

DOŚWIADCZALNE BADANIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH POLICHLORKU WINYLU(*)

ANDRZEJ WILCZYŃSKI (WARSZAWA)

1. Wstęp

Praca niniejsza miała na celu stwierdzenie pewnych faktów doświadczalnych, sprzecznych z dotychczas przyjmowanymi zależnościami, używanymi zazwyczaj w obliczeniach i opisie zjawisk sprężystego następstwa.

Wymienione zjawiska, występujące w pospolitych materiałach konstrukcyjnych, takich jak stal czy żeliwo, jedynie w podwyższonych temperaturach orientacyjnie powyżej 400°C, w tworzywach sztucznych dają się wyraźnie zauważyć już w temperaturze pokojowej. Z tego względu wzięto do badań mało odporny na temperaturę techniczny polichlorek winylu biorąc jednocześnie pod uwagę celowość zbadania tak popularnego we współczesnej technice tworzywa.

2. Cel badań

W teorii ciał lepkosprężystych, do których można zaliczyć polichlorek winylu, zazwyczaj używa się zależności fizycznych, wiążących naprężenie z odkształceniem, wprowadzając jedno z poniżej wymienionych założeń:

1) odkształcenie objętościowe jest całkowicie sprężyste, natomiast odkształcenie postaciowe wywołuje wszystkie zauważalne zjawiska sprężystego następstwa [1, 2];

2) zjawiska sprężystego następstwa są wywołane zarówno częścią postaciową, jak też i częścią objętościową odkształcenia, jednak istnieje proporcjonalność stosunku stałych materiałowych, wchodzących w skład równań fizycznych [3, 4].

Wprowadzając pojęcia tensorów naprężenia σ_{ik} i odkształcenia ε_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) oraz ich rozkładu na tensory skośnosymetryczne i kuliste, zależności fizyczne pomiędzy tensorami naprężenia i odkształcenia można zapisać w przypadku założeń (1) w postaci

$$(2.1) \quad \varepsilon_{ik} = \mathcal{L}(\sigma_{ik} - \sigma_m \delta_{ik}) + \frac{1}{2\mu + 3\lambda} \sigma_m \delta_{ik},$$

gdzie \mathcal{L} oznacza pewien operator całkowy, który można przedstawić w postaci

$$(2.2) \quad \mathcal{L} = \frac{1}{2\mu} + \int_0^t \Phi(t-\vartheta) d\vartheta.$$

W związkach (2.1) i (2.2) μ i λ oznaczają stałe Lamégo, natomiast $\Phi(t-\vartheta)$ jest jedną z funkcji sprężystego następstwa materiału.

(*) Praca wyróżniona w r. 1965 jedną z dwóch równorzędnych trzecich nagród na konkursie Zarządu Głównego PTMETS za najlepszą pracę doświadczalną z mechaniki.

Wykorzystując założenie (2) otrzymuje się zależność typu

$$(2.3) \quad \varepsilon_{ik} = \mathcal{L}_1(\sigma_{ik} - \sigma_m \delta_{ik}) + \mathcal{L}_2 \sigma_m \delta_{ik},$$

gdzie \mathcal{L}_1 i \mathcal{L}_2 oznaczają operatory zbudowane podobnie do (2.2) z dodatkowym założeniem, że istnieje zależność

$$(2.4) \quad \mu/\lambda = \eta/\xi.$$

W zależności (2.4) η i ξ są współczynnikami lepkości, odpowiadającymi stałym sprężystości μ i λ w równaniach fizycznych, wiążących naprężenie i odkształcenie w cieczy lepkiej, nienewtonowskiej, gdyż wykazującej lepkość objętościową [1].

Nie dyskutując chwilowo słuszności założeń i konfrontacji ich ze znanymi badaniami doświadczalnymi autor postawił sobie za cel sprawdzenie, czy w odniesieniu przynajmniej do polichlorku winylu zjawisko pelzania objętościowego nie występuje albo przy najmniej jest pomijalne, jak też czy słuszna jest zależność (2.4), z której wynika stała w czasie odkształcenia wartość współczynnika Poissona.

Niezależnie od tego autor postanowił zbadać możliwość opisywania zależności naprężenie-odkształcenie przy użyciu związku

$$(2.5) \quad \varepsilon_{ik} = L_{11}(\sigma_{ik} - \sigma_m \delta_{ik}) + L_{12} \sigma_m \delta_{ik},$$

gdzie operatory całkowe L_{11} i L_{12} mają postać

$$(2.6) \quad L_{11} = \frac{1}{2\mu} + \int_0^t \psi_1(t-\vartheta) d\vartheta,$$

$$L_{12} = \frac{1}{2\mu + 3\lambda} + \int_0^t \psi_2(t-\vartheta) d\vartheta,$$

a zarówno funkcje $\psi_1(t-\vartheta)$ i $\psi_2(t-\vartheta)$ są od siebie liniowo niezależne, co jest sprzeczne z założeniem (2.4).

Związek (2.5) z operatorami (2.6) można utworzyć wprowadzając założenie o mechanizmie powstawania odkształcenia. Wystarczy tu przyjąć, że zależności pomiędzy częściami zarówno kulistymi jak i skośnosymetrycznymi tensorów naprężenia i odkształcenia są liniowe i opisują sprężystość natychmiastową jak też i zjawiska sprężystego następstwa.

3. Materiał badań

Do badań użyto prętów z technicznego polichlorku winylu (druć spawalniczy) o następujących własnościach fizycznych i materiałowych:

Ciężar właściwy	1,24 ± 0,01 G/cm ³
Zawartość plastyfikatora (ftalanu dwubutyli)	12,0–15,0%
Ciężar cząsteczkowy	średnia ważona z 50 próbek 14,2%
	60 200–63 600
	średnia ważona z 50 próbek 61 320
Średnica drutu	6,0 ± 0,02 mm.

Dodatkowo przeprowadzono próbę zrywania próbek w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej 50% z prędkością $\dot{\varepsilon} = 0,74$ mm/mm min. Wyniki pomiarów zestawiono

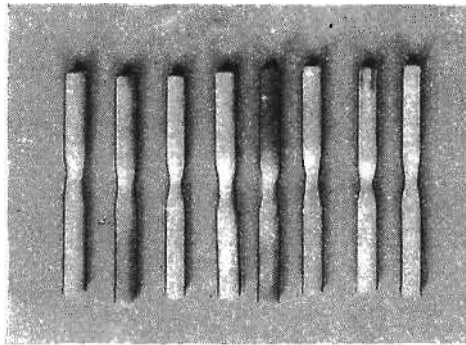
w tablicy 1 uzyskując średnie wartości wytrzymałości na zrywanie i wydłużenia przy zerwaniu:

$$R_r = 511 \text{ kG/cm}^2, \quad a = 10\%.$$

Tablica 1

Próbka	R_r	Próbka	R_r
1	535	9	518
2	498	10	512
3	505	11	493
4	514	12	496
5	524	13	496
6	507	14	493
7	526	15	526
8	524	16	505

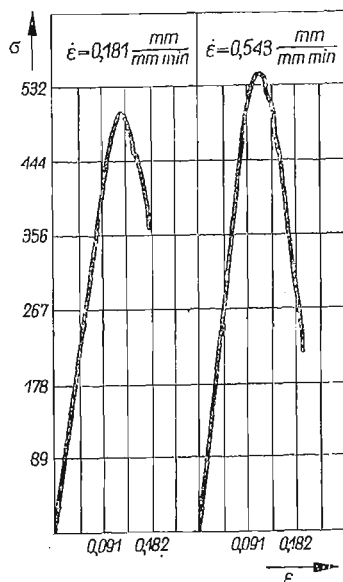
Warto zauważyć, że w trakcie procesu rozciągania na próbkach tworzyły się szyjki przedstawione na rys. 1. Charakter wykresów rozciągania próbek dwiema różnymi prędkościami uwidoczniło na rys. 2.



Rys. 1

Próbki wykonywano podgrzewając drut spawalniczy w wodzie do temperatury $87 \pm 1^\circ\text{C}$, a następnie nadawano im odpowiedni kształt bądź też prostowano. Po tym zabiegu próbki umieszczono na przeciąg 400 godzin w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 50%, a następnie, bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiarów, wygrzewano je w temperaturze $30 \pm 0,25^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50 \pm 0,5\%$ przez 6 godzin. Próby były prowadzone w temperaturze $30 \pm 0,25^\circ\text{C}$, czyli $303 \pm 0,25^\circ\text{K}$ i w atmosferze o wilgotności względnej $50 \pm 0,5\%$.

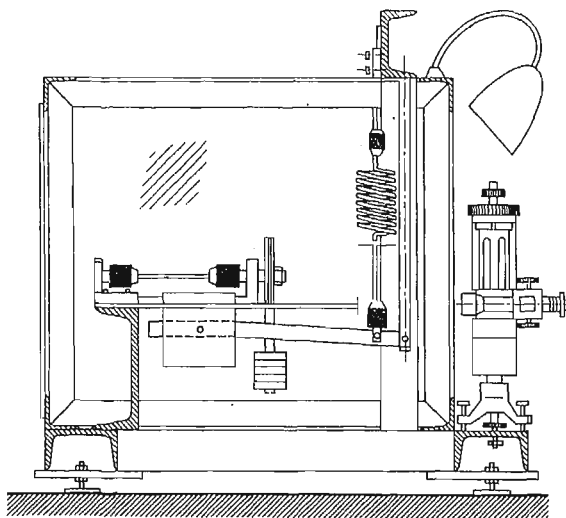
Czas trwania prób wynosił 384 000 minut, czyli około 6400 godzin. Pomiarów prowadzone były w czasach 1, 3, 10, 30, 100, 200, 500, 1500, 3000, 9000, 18 000, 51 000, 65 220, 100 000, 124 500, 180 000, 237 000 i 384 000 minut.



Rys. 2

4. Stanowisko pomiarowe

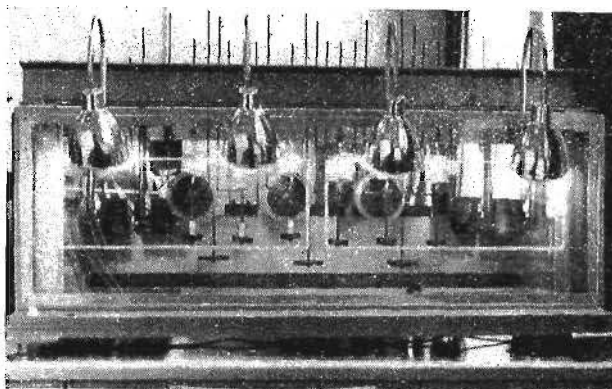
Do badań zjawisk sprężystego następstwa, występujących w tworzywach sztucznych, zaprojektowano i wykonano specjalne stanowisko laboratoryjne, przedstawione w przekroju na rys. 3. Stanowisko składa się ze sztywnej ramy stalowej, wykonanej z ceownika



Rys. 3

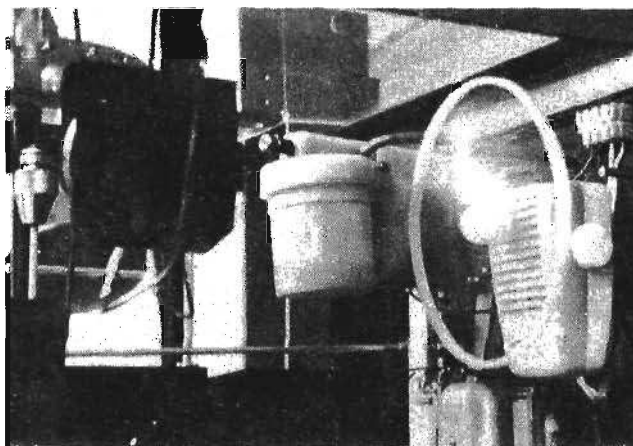
100, praktycznie nieodkształcalnej, na której zamocowano uchwyty do próbek oraz powierzchnię odniesienia dla optycznego urządzenia pomiarowego. Rama stanowiska zam-

knięta jest w szczelnej komorze, w której można utrzymywać stałą temperaturę i wilgotność. Odpowiedni układ automatyczny zapewnia utrzymanie stałej temperatury w zakresie 20–100°C z dokładnością do 0,25 °C oraz wilgotności w zakresie 10–100% wilgotności względnej z dokładnością do 0,5%. Fotografie całego stanowiska oraz układu automatyki



Rys. 4

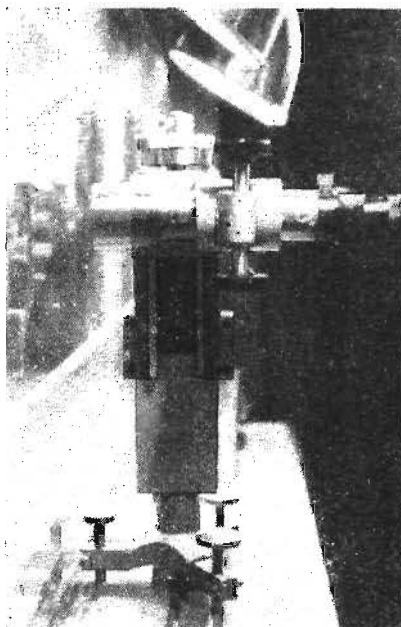
przedstawione są na rys. 4 i rys. 5. Ze względu na duże odkształcenie próbek do pomiaru odkształceń zastosowano specjalnie zaprojektowane urządzenie optyczne, umożliwiające pomiar przemieszczeń z dokładnością 0,01 mm w zakresie pomiarowym 0–80 mm w kierun-



Rys. 5

ku pionowym oraz pomiar w kierunku poziomym w zakresie 0–8 mm z dokładnością do 0,001 mm. Urządzenie to, przedstawione na rys. 6, umieszczone jest na zewnątrz komory termo- i hygrostatu. Pomiarów dokonuje się przez odpowiednie szyby, wykonane ze szkła optycznego, unikając dzięki temu błędów dyfrakcji. Układ dwóch poziomicy zapewnia dokładność poziomowania przyrządu do 1' łuku.

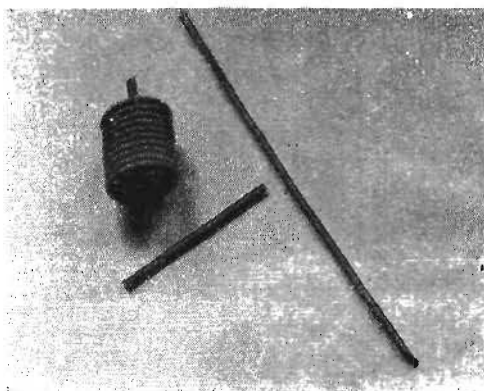
Całe stanowisko badawcze, zaprojektowane przez autora, zostało wykonane w Katedrze Mechaniki Technicznej Politechniki Warszawskiej przy udziale Katedr Przeróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Przyrządów Optycznych.



Rys. 6

5. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w trzech różnych stanach naprężenia, mianowicie przy prostym rozciąganiu, skręcaniu i zginaniu, mierząc odkształcenia 6 próbek w każdym przypadku.



Rys. 7

Rozciąganie uzyskano w odpowiednim układzie dźwigniowym, widocznym na rys. 3, skręcanie otrzymano w sprężynach spiralnych, a zginanie badano na beleczkach wspor-

nikowych, obciążonych ciężarem własnym. Fotografie wszystkich trzech rodzajów próbek przedstawiono na rys. 7.

Założenie o liniowości związków pomiędzy naprężeniem a odkształceniem oraz założenie małych odkształceń umożliwiło wyprowadzenie wzorów wyznaczających operatory L_{11} i L_{12} w dwóch pierwszych przypadkach obciążenia oraz wzoru na mierzoną strzałkę ugięcia f w przypadku trzecim.

Dodatkowo przyjęto, że obciążenie zostało przyłożone w chwili $t = 0$ w sposób dynamiczny z prędkością $v = 0$. W takim przypadku operatory L_{11} i L_{12} stają się zwykłymi funkcjami czasu.

Wobec powyższego celem tak ustawionych badań było wyznaczenie doświadczalne w dwóch pierwszych rodzajach obciążenia wartości funkcji $L_{11}^*(t)$ i $L_{12}^*(t)$, a w trzecim doświadczeniu — przy badaniu strzałki ugięcia — wyznaczenie jej wartości na drodze teoretycznej w oparciu o wyznaczone doświadczalnie funkcje $L_{11}^*(t)$ i $L_{12}^*(t)$ i porównanie wyników z doświadczeniem.

Badając skręcanie uzyskiwano funkcję $L_{11}^*(t)$ ze wzoru na ugięcie sprężyny śrubowej obciążonej ciężarem własnym i zapisanego w postaci

$$L_{11}^*(t) = \frac{J_0}{\gamma A R^4 (\theta - \sin \theta)^2} \lambda(t),$$

gdzie J_0 oznacza moment bezwładności biegunowy drutu sprężyny, γ jego ciężar właściwy, A pole przekroju, R promień nawinięcia, θ długość drutu sprężyny w mierze kątowej, a $\lambda(t)$ — mierzone ugięcie sprężyny.

Po wyznaczeniu funkcji $L_{11}^*(t)$ możliwe było określenie w stanie prostego rozciągania wartości funkcji $L_{12}^*(t)$, za pomocą wzoru

$$(5.2) \quad L_{12}^*(t) = 3 \frac{\Delta l}{\sigma l_0} - L_{11}^*(t),$$

w którym σ oznacza naprężenie rozciągające w prostym stanie rozciągania, l_0 długość początkową, a Δl mierzone przemieszczenie końca próbki.

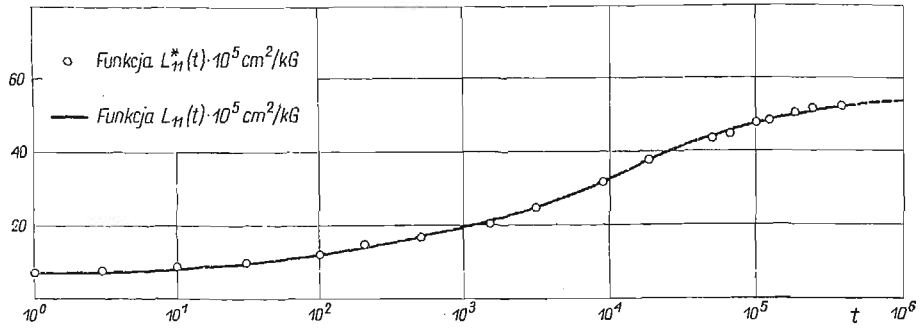
Strzałkę ugięcia f belki wspornikowej, obciążonej jedynie ciężarem własnym, obliczano w oparciu o wzór

$$(5.3) \quad f = \frac{\gamma A l^4}{24 J} [2L_{11}(t) + L_{12}(t)],$$

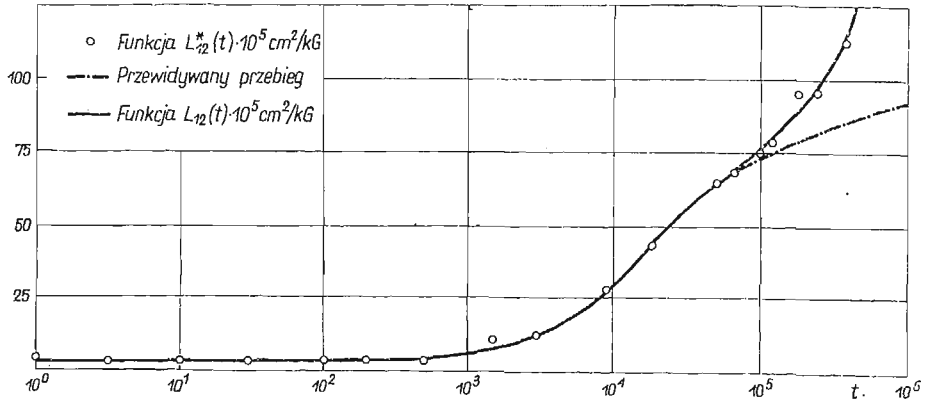
w którym l oznacza długość belki, a J jej moment bezwładności liczony względem osi obojętnej. Wpływ sił poprzecznych na ugięcie pominięto, gdyż stosunek średnicy belki d do jej długości l wynosił

$$\frac{d}{l} = 0,193.$$

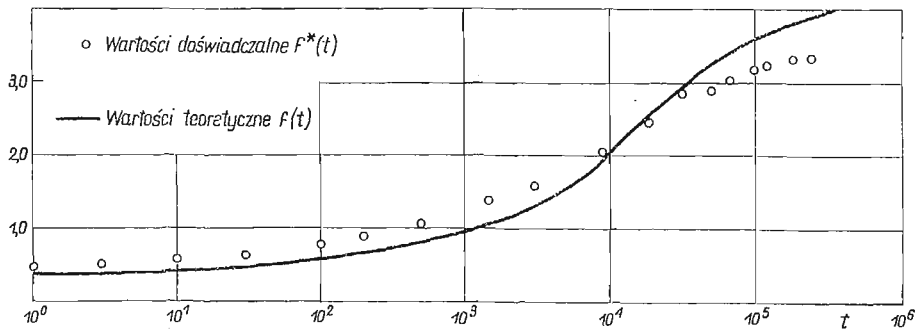
Średnie z 6 próbek wyniki doświadczalne (opatrzone gwiazdką) oraz wyniki poprawione, odczytane z krzywej ciągłej, poprowadzonej przez punkty doświadczalne, zestawiono



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

w tabelicy 2 wraz z teoretyczną wartością strzałki ugięcia f , obliczoną w oparciu o wzór (5.3), do którego podstawiono wartości $L_{11}(t)$ i $L_{12}(t)$ z tejże tabelicy (1).

Tabela 2

Pomiar	Czas	$10^5 \cdot L_{11}^*$	$10^5 \cdot L_{11}$	$10^5 \cdot L_{12}^*$	$10^5 \cdot L_{12}$	f^*	f
1	1	7,26	7,3	3,99	3,1	0,46	0,37
2	3	7,89	7,5	3,12	3,2	0,51	0,39
3	10	8,74	8,0	3,67	3,7	0,57	0,42
4	30	9,88	9,8	3,89	3,8	0,64	0,50
5	100	12,30	12,0	4,14	3,9	0,77	0,59
6	200	15,04	14,0	4,26	4,1	0,89	0,68
7	500	17,01	17,0	4,36	5,0	1,07	0,83
8	1500	20,61	21,5	11,11	6,6	1,39	1,05
9	3 000	24,86	24,9	13,01	13,0	1,59	1,33
10	9 000	31,86	31,5	28,50	28,0	2,05	1,92
11	18 000	37,63	38,0	43,36	44,0	2,45	2,54
12	51 000	44,39	45,0	65,11	64,0	2,84	3,26
13	62 500	45,22	46,0	68,47	69,5	2,88	3,42
14	100 000	47,51	47,5	74,94	76,2	3,02	3,56
15	124 500	49,21	49,0	84,85	79,0	3,14	3,67
16	180 000	50,59	50,0	95,54	85,0	3,24	3,79
17	237 000	52,11	51,0	101,73	88,2	3,30	3,90
18	384 000	52,28	52,0	119,72	93,6	3,32	4,00

W tabelicy czas zapisano w minutach, funkcje L_{11}^* , $L_{12}^*(t)$, $L_{11}(t)$, $L_{12}(t)$ mają miano cm^2/kG , a strzałki ugięcia wyrażone są w centymetrach. W celu uzyskania wartości funkcji $L_{11}(t)$ i $L_{12}(t)$ wartości doświadczalne naniesiono na wykresy przedstawione na rysunkach 8 i 9. Wartości strzałek ugięcia $f^*(t)$ i $f(t)$ pokazano na rys. 10.

6. Statystyczne opracowanie wyników

W celu sprawdzenia czy różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi na drodze doświadczalnej i na drodze teoretycznej są istotne, czy też mieszczą się w granicach rozrzutu doświadczalnego, zastosowano ogólną metodę sprawdzania statystycznych hipotez parametrycznych [5]. Przypuszczalny rozrzut doświadczalny, wynikający z niejednorodności próbek i innych czynników, uzyskano w oparciu o tabelicę 1 prowadząc obliczenia według tabelicy 3. Błędy pomiaru określano korzystając ze wzoru

$$(6.1) \quad x_i = \frac{\overline{R_r} - R_{ri}}{R_r} \cdot 100,$$

co prowadzi do wartości średniej błędności $x = -0,118\%$ oraz średniego odchylenia kwadratowego $= 2,65\%$. W celu określenia parametrów rozkładu błędów wyników obliczenia strzałki ugięcia określono błąd ten wzorem

$$(6.2) \quad y_i = 100 \cdot \frac{f_i^*(t) - f_i(t)}{f_i^*(t)}.$$

(1) Wartości funkcji L_{11} wyznaczono tu przy badaniu skręcania korzystając ze wzoru (5.1), natomiast funkcję L_{12} określano według (5.2), przy użyciu uprzednio wyznaczonej wartości L_{11} oraz wyników próby rozciągania.

Wyniki obliczeń prowadzonych do czasów $t = 62\ 500$ ze względu na różnice wartości, występujące dla większych czasów, pomiędzy oczekiwanym a otrzymanym przebiegiem pływania, pozwalają na określenie wartości średniej błędów $y = 12,5\%$. Wartość ta wskazuje na błędy systematyczne w odczycie. W związku z tym utworzono nową zmienną losową.

$$(6.3) \quad z_i = y_i - y,$$

co pozwala na znalezienie wartości średniej zmiennej z_i : $z = 1,49\%$ oraz średniego odchylenia kwadratowego $\sigma_z = 15,3\%$.

W celu określenia rozkładu błędów można utworzyć zmienną standaryzowaną ξ o rozkładzie Gaussa

$$(6.4) \quad \xi = \frac{z - x}{\sigma(z - x)},$$

gdzie

$$(6.5) \quad \sigma_{(z-x)} = \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{n_x} + \frac{\sigma_z^2}{n_z}}.$$

We wzorze (6.5) n_x i n_z oznaczają liczebności prób x i z .

$$(6.6) \quad \sigma_{(z-x)} = 15,33, \quad \xi \approx 0,105.$$

Wyniki (6.6) pozwalają po wykorzystaniu funkcji Laplace'a $\Phi(\xi)$ stwierdzić, że prawdopodobieństwo p otrzymania błędów większych od zauważonych równa się

$$p = 1 - 2\Phi(0,105) = 0,9164.$$

Stwierdzenie to wykazuje, że jeżeli tylko w pomiarach wystąpił błąd systematyczny $12,5\%$, to z prawdopodobieństwem 91% proponowane zależności są słuszne.

7. Dyskusja błędów

Jak się wydaje, uzyskane wyniki zdają się świadczyć o możliwości stosowania i poprawności podanych wzorów. Do tego sformułowania upoważnia fakt testu statystycznego, dającego 91% zgodności, co w warunkach laboratoryjnych można uznać za wynik dobry. Tym niemniej stwierdzenie takie jest słuszne, jeśli przyjąć, że w pomiarach wystąpił rzeczywiście błąd systematyczny rzędu 12% , który odjęto przy opracowywaniu wyników doświadczalnych. Analizując stosowane metody badań wydaje się, że najprawdopodobniej błąd taki mógł powstać przy pomiarach odkształceń beleczek wspornikowych, obciążonych ciężarem własnym. Wynika to z niemożności przyłożenia obciążenia w określonym momencie, gdyż beleczka podparta wprawdzie do chwili rozpoczęcia pomiaru, pęłała jednak także od chwili zamocowania, co mogło właśnie spowodować późniejsze błędy. W przyszłości należałoby raczej zrezygnować z tego względu z takich obciążeń przy badaniu pływania. Wydaje się jednak, że opisane uzasadnienia wystąpienia błędów systematycznego upoważniają do stwierdzenia o dużym prawdopodobieństwie poprawności proponowanej teorii.

8. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, jak to wynika z rys. 9 i 10, że w polichloroku winylu występuje wyraźnie pełzanie objętościowe. To pierwsze stwierdzenie podważa poważnie słuszność przyjmowanego często założenia o idealnie sprężystym mechanizmie odkształceń objętościowych.

Podobnie negatywny wynik daje sprawdzenie możliwości stosowania niezmienności stosunków stałych sprężystości i lepkości. Można przyjąć, że jedną z możliwych miar czasów sprężystego następstwa jest odcięta na wykresach z rys. 9 i 10, wyznaczona przez styczną do najbardziej nachylonej części wykresu. W takim przypadku zauważa się, że czasy sprężystego następstwa w rozważanym przypadku różnią się o około 2 rzędy, co stwierdza zmienność w czasie współczynnika Poissona i podważa słuszność przyjmowania niezmienności stosunków stałych sprężystości i lepkości.

Przy okazji można zauważyć, że przyjmowanie jednego czasu sprężystego następstwa w badaniach może prowadzić, szczególnie przy zagadnieniach dynamicznych, do poważnych błędów, gdyż przyjęcie takie spowodowałoby tylko jedno maksimum, np. kąta strat mechanicznych, co w niektórych przypadkach jest sprzeczne z doświadczeniem [6].

Pozostaje jeszcze do omówienia kwestia rozbieżności przewidywanej i otrzymanej zmienności objętości w czasie dla czasów powyżej 1000 godzin. Można przypuszczać, że rozbieżność ta spowodowana została przez zmiany strukturalne. Mianowicie polichlorek winylu należy do tworzyw o liniowych łańcuchach cząsteczek, które jedynie w przypadku małych odkształceń, ze względu na splątania łańcuchów, zachowuje się jak tworzywo o łańcuchach cząsteczek rozbudowanych przestrzennie [7].

Narastające odkształcenie może spowodować częściowe rozplątanie tych łańcuchów i narastające w związku z tym niszczenie materiału.

Literatura cytowana w tekście

1. M. REINER, *Reologia teoretyczna*, Warszawa 1958.
2. W. NOWACKI, *Teoria pełzania*, Warszawa 1963.
3. H. KOLSKY, *Stress waves in solids*, Oxford 1953.
4. S. KALISKI, *Pewne problemy brzegowe dynamicznej teorii sprężystości i ciał niesprężystych*, Warszawa 1957.
5. M. FISZ, *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna*, Warszawa 1957.
6. B. MAXWELL, *An investigation of the dynamic mechanical properties of polymethyl metacrylate*, *Journal of Polym. Sci.*, 20, 96 (1956).
7. F. ВУЕСНЕ, *Tensile strength of rubbers*, *J. Polym. Sci.*, 24, 189 (1957).

Резюме

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛА-ХЛОРИДА

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование некоторых явлений, противоречащих предположениям, обычно принимаемым в реологических расчетах. Испытуемым материалом был технический поливинилхлорид и полученные результаты относятся, строго говоря, к этому материалу. Тем не менее некоторые результаты, приведенные ниже в виде заключений, можно обобщить и на другие материалы.

1. В поливинил-хлориде имеет место отчетливо выраженная объемная ползучесть и, таким образом, предположение о идеально упругом поведении объемной составляющей деформации для любого материала может привести к большим погрешностям.

2. Времена упругого последействия для объемной ползучести и ползучести сдвига отличны, в конкретном случае на два порядка. Поэтому нельзя, вообще говоря, принимать в расчетах предположение о постоянстве коэффициента Пуассона или эквивалентное предположение о пропорциональности реологических коэффициентов исследуемого материала.

Представленные выше заключения следует учитывать при использовании реологии для практических целей.

Summary

EXPERIMENTAL STUDIES ON PROPERTIES OF THE POLYVINYL CHLORIDE

The object of this paper is to show experimental results of certain phenomenon contradicting the assumptions often made in rheological calculations. The material used in the investigation was the technical polyvinyl chloride. Though the results obtained are valid for this material only, some of the results, shown below in the form of conclusions, may be generalized to other materials as well.

(1) In the polyvinyl chloride, the volumetric creep appears very distinctly. Thus, the assumption that the volumetric part of strain is perfectly elastic in case of an arbitrary material may cause significant errors.

(2) The times of elastic sequence for the volumetric creep and the shear creep differ by two orders. Taking this into account one cannot generally assume in calculations the Poisson ratio as a constant number, or, which is equivalent, the rheological coefficients cannot be taken as proportional.

These conclusions should be remembered in practical rheology.

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 29 października 1965 r.