

ANALITYCZNY OPIS STARZENIA POLIAMIDU 6 NISZCZONEGO ZMĘCZENIOWO

MARIAN NOWAK (WROCLAW)

Zestawienie ważniejszych oznaczeń

- A, B — stałe równania empirycznego,
 m — wartość średnia rozkładu normalnego,
PA6 — poliamid 6,
 v_σ — prędkość starzenia w chwili $\tau = \sigma$,
 $Z_{\theta 0}$ — wytrzymałość zmęczeniowa (granica zmęczenia) przy próbie wahadłowego zginania,
 Z_τ — granica zmęczenia w chwili τ ,
 Z_∞, Z_m, Z_σ — granica zmęczenia w chwili $\tau = \infty, \tau = m, \tau = \sigma$
 σ — odchylenie standardowe,
 τ — czas starzenia (ogólnie), czas ekspozycji,
 τ_∞ — czas starzenia w pełnym cyklu badań,
 $\Delta\tau$ — stopień czasu starzenia,
 τ_s — czas starzenia w metodzie skróconej,
 $\varphi(u)$ — gęstość zmiennej losowej unormowanej.

1. Wstęp

Starzenie się tworzyw sztucznych termoplastycznych nie zostało w literaturze technicznej wystarczająco naświetlone i opracowane w odniesieniu do jego wpływu na własności mechaniczne, a analizy o relacji „granica zmęczenia — czas starzenia” nie podejmowano. Dlatego też pierwsze wyniki badań [1], a zwłaszcza tworzyw produkcji krajowej, mogą przyczynić się do lepszego wykorzystania i stosowania ich w przemyśle oraz produkcji tworzyw odporniejszych na starzenie. Niedocenianie roli efektów starzenia wynika prawdopodobnie stąd, że krótki czas składowania obiektów może nie sygnalizować wszystkich aspektów związanych ze zmniejszaniem się wytrzymałości zmęczeniowej. W niniejszej pracy wykazano, że ograniczenie czasu starzenia wewnątrznie uspokojonego PA6 do 4 lat zmniejsza granicę zmęczenia $Z_{\theta 0}(10^7)$ zaledwie o 5% podczas gdy wytrzymałość zmęczeniowa poliamidu 6 starzonego przez 10 lat jest o 26% mniejsza. Przewidywany spadek granicy zmęczenia w pełnym cyklu starzenia ($\tau_\infty = 13$ lat) wynosi 29%. Spadek taki powinien już być przez konstruktora uwzględniony przy projektowaniu elementów na długi czas eksploatacji, pracujących w warunkach zmiennych naprężeń.

Matematyczny opis zjawiska starzenia jest jeszcze mało użyteczny, zarówno do celów badawczych jak i projektowych [2, 3, 4]. M.in. ze względu na daleko posunięte uproszczenia i założenia. Tworzywa sztuczne charakteryzują się wyraźnymi, a więc nie do pominięcia w modelu matematycznym, własnościami relaksacyjnymi, złożoną budową molekularną i nadmolekularną [5, 6] oraz dużą czułością na bodźce zewnętrzne — mechaniczne i termiczne. Posługiwanie się funkcjami liniowymi może ponadto korespondować z fizyczną naturą zjawiska tylko dla krótkich czasów starzenia, mało więc użytecznych w praktycznych obliczeniach inżynierskich. Dlatego też analiza doświadczalna efektów starzenia, mimo że opiera się na długotrwałym eksperymencie, jest jednak w aktualnym stanie zagadnienia konieczna i przez teorię jeszcze nie zastąpiona lub równorzędnie współtworzona.

Starzenie poliamidu 6 wyjaśniono w zasadzie od strony zmian w budowie molekularnej [6, 7, 8, 9]. Zmiany te polegają przede wszystkim na zmniejszaniu się masy cząsteczkowej makrocząsteczki oraz sił wiązań pobocznych w wyniku sorpcji wody. Ujemne skutki starzenia są związane ponadto z przemianami fazowymi, efektami reotermokinetycznymi [10] oraz z naprężeniami wewnętrznymi. Pewne spostrzeżenia i interpretację fizyczną procesów starzenia PA6 niewzmocnionego i wzmocnionego podano w pracy [1].

Problem starzenia tworzyw sztucznych jest także istotny w ich badaniu na pełzanie, a zwłaszcza przy stosowaniu przyspieszonej metody badań lub w obliczaniu wytrzymałości na pełzanie metodą interpolacji.

Niekorzystne skutki starzenia można zahamować lub usunąć poddając wyroby poliamidowe obróbce cieplnej [1, 11].

Liczne prace na temat starzenia tworzyw sztucznych jakie ukazały się w ostatnich dwudziestu latach w specjalistycznych czasopismach naukowych, poświęcone są głównie starzeniu naturalnemu, tj. starzeniu w warunkach klimatu atmosferycznego, a więc uwzględniającego wpływ takich czynników jak promieniowanie słoneczne, deszcz, ozon, wahania temperatury i wilgotności itp. [12÷18].

Pozostałe kierunki badań można sklasyfikować według następujących zagadnień: — badania trwałości termoplastycznych tworzyw sztucznych, rzadziej termoutwardzalnych, na działanie mikroklimatu w miejscach o różnych współrzędnych geograficznych [16÷20].

— badanie wpływu różnych stabilizatorów na prędkość starzenia [21, 22];

— badanie wpływu niekonwencjonalnych warunków pomiaru — podwyższonej temperatury, specjalnych środowisk itp. [3, 4, 23, 24];

— analiza mechanizmu starzenia pod wpływem wybranych czynników (np. fotonów światła, deszczu) oraz prognozowania własności na podstawie pomiarów krótkotrwałych [20, 25, 26, 27];

— zagadnienia metodyczne (np. zastosowanie ETO w w analizie wyników pomiarów).

Miara starzenia są najczęściej wskaźniki, które reprezentują własności fizyczne i chemiczne, rzadziej (co już podkreślono wyżej) własności mechaniczne, jak: wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, udarność, wydłużenie względne, moduł sprężystości poprzecznej [18, 20, 28]. Ze względu na specyficzne znaczenie i rolę tlenu w procesie starzenia tworzyw sztucznych, autorzy [23, 24] omawiając to zagadnienie stwierdzają, że utlenianie, a zwłaszcza w podwyższonej temperaturze prowadzi intensywnie do de-

zintegracji struktury. Ponadto w skutek podwyższonej temperatury zachodzą takie zmiany strukturalne jak rekrytalizacja, przemiany polimorficzne, orientacja pod obciążeniem itp. prowadzące w zasadzie do wzrostu wytrzymałości. W pierwszym etapie starzenia działają zatem z różną siłą dwa konkurencyjne procesy: proces utleniania prowadzący do zmniejszania wartości wytrzymałości oraz procesy porządkowania struktury — prowadzące do wzrostu wytrzymałości. Efektem wypadkowym w tym etapie starzenia może być (i często jest) czasowa poprawa własności.

2. Charakterystyka materiału pomiarowego

Przedmiotem badań zmęczeniowych jest poliamid 6 (Tarnamid T-27) produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie (ZAT). Do scharakteryzowania własności próbek, wykonanych metodą wtrysku oraz utworzenia bazy wielkości do identyfikacji materiału, określono wskaźniki zalecane przez normy [29, 30, 31] i dodatkowo wyznaczono: naprężenie zrywające σ_{rp} i wydłużenie względne ε_{rp} w próbce pierścieniowej [32, 33] naprężenia własne σ_w oraz współczynnik zmęczenia K (tabl. 1). Wymienione wskaźniki określono po 7 i 120

Tablica 1. Własności mechaniczne badanego poliamidu 6 (Tarnamidu T-27).

Wskaźniki	Metoda oznaczania	Czas starzenia τ (mies.)		Zmiana wskaźnika wskutek starzenia przez 10 lat, %
		7	120	
Naprężenie zrywające σ_r , MPa	PN-68	75	44	-41
Wydłużenie względne ε_r , %	C-89034	—	210	—
Naprężenie zrywające σ_{rp} , MPa	Próba pierścieniowa [33]	40,9	31,7	-23
Wydłużenie względne ε_{rp} , %	2 × 2 × 12 (mm)	30	32	+7
Moduł sprężystości przy zginaniu E_g , MPa	PN-61/C-89027	1450	1060	-27
Granica zmęczenia $Z_{g0}(10^7)$, MPa	Z wykresów zmęczenia	12,9	9,5	-26
Naprężenia własne σ_w , MPa	Przecięcia próbki wzdłuż osi	—	0,152	—
Współczynnik zmęczenia K	$K = Z_{g0}/\sigma_r$	0,17	0,22	+29

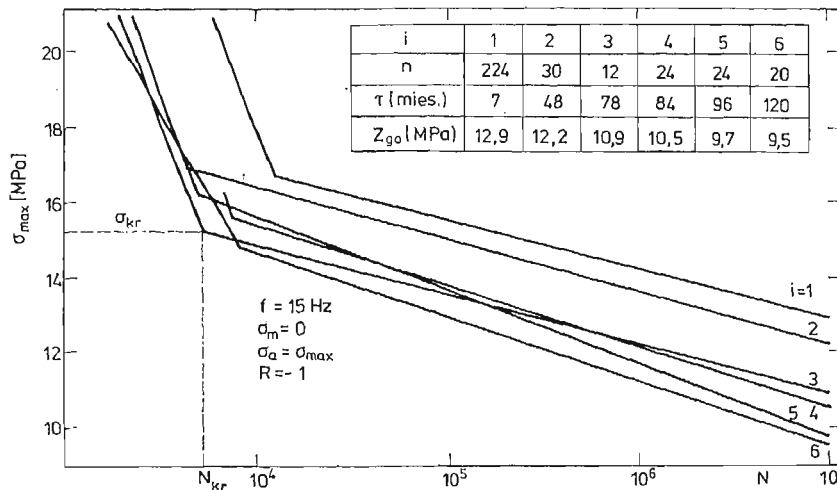
miesiącach starzenia próbek w naturalnych warunkach laboratoryjnych. Z otrzymanych rezultatów wynika, że starzenie PA6 może być mierzone, oprócz granicy zmęczenia, także modułem sprężystości E_g oraz naprężeniem zrywającym σ_{rp} . Zmniejszenie się ich wartości przeciętnie o 1/4 jest jednak dużą utratą zdolności do przenoszenia obciążeń

stałych i zmiennych przez wyroby poliamidowe, włączone do eksploatacji, jeśli wiek polimeru jest znacznie zaawansowany [5].

Na szczególną uwagę zasługuje wzrost (a nie odwrotnie) własności plastycznych ε_{rp} . Wydłużenie względne ε_r próbek wiasełkowych po 120 mies. starzenia, wynoszące aż 210% stawia PA6 w rzędzie materiałów o własnościach nadplastycznych. Jest to szczególnie cenna właściwość poliamidu 6 jako tworzywa konstrukcyjnego, a przede wszystkim włókno-twórczego.

3. Przedstawienie danych eksperymentalnych za pomocą równania

Wyniki eksperymentu (rys. 1 i tabl. 2) przedstawiono w formie krzywej życia materiału (rys. 2). Wynika z nich, że należy je opisać równaniem mającym punkt przegięcia. Do tego celu przyjęto rozkład normalny (rys. 3), ponieważ oprócz dobrej jakości dopasowania jest łatwo doświadczalnie określić jego parametry (m , σ) oraz równanie asymptoty. Korzystając z własności tego rozkładu wyznaczono wykreslnie przybliżone położenie punktu



Rys. 1. Wykresy zmęczenia poliamidu 6 starzonego w naturalnych warunkach laboratoryjnych (n -liczba oznaczeń $d = 12$ mm średnica próbki [1])

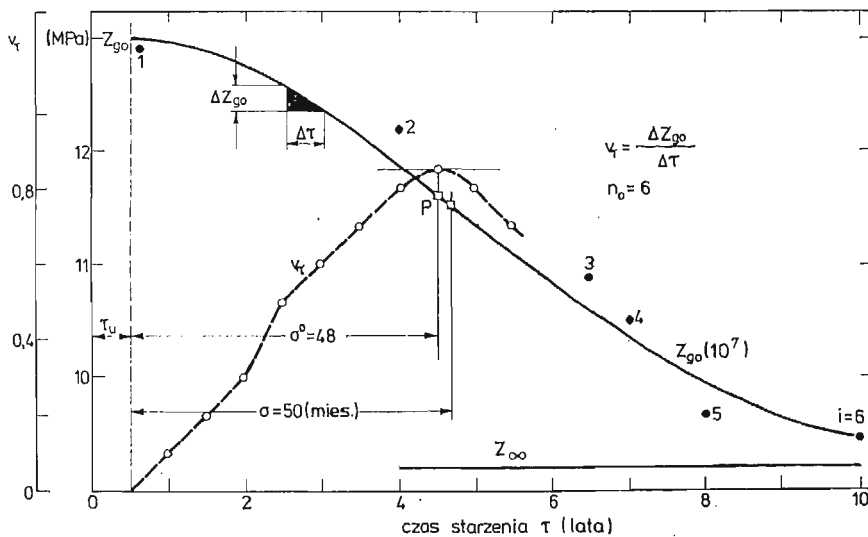
przegięcia P (rys. 2), a więc jeden z jego parametrów. Korekcja σ^0 polega na tym, że dopasowujemy jego moduł do takiej wartości, która zapewnia w przybliżeniu jednakowe błędy Δ_i w punktach najdalej odległych od wykresu Z_r (tabl. 2). Drugi parametr, charakteryzujący przesunięcie wykresu, przyjęto $m = 6$ mies. Wartość m odpowiada czasowi uspokojenia PA6 (rys. 4). Celem wykorzystania danych stabelaryzowanych gęstości prawdopodobieństwa [34] do wykreślenia równania empirycznego wprowadzono statystykę upraszczającą u (tabl. 2). Ogólne równanie empiryczne granicy zmęczenia w funkcji czasu starzenia ma zatem postać

$$(1) \quad Z_r = A + B \cdot \varphi(u),$$

Tablica 2. Porównanie wartości granicy zmęczenia Z_τ określonej z równania empirycznego (11) z wartościami Z_{g0} określonymi doświadczalnie (rys. 1).

i	Czas starzenia τ		Równanie prostej regresji dla $\sigma_{\max} < \sigma_{kr}$	Z_{g0} (MPa)	$u = \frac{\tau - m}{\sigma}$	$\varphi(u)$	Z_τ (MPa)	Δ_i *
	lata	mies.						
1	0,58	7	$\lg N = 17,001 - 0,7736 \cdot \sigma_{\max}$	12,9	0,02	0,3989	12,99	0
2	4	48	$\lg N = 15,382 - 0,6922 \cdot \sigma_{\max}$	12,2	0,84	0,2803	11,87	-2,70
3	6,5	78	$\lg N = 15,343 - 0,7660 \cdot \sigma_{\max}$	10,9	1,44	0,1415	10,55	-3,20
4	7	84	$\lg N = 13,363 - 0,6060 \cdot \sigma_{\max}$	10,5	1,56	0,1182	10,33	-1,62
5	8	96	$\lg N = 11,646 - 0,4870 \cdot \sigma_{\max}$	9,7	1,80	0,0789	9,95	+2,58
6	10	120	$\lg N = 12,464 - 0,5749 \cdot \sigma_{\max}$	9,5	2,28	0,0297	9,48	-0,21

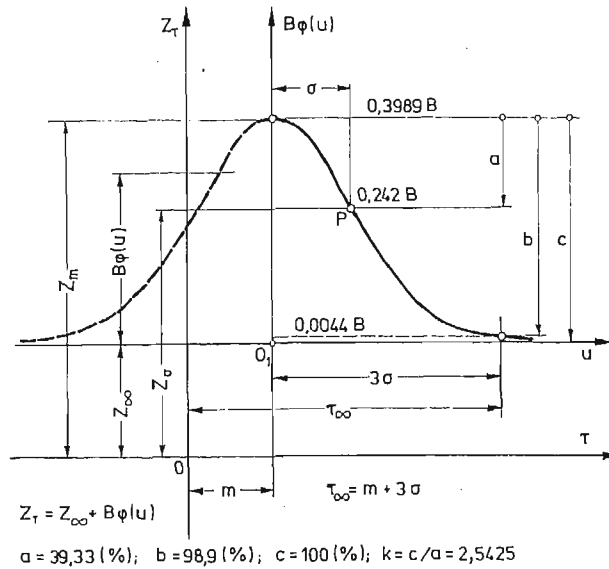
$$*) \Delta = 100 \frac{Z_{g0} - Z_\tau}{Z_{g0}} (\%); \quad |\Delta_2| \approx |\Delta_5|.$$



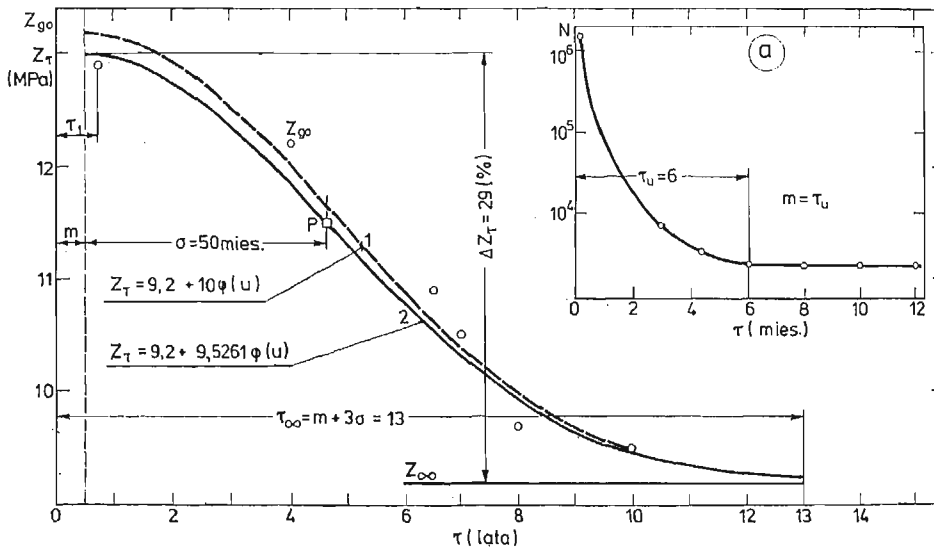
Rys. 2. Krzywa życia PA6 oraz wykreślne wyznaczenie punktu przegięcia P i odchylenia standardowego (σ° — wartość orientacyjna, σ — wartość dokładna, po korekcji)

w którym $\varphi(u)$ — gęstość zmiennej losowej unormowanej określona wzorem

$$(2) \quad \varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right).$$



Rys. 3. Charakterystyka rozkładu Gaussa do opisu efektów starzenia: P — punkt przegięcia; τ_{∞} — czas starzenia w pełnym cyklu badań; k — współczynnik we wzorze (3)



Rys. 4. Krzywe życia PA6: 1 — równanie empiryczne zbudowane wg metody najmniejszych kwadratów; 2 — wg metody wybranych punktów; a — wykres zmiany trwałości zmęczeniowej

Stałą A można zdefiniować jako najmniejszą wartość granicy zmęczenia ze względu na własności fizykochemiczne PA6 i czas starzenia τ_{∞} w pełnym cyklu eksperymentu, czyli $A = Z_{\infty}$. Wartość Z_{∞} wynika z własności rozkładu normalnego, tj. że w unormowanym rozkładzie Gaussa $N(0,1)$ zmienna $\phi(u)$ zmniejsza się w przedziale jednosmowym

o 39,33%, a w przedziale trzysigmowym o 98,9% (rys. 3). Na podstawie tych własności ustalono równania do obliczania stałej Z_{∞} w przedziale 1σ (3) i w przedziale 3σ (4):

$$(3) \quad Z_{\infty} = kZ_{\sigma} - (k-1)Z_m,$$

$$(4) \quad Z_{\infty} = 0.989(Z_{g0})_{\min},$$

gdzie: Z_{σ} — wartość granicy zmęczenia dla $\tau = \sigma$; Z_m — wartość granicy zmęczenia dla $\tau = m$; $(Z_{g0})_{\min}$ — wartość granicy zmęczenia w punkcie pomiaru, który jest położony najbliżej asymptoty $Z_{\tau} = Z_{\infty}$.

Wychodząc z ogólnej procedury przedstawiania danych za pomocą równania, stałą B można określić:

a) Metodą najmniejszych kwadratów

$$(5) \quad f = \sum [Z_{g0} - Z_{\infty} - B\varphi(u)]^2 = \min.,$$

$$(6) \quad \frac{\partial f}{\partial B} = -2 \sum [Z_{g0} - Z_{\infty} - B\varphi(u)] \cdot \varphi(u) = 0.$$

Ponieważ $\varphi(u) \neq 0 \Rightarrow [Z_{g0} - Z_{\infty} - B\varphi(u)] = 0$, czyli

$$(7) \quad B = \frac{\sum (Z_{g0} - Z_{\infty})}{\sum \varphi(u)}, \quad \sum_{i=1}^{i=n_0} (n_0 = \text{liczba prób}).$$

b) Metodą wybranych punktów.

Tym wybranym punktem może być albo pierwszy wynik z oznaczania $Z_{g0}(\tau_1)$, czyli wartość granicy zmęczenia w chwili $\tau = \tau_1$ (rys. 4)

$$(8) \quad B = \left[\frac{Z_{g0}(\tau_1) - Z_{\infty}}{\varphi_1(u)} \right]_{\tau=\tau_1},$$

$\varphi_1(u)$ — gęstość zmiennej losowej unormowanej w czasie $\tau = \tau_1$; albo wybranym punktem może być Z_{σ} :

$$(9) \quad B = \left[\frac{Z_{\sigma} - Z_{\infty}}{\varphi_{\sigma}(u)} \right]_{\tau=\sigma},$$

$\varphi_{\sigma}(u) = \frac{e^{-0.5}}{\sqrt{2\pi}} = 0,242$ — gęstość zmiennej losowej unormowanej w punkcie przegięcia

$$P(m + \sigma, Z_{\sigma}).$$

Konstrukcja równania (9) wynika z analizy prędkości starzenia v_{τ} (vide 4.1.). Wartości stałej B , obliczone według wzorów (8) i (9) różnią się między sobą dopiero na czwartym miejscu po przecinku.

Szczegółowa postać równania empirycznego, które najlepiej aproksymuje wyniki eksperymentu do fizycznych przesłanek zjawiska jest więc dla czasu starzenia $m \leq \tau \leq m + 3\sigma$ ($6 \leq \tau \leq 156$ mies.) następująca

$$(10) \quad Z_{\tau} = 9,2 + 10,0\varphi(u),$$

albo gdy stałą B określić metodą wybranych punktów

$$(11) \quad Z_{\tau} = 9,2 + 9,5261 \cdot \varphi(u).$$

Ponieważ prawdopodobieństwo wystąpienia obserwowanego efektu starzenia w granicach $(0, u)$ przedstawia wartość funkcji

$$(12) \quad \varphi_0(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du,$$

a częstość wartości odchyłki standardowej równa się σ , to w przedziale $(0, 3\sigma)$ mieści się prawie cała zmiana według sformułowanej hipotezy starzenia w 4.3 — badanej wielkości, tj. granicy zmęczenia (98,9% — rys. 3). Potrójne odchylenie standardowe informuje zatem o pełnym cyklu starzenia. Wynosi on dla badanego PA6 (rys. 4)

$$(13) \quad \tau_\infty = m + 3\sigma = 13 \text{ lat.}$$

4. Analiza i uogólnienie danych eksperymentalnych

4.1. Nowa klasyfikacja tworzyw sztucznych. Za podstawę klasyfikacji, ze względu na badane procesy, przyjęto prędkość starzenia, która może być zdefiniowana w dwojaki sposób.

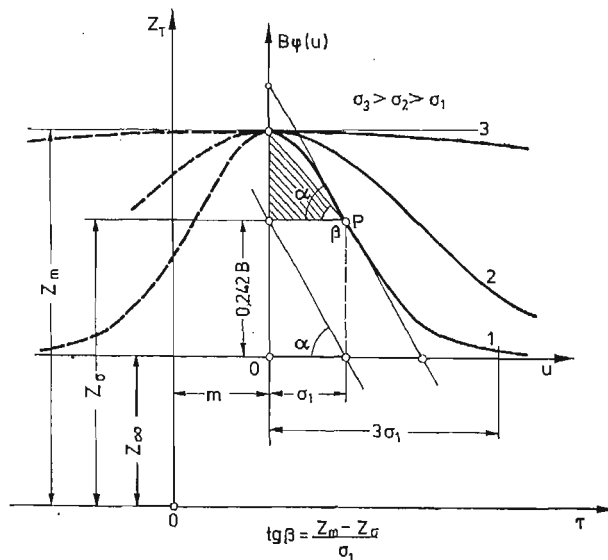
a) Matematyczny

Funkcja starzenia dana jest w postaci

$$(14) \quad Z_\tau = A + \frac{B}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\tau-m)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Stąd równanie stycznej do rozkładu normalnego

$$(15) \quad \frac{\partial Z_\tau}{\partial \tau} = v_\tau = \frac{B(m-\tau)}{\sigma^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\tau-m)^2}{2\sigma^2}\right],$$



Rys. 5. Klasyfikacja tworzyw sztucznych ze względu na prędkość starzenia: 1 — tworzywa szybko starzejące się; 2 — tworzywa wolno starzejące się; 3 — tworzywa praktycznie nie starzejące się

a prędkość starzenia w punkcie przegięcia $P (m + \sigma, Z_\sigma)$ wynosi

$$(16) \quad |v_\sigma| = \operatorname{tg} \alpha = \frac{0,242B}{\sigma},$$

albo uwzględniając zależności geometryczne (rys. 5), otrzymamy

$$(17) \quad |v_\sigma| = \frac{Z_\sigma - Z_\infty}{\sigma}.$$

Porównując ze sobą równania (16) i (17) można określić stałą B — vide równanie (9).

b) Fizyczny

Jest on praktyczniejszy w zastosowaniach inżynierskich ze względu na to, że informuje ile wynosi średni spadek granicy zmęczenia w przedziale jednosigmowym (σ w latach):

$$(18) \quad v_\sigma = \operatorname{tg} \beta = \frac{Z_m - Z_\sigma}{\sigma}.$$

Za kryterium zmiany granicy zmęczenia w czasie (lub innego parametru materiałowego badanego na starzenie) może być również, przyjęty czas starzenia w pełnym cyklu eksperymentu ($\tau = \tau_\infty$), albo czas starzenia równy odchyleniu standardowemu ($\tau = \tau_\sigma$), którego wartość informuje równocześnie o kształcie rozkładu normalnego (rozkład mniej lub bardziej spłaszczony).

Tablica 3. Stosowane miary zmiany granicy zmęczenia w czasie — czas starzenia τ i prędkość starzenia V_σ dla poliamidu niewzmocnionego i wzmocnionego.

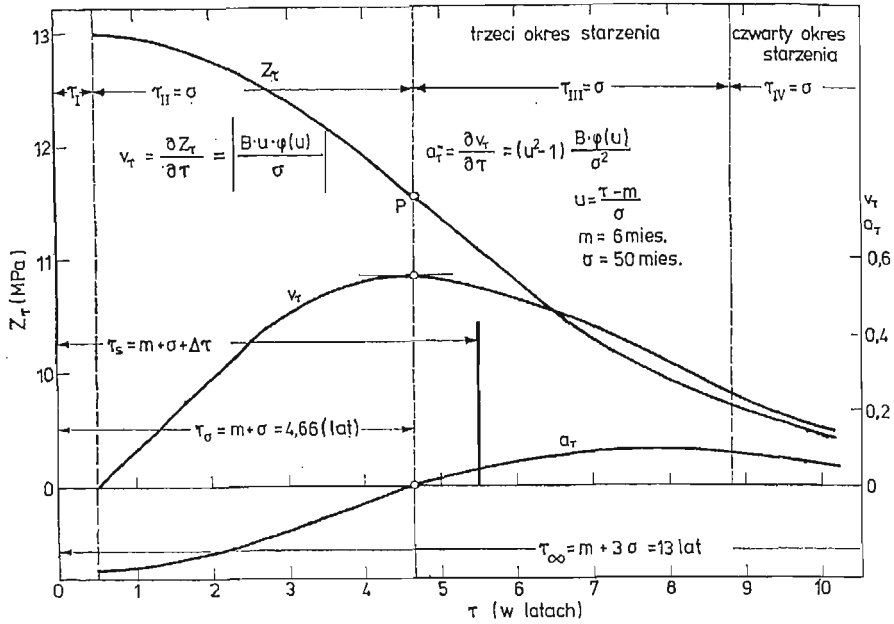
Materiał	Czas starzenia τ (mies.)		Prędkość starzenia $V_\sigma \left(\frac{\text{M Pa}}{\sigma} \right)$	
	$\tau_\sigma = \sigma$	$\tau_\infty = m + 3\sigma$	$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,242 \cdot B}{\sigma}$	$\operatorname{tg} \beta = \frac{Z_m - Z_\sigma}{\sigma}$
Tarnamid T-27	50	156	0,5532	0,3587
Itamid 25	25	75	1,7346	1,1247
Itamid 35	19	57	2,7773	1,8007

Wyniki obliczeń dla trzech materiałów i czterech wielkości, które mogą być stosowane do oceny prędkości procesów starzenia, zestawiono w tablicy 3. Wynika z nich oraz z krzywych życia, że tworzywa sztuczne, ze względu na prędkość zmiany wytrzymałości zmęczeniowej można podzielić na trzy charakterystyczne grupy (rys. 5 i 6):

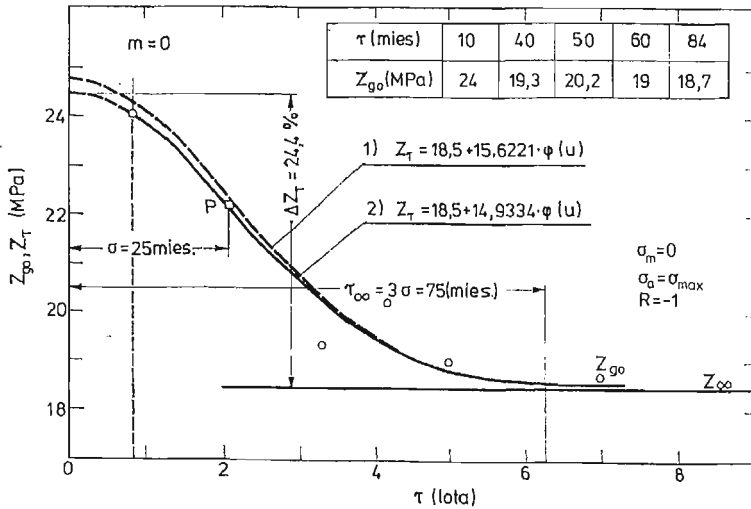
1. Na tworzywa szybko starzejące się, gdy prędkość starzenia $v_\sigma = \operatorname{tg} \beta \geq 1$ (albo gdy dochylenie standardowe $\sigma \leq 28$ mies.). Do grupy tej należą np. Itamid 25 oraz Itamid 35 (rys. 7 i 8).

2. Tworzywa starzejące się wolno, gdy prędkość starzenia $v_\sigma = \operatorname{tg} \beta < 1$ (albo gdy $\sigma > 28$ mies.). Do grupy tej należy badany PA6.

3. Tworzywa nie starzejące się w znaczeniu technicznym ($v_\sigma = \operatorname{tg} \beta < 0,1$, albo gdy σ — jest bardzo duże) oraz takie, których wytrzymałość zmęczeniowa $Z_{\sigma 0}$ rośnie nieznacznie do pewnego czasu z powodu procesów sieciowania.



Rys. 6. Schemat podziału czasu starzenia τ_{∞} na okresy oraz wykresy funkcji V_{τ} i a_{τ} na tle wykresu granicy zmęczenia PA6

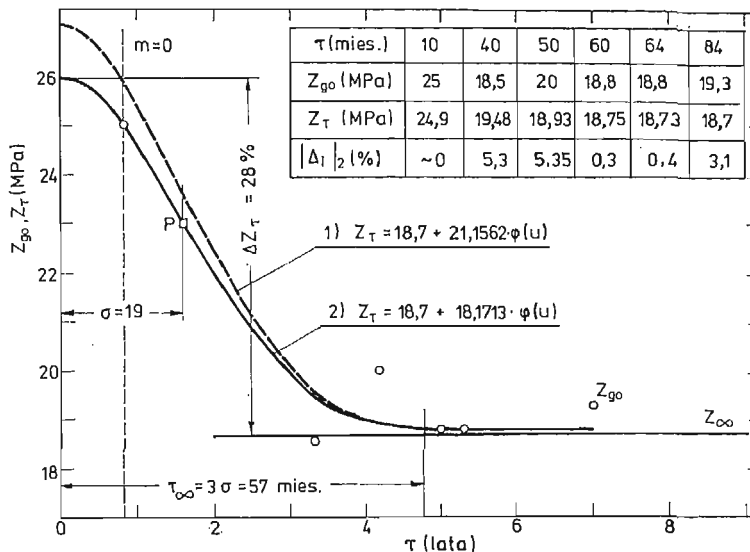


Rys. 7. Krzywe życia poliamidu wzmocnionego (Itamid 25): 1 — równanie empiryczne zbudowane według metody najmniejszych kwadratów; 2 — według metody wybranych punktów

Zaproponowany podział i wprowadzone umowne kryteria mają charakter orientacyjny i wraz z nagromadzeniem danych doświadczalnych mogą być precyzyjniej ustalone i przyjąc obligatoryjny charakter. Znajomość lub wczesne rozpoznanie przynależności polimeru do jednej z wymienionych grup pozwala na dokładniejsze określenie parametrów rozkładu

normalnego (m, σ) oraz na ekonomiczne prowadzenie eksperymentu przy korzystaniu ze skróconej metody badań na starzenie, tj. gdy opis krzywej życia materiału $M = M(\tau)$ powstaje na podstawie fragmentu wykresu.

Na czas starzenia τ_∞ w pełnym cyklu badań, określony na podstawie własności funkcji $\varphi(u)$, składa się wartość średnia m i odchylenie standardowe σ (tabl. 4). Zatem wielkości te mogą być przyjęte jako racjonalne i ogólne kryteria podziału τ_∞ na okresy o jednakowej podstawie czasu ($\tau = \sigma$), a różnej intensywności zmiany granicy zmęczenia (tabl. 4, rys. 6)



Rys. 8. Krzywe życia poliamidu wzmocnionego (Itamid 35): 1 — równanie empiryczne zbudowane według metody najmniejszych kwadratów; 2 — według metody wybranych punktów

Tablica 4. Podział czasu starzenia w pełnym cyklu badań na okresy.

Czas starzenia w pełnym cyklu badań	$\tau_\infty = m + 3\sigma$			
	I	II	III	IV
Oznaczenie okresu				
Intensywność zmiany granicy zmęczenia ΔZ_I w danym okresie	bardzo duża	mała $\Delta Z_{II} = 0,4 \Delta Z_\tau$	duża $\Delta Z_{III} = 0,47 \Delta Z_\tau$	bardzo mała $\Delta Z_{IV} = 0,13 \Delta Z_\tau$
Granice okresu (ogólnie)	$0 \leq \tau_I \leq m$	$m \leq \tau_{II} \leq m + \sigma$	$m + \sigma \leq \tau_{III} \leq m + 2\sigma$	$\tau_{IV} > m + 2\sigma$
Granice okresu dla badanych materiałów mies.	T-27	0 ÷ 6	6 ÷ 56	56 ÷ 106
	I-25	—	0 ÷ 25	25 ÷ 50
	I-35	—	0 ÷ 19	19 ÷ 38

$$\sum_{\tau_{II}}^{\tau_{IV}} \Delta Z_I = (0,4 + 0,47 + 0,13) \Delta Z_\tau = \Delta Z_\tau$$

zamiast dotychczasowych wartości szczegółowych i orientacyjnych [1]. Analogiczny podział można wprowadzić dla każdego badanego na starzenie parametru materiałowego M , którego zmianę w czasie opisuje równanie

$$(19) \quad M_\tau = M_\infty + B\varphi(u).$$

4.2. Metody badań efektów starzenia. Wybór metody badania efektów starzenia — metoda trwałości (N), czy metoda wytrzymałości (Z) — jest jednoznacznie określony przez skonstruowane wykresy zmęczenia PA6 (rys. 1) oraz stopień ważności technicznej miary starzenia. Nie ulega wątpliwości, że powinna to być metoda wytrzymałości (oznaczanie granicy zmęczenia) z bazą N_G nie mniejszą niż 10^7 cykli. Metoda wytrzymałości jest czuła w pełnym cyklu starzenia τ_∞ , podczas gdy metoda trwałości tylko w określonym przedziale czasu i określonej wartości naprężenia σ_{\max} .

4.3. Sformułowanie hipotezy starzenia się polimerów niszczonego zmęczeniowo. Wybór rozkładu normalnego do opisu procesów starzenia, zachodzących w poliamidzie 6 wynika nie tylko z kształtu wykresu doświadczalnego (rys. 4), lecz także z charakteru zmiany masy cząsteczkowej wskutek destrukcji mechaniczno-chemicznej [35, 36] — jako podstawowego aktu w samorzutnej i nieodwracalnej zmianie własności tworzywa w przedziale czasu narzuconym przez eksploatację albo eksperyment. Proces ten jest opisany przez charakterystyczne wielkości — minimalną masę cząsteczkową M_∞ i stałą szybkości destrukcji k . Wielkości te są związane ze sobą równaniem

$$(20) \quad M_\tau = M_\infty + B \exp(-k\tau),$$

w którym M_τ — masa cząsteczkowa w chwili τ . Nie jest więc przypadkiem, że funkcja $Z_{g0} = Z_{g0}(\tau)$ ma punkt przegięcia oraz asymptotę $Z_\tau = Z_\infty$, tj. taką minimalną wartość Z_{g0} , która wynika z właściwości makrocząsteczki poliamidu (M_∞), a ogólniej — z właściwości związku wielocząsteczkowego. Formułując model fenomenologiczny, opisujący procesy starzenia w tworzywach termoplastycznych, w oparciu o fizyczne przesłanki wykresu (rys. 4), to powinien on uwzględniać:

1. Własności tworzyw objęte klasyfikacją ze względu na prędkość starzenia.
2. Praktyczny zanik efektów starzenia po τ_∞ latach składowania lub eksploatacji.
3. Czas uspokojenia τ_u [6].

Wszystkie te warunki — jak widać to na przykładzie badań PA6 oraz dodatkowych badań weryfikujących, przeprowadzonych na Itamidzie 25 i Itamidzie 35 (własności — vide [1]) w pełnym cyklu starzenia — spełnia rozkład Gaussa.

Uogólnienie wyników eksperymentu prowadzi więc do sformułowania hipotezy starzenia polimerów, niszczonego zmęczeniowo, w postaci: granica zmęczenia termoplastycznych tworzyw sztucznych, starzonych w naturalnych warunkach laboratoryjnych, zmienia się według rozkładu normalnego o odchyleniu standardowym σ i wartości średniej m . Zatem dla badanego tworzywa, którego proces starzenia mierzony będzie wytrzymałością zmęczeniową należy określić cztery wielkości — m i σ (doświadczalnie) oraz stałe równania B i Z_∞ (analitycznie).

4.4. Algorytm skróconej metody badań na starzenie. Prowadzenie badań starzeniowych w pełnym cyklu eksperymentu jest w warunkach przemysłowych działalnością nierealną, ponieważ okres starzenia w obszarze trzysigmowym (3σ) dla niektórych polimerów może

być dłuższy od 10 lat. Dlatego też zbudowanie algorytmu skróconej metody badań na starzenie — na podstawie sformułowanej hipotezy starzenia tworzyw sztucznych — ma istotne znaczenie w badaniach doświadczalnych, a szczególnie tworzyw z dodatkami zwiększającymi ich odporność na starzenie. Z własności przyjętej funkcji $\varphi(u)$ wynika, że czas skróconego eksperymentu można ograniczyć do takiej wartości τ_s , przy której można wykreślić wyznaczyć parametr rozkładu σ , tj. do czasu

$$(21) \quad \tau_s = m + \sigma + \Delta\tau.$$

Dysponując odchyleniem standardowym σ , wartością średnią m oraz równaniami do obliczania B i Z_∞ tylko na podstawie fragmentu krzywej życia materiału można zapisać równanie (1).

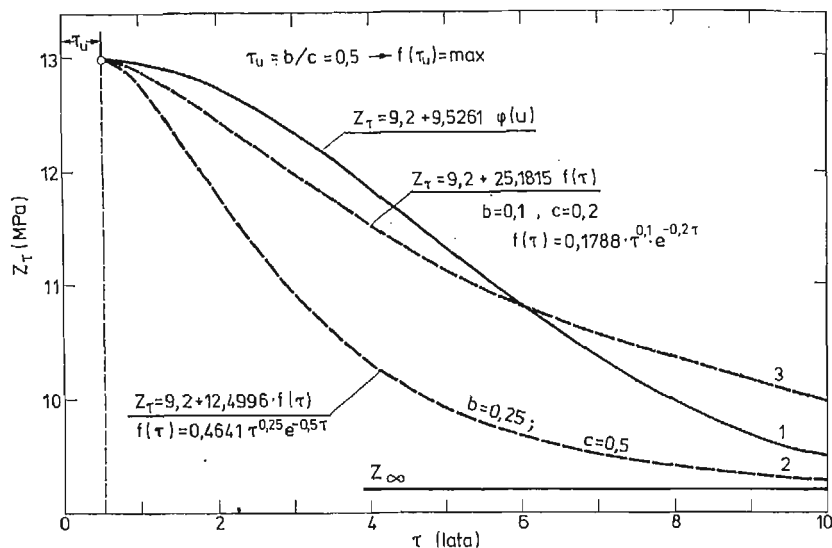
Na algorytm skróconej metody badań starzenia składają się następujące instrukcje:

1. Kwalifikacja polimeru do odpowiedniej grupy starzeniowej i ustalenie gęstości punktów pomiarowych. Dla tworzyw szybko starzejących się można przyjąć stopień czasu starzenia $\Delta\tau = 1/2$ roku oraz dla wolno starzejących się $\Delta\tau = 1$ rok.
2. Doświadczalne określenie parametrów rozkładu (m, σ).
3. Wyznaczenie stałych równania empirycznego B, Z_∞ — ze wzorów (8) i (3).
4. Zapis równania krzywej życia polimeru na podstawie zależności (1).
5. Określenie czasu pełnego cyklu starzenia według równania (13).

Zaletą metody skróconej — w stosunku do metod przyspieszających starzenie — jest to, że otrzymane wyniki reprezentują naturalne zmiany własności materiału, bez udziału bodźców zewnętrznych zniekształcających w niektórych przypadkach eksperyment. Metoda skrócona zmniejsza ponadto około 2,5-krotnie czasochłonność pomiarów, podczas gdy badania w warunkach niekonwencjonalnych (np. w wodzie i podwyższonej temperaturze) i bez korzystania z hipotezy starzenia skracają czas trwania próby najwyżej o około 20%.

4.5. Analiza jakości dopasowania i analiza wartości użytkowej rozkładu normalnego. Spośród około 20 rozkładów zmiennej losowej [37, 38] wytypowano do analizy po wstępnych rozważaniach statystycznych rozkład normalny, ponieważ tylko ten spełnia wszystkie założone kryteria selekcyjne. A więc:

1. Posiada punkt przegięcia i asymptotę.
2. Uwzględnia rzeczywisty rozkład wyników badań na starzenie i niektóre zjawiska związane ze starzeniem [23, 39, 40], ze szczególnym uwzględnieniem własności tworzyw scharakteryzowanych równaniem (20).
3. Zawiera minimalną liczbę parametrów (m, σ) łatwych do doświadczalnego określenia w stosunkowo krótkim czasie starzenia.
4. Jest prosty w budowie, analizie fizycznej wyników pomiaru i praktycznym stosowaniu przez wprowadzenie zmiennej losowej unormowanej.
5. Dokładnie opisuje jednym równaniem nie tylko wyniki badanego PA6 (rys. 9 i tabl. 5) lecz także jest „zdolny” do opisu również takich procesów jak chwilowy wzrost $Z_{\theta 0}$ [41] w wyniku sieciowania, zmian strukturalnych lub zmian naprężeń własnych oraz naprężeń na granicy faz.
6. Jest rozkładem bardziej elastycznym od innych, ponieważ metodą kolejnych przybliżeń można określić jego parametry oraz stałe równania tak, że błąd względny aproksy-



Rys. 9. Aproxymacja wyników pomiaru granicy zmeżenia rozkładem gamma: 1 — rozkład normalny, 2 i 3 — rozkład gamma dla różnych wartości parametrów b i c

Tablica 5. Porównanie wyników obliczeń statystycznych względnego błędu aproxymacji granicy zmeżenia PA6 rozkładem normalnym i rozkładem gamma

Czas starzenia τ , lata		0,58	4	6,5	7	8	10
Rozkład aproxymujący	Względny błąd aproxymacji	$\Delta = 100 \frac{Z_{g0} - Z_\tau}{Z_{g0}}, \%$					
	Normalny $Z_\tau = A + B_1 \cdot \varphi(u) = 9,2 + 9,5261 \cdot \varphi(u)$	0	-2,70	-3,20	-1,62	+2,58	-0,21
	Gamma $Z_\tau = A + B_2 f(\tau) = 9,2 + 25,1815 f(\tau)$	0	-5,58	-2,02	+0,48	+6,39	+4,8

macji jest mały — około dwukrotnie mniejszy niż dla rozkładu gamma (tabl. 5). Ponadto za rozstrzygający uznano jeszcze fakt, że rozkład normalny stanowi wygodną bazę do zbudowania algorytmu skróconej metody badań na starzenie ze względu na łatwość doświadczalnego określenia jego parametrów (m , σ) oraz prostą budowę wzorów (3), (8) i (13).

Jeżeli porównać gęstość rozkładu Weibulla (rys. 10) i rozkładu gamma [38]

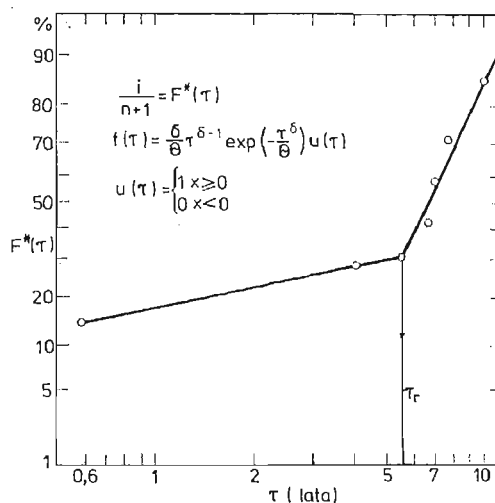
$$(22) \quad f(\tau) = \frac{c^{b+1}}{\Gamma(b+1)} \tau^b e^{-c\tau} \cdot U(\tau).$$

$b > 0$; $c > 0$ parametry rozkładu,

$$(23) \quad U(\tau) = \begin{cases} 1 & \tau \geq 0 \\ 0 & \tau < 0 \end{cases} \quad \Gamma(b+1) = \int_0^\infty \tau^b e^{-\tau} d\tau$$

z gęstością rozkładu normalnego (2), to widać jego bezsporne zalety zarówno ilościowe jak i jakościowe.

Warto podkreślić interesującą zbieżność wartości odciętej punktu rozdzielania rozkładów Weibulla (τ_r — rys. 10) z wartością odchylenia standardowego σ rozkładu normalnego (rys. 2), która ujawniła się przy próbie opisu wyników pomiarów również rozkładem Weibulla. W analizie trwałości obiektów technicznych [42] τ_r informuje o zmianie intensywności uszkodzeń, a w przypadku badanego PA6 o zmianie intensywności starzenia, które polega m.in. na powstawaniu uszkodzeń (zrywaniu wiązań głównych, rozpadzie lub wzroście obszarów krystalicznych z defektami w strukturze krystalicznej i z defektami

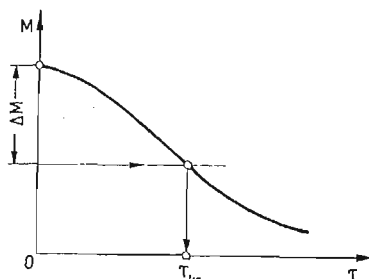


Rys. 10. Dystrybuanta empiryczna (z próbki) $F^*(\tau)$ na siatce funkcyjnej rozkładu Weibulla; punkt rozdzielania rozkładów $\tau_r \approx 5,5$ roku; i — kolejna realizacja zmiennej losowej w próbce o liczności n [37]; $f(\tau)$ — gęstość rozkładu Weibulla [42]

w strukturze bezpostaciowej — zagięciach, supłach, przesunięciach itp.). Ponieważ przebieg dystrybuanty empirycznej (rys. 10) wskazuje, że mamy do czynienia ze złożonym rozkładem Weibulla i w związku z tym nie spełnionym kryterium jednego równania, zaniechano więc dalszej analizy statystycznej i aproksymacji wyników pomiarów tym rozkładem. Jednak przybliżona równość $\tau_r \approx \sigma$ jest cenną informacją w badaniach procesów starzenia przeprowadzanych na podstawie sformułowanej hipotezy starzenia. Ponadto zbieżność $\tau_r \approx \sigma$ potwierdza, że naturalnymi procesami starzenia rządzą dwa mechanizmy, zależnie od czasu ekspozycji.

Analiza statystyczna doprowadzająca do ustalenia odpowiedniej funkcji aproksymującej wyniki pomiarów (konstrukcja krzywej życia materiału) — to jeden z ważniejszych kierunków badań tworzyw sztucznych na starzenie. Innym, od przedstawionego przez autora, podejściem do problemu starzenia jest określenie krytycznego czasu starzenia τ_{kr} , tj. takiego czasu, w ciągu którego nastąpi zmiana mierzonego parametru materiałowego M o ustaloną wartość ΔM (rys. 11). Oznaczanie τ_{kr} może być realizowane metodą doświadczalną albo teoretyczną, najczęściej w oparciu o kinetyczną teorię wytrzymałości

polimerów [43, 44]. Osiągnięcie czasu krytycznego oznacza w praktyce wyłączenie wyrobu z eksploatacji. Kilka wybranych funkcji, stosowanych do oznaczenia τ_{kr} podano w tabeli 6.



Rys. 11. Schemat krzywej życia materiału (kinetyki starzenia) i określenie τ_{kr} .

Tablica 6. Zestawienie funkcji prognozujących krytyczny czas starzenia t_{kr} w różnych warunkach obciążenia obiektu [3, 4, 16, 43, 44].

Nr	Starzenie pod obciążeniem:	Funkcja prognozująca krytyczny czas starzenia	Uwagi
1	cieplnym	$B \exp\left(\frac{U}{RT}\right)$	Np. dla polietylenu (małe ρ) $U = 12 \div 30$ kcal/mol $B = 10^{-2} - 10^{-16} \text{h}^{-1}$
2	mechanicznym	$\tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right)$	Wartości parametrów τ_0 , U_0 i γ dla niektórych polimerów podaje [43, s. 108]
3	poła elektrycznego	$\tau_e = CE^{-m}$	Funkcja prognozująca czas do przebiecia dielektryka
4	cieplnym i $\sigma(\tau) = 0$	$-\frac{\ln S_{kr}}{A_0} \exp\left(\frac{U}{RT}\right)$	$S_{kr} = 0,5 \div 0,75$ Np. $A_0 = 2,5 \cdot 10^5 (\% \cdot \% \cdot \text{s}^{-1})$

B — stała czasowa; U — energia aktywacji;

R — stała gazowa; T — temperatura; σ — naprężenie;

γ — współczynnik strukturalny; τ_0 — współczynnik czasowy;

E — natężenie pola elektrycznego; m , C — parametry;

S_{kr} — dopuszczalna wartość współczynnika odporności na starzenie;

$$S = \frac{W_\tau - \text{wartość po czasie ekspozycji } \tau}{W_0 - \text{wartość przed ekspozycją}} \quad [16]$$

5. Wnioski

1. Granica zmęczenia poliamidu 6 (Tarnamidu T-27), starzonego w naturalnych warunkach laboratoryjnych przez 10 lat, zmienia się według rozkładu Gaussa o równaniu empirycznym

$$Z_\tau = 9,2 + 9,5261 \cdot \varphi(u)$$

2. W badaniach laboratoryjnych oraz w obliczeniach zmęczeniowych elementów maszyn wykonanych z PA6 i programowanych na długi czas eksploatacji lub z dużym opóźnieniem włączanych do użytkowania należy uwzględnić spadek granicy zmęczenia, który np. po 10 latach starzenia wynosi 26%. Przewidywany spadek granicy zmęczenia w pełnym cyklu starzenia ($\tau_{\infty} = 13$ lat) wynosi 29%.

3. Na podstawie przeprowadzonych badań starzeniowych oraz ogólnych własności fizykochemicznych polimerów można sformułować następującą hipotezę starzenia tworzyw sztucznych niszczonego zmęczeniowo: tworzywa sztuczne termoplastyczne zmieniają w czasie wytrzymałość zmęczeniową według rozkładu normalnego opisanego parametrami m i σ oraz ogólnym równaniem empirycznym

$$Z_{\tau} = Z_{\infty} + \frac{B}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\tau - m)^2}{2\sigma^2} \right]$$

4. Zastosowanie prawa Gaussa do analitycznego opisu zjawisk starzeniowych zachodzących w tworzywach termoplastycznych umożliwia korzystanie z algorytmu skróconej metody badań na starzenie. Czas trwania eksperymentu zmniejsza się wówczas z wartości $\tau_{\infty} = m + 3\sigma$ na $\tau_s = m + \sigma + \Delta\tau$, a więc około 2,5-krotnie.

5. Tworzywa sztuczne, oprócz istniejącego podziału na krystaliczne i bezpostaciowe, termoplastyczne i termoutwardzalne itp. mogą być sklasyfikowane ze względu na szybkość starzenia na: szybko, wolno i technicznie nie starzejące się. Taki rodzaj klasyfikacji ułatwia ich badanie na starzenie oraz podnosi poziom ufności funkcji starzenia zbudowanej metodą skróconą.

Literatura cytowana w tekście

1. M. NOWAK, *Wytrzymałość zmęczeniowa poliamidu 6 w funkcji czasu starzenia i zawartości włókna szklanego*. Mechanika Teoretyczna i Stosowana, 3, 17 (1979), s. 431.
2. L. BADIAN, *Nowe kryteria odporności starzeniowej dielektryków na tle badań własności dielektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur*. Sesja odczytowa „Inżynieria Materiałowa”, Tom II, Instytut Elektrotechniki, Oddział we Wrocławiu, Wrocław 1975/76, s. 6.
3. А. М. Волчек, М. Н. Бокшицкий, И. Я. Клинов, *Старение полипропилена в азотной кислоте*. Пластические Массы, 3, (1970), с. 37.
4. Е. Л. Виноградов, Л. И. Годунова, А. М. Лобанов, Н. В. Лысенко, Л. М. Терентьева, С. С. Хинькис, *Прогнозирование свойств полимеров и работоспособность полимерных материалов в изделиях*. Пластические Массы, 4, (1976), с. 44.
5. G. W. URBAŃCZYK, *Fizyka włókna molekularna i nadmolekularna struktura włókna*. WNT, Warszawa 1970.
6. W. ALBRECHT, S. CHRZCZONOWICZ, W. CZTERNASTEK, M. WŁODARCZYK, A. ZIABICKI, *Poliamidy*, WNT, Warszawa 1964.
7. M. B. NEJMAN, *Starzenie i stabilizacja polimerów* (tłum. z ros.). WNT, Warszawa 1966.
8. B. WRIGHT, *The ageing of plastics-conclusion*. Plastics, 314, 28 (1963), s. 106.
9. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Ковалева, *Исследование механизма старения синтетических волокон*. Высокомолекулярные Соединения, 4, 2 (1960), с. 581.
10. M. NOWAK, *Wybrane zagadnienia wytrzymałości zmęczeniowej poliamidu stabilizowanego*. Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Nr 11, seria — Monografie, 3 (1972).

11. M. NOWAK, *Модифицирование усталостных свойств полиамида обработанного термическим методом под давлением*. Механика Полимеров, 6, (1977), с. 1017.
12. H. J. M. LANGSHAW, *The weathering of high polymers*. Plastics, 267, 25 (1960), s. 40.
13. D. WEICHERT, K. BÜHLER, *Über die Eindringtiefe der Alterung in Plaste bei natürlicher Bewitterung*. Plaste und Kautschuk, 11, 12 (1965), s. 664.
14. H. HESPE, H. W. PAFFRATH, *Licht-, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit bei Kunststoffen*. Zeitschrift für Werkstofftechnik, 6, 2 (1971), s. 292.
15. S. S. STIVALA, L. REICH, *Estimation of Shelf Life of Unstabilized Polyolefins from Thermal Oxidation Data*. Journal of Applied Polymer Science, 9, 17 (1973), s. 2919.
16. S. ALEKSANDROWICZ, *Wyniki badań odporności materiałów z tworzyw sztucznych na działanie czynników atmosferycznych*. Polimery — Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 9, 19 (1974), s. 436.
17. G. MENZEL, *Licht und Wetterbeständigkeit von Polyvinylchlorid*. Bewitterungsuntersuchungen an Hart — PVC und schlagzähem PVC. Plastverarbeiter, 3, 25 (1974), s. 137.
18. A. BRAVENCOVÀ, L. REKTORIKOVÀ, P. SVOBODA, *Oxidace plastu ozónem*. II. Změny mechanických vlastností. Plasty a Kaučuk, 12, 11 (1974), s. 357.
19. J. DELORME, *Étude du vieillissement du polychlorure de vinyle sous divers climats*. Interprétation différée des résultats. Revue Générale des Caoutchoucs et Plastiques, 11, 51 (1974), s. 816.
20. A. CASALE, O. SALVATORE, G. PIZZIGONI, *Measurement of aging effects of ABS polymers*. Polymer Engineering and Science, 4, 15 (1975), s. 286.
21. G. MENZEL, *Licht- und Wetterbeständigkeit von Polyvinylchlorid*. Plastverarbeiter, 5, 26 (1975), s. 259.
22. Н. И. КОРЦУНОВА, Т. К. ШАПОШНИКОВА, Т. И. СОГОЛОВА, В. А. КАРГИН, *Значение физической модификации полиакриламида антиоксидантами для его стабилизации при термоокислительном старении*. Высокомолекулярные Соединения, 1, 16А (1974), с. 77.
23. Н. Ф. НЕГРЕЙ, М. Н. БОКШИЦКИЙ, Р. Б. ШЛЕЙФМАН, В. И. ГЕРАСИМОВ, Н. Н. ЗНАМЕНСКИЙ, П. В. КОЗЛОВ, *Старение пентапласта и поликарбоната в некоторых средах*. Пластические Массы, 2, (1974). с. 54.
24. M. TRELIŃSKA W. ŁASKAWSKI, S. DZIOLAK, *Badania nad wpływem starzenia na niektóre własności twardego PCW suspensyjnego*. Polimery — Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 5, 21 (1976), s. 215.
25. R. A. HELLER, H. F. BRINSON, A. B. THAKKER, *Environmental effects on fiber — reinforced composites*. Polymer Engineering and Science, 11, 15 (1975), s. 781.
26. R. SASTRE, J. L. ACOSTA, J. FONTAN, *Fotodegradacion de polimeros*. Revista de Plásticos Modernos, 219 (9), 25 (1974), s. 393.
27. A. DAVIS, D. GORDON, *Rapid assessment of weathering stability from exposure of Polymer films*. Journal of Applied Polymer Science, 4, 18 (1974), s. 1159, s. 1173, s. 1181.
28. P. UNGER, *Der Einfluss von Werkstoffzusammensetzung und Umgebungsklima auf die zeitabhängige Änderung elektrischer Eigenschaften duroplastischer Formstoffe*. Kunststoffe, 8, 64 (1974), s. 409.
29. PN-69/C-89027 Tworzywa sztuczne. Oznaczanie wytrzymałości na zginanie.
30. PN-68/C-89034 Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.
31. PN-71/C-89037 Tworzywa sztuczne. Badanie odporności na starzenie w naturalnych warunkach klimatycznych.
32. M. NOWAK, *Badanie mechanicznych własności rur winiturowych na próbkach pierścieniowych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Mechanika 19, Wrocław 1967.
33. J. ZAWADZKI, M. NOWAK, *Badanie własności mechanicznych poliamidu na próbkach pierścieniowych*. Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Nr 4, seria — Studia i Materiały, (2) 1970.
34. J. ANTONIEWICZ, *Tablice funkcji dla inżynierów*. PWN, Warszawa 1969.
35. C. SIMIONESCU, C. V. OPREA, *Mecanochimia compusilor macromoleculari*. Edit. Acad. Rep. Soc. Romania, Bukareszt 1967.
36. J. ZAWADZKI, M. NOWAK, *Wpływ parametrów wtrysku na wytrzymałość zmęczeniową poliamidu*. Przegląd Mechaniczny, 18, 30 (1971), s. 553.

37. PN-74/N-01051 Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna. Nazwy, określenia i symbole.
38. A. PAPOULIS, *Prawdopodobieństwo zmienne losowe i procesy stochastyczne*. WNT, Warszawa 1972.
39. E. Л. ТАТЕВОСЯН, И. С. ФИЛАТОВ, Н. Н. ПАВЛОВ, Е. Н. МАТВЕЕВ, *Старение пластических масс в условиях тропического климата*. Пластические Массы, 3, (1972), с. 64.
40. M. BORZACCHINI, *Conduites en PVC pour l'eau et le gaz. Vieillessement en service* Plastiques Modernes et Elastomeres, 5 27 (1975), s. 75.
41. A. WAWRYKOWICZ, *Własności zmęczeniowe Elitu 25 — nowego tworzywa konstrukcyjnego*. Raport Nr 29, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
42. K. GRZESIAK, J. KOŁODZIEJSKI, Z. NETZEL, *Badania trwałościowe obiektów technicznych*. Tablice rozkładu Weibulla. WNT, Warszawa 1968.
43. В. Р. РЕГЕЛЬ, А. И. СЛУЦКЕР, Э. Е. ТОМАШЕВСКИЙ, *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Издательство „Наука”, Москва 1974.
44. М. Н. БОКШИЦКИЙ, *К оценке активаторов статической усталости полимеров*. Механика Полимеров, 4, (1970), с. 654.

Р е з ю м е

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТАРЕНИЯ УСТАЛОСТНО РАЗРУШАЕМОГО ПОЛИАМИДА 6

Описано изменение усталостной прочности полиамида 6 (РА6) в результате естественного старения в течение 10 лет. На основе проведенных исследований, а также общих физикохимических свойств полимеров была сформулирована гипотеза старения синтетических материалов, усталостно разрушаемых, в виде: усталостная прочность ($Z_T = \sigma_{-1}$) термопластических синтетических материалов (пластмасс), подвергаемых старению в естественных лабораторных условиях, изменяется по нормальному распределению, описанному параметрами m и σ , а также общим эмпирическим уравнением (1).

Предложен сокращённый метод испытаний на старение, заключающийся в том, что аналитическое описание диаграммы долговечности материала можно провести на основе такого фрагмента измерений, в котором возможным является определение σ . Постоянную Z_∞ и B определяют тогда уравнения (3) и (8). Приведена прямая зависимость для вычисления времени полного цикла старения полимеров в естественных лабораторных условиях (13).

Произведено новое подразделение синтетических материалов, принимая за классификационный критерий скорость старения (18), а также время старения, равное значению среднеквадратичного отклонения σ .

S u m m a r y

ANALYTICAL DESCRIPTION OF AGEING OF POLYAMIDE 6 SUBJECTED TO FATIGUE FAILURE

The variation of fatigue behavior of polyamide 6 (PA 6) in effect of ten years of ageing is presented. The hypothesis of ageing process of polymers, based on experimental results and general physico-chemical properties of polymers has been proposed in the following form: fatigue limit of thermoplastics Z aged in laboratory environment conditions decrease in agreement with Gaussian distribution (with parameters m and σ) and general empirical equation (1).

A method of accelerated investigation of ageing has been proposed. The analytical description of life-time curve may be found on the basis of such experimental results which enable to determine the value of. Then the constants Z and B may be found from equation (3) and (9). A simple formula for determination the ageing time of polymers in laboratory environment conditions has been proposed. A new classification of polymers has been done. The criterion of classification were the rate of ageing (18) and time of ageing equal to value of standard deviation.

POLITECHNIKA WROCLAWSKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 29 stycznia 1980 roku
