

BADANIA PROCESÓW RELAKSACYJNYCH W POLIAMIDZIE*

STANISŁAW MAZURKIEWICZ (KRAKÓW)

1. Wstęp

Do opisu własności mechanicznych tworzyw sztucznych stosuje się często modele reologiczne lub funkcje empiryczne. Takie podejście nie pozwala na wyjaśnienie fizykalnych zjawisk występujących podczas działania obciążeń zewnętrznych. Poznanie tych zjawisk jest niezbędne dla zrozumienia obserwowanych własności w skali makroskopowej, na ich prognozowanie oraz na świadome konstituowanie tworzyw o określonych własnościach.

Na własności tworzyw w istotny sposób rzutują przebiegające w nich procesy relaksacyjne. Rozumiemy je w najogólniejszym znaczeniu jako przebiegające w czasie przejścia ze stanu nierównoważonego w stan równowagi.

Procesy te w tworzywach sztucznych mają sens fizyczny, ich miarą jest czas niezbędny w danych warunkach energetycznych, temperaturowych itp. do przejścia cząsteczki w położenie równowagi. Czasy te, zwane czasami relaksacji, opisane są wzorem Arreniusa

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

gdzie τ_0 okres drgań atomów, wynoszący $10^{-10} - 10^{-14}$ [sek],

ΔE energetyczna bariera określająca cieplną aktywację procesu przejścia $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$,

R stała gazowa $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{deg} \cdot \text{mol}} \right]$,

T temperatura [°K].

Podczas działania naprężeń czasy relaksacji maleją w wyniku obniżenia bariery energetycznej aktywizującej proces relaksacji U_0 o wartości $\gamma\sigma$ i wówczas wzór na czas relaksacji zapisze się w postaci

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}.$$

Współczynnik γ w tym wzorze charakteryzuje zmniejszenie potencjalnej bariery ze wzrostem naprężenia i zależy od struktury, naprężeń własnych oraz charakteru i gęstości defektów występujących w materiale.

Procesy relaksacyjne, jak już podkreślono, decydują o własnościach tworzywa, jakie obserwujemy podczas przykładania zewnętrznych obciążeń. Zatem mogą one służyć do interpretacji i wyjaśnienia tych różnorodnych własności w oparciu o jednolitą, fizykalną koncepcję budowy tworzyw wielkocząsteczkowych.

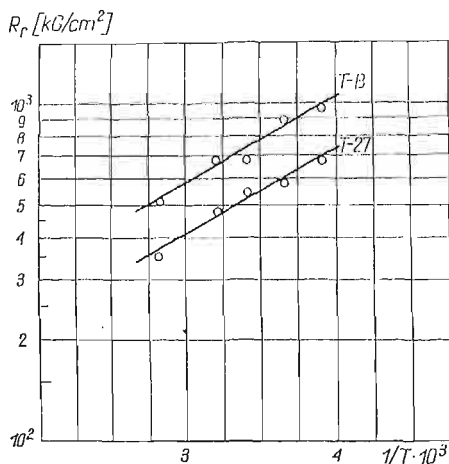
* Praca nagrodzona na konkursie na prace doświadczalne z mechaniki technicznej, zorganizowanym przez Oddział PTMTS w Krakowie w 1973 r.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań doświadczalnych niektórych własności mechanicznych poliamidu, konstrukcyjnego tworzywa produkcji krajowej, oraz podjęto próbę interpretacji tych własności w oparciu o zjawiska relaksacyjne, zachodzące w tworzywie.

2. Statyczna próba rozciągania

Próbie rozciągania przeprowadzono dla dwóch gatunków poliamidu: T-27 i T-B (blokowy) w temperaturach od -20°C do $+80^{\circ}\text{C}$. Prędkość rozciągania wynosiła $0,5\text{ cm/min}$.

Zależność wytrzymałości na rozciąganie R od temperatury, w układzie: $\lg R_r - 1/T \cdot 10^3$ przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie w funkcji temperatury. Poliamid T-27 i T-B, próbki klimatyzowane

Zależność tę będziemy aproksymować funkcją

$$\sigma_r = Ae^{U/RT}.$$

Obliczone wartości A i U wynoszą:

	A kG/cm ²	U kcal/mol
T-27	70	1,15 - 1,17
T-B	100	1,11 - 1,16

Wartość energii U w badanym zakresie temperatur zmienia się nieznacznie. Jeżeli przyjąć, że energia zrywania wiązań chemicznych U_0 dla poliamidu wynosi 45 kcal/mol [2], to uzyskana z naszych obliczeń wartość energii aktywacji, potrzebna do wystąpienia dekohezji w całym przekroju próbki jest przeszło 40-krotnie niższa. Obniżenie energii aktywacji jest spowodowane działaniem naprężeń według zależności

$$u = u_0 - \gamma\sigma.$$

Współczynnik γ , jako wskaźnik lokalnych koncentracji naprężeń, może być zapisany w postaci

$$\gamma = \alpha\beta,$$

gdzie α — elementarna aktywna kinetycznie objętość, w której odbywa się akt przejścia potencjalnej energii mechanicznej w energię tworzenia nowych powierzchni i energię cieplną;

β — bezwymiarowy współczynnik koncentracji naprężeń.

Jeżeliby przyjąć, iż wartość energii U_0 w zakresie badanych temperatur jest stała, to dla temperatur niskich, w których naprężenie zrywające osiąga wysoką wartość, współczynnik γ winien być odpowiednio niski. Z drugiej strony koncentracja naprężeń lokalnych w niskich temperaturach winna być wyższa niż w temperaturach podwyższonych. Stąd współczynnik β winien przyjmować wyższe wartości. Ponadto, zgodnie z teorią BARTIENIEWA [1] w niskich temperaturach elementarne aktywne kinetycznie objętości α są większe niż w temperaturach podwyższonych, gdzie następuje zrywanie pojedynczych łańcuchów polimeru według teorii Żurkowa. Pogodzenie tych faktów jest możliwe jedynie przy przyjęciu, iż w niskich temperaturach wartość energii U_0 jest wyższa niż w temperaturach podwyższonych, gdzie odpowiada wartości energii zrywania wiązań chemicznych poliamidu wynoszącej 45 kcal/mol. Zjawisko takie zaobserwowano dla polimetakrylanu metylu [3], gdzie energia aktywacji rozrywania jednego łańcucha polimeru wynosiła 30–31 kcal/mol, zaś energia U_0 poniżej temperatury kruchości osiągała wartość 200 kcal/mol, co świadczy o grupowym rozrywaniu 6–7 łańcuchów polimeru równocześnie.

W miarę wzrostu temperatury, relaksacyjne procesy obniżają koncentrację naprężeń i zmniejszają objętość elementarnych jednostek kinetycznych. Mechanizm rozrywania, w wyniku rozchylania się mikroszczelin, staje się bardziej złożony, dążąc do przypadku, gdy odrywanie się łańcuchów odbywa się quasi-niezależnie. Zmniejszenie wytrzymałości ze wzrostem temperatury związane jest ze wzrostem częstości fluktuacji cieplnej energii.

Na opisany powyżej proces nakładają się efekty związane ze zmianami strukturalnymi (orientacja, rekrytalizacja itp.). Wzrost wartości współczynnika γ ze wzrostem temperatury wskazuje, iż zmiany te odgrywają istotną rolę w procesie deformacji i przejawiają się w postaci występowania przewężenia, propagującego się na całą długość próbki (tzw. efekt teleskopowy).

3. Badanie pętli histerezy przy obciążeniach cyklicznych

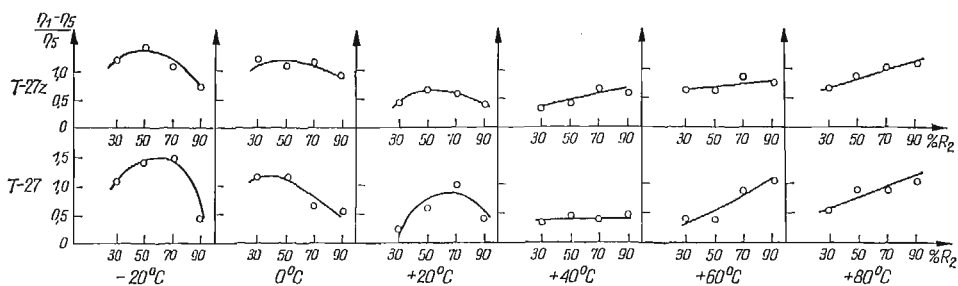
Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej «Instron», z prędkością rozciągania 0,2 cm/min, w cyklu odzerowo-tętniącym, do poziomów naprężeń 30%, 50%, 70% i 90% granicy plastyczności.

Celem badań było wyznaczenie pętli histerezy, której powierzchnia jest jedną z miar tarcia wewnętrznego w tworzywie. Pomiaru powierzchni pętli dokonywano za pomocą integratora całkującego sprzężonego z posuwem ruchomej belki maszyny wytrzymałościowej.

Oznaczając przez L_i — wartość całkowitej energii potrzebnej do odkształcenia przy rozciąganiu, L_s — wartość energii dysypowanej, stosunek $\eta = \frac{L_s}{L_i}$ będziemy uważać za miarę rozproszonej energii w jednym cyklu.

W czasie wstępnych badań zaobserwowano, iż powierzchnie pętli histerezy przy kolejnych cyklach obciążenia maleją i ustalają się po około 4 - 5 cyklach.

Sporządzono wykres zależności «nadwyżki» dysypowanej energii, określonej stosunkiem $\frac{\eta_1 - \eta_5}{\eta_5} \cdot 100\%$ (numery pętli 1 i 5) w funkcji poziomu naprężenia, dla temperatur od -20°C do $+60^\circ\text{C}$, rys. 2.



Rys. 2. Zmiana różnicy dysypowanej energii między pierwszą i piątą pętlą histerezy w funkcji poziomu naprężenia dla temperatur od -20°C do $+80^\circ\text{C}$. Poliamid T-27 i T-27z klimatyzowany

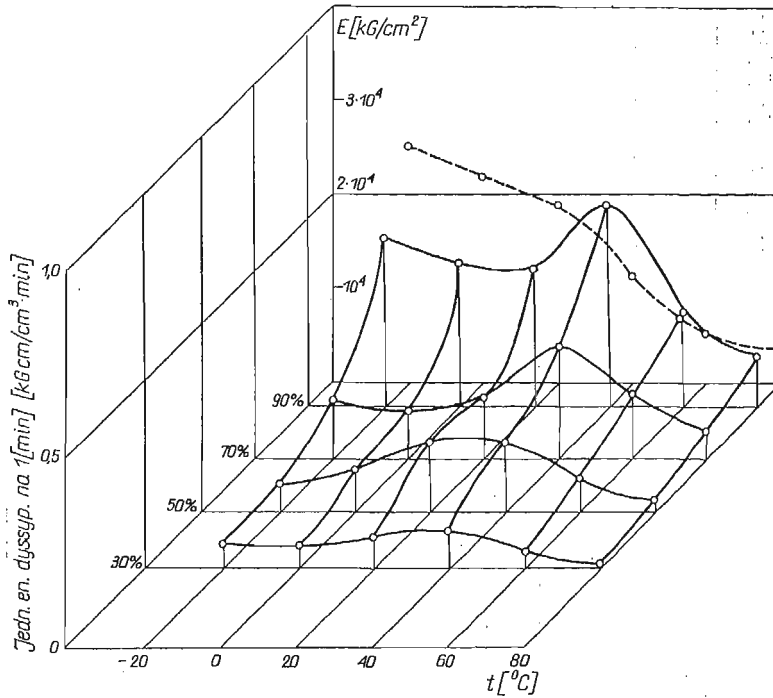
Przebieg tej zależności jest odmienny dla niskich i dla wysokich temperatur. W temperaturach niskich maksymalna «nadwyżka» występuje dla poziomu naprężeń około 50% granicy plastyczności. Natomiast w temperaturach wysokich — nadwyżka ta monotonicznie rośnie ze wzrostem obciążenia.

Zjawisko to będziemy interpretować jako wynik działania naprężeń własnych w tworzywie. W temperaturach poniżej temperatury przemiany T_g (dla poliamidów wynosi ona około $+40^\circ\text{C}$) następuje w tworzywie zamrożenie ruchów rotacyjnych łańcucha polimeru i skokowa zmiana rozszerzalności cieplnej. Powoduje to występowanie dużej liczby naprężonych łańcuchów polimeru, jak również tworzenie się mikrodefektów i mikronieciągłości w strukturze. Statystyczny rozkład tych naprężonych obszarów jest taki, że największa ich liczba ulega zerwaniu przy naprężeniach osiągających wartość około 50% granicy plastyczności.

W temperaturach powyżej T_g zwiększona ruchliwość cząsteczek powoduje przyspieszenie procesów relaksacyjnych, zmniejszając liczbę naprężonych łańcuchów. Natomiast mikrodefekty pozostają i ich ilość, uruchomiana podczas przykładania obciążenia rośnie wraz ze wzrostem jego wartości.

Tak więc w niskich temperaturach «trenowanie» tworzywa podczas pierwszych cykli obciążenia odbywa się głównie w wyniku zrywania wiązań chemicznych i energia aktywacji odpowiada energii zrywania wiązań chemicznych. W temperaturach podwyższonych natomiast — poprzez uruchomienie (rozchylanie) mikroszczelin — i energia aktywacji w tym przypadku odpowiada energii potrzebnej do przekroczenia bariery energetycznej przy wyjściu cząsteczki na swobodną powierzchnię. Zahamowanie procesu rozwoju mikroszczelin powodowane jest przyspieszonymi procesami relaksacyjnymi, które obniżają koncentrację naprężeń na dnie szczeliny.

Dalsze badania prowadzono przyjmując jako miarodajną (dla zakończenia procesu «trenowania») piątą pętlę histerezy. Wyznaczono zależność współczynnika dysypacji energii η od temperatury i poziomu naprężeń dla trzech gatunków poliamidu T-27, Z-27z i T-B. Z punktu widzenia konstruktora bardziej przydatna jest informacja o wartości współczynnika dysypacji, przypadającego na jednostkę objętości tworzywa w jednostce czasu. Charakterystyki dysypacji energii w takim ujęciu przedstawiono na rys. 3, 4, 5.

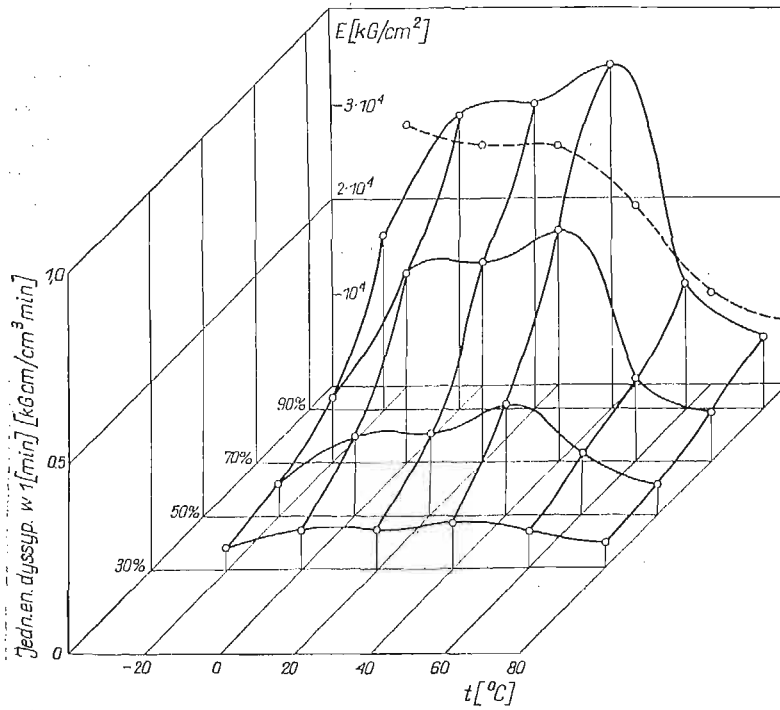


Rys. 3. Zmiana jednostkowej energii dysypowanej na minutę w funkcji temperatury i poziomu naprężeń — dla T-27 klimatyzowanego

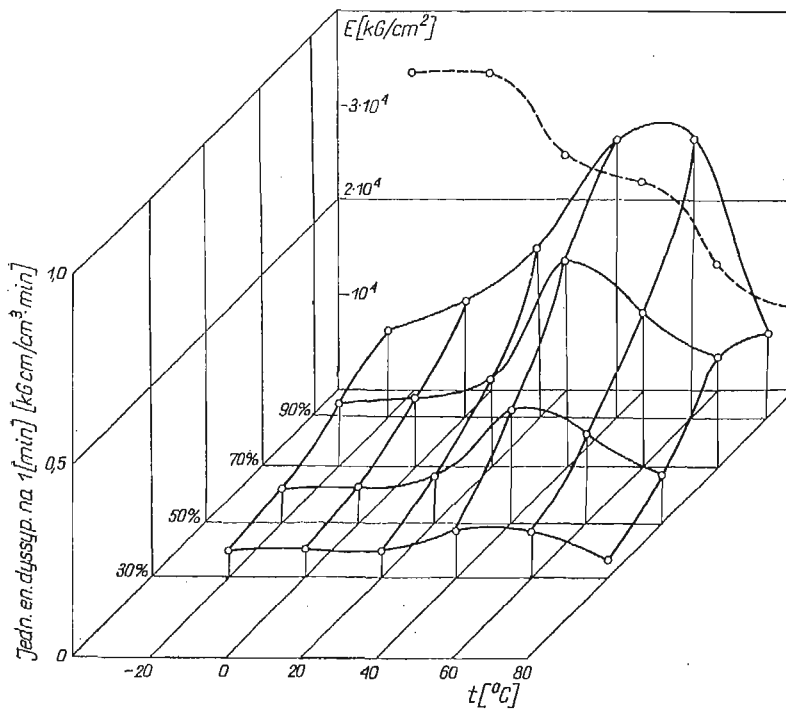
Dla wszystkich trzech badanych gatunków poliamidu dysypacja energii rośnie ze wzrostem poziomu naprężenia, natomiast w funkcji temperatury posiada maksimum odpowiadające obszarowi temperatur przejścia T_g . Podobne maksimum współczynnika η zaobserwowano badając dysypację energii w funkcji prędkości rozciągania — rys. 6.

Wyjaśnienie tego zjawiska może być następujące. Maksimum mechanicznych strat występuje wówczas, gdy w okresie jednego cyklu obciążenia energia deformacji początkowo gromadzi się w materiale, a następnie wydziela się w postaci ciepła.

Zamiana mechanicznej pracy realizuje się w tworzywie poprzez dysocjację kohezyjnych wiązań, jak również poprzez fluktuacyjny proces wychodzenia na powierzchnię cząsteczek przy rozwoju mikroszczelin.

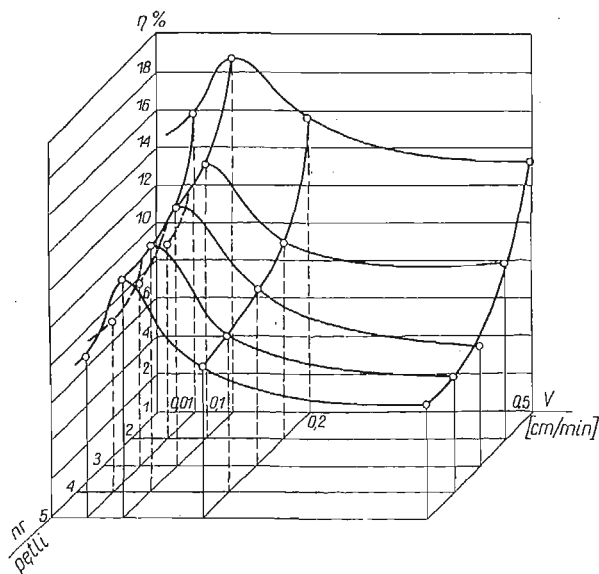


Rys. 4. Zmiana jednostkowej energii dyssypowanej na minutę w funkcji temperatury i poziomu naprężeń dla T-27z klimatyzowanego



Rys. 5. Zmiana jednostkowej energii dyssypowanej na minutę w funkcji temperatury i poziomu naprężeń dla T-B klimatyzowanego

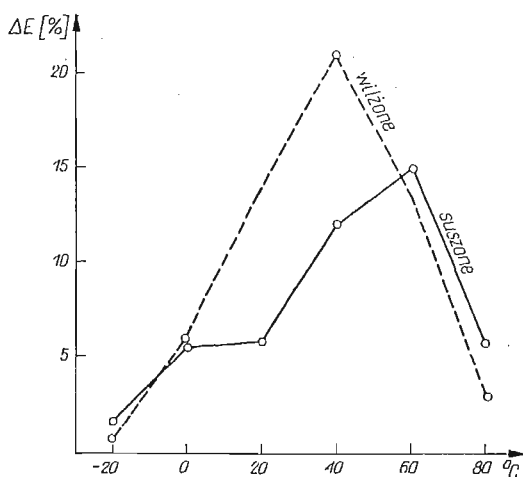
Przy temperaturze poniżej T_g następuje znacznie mniejsze ilościowo (w jednostce czasu) zrywanie wiązań chemicznych, jak również rozwój mikroszczelin. Energia aktywacji U_0 potrzebna do grupowego zrywania wiązań jest wyższa. Praca sił zewnętrznych kumuluje się zatem w postaci sprężystej deformacji i dysypacja energii jest niewielka. W temperaturach powyżej T_g energia sprężysta nie gromadzi się, zatem również się nie rozprasza.



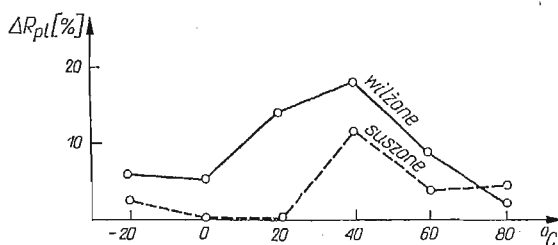
Rys. 6. Zmiana współczynnika dysypacji η w funkcji prędkości dla pięciu kolejnych pętli histerezy. Poliamid T-27 klimatyzowany, temp. $+20^{\circ}\text{C}$, poziom naprężeń 50% granicy plastyczności

Natomiast w temperaturze przejścia T_g , traktowanej jako zjawisko termodynamicznej równowagi procesu zniszczenia-odtworzenia międzymolekularnych wiązań, wpływ charakteru obciążeń (częstości) należy rozpatrywać jako ingerencję w kinetykę reakcji i może w określonych warunkach (prędkościach) ukierunkowywać tę reakcję w kierunku np. procesu zniszczenia. Maksimum dysypacji w temp. $+20^{\circ}\text{C}$ występuje dla prędkości $0,1 \text{ cm/min}$ — rys. 6. Odpowiada to dla wyznaczonego modułu sprężystości $E = 18780 \text{ kG/cm}^2$, oraz $\sigma = 242 \text{ kG/cm}^2$ wydłużeniu $\Delta l = 0,13 \text{ cm}$ w czasie $t = 0,77 \text{ min}$, co można przyjąć jako wartość czasu relaksacji dla tych warunków obciążeń.

W temperaturze przejścia występują równocześnie obok siebie dwie struktury, jedna odpowiadająca temperaturom mniejszym od T_g , a druga — temperaturom większym od T_g . Tym stanem braku równowagi fazowej tłumaczy się fakt, iż w badaniach własności mechanicznych, w obszarze temperatury T_g , występuje największy rozrzut wyników. Podobnie w obszarze tym tworzywo jest najbardziej wrażliwe na wpływ zmiany czynników zewnętrznych. Ilustruje to przedstawiony na rys. 7 wzrost wartości modułu sprężystości E przy zmianie prędkości rozciągania z 5 mm/min do 50 mm/min , oraz przedstawiony na rys. 8 wzrost wartości granicy plastyczności przy zmianie prędkości rozciągania z 50 mm/min do 500 mm/min .



Rys. 7. Procentowy wzrost modułu sprężystości E przy zmianie prędkości rozciągania z 5 mm/min do 50 mm/min. Poliamid T-27



Rys. 8. Procentowy wzrost granicy plastyczności przy zmianie prędkości rozciągania z 50 mm/min do 500 mm/min

4. Pełzanie

Próby pełzania przeprowadzono dla temperatur -20°C , $+20^{\circ}\text{C}$ i $+60^{\circ}\text{C}$, przy zastosowaniu dźwigniowego układu obciążającego i pomiaru wydłużeń za pomocą ekstensoimetru mechanicznego z dokładnością $\pm 0,005$ mm.

Dla okresu ustalonego pełzania sporządzono wykresy zależności $\lg \dot{\epsilon}$ od naprężenia σ — rys. 9 oraz $\lg \dot{\epsilon}$ od $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ — rys. 10.

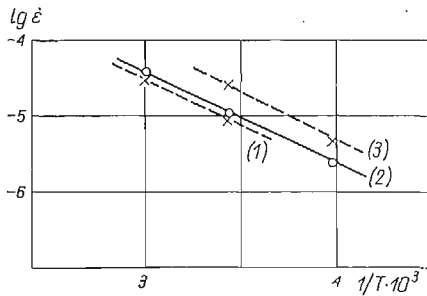
Przedstawione zależności są liniowe. Prędkość stacjonarnego pełzania będziemy aproksymować funkcją

$$\dot{\epsilon} = v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U - \gamma\sigma}{RT}\right),$$

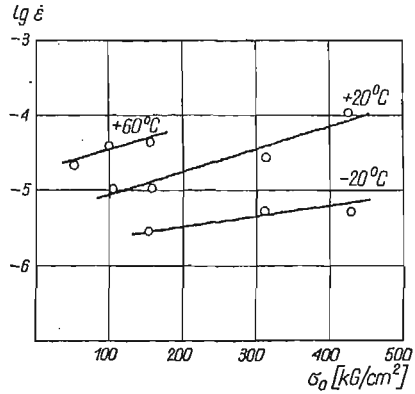
gdzie v_0 — stała $\left[\frac{1}{\text{sek}}\right]$,

ΔU — energia aktywacji [kcal/mol],

γ — współczynnik $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mm}^3}{\text{kG}} \right]$,
 σ — naprężenie $[\text{kG}/\text{mm}^2]$.



Rys. 9. Zmiana prędkości pełzania ustalonego w funkcji poziomu naprężeń dla temperatur: -20°C , $+20^{\circ}\text{C}$, $+60^{\circ}\text{C}$. Poliamid T-27 klimatyzowany. (1) — $106 \text{ kG}/\text{cm}^2$, (2) — $159 \text{ kG}/\text{cm}^2$, (3) — $318 \text{ kG}/\text{cm}^2$



Rys. 10. Zmiana prędkości pełzania ustalonego w funkcji $1/T$ dla trzech poziomów naprężeń. Poliamid T-27 klimatyzowany

Jeżeli przyjąć za [2] wyznaczoną dla kapronu wartość $v_0 = 3,3 \cdot 10^5$ [1/sek], to obliczone z naszych pomiarów wartości ΔU i γ przedstawiają się następująco:

temp. $^{\circ}\text{C}$	ΔU [kcal/mol]	γ $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mm}^3}{\text{kG}} \right]$
-20	11,8	0,182
+20	12,1	0,394
+60	14,0	0,437

Proporcjonalność prędkości pełzania ustalonego do mnożnika $\exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right)$ wskazuje na fluktuacyjny charakter procesu pełzania poliamidu. Proces ten można przedstawić jako następujące po sobie elementarne akty przeskoków, zorientowanych w kierunku działania naprężenia i ułatwianych w wyniku obniżenia bariery energetycznej. Uzyskana z pomiarów wartość energii aktywacji ΔU jest w istotny sposób niższa od wartości energii zrywania wiązań chemicznych poliamidu wynoszącej $45 \text{ kcal}/\text{mol}$. Takie obniżenie energii aktywacji w realnym polimerze wynika prawdopodobnie z faktu, iż amorfne obszary częściowo krystalicznego poliamidu, tworzące aktywizujące proces kompleksy, mają osłabione międzymolekularne wiązania i odgrywają w związku z tym istotną rolę w rozwoju procesu pełzania. Wynika z tego, iż elementarne przemieszczanie segmentów może odbywać się nie tylko przez zrywanie wiązków, lecz również w wyniku ukierunkowanego pod wpływem działania naprężeń ruchu rotacyjnego sąsiadujących ze sobą ogniw łańcucha i w wyniku tworzenia defektów (miejsz naruszenia periodyczności w ułożeniu łańcuchów polimeru).

Ze wzrostem temperatury, zrywanie wiązań chemicznych może odbywać się również niezależnie. Nie może to jednak świadczyć o niezależności elementarnych aktów procesu

zniszczenia i określania wartości energii zrywania wiązań energii aktywacji tego procesu. Stąd też uzyskana w doświadczeniu wartość ΔU jest niższa od wartości energii U_0 wynoszącej 45 kcal/mol.

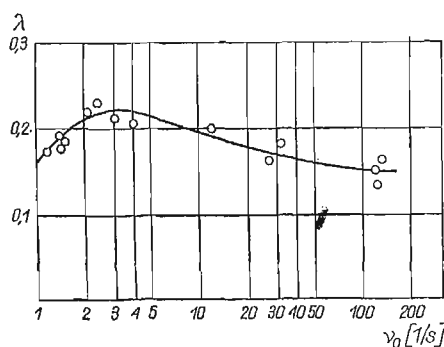
5. Drgania swobodne giętne

Badania przeprowadzono dla poliamidu T-27, klimatyzowanego, temperaturą $+20^\circ\text{C}$. Próbkę o przekroju prostokątnym, z zawieszoną masą na końcu, utwierdzono i wymuszono drgania swobodne giętne. Z przebiegu drgań gasnących rejestrowanych na oscylografie pętlicowym wyznaczono logarytmiczny dekrement drgań λ . Zmianę częstości drgań uzyskiwano poprzez zmianę masy zawieszanej na próbce.

Sporządzony wykres zależności λ od częstości ν (rys. 11) wykazuje maksimum dla częstości $\nu = 3$ 1/sek. Dla częstości, przy której $\text{tg } \delta$, a zatem i λ , przechodzi przez maksimum, jest słuszna zależność

$$\nu_0 \tau = 2\pi f_{0max} \tau = 1,$$

gdzie τ — czas relaksacji, f_{0max} — częstość liniowa, przy której λ przechodzi przez maksimum.



Rys. 11. Zmiana logarytmicznego dekrementu drgań funkcji częstości. Drgania swobodne giętne, poliamid T-27, temp. $+20^\circ\text{C}$, próbki klimatyzowane

Przyjmijmy na czas relaksacji wzór

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT},$$

gdzie

$$\tau_0 \cong 10^{-13} \text{ [sek]},$$

po zlogarytmowaniu otrzymujemy

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,3 \cdot RT},$$

ponieważ

$$f_{0max} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi\tau_0 \cdot e^{\Delta U/RT}},$$

zatem

$$\lg f_{0max} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U}{2,3 \cdot RT}$$

dla naszego przypadku

$$\lg \frac{3}{2\pi} = \lg \frac{1}{2\pi} 10^{-13} - \frac{\Delta U}{2,3 \cdot 1,96 \cdot 293}$$

Stąd otrzymujemy wartość energii aktywacji $\Delta U = 17,5$ kcal/mol.

W naszych badaniach maksymalne naprężenia zginające nie przekraczały wartości 300 kG/cm². Przyjmując zależność energii aktywacji od naprężenia w postaci

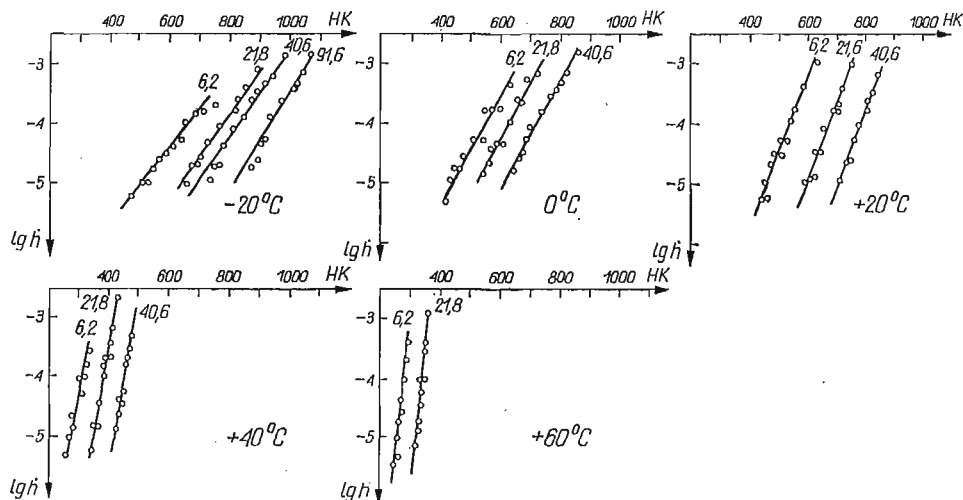
$$\Delta U = U_0 - \gamma \cdot \sigma$$

oraz podstawiając za U_0 wartość energii zrywania wiązań chemicznych w poliamidzie wynoszącą 45 kcal/mol, można wyciągnąć wniosek, iż przy zastosowanych naprężeniach energia aktywacji w stosunku do energii zrywania wiązań chemicznych została obniżona przeszło dwukrotnie.

6. Badanie twardości

Wyniki pomiarów twardości wiąże się często z takimi własnościami mechanicznymi jak wytrzymałość, granica plastyczności czy moduł sprężystości. W celu głębszego poznania fizycznej natury zjawisk występujących podczas wciskania węgelnika w badany materiał, należy poszukiwać nie zależności pomiędzy liczbą twardości (pojęciem wprowadzonym umownie) a granicznymi stanami badanego materiału, lecz rozpatrywać kinetykę procesu wciskania.

Wprowadzając jako charakterystykę tego procesu, prędkość wciskania węgelnika, będziemy poszukiwać zależności pomiędzy tą prędkością a termofluktuacyjnymi procesami zachodzącymi w materiale.



Rys. 12. Zależność prędkości zagłębienia \dot{h} od liczby twardości HK dla różnych obciążeń. Poliamid T-27 klimatyzowany, kulka \varnothing 5 mm

Przeprowadzono badania wciskania węgelnika w postaci kulki o średnicy 5 mm w próbki z Tarnamidu T-27, dla kilku obciążeń P , w temperaturach od -20°C do $+60^{\circ}\text{C}$. Na wykresach $\lg \dot{h} - HK$ — rys. 12, gdzie \dot{h} — prędkość zagłębiania się kulki, HK — twardość według Brinella, otrzymane z pomiarów punkty układają się wzdłuż linii prostych równoległych. Do opisu tej zależności przyjęto funkcję

$$\dot{h} = \dot{h}_0 \cdot \exp\left(-\frac{U(HK, P)}{RT}\right).$$

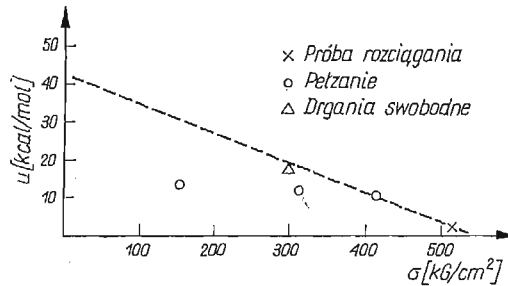
Prędkość rozwoju mikroszczeliny w materiale opisuje się zależnością [3]

$$V = V_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_0 - \beta \cdot \sigma}{RT}\right).$$

Zbieżność obu tych funkcji wydaje się być nie tylko formalna. Można przypuszczać, iż proces wciskania węgelnika w materiał i proces rozwoju mikroszczeliny w tworzywie posiada ten sam fizyczny charakter. Różne nachylenia otrzymanych linii na rys. 12 w różnych temperaturach wskazują na zmianę z temperaturą wartości energii aktywacji procesu. Niepokrywanie się natomiast tych linii dla różnych obciążeń P jest wynikiem nakładania się na proces rozwoju mikroszczelin, kinetycznego procesu deformacji związanego z plastycznym wyciskaniem materiału spod węgelnika. Dalsze badania winny doprowadzić do rozdzielenia tych obu procesów i ilościowego określenia ich udziału.

7. Zakończenie

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zastosowania teorii procesów relaksacyjnych do opisu własności mechanicznych tworzyw sztucznych. O zachowaniu się tworzywa pod wpływem obciążeń zewnętrznych decydują zjawiska, polegające na zrywaniu wiązań chemicznych i fluktuacyjnych procesach tworzenia i rozwoju mikrodefektów w materiale.



Rys. 13. Zestawienie wartości energii aktywacji wyznaczonej w temp. $+20^{\circ}\text{C}$ z próby rozciągania, pełzania i drgań swobodnych

Energia aktywacji tych procesów zależna jest od wartości przyłożonego naprężenia. Na rys. 13 zestawiono wartości energii aktywacji wyznaczone z doświadczeń dla próby rozciągania, pełzania i drgań swobodnych.

Wartości te układają się wzdłuż linii prostej, której ekstrapolacja do poziomu naprężeń zerowych wyznacza wartość energii aktywacji U_0 zbliżoną do obliczonej dla poliamidów energii zrywania wiązań chemicznych.

Jedynie wyniki z prób pełzania wykazują dla niższych poziomów naprężeń odchylenia od tej zależności. Potwierdza to wnioski, które z próby pełzania zostały wyciągnięte.

Zarówno teoria Żurkowa, według której osłabienie wytrzymałości polimeru jest wynikiem pracy całej struktury przeciw działaniu cieplnych fluktuacji, jak i teoria Bartieniewa, gdzie proces dekohezji jest wynikiem nieodwracalnych procesów rozwoju mikroszczelin, opisują dwa, współistniejące i współdziałające zjawiska, jakie obserwujemy w procesie deformacji polimeru. Udział każdego z nich zależy od natury tworzywa, jak również od temperatury, w której proces deformacji się odbywa.

Literatura cytowana w tekście

1. Т. М. БАРТЕНЕВ, И. В. РАЗУМОВСКАЯ, *Фононная концепция хрупкого разрушения твердых тел*, в книге — физико-химическая механика материалов, 1.69, изд. Научная Думка.
2. О. З. ГОЛИК, Ю. Ф. ЗАБАЦКА, А. Я. ФРИДМАН, *Повзвичисть неорієнтованих кристалічних полімерів*, У.Ф.Ж., т. 13, Но 4, 1968.
3. В. Е. ГУЛЬ, В. Н. КУЛЕЗНЕВ, *Структура и механические свойства полимеров*, изд. Высшая Школа, Москва 1972.
4. М. С. КАЦ, В. Р. РЕГЕЛЬ, Т. П. САНФИРОВА, А. И. СЛУЦКЕР, *Кинетическая природа микротвердости полимеров*, Мех. полим., 1—192, 1973.

Резюме

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИАМИДЕ

В работе приведены результаты экспериментальных исследований некоторых механических свойств полиамида конструкционного материала отечественного производства. Предпринята попытка, объяснения полученных результатов через релаксационные процессы, протекающие в материале. Поведение материала под влиянием внешних нагрузок определяется явлением разрыва химических связей и флуктуационными процессами образования и развития микродефектов. Значение энергии активации этих процессов зависит от напряжений, их концентрации и от величины элементарных кинетически активных объемов. Вычисленные на основе данных испытаний на растяжение, ползучесть и свободные колебания значения энергии активации укладываются вдоль прямой, экстраполяция которой к уровню нулевых напряжений определяет значение энергии разрыва химических связей.

Summary

INVESTIGATION OF RELAXATION PROCESSES IN POLIAMID

In this work presented are the results of experimental investigation of some mechanical properties of a polyamid, a constructional plastic of home production, and an attempt is made to interpret the results obtained basing on the process of relaxation which occurs in the material.

The behaviour of the material under the influence of external load is determined by the phenomenon of breaking chemical links and fluctuation processes, and by development of micro-defects. The value of activation energy of these processes depends on the stresses, their concentration and on the quantity of the kinetically active volume elements. The values of activation energy obtained from the tension, creep and free vibrations tests form a straight line. Extrapolation of that line to the zero stress level yields the value of energy of breaking the chemical links.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 4 lutego 1974 r.