační modul. Čím je modul látky vyšší, tím vyššího napětí je třeba k dosažení deformace.

Inverzní veličinou k modulu je **poddajnost** charakterizující schopnost materiálu deformovat se za daných podmínek. Je definována jako poměr vzniklé deformace a aplikovaného napětí, tj. ϵ/σ . V závislosti na druhu experimentu a způsobu namáhání je možné stanovit např. poddajnost v tahu, ve smyku, kríповou poddajnost. Čím větší má látka poddajnost, tím více se při stejně velkém napětí deformuje.

- **Pevnost materiálu** – definována jako největší (mezní) napětí, které způsobí rozdělení materiálu na dvě části.
- **Tažnost** – největší protažení, kterého je dosaženo při přetrhu vzorku.

Existuje mnoho charakteristik číselně popisujících mechanické vlastnosti látek, za základní z nich se však považují výše uvedené čtyři.

2.3.2 Rozdělení mechanických vlastností

Vzhledem k různorodosti způsobů namáhání a složitosti chování látek představují mechanické vlastnosti obecně dosti rozsáhlý soubor charakteristik, který můžeme třídit podle různých hledisek.

Mechanické vlastnosti lze třídit podle [11]:
účinku vnějších sil na:

- **deformační** – popisující průběh deformace materiálu, které mohou být **elastické, viskoelastické** nebo **plastické**.
- **destrukční** – popisující mechanické porušení materiálu (např. pevnost či odolnost v oděru).

časového režimu namáhání na:

- **statické,**
- **dynamické.**

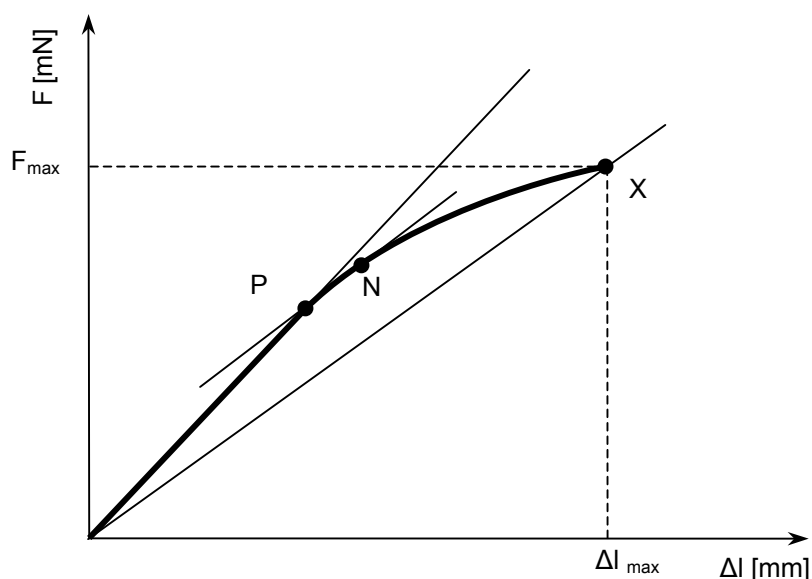
způsobu namáhání se rozlišují vlastnosti vyvolané:

- **působením tahu,**
- **smyku,**
- **tlaku,**
- **krutu,**
- **ohybu.**

2.4 PEVNOST A TAŽNOST VLÁKEN

Při postupném zatěžování vlákna dochází k jeho deformaci – protažení. Tyto změny lze nejlépe znázornit graficky (obr. 2.10). Na uvedeném obrázku je znázorněno jak roste protažení vláken až do okamžiku protržení v závislosti na zvyšujícím se napětím. Bod X označuje maximální zatížení, které vlákno sneslo a jeho příslušnou tažnost [11].

Pevnosti a deformace vláken tahem jsou nejčastějšími používanými hodnotami charakterizujícími mechanické vlastnosti vláken.



Obr. 2.10: Závislost deformace vlákna na napětí (P – mez pružnosti, N – mez kluzu).

Vzhledem k tomu, že různé průměry vláken znemožňují porovnávat vlákna s rozdílnou jemností a jejich hodnoty pevnost, vyjadřuje se tzv. „**měrná pevnost**“:

$$f_M = \frac{F_M}{T} \quad [mN \cdot tex^{-1}]$$

kteřá byla zjištěná za klimatických zkušebních podmínek. Jde o absolutní pevnost F vztaženou na jednotku jemnosti T . Kromě této hodnoty se zjišťují hodnoty relativní pevnost za sucha f_s a za mokra f_m pomocí vztahů:

$$f_s = \frac{F_s}{F} \cdot 10^2 \quad [\%]$$

$$f_m = \frac{F_m}{F} \cdot 10^2 \quad [\%]$$

kde F_s ... absolutní přetrhová pevnost za sucha [mN],

F_m ... absolutní přetrhová pevnost za mokra [mN].

Z hodnot odečtených na ose absolutního prodloužení Δl se určuje poměrné prodloužení – tažnost:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 10^2 \quad [\%]$$

kde l_0 ... upínací délka trhacího stroje [mm].

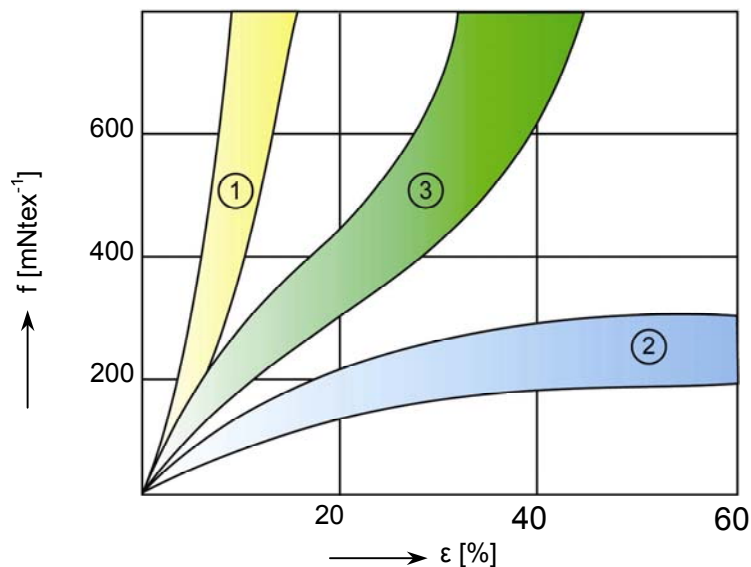
Jako složená jednotka je definován **modul pružnosti**, který popisuje lineární oblast tahové křivky [1, 11]:

$$E = \frac{\sigma_p}{\varepsilon_p} \quad [Pa]$$

kde σ_p .. napětí v bodu P [Pa]

ε poměrné prodloužení v bodu P .

Podle tahových křivek se dají rozdělit do tří skupin (obr. 2.11). Typ křivek je dán jemnou strukturou vlákna, která je namáhána ve směru osy vlákna – ve směru orientace krystalitů a makromolekul [11].

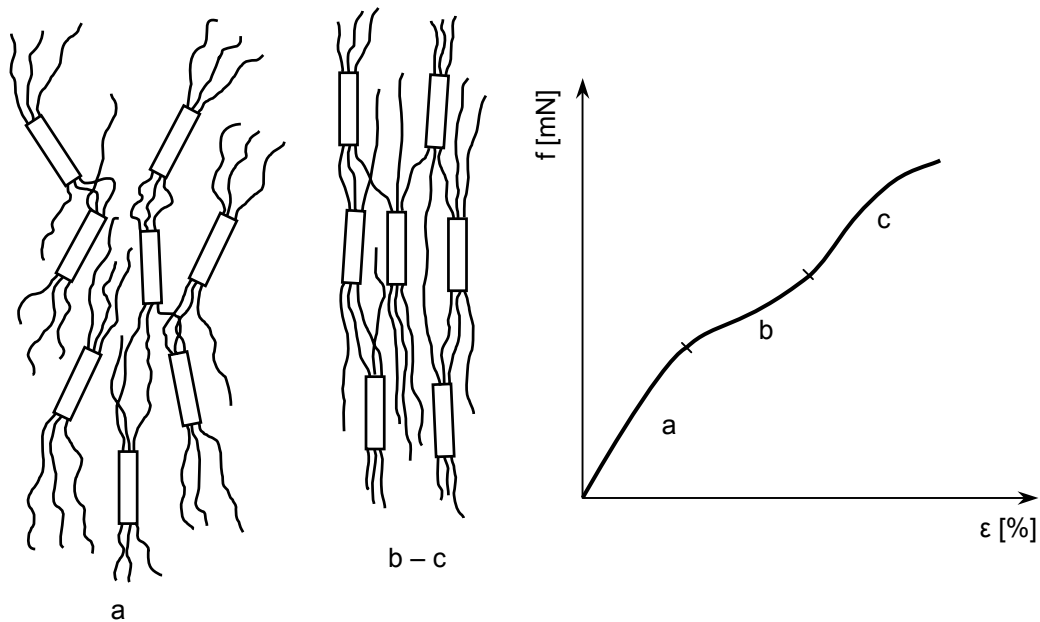


Obr. 2.11: Základní typy tahových křivek textilních vláken.

Pás „1“ představuje zónu tahových křivek vláken s vysokým stupněm orientace a krystalinity. Křivky mají téměř lineární průběh s nízkou deformací a vysokou pevností. Do této skupiny vláken patří bavlna, lýkové celulosy, polynozická viskóza, vlákna kovová, uhlíková a skleněná.

Opakem je pás „2“, který představuje vlákna s nízkým stupněm uspořádanosti a vysokou tažností. Do této skupiny vláken patří vlna, přírodní hedvábí, acetát a polyakrylonitril.

Pás „3“ reprezentuje vlákna u kterých během jejich namáhání tahem dochází k dotvoření struktury a zvýšení pevnosti. Křivky v počátečné fázi (obr. 2.12 úsek „a“) vykazují pevnost vazeb v amorfní oblasti, resp. jejich rozrušování a napřímování amorfních segmentů. Tím dochází k uvolňování struktury a v úseku „b“ (obr. 2.12) pak k dalšímu napřímování segmentů makromolekul resp. K jejich prokluzu ve směru tahové síly. V důsledku toho se struktura zpevňuje novými vazbami na základě těsnějšího seskupení, co má za následek zvýšení konečné pevnosti vlákna (obr. 2.12 úsek „c“).

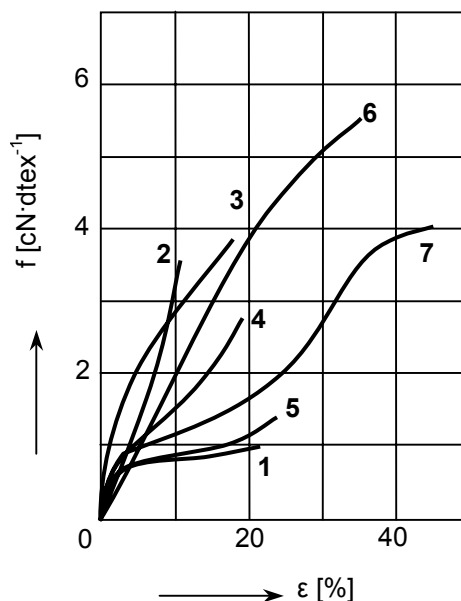


Obr. 2.12: Průběh namáhání textilního vlákna v tahu.

Při tahovém namáhání vlákna dochází i ke změnám, mezi které patří:

- uvolňování tepla,
- ekvivalentní množství zaniklých vazeb,
- vznik elektrostatického náboje,
- změna termických a mechanických vlastností.

K vlastnímu přetrhu dochází pokud je mechanická síla větší jako nejslabší chemické a fyzikální vazby ve vlákně působící převážně ve směru osy vlákna. Na obr. 2.13 jsou znázorněny tahové křivky pro některé vlákna.



Obr. 2.13: Závislost pevnosti od deformace pro vybrané typy vláken. 1 – vlna – merino, 2 – egyptská bavlna, 3 – přírodní hedvábí, 4 – viskózové hedvábí, 5 – acetátové hedvábí, 6 – polyamid 6.6, 7 – polyester.

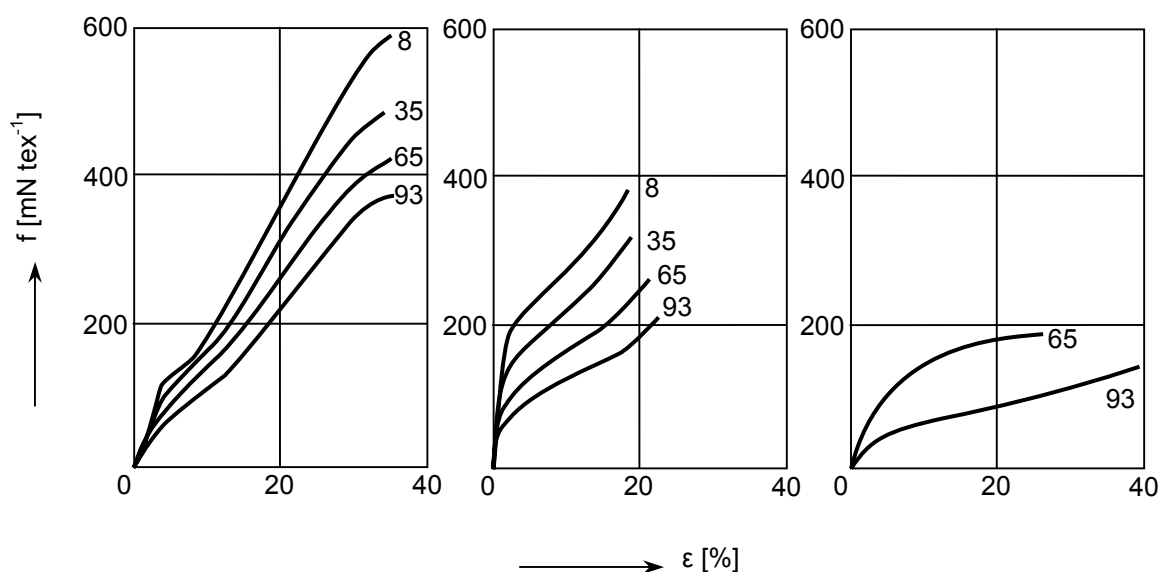
2.5 VLIV VLHKOSTI NA PEVNOST A TAŽNOST

Podstatný vliv vlhkosti na textilní vlákna se projevuje víc u vláken hydrofilních než u vláken hydrofobních. Téměř ve všech případech se stoupající vlhkostí stoupá tažnost a klesá pevnost vláken. Výjimku tvoří přírodní celulosová vlákna (zejména lýková) s těsnější strukturou, u kterých dochází vlivem vlhkosti ke zvýšení hodnoty pevnosti. Zvýšení pevnosti je dané vyšším počtem nových příčných vazeb (H – můstků), daných přítomností vody. Bílkovinová vlákna naopak reagují na přítomnost vody snížením počtu sekundárních vazeb co má za následek snížení pevnosti vláken. Stejným způsobem reagují i vlákna z regenerované celulosy a estery celulosy. Syntetická vlákna vzhledem na nízké sorpční vlastnosti nevykazují téměř žádnou změnu pevnosti a tažnosti. Obecně platí, čím vyšší stupeň uspořádanosti, tím má přítomnost vody větší vliv na vznik nových vazeb a opačně. Orientační údaje pro některé vlákna jsou uvedeny v tab. 2.4 [1].

Intenzita změn tahových křivek v závislosti na relativní vlhkosti φ se zvyšuje se sorpční schopností vlákna (obr. 2.14). Přestavbou amorfní oblasti se v důsledku vzniku vody rozruší některé vazby i v krystalitech a výsledkem je pak snížení pevnosti daného vlákna.

Tab. 2.4: Pevnost vybraných vláken při různých hodnotách relativní vlhkosti.

| Vlákno | Relativní vlhkost [%] | Pevnost [% · den ⁻¹]* |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Bavlna | 25 | 2,4 |
| | 65 | 4,1 |
| | 100 | 4,55 |
| Vlna | 0 | 2,3 |
| | 65 | 1,6 |
| | 100 | 1,6 |
| Přírodní hedvábí | 0 | 5,8 |
| | 65 | 5,2 |
| | 100 | 4,3 |
| Viskóznové hedvábí | 0 | 2,5 |
| | 65 | 2,0 |
| | 100 | 0,9 |
| Polyamidové hedvábí | 0 | 6,8 |
| | 65 | 5,8 |
| | 100 | 5,0 |



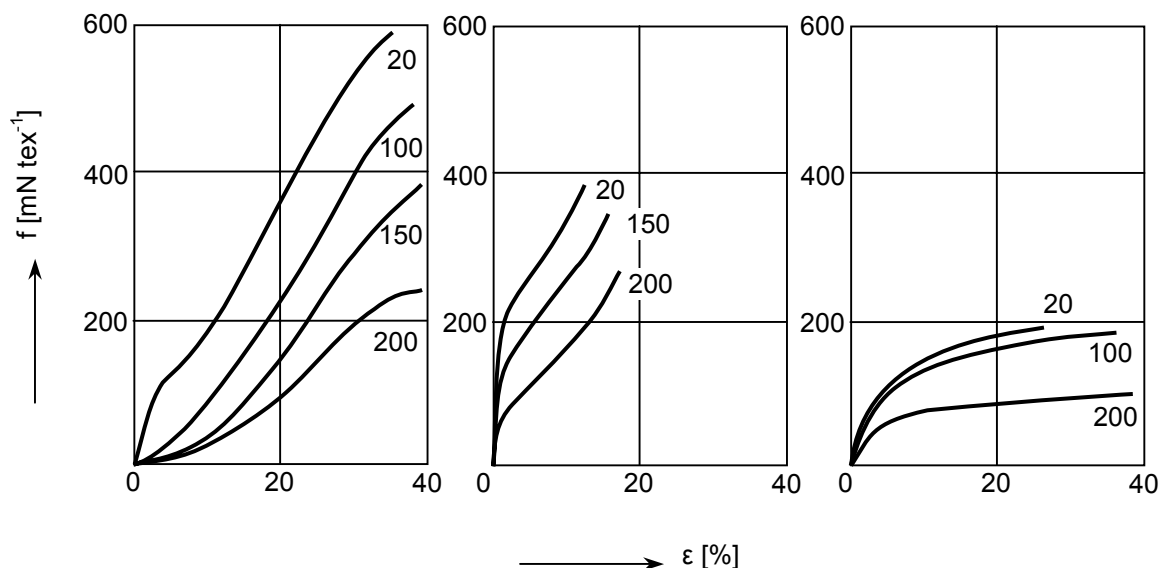
Obr. 2.14: Pevnost textilních vláken v závislosti na relativní vlhkosti φ (8, 35, 65, 93 %).

Velice často se používá relativní pevnost za mokra, tj. poměr pevnosti za mokra (100 % vlhkosti) k pevnosti za sucha (při vlhkosti vlákna, které je v rovnováze s 65 %-ní relativní vlhkostí vzduchu) a udává se v procentech.

* pro převod jemnosti mezi T_{tex} a T_{den} platí vztah: $T_d = 9 \cdot T = 9 \frac{10^6 m}{l} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}} \right]$

2.6 VLIV TEPLoty NA PEVNOST A TAŽNOST

Růst teploty způsobuje zvýšenou pohyblivost řetězců v amorfních oblastech v důsledku čeho vykazují tahové křivky nižší hodnoty pevnosti a vyšší hodnoty deformace (obr. 2.15).



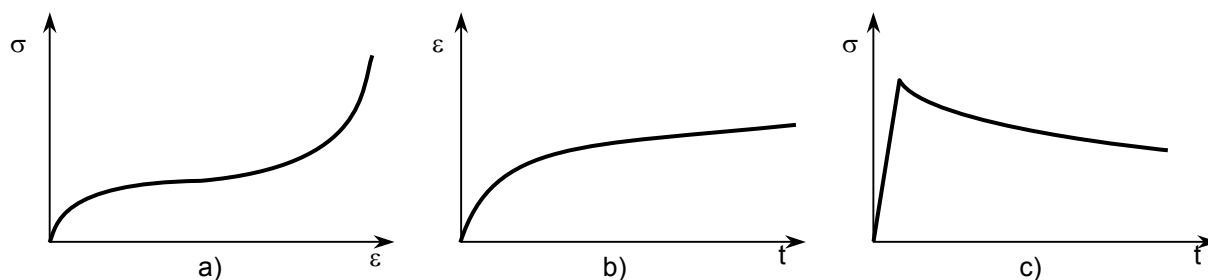
Obr. 2.15: Pevnost textilních vláken v závislosti na teplotě (20, 100, 150, 200 °C).

K největším změnám mechanických vlastností (bez degradace vlákna) dochází v blízkosti bodu tavení, resp. bodu měknutí vláken. Při všech úvahách o deformaci vláken tahem byla zanedbána změna průřezu vlákna při protažení a nerovnoměrnost průřezu [1].

2.7 ZÁKLADNÍ TYPY ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Při stálosti struktury polymerního materiálu a neproměnnosti vnějších podmínek (způsobu upnutí a namáhání, tlaku a vlhkosti) se v experimentech mohou měnit tři veličiny: napětí σ , deformace ϵ a rychlost deformace. Podle toho, kterou z těchto tří proměnných udržujeme během zkoušky na konstantní hodnotě, rozlišujeme [22]:

- **zkoušky s konstantní deformační rychlostí**, při nichž sledujeme závislosti $\sigma - \epsilon$; vzorek je prodlužován s konstantní rychlostí.
- **zkoušky s konstantním napětím (křipové zkoušky)**, kde je vzorek zatížen stálým deformačním napětím, sledován je postupný růst deformace s časem.
- **zkoušky s konstantní deformací (relaxace napětí)**, při nichž je vzorek deformován konstantní rychlostí na určitou hodnotu deformace. Po zastavení deformace je registrován pokles napětí s časem.



Obr. 2.16: a) Pracovní křivka

b) Křivka křivka

c) Relaxační křivka

Křivé a relaxační zkoušky jsou velmi důležité zvláště u polymerních materiálů, pro něž je typická silná závislost mechanických vlastností na čase, a to zejména v přechodové oblasti (skelný přechod). Obecně lze tyto zkoušky provést při libovolné hladině napětí či deformace, libovolném způsobu namáhání a při různém časovém režimu zatížení. Nejčastěji jsou u polymerů realizovány v oblasti viskoelastických deformací.

2.8 TYPY DEFORMAČNÍHO CHOVÁNÍ POLYMERŮ

U polymerů v pevném stavu lze nalézt v závislosti na velikosti aplikovaného podnětu, teplotě a vlhkosti ve větší nebo menší míře tři typy deformačních jevů [22]:

- **Elastická (hookeovská) deformace** – okamžitá; časově nezávislá a dokonale vratná. U vysoce krystalických polymerů je velmi malá, uplatňuje se především při velmi krátkých časech měření. U textilních vláken se prakticky nevyskytuje.
- **Viskoelastická deformace** – časově zpožděná za podnětem. V průběhu doby zatížení narůstá, po odlehčení postupně, v závislosti na čase, mizí. V principu je dokonale vratná. Doba návratu do původního, nedeformovaného stavu však může být u některých polymerů velmi dlouhá. Viskoelastické vlastnosti jsou pro polymerní látky typické. Pro tvarování oděvních materiálů jsou tyto deformace velmi používané.
- **Plastická (trvalá) deformace** – časově závislá a dokonale nevratná.

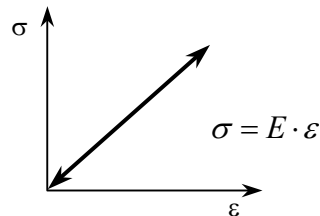
2.9 VISKOELASTICKÉ CHOVÁNÍ LÁTEK

Ve struktuře semikrystalických polymerů lze nalézt oblasti s různým stupněm uspořádanosti, od dokonale uspořádaných (krystalických) až po naprosto neuspořádané (amorfní). Při mechanickém namáhání pod mezí kluzu se krystalické oblasti chovají v podstatě elasticky a v amorfních oblastech dochází k viskóznímu toku. Látka jako celek pak vykazuje současně oba typy chování – je **viskoelastická** [22].

Pro lepší pochopení chování viskoelastické látky lze provést vzájemné porovnání obou typů jednoduchých ideálních látek.

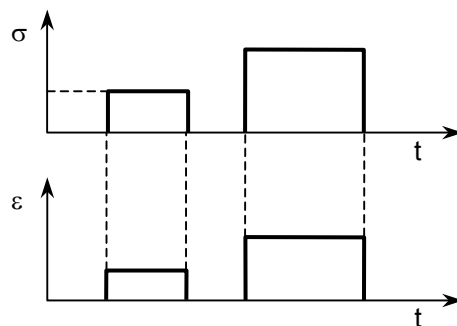
2.9.1 ELASTICKÁ LÁTKA

- „nemá paměť“, deformace nezávisí na předchozí deformační historii,
- deformace je dokonale vratná,
- napětí σ je lineární funkcí deformace ε , tj. platí **Hookeův zákon** (obr. 2.17).



Obr. 2.17: Závislost napětí na deformaci elastické látky.

- Youngův modul E je materiálová konstanta, tj. nezávisí na velikosti deformace, ani na čase,
- deformace nezávisí na čase pro $\sigma = \sigma_0 = \text{konst.}$: $\varepsilon = 1/E \cdot \sigma_0$, časový průběh deformace přesně souhlasí s časovým průběhem napětí (obr. 2.18)

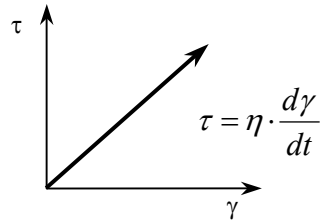


Obr. 2.18: Porovnání časového průběhu deformace a časového průběhu napětí elastické látky.

- deformace není spojena se ztrátami energie; energie se v látce akumuluje a po odlehčení je spotřebována na návrat tělesa do původního stavu,
- moduly a poddajnosti nezávisí na čase,
- elastická látka má definovaný tvar a deformační vnější silou přechází do nového rovnovážného tvaru.

2.9.2 VIZKÓZNÍ LÁTKA

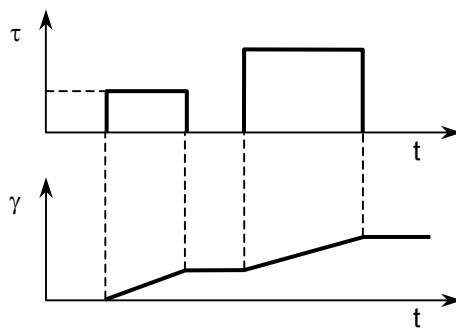
- „má paměť“, deformace závisí na předchozí deformační historii,
- deformace je dokonale nevratná,
- napětí τ je lineární funkcí rychlosti deformace $\dot{\gamma}$, tj. platí **Newtonův zákon**



Obr. 2.19: Závislost napětí na rychlosti deformace viskózní látky.

- dynamická viskozita η je materiálová konstanta,
- deformace závisí na čase; při konstantním napětí τ_0 roste lineárně s časem:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta} \cdot t, \text{ po odlehčení se dosažená hodnota deformace zachovává.}$$



Obr. 2.20: Porovnání časového průběhu napětí a časového průběhu deformace viskózní látky.

- při deformaci se nevratně mění mechanická energie v teplo, deformace je doprovázena ztrátou energie,
- moduly a poddajnosti jsou časově závislé,
- viskózní kapalina nemá definovaný tvar.

Ideální elastická látka stejně jako **ideálně viskózní** látka neexistují. Vlastnosti reálných polymerů tvoří přechod mezi vlastnostmi obou ideálních látek. Při malých deformacích a malých rychlostech deformace lze vztah časově závislého napětí a deformace popsat lineárními diferenciálními rovnicemi s konstantními koeficienty – tj. látka má lineární viskoelastické vlastnosti. Nejjednodušší rovnicí tohoto typu lze dostat kombinací Hookeova zákona, popisujícího pevnou lineární elastickou látku a Newtonova zákona, který popisuje lineární viskózní kapalinu. Rovnice má následující tvar:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Reálná viskoelastická látka má následující základní vlastnosti:

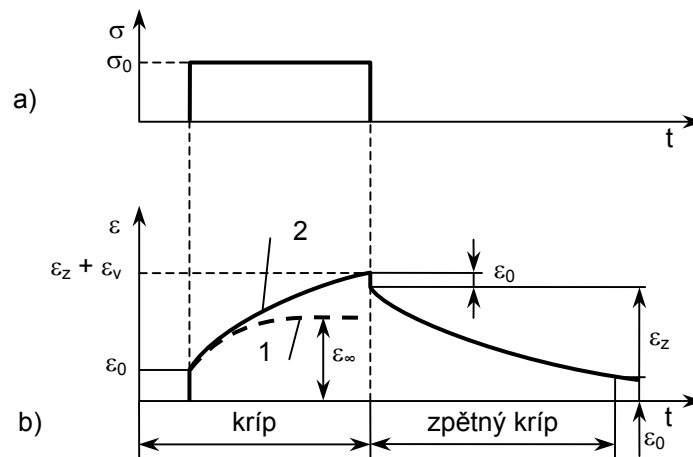
- látka si „pamatuje“ předchozí deformační historii,
- po zatížení vzniká jak okamžitá deformace, tak deformace časově závislá,

- část deformační práce se akumuluje, část se promění v teplo; po odlehčení se látka zcela nevrací do původního nedeformovaného stavu a proto je technologicky často využívána pro žehlení a tvarování oděvních výrobků,
- elastický modul je časově závislý při statických měřeních.

Vlastnosti viskoelastické látky jsou nejlépe poznatelné v krípvém a relaxačním experimentu.

2.9.3 Chování viskoelastické látky v krípvém experimentu

Krípový experiment je realizován při konstantním napětí σ_0 . Časový průběh napětí a deformace jsou znázorněny na obr. 2.21. Krípvá křivka představuje odezvu deformace na skok napětí [22].



Obr. 2.21: Experiment krípu a zpětného krípu na nelineární viskoelastické látce. a) časový průběh napětí, b) časový průběh deformace – křivka 1: zesíťovaný polymer, křivka 2: lineární polymer.

Časově závislou deformaci zde lze rozdělit do třech složek:

$$\epsilon = (t) = \epsilon_0 + \epsilon_z(t) + \epsilon_v(t),$$

kde: ϵ_0 elastická, časově nezávislá deformace,

ϵ_z časově závislá (zpožděná), dokonale vratná deformace,

ϵ_v deformace odpovídající časově závislému, dokonale nevratnému viskóznímu toku.

Časový průběh zpožděné deformace $\epsilon_z(t)$ se podstatně liší u lineárních a zesíťovaných polymerů. U lineárních polymerů (např. textilních vláken) tato složka deformace v průběhu zatížení neustále narůstá, u zesíťovaných polymerů se po uplynutí retardační doby τ_c , charakteristické pro danou látku, ustálí na určité rovnovážné hodnotě ϵ_∞ . Deformace odpovídající viskóznímu toku $\epsilon_v(t)$ s časem

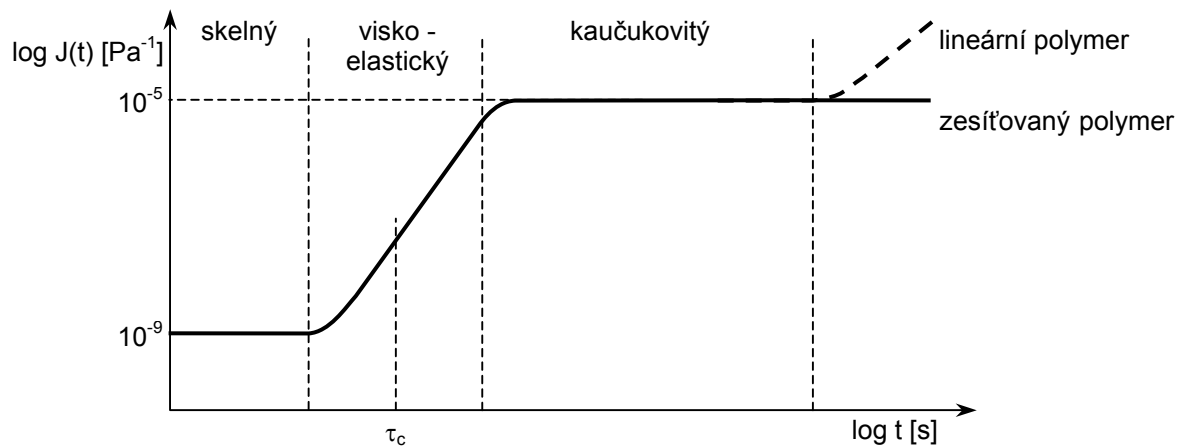
lineárně vzrůstá. Obě časově závislé složky deformace $\varepsilon_z(t)$ a $\varepsilon_v(t)$ lze experimentálně oddělit zpětným krípem.

Jednotlivým složkám deformace rovněž odpovídají složky časově závislé kríkové poddajnosti, kterou je možné vyjádřit vztahem:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J_0 + J_z(t) + J_y(t).$$

O viskoelastickém chování polymeru při kríkovém experimentu rozhoduje retardační doba krípu τ_c , definovaná jako doba, za kterou vzroste deformace na 63,2 % své konečné hodnoty.

Časová závislost kríkové poddajnosti se nazývá *kríková funkce* a její průběh, typický pro idealizovaný amorfnní polymer je znázorněn na obr. 2.22. Funkce vykazuje tzv. kaučukovité plató, jež nacházíme u semikrystalických lineárních polymerů (textilních vláken), vlákno přechází z viskoelastického stavu plynule do oblasti toku. Při velmi dlouhých dobách zatížení přechází polymer postupně do oblasti viskoelastického toku, v níž snadno podléhá deformaci lineární polymer, u zesíťovaného polymeru se deformace s časem již dále nezvětšuje [22].



Obr. 2.22: Závislost kríkové poddajnosti na čase, typické pro amorfnní polymer.

V průběhu experimentu se polymer může v závislosti na době zatížení t_m nacházet postupně ve čtyřech různých stavech:

- $t_m \ll \tau_c \rightarrow$ **skelný stav**,
- $t_m \sim \tau_c \rightarrow$ **viskoelastický stav**,
- $t_m > \tau_c \rightarrow$ **kaučukovitý stav**,
- $t_m \gg \tau_c \rightarrow$ **viskoplastický stav**.

2.9.4 Chování viskoelastické látky v experimentu relaxace napětí

Relaxace napětí je opačným pokusem ke krípu. Na konstantní hodnotě je udržována deformace ε_0 . Napětí, potřebné k zachování této deformace, se bude postupně zmenšovat.

Zároveň bude klesat i odpor materiálu proti deformaci vyjádřený relaxačním modulem $G(t)$, definovaný vztahem:

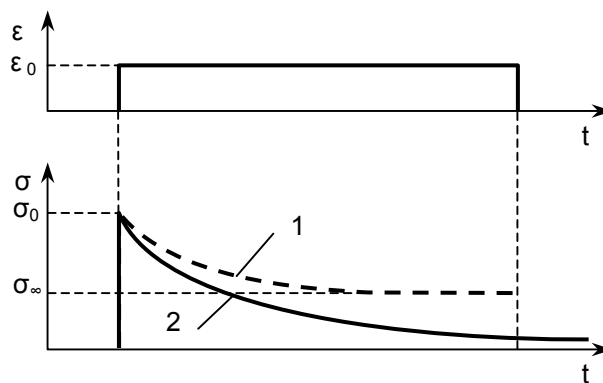
$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0},$$

kde $\sigma(t)$... pokles napětí s časem v průběhu experimentu.

Relaxační křivka (obr. 2.23) představuje odezvu napětí na skok deformace. Časový průběh napětí lze obecně zapsat ve tvaru:

$$\sigma(t) = \sigma_r(t) + \sigma_\infty,$$

kde σ_∞ ustálená složka napětí, typická pro zesíťované polymery
 $\sigma_r(t)$... relaxovaná složka napětí.



Obr. 2.23: Napět'ová relaxace u lineární viskoelastické látky: časový průběh deformace a napětí. Křivka 1 – zesíťovaný polymer, křivka 2 – lineární polymer.

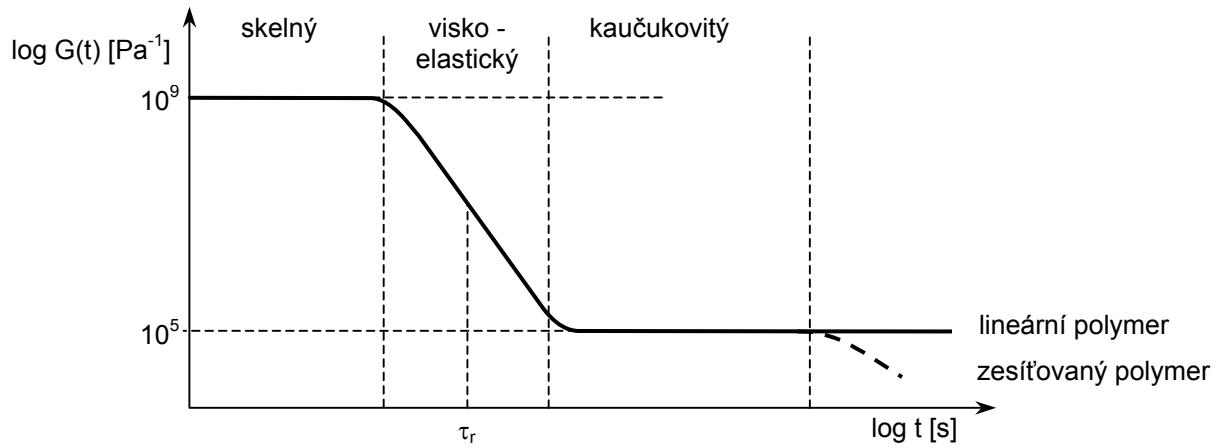
Relaxační doba má v tomto experimentu analogický význam jako doba retardační. Je důležitou materiálovou charakteristikou viskoelastické látky, je dána její strukturou a definovaná jako doba, za kterou napětí poklesne na 36,8 % své původní hodnoty (σ_0) [22].

Relaxační modul $G(t)$ [Pa] lze zapsat jako součet dvou složek:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = G_r(t) + G_\infty.$$

Rovnovážený modul G_∞ je časově nezávislá složka typická pro zesíťované polymery, u textilních vláken se nevyskytuje. V závislosti na době zatížení může polymer procházet stejnými čtyřmi stavy jako u krípu. U textilních vláken se oblast

kaučukovité elasticity nevyskytuje, neboť jde o polymery lineární a semi-krytalické. Relaxační doba prochází středem viskoelastické oblasti, rozhoduje o viskoelastickém chování polymeru při napěťové relaxaci. U téhož polymeru je řádově stejná jako retardační doba, obě hodnoty však nejsou zcela totožné. S rostoucí teplotou relaxační doba klesá.



Obr. 2.24: Závislost relaxačního modulu amorfního polymeru na čase.