

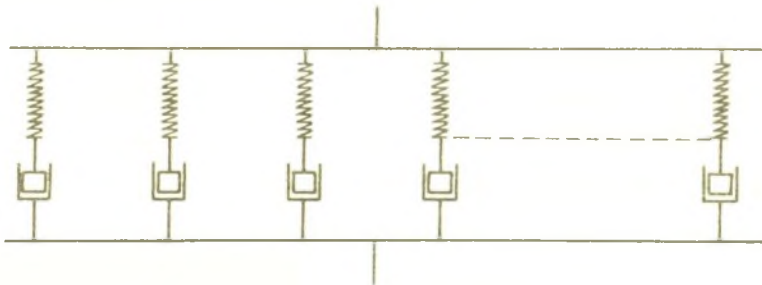
IZABELLA HYLA

RELAKSACJA NAPRĘŻEŃ W POLIMERACH TERMOPLASTYCZNYCH

Streszczenie: Omówiono sposób graficznego przedstawienia widma czasów relaksacji oraz podano przykłady takiego opracowania dla dwóch tworzyw termoplastycznych. Na tle otrzymanych wykresów przeprowadzono analizę procesu relaksacji dla tworzyw amorficznych i krystalicznych.

1. Opis metody Schwarzla-Stavermanna

Związki pomiędzy naprężeniem i odkształceniem, zachodzące w polimerach, pozwalają zaliczyć je do materiałów lepkosprężystych. Ich własności mechaniczne możemy odtworzyć za pomocą modelu reologicznego, składającego się z odpowiedniej kombinacji sprężyn i tłumików. W przypadku relaksacji naprężeń może to być, w pewnych warunkach, uogólniony model Maxwella (rys. 1).



Rys. 1

Istotny wpływ na własności mechaniczne tworzywa wywierają składowe stanu naprężenia i temperatura, a także pewne ich wzajemne sprzężenie [2], [5]. Procesowi dekohezji polimerów mogą towarzyszyć również zmiany strukturalne [3], [5]. Uwzględnienie tych wszystkich czynników, mających istotny wpływ na własności mechaniczne tworzywa, staje się w wielu przypadkach przy opisie funkcyjnym zbyt uciążliwe. Dlatego też wydaje się celowe określenie postaci funkcji lepkości w oparciu o dane eksperymentalne [6], [7]. Można do tego celu wykorzystać również pomiary relaksacji naprężeń. Pozwalają one w oparciu o zasady fenomenologicznej teorii lepkości wyznaczyć przebiegi funkcji wyjściowych $\epsilon(t) = \epsilon_0 E_r(t) \Big|_T$, na których opieramy się przy określaniu dalszych związków.

Odnosząc rozważania do próby rozciągania, moduł relaksacji możemy wyrazić następującą zależnością

$$\frac{\epsilon(t)}{\epsilon_0} = E_r(t) = E_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau, \quad (1)$$

gdzie:

- $E(\tau)$ - widmo relaksacji,
- $E_r(t)$ - moduł relaksacji przy rozciąganiu,
- E_0 - moduł przy rozciąganiu w stanie równowagi,
- τ - czas relaksacji,
- ϵ_0 - odkształcenie właściwe = const.

Stosując podstawienie

$$E(\tau)d\tau = H(\ln\tau) d(\ln\tau) \quad (2)$$

oraz przybliżając funkcję natężenia rozkładu

$$\varphi(t; \tau) = \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

funkcją Heaviside'a $H_1(\tau-t)$

$$H_1(\tau-t) \begin{cases} = 0 & \text{dla } \tau < t \\ = 1 & \text{dla } \tau \geq t \end{cases} \quad (4)$$

otrzymamy

$$\frac{\delta(t)}{\varepsilon_0} = E_r(t) \approx E_0 + \int_{\ln t}^{\infty} H(\ln \tau) H_1(\tau-t) d(\ln \tau). \quad (5)$$

Wyznaczając pochodną równania (5) względem dolnej granicy $\ln t$ otrzymamy

$$\frac{d E_r(t)}{d(\ln t)} \approx \frac{d}{d(\ln t)} \int_{\ln t}^{\infty} H(\ln \tau) \cdot H_1(\tau-t) d(\ln \tau) = -H(\ln t). \quad (6)$$

W wyniku przeprowadzonego różniczkowania, otrzymujemy pierwsze przybliżenie widma czasów relaksacji według metody Schwarza i Stavermana [1], [7].

Drugie przybliżenie możemy wyrazić równaniem

$$H(\ln \tau) \approx - \frac{d E_r(t)}{d(\ln t)} + \frac{d^2 E_r(t)}{d(\ln t)^2} \Big|_{t=2\tau} \quad (7)$$

Jak widać z przytoczonych rozważań, wykres widma czasów relaksacji możemy otrzymać różniczkując wykreślnie funkcję wpływową relaksacji w układzie półlogarytmicznym.

Rysunki 4, 5, 6 i 7 przedstawiają powyższe krzywe dla różnych poziomów obciążenia wyjściowego i różnych temperatur pomiaru.

Znajomość widma czasów relaksacji umożliwia określenie innych funkcji lepkości, a ponadto pozwala na przybliżoną ocenę ilościową, jak również jakościową, rozwoju mechanizmu relaksacji naprężeń.

2. Badania własne

Pomiary relaksacji naprężeń przeprowadzono na próbkach rurowych, cienkościennych, stosując naprężenia rozciągające osiowe, jak również naprężenia obwodowe, wywołane ciśnieniem oleju doprowadzonego do wnętrza próbki. Badania wykonywano na aparaturze firmy Chevenard-Joumier, umożliwiającej pomiary relaksacji naprężeń przy różnych poziomach obciążeń i różnych temperaturach. Próbki, na których przeprowadzano badania, wykonane zostały z tworzyw termoplastycznych różniących się między sobą pod względem zawartości fazy krystalicznej oraz stopniem jej uporządkowania.

W referowanej pracy przedstawiono jedynie wykresy dwóch spośród badanych tworzyw, a mianowicie: polistyrenu o nazwie firmowej STYROPOL KM i poliamidu, o nazwie firmowej TARLON XA. Własności mechaniczne i cieplne badanych materiałów zestawione są w tablicy.

Rodzaj tworzywa	Nazwa handlowa	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [kg/cm ²]	Punkt mięknięcia wg Vicata [°C]
Polistyren	STYROPOL KM	174	87
Poliamid	TARLON XA	584	205

Polistyren zaliczamy do tworzyw o budowie amorficznej, natomiast poliamidy należą do tworzyw krystalicznych, zawierających 30÷50% fazy krystalicznej. Te różnice w budowie wewnętrznej tworzywa wywierają bardzo istotny wpływ na jego własności mechaniczne.

Relaksacja naprężeń przebiega również odmiennie w tych dwóch przytoczonych materiałach, na co wskazują zarówno ich krzywe relaksacji, podane na rys. 2 i 3, jak również pozostałe wykresy na rys. 4, 5, 6 i 7.

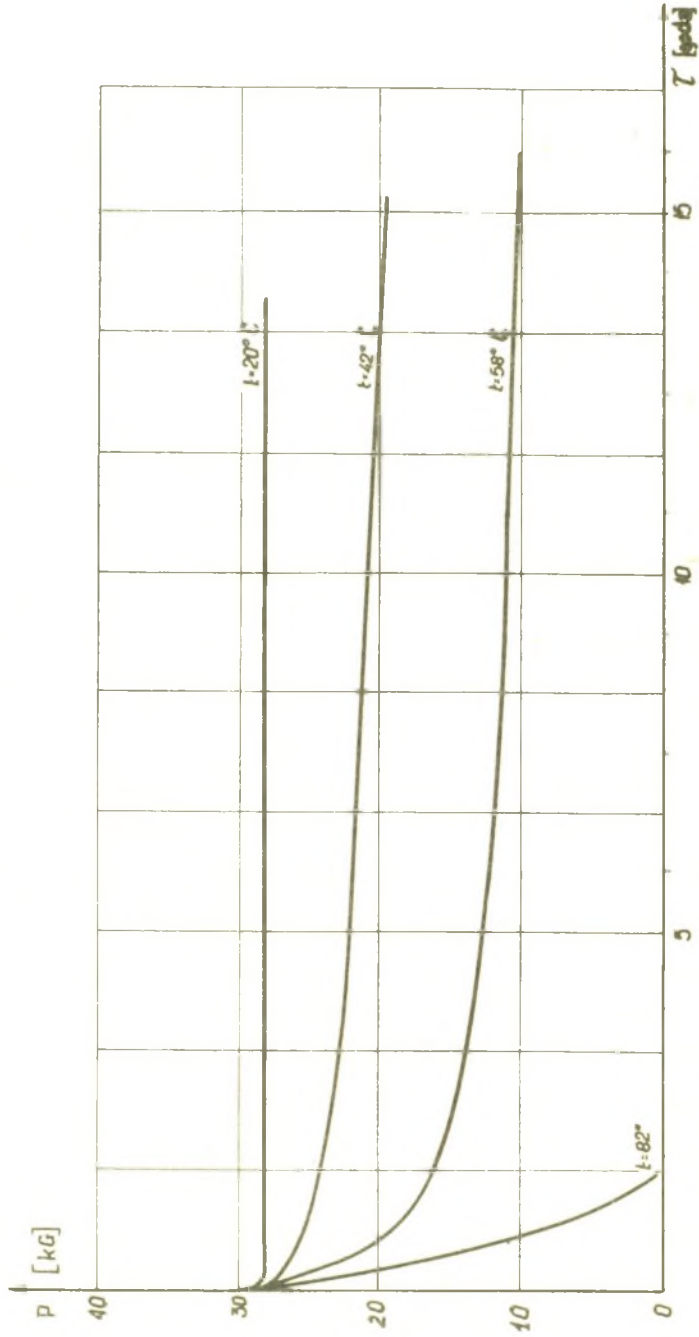
W zakresie temperatur stosowanych w pomiarach, polistyren znajdował się w stanie szklistym. W tym stanie makrocząsteczki są przypadkowo i bezładnie rozmieszczone w przestrzeni. Ich wzajemne przyciąganie powoduje bardzo wysoką lepkość układu, co upoważnia do traktowania polistyrenu jako sprężystego ciała stałego. Potwierdzają to krzywe 1 na rys. 4. Wraz z podwyższeniem temperatury i obciążenia, następuje zmiana stopnia asocjacji, z czym związane jest pewne rozluźnienie wiązań drugiego rzędu (krzywa 2 i 3 na rys. 4).

Pierścienie benzenowe, występujące w makrocząsteczce, są przyczyną silnej kohezji molowej i w związku z tym tworzywo to osiąga stan wysokiej elastyczności dopiero w pobliżu 70°C. Potwierdza to w pełni charakter krzywych na rys. 4 i 5.

Natomiast Tarlon znajduje się w stanie wysokiej elastyczności już w temperaturze otoczenia. Krzywe relaksacji dla Tarlonu (rys. 3), będącego przedstawicielem poliamidów, posiadają nieco inny przebieg niż dla polistyrenu. W zależności od temperatury i poziomu obciążenia wyjściowego, mogą być krzywymi opadającymi lub wznoszącymi się. Można również dostrzec pewną temperaturę graniczną, rozdzielającą te dwa obszary. Przy wspomnianej temperaturze granicznej, wynoszącej dla tarlonu około 34°C, krzywa relaksacji przebiega niemal równoległe do osi czasu.

Polistyren - Styropol KM.

Krzywe relaksacji przy osiowej sile rozciągającej $P_0 = 30 \text{ kG}$

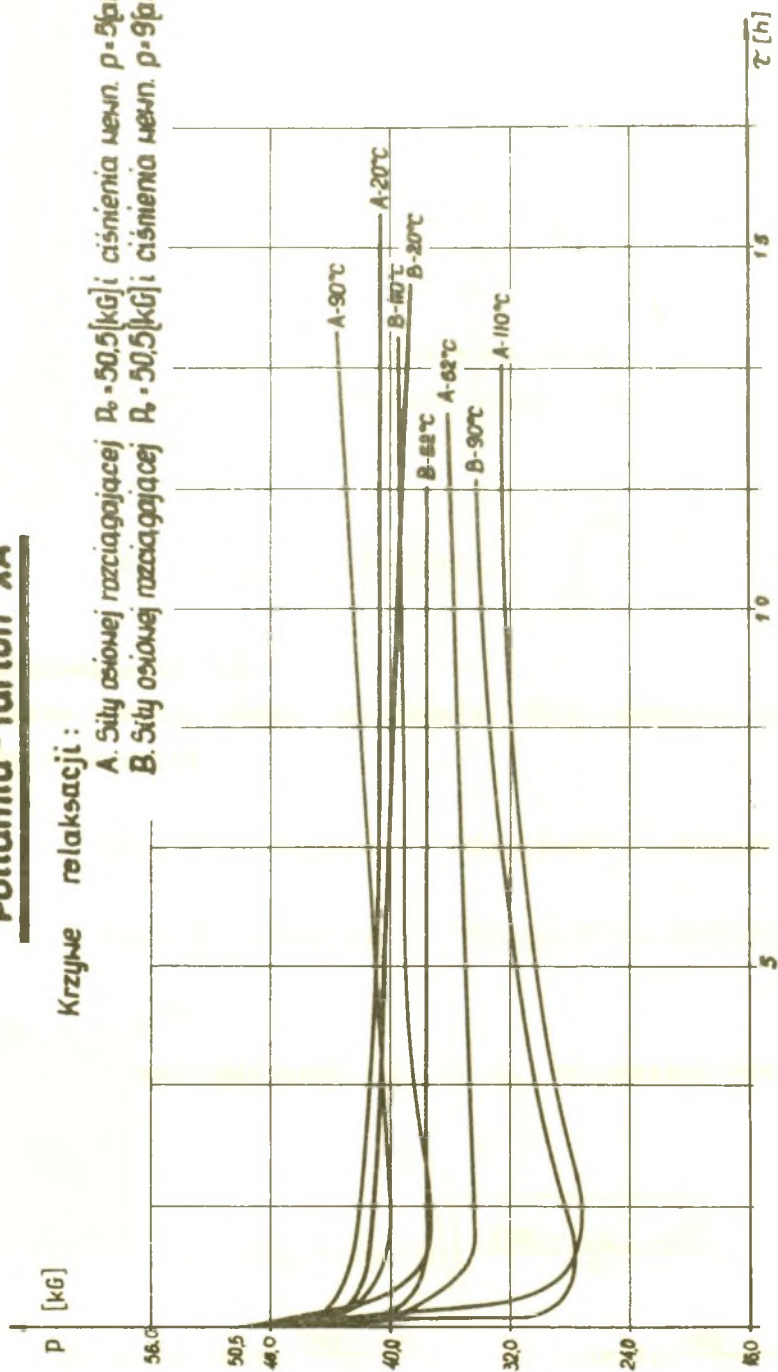


Rys. 2

Poliamid - Tartlon XA

Krzywe relaksacji:

A. Siły osiowej rozciągającej $P_0 = 50,5$ [kg] i ciśnienia wewn. $p = 9$ [atm]
 B. Siły osiowej rozciągającej $P_0 = 50,5$ [kg] i ciśnienia wewn. $p = 9$ [atm]

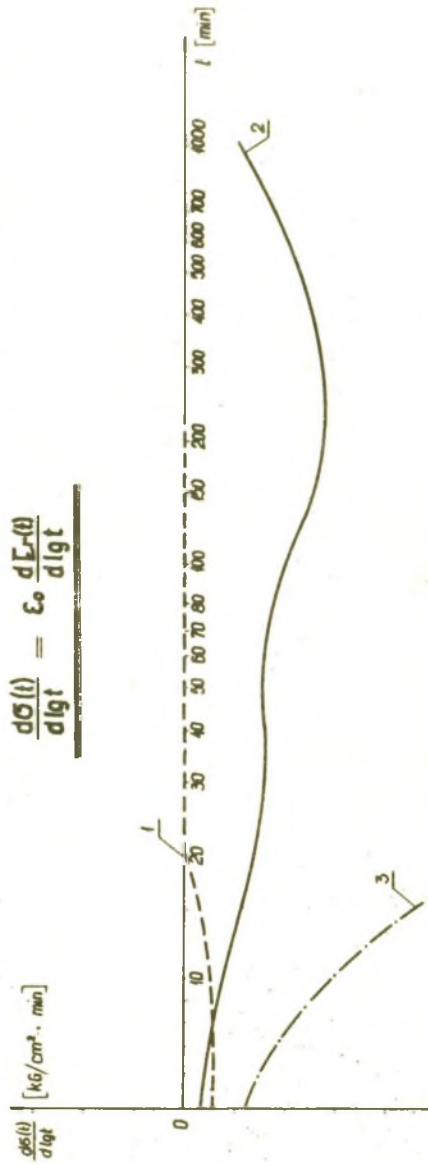
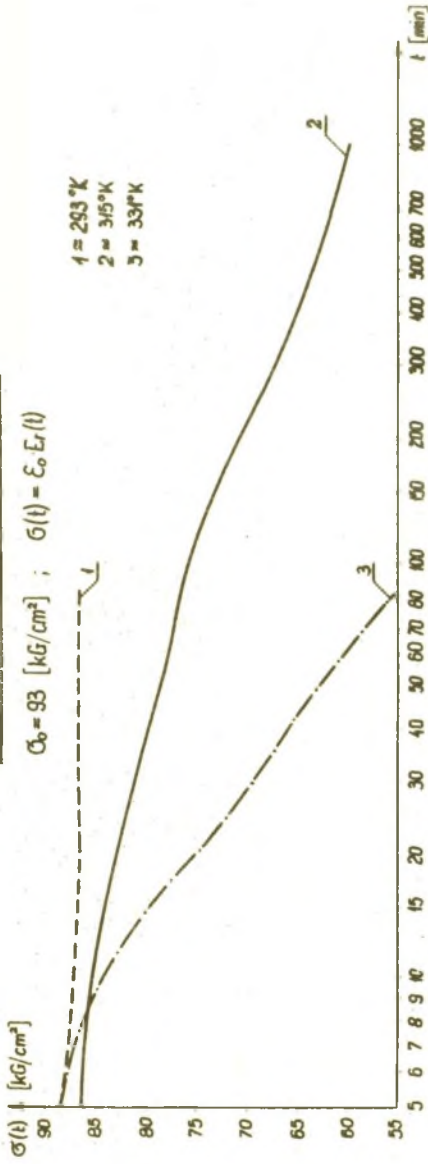


Rys. 3

Polistyren - Styropol KM.

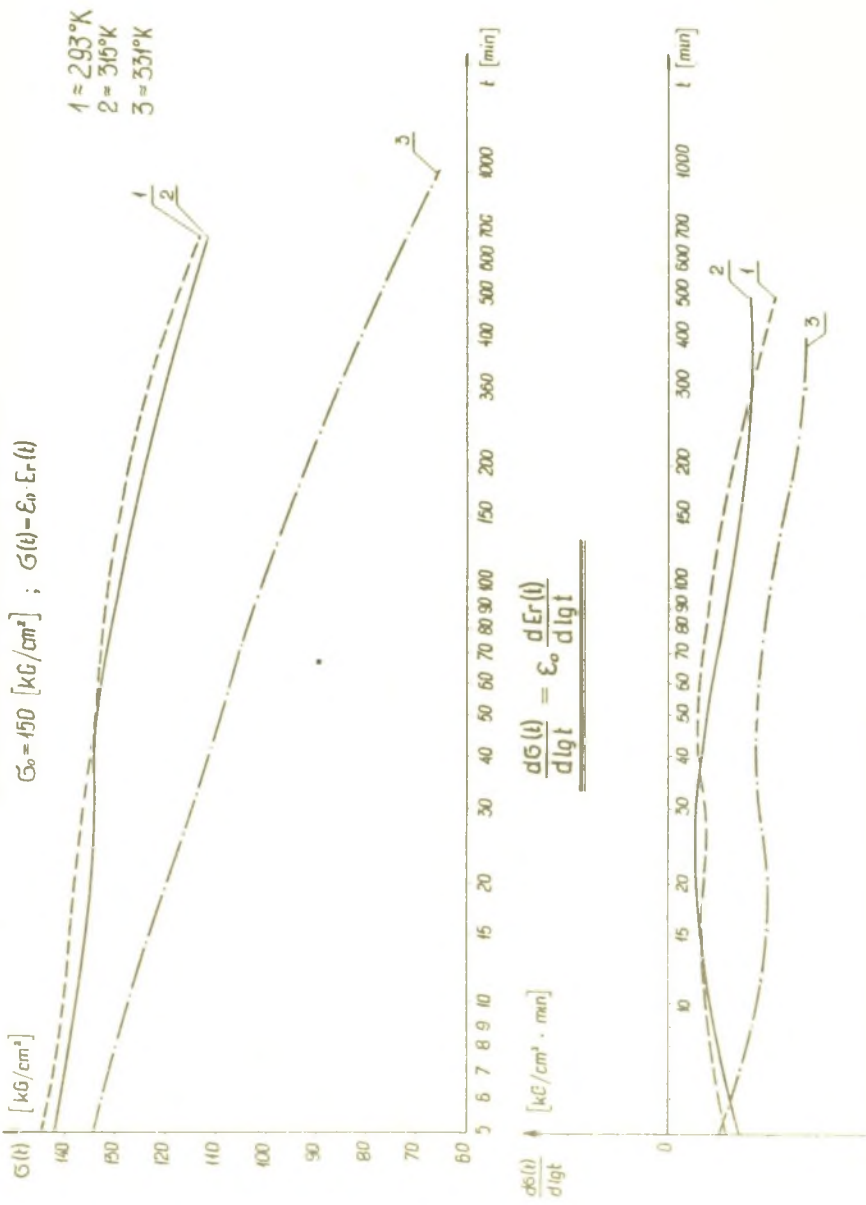
$\sigma_0 = 93 \text{ [kg/cm}^2\text{]} ; \sigma(t) = \epsilon_0 E_r(t)$

- 1 = 293°K
- 2 = 315°K
- 3 = 331°K



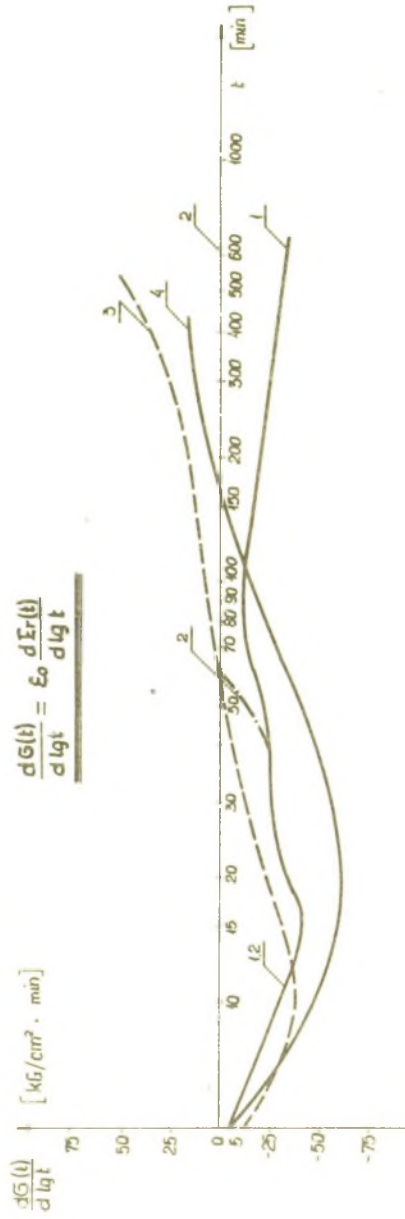
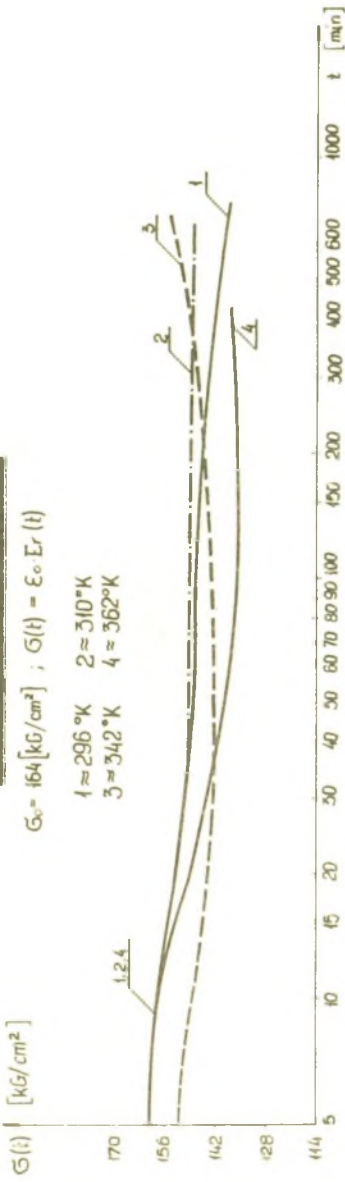
Rys. 4

Polistyren - Styropol KM.

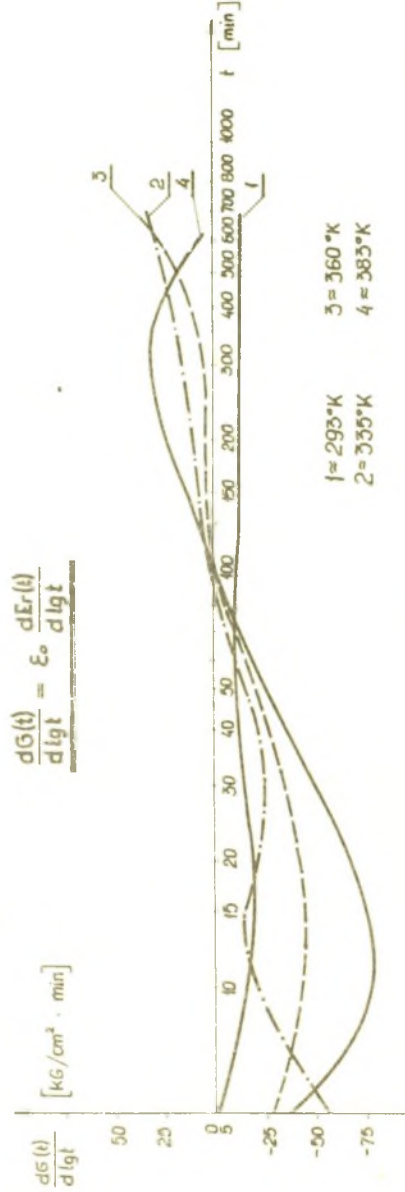
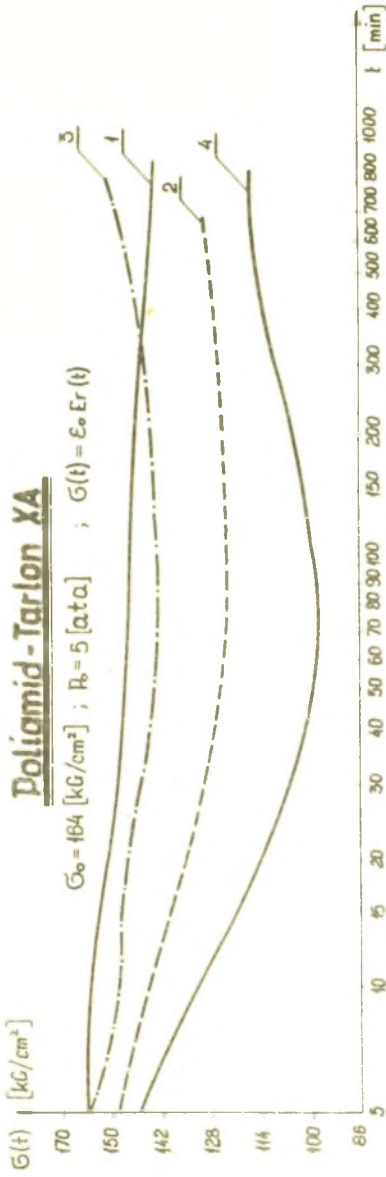


Rys. 5

Poliamid - Tarlon XA



Rys. 6



Rys. 7

Przytoczone uwagi nie dotyczą odcinka krzywej w pierwszej godzinie próby.

Wyjaśnienie tych szczególnych własności Tarlonu próbowano znaleźć w oparciu o analizę termokinetyczną z uwzględnieniem zmian strukturalnych zachodzących w tworzywie pod wpływem długotrwałego obciążenia i temperatury. Prace [2] i [3] zawierają rozważania teoretyczne jak i wyniki badań na powyższy temat.

Analiza przebiegu krzywych na rys. 4, 5, 6 i 7 wskazuje wyraźnie na istotną rolę sprzężenia temperatury i obciążenia na rozwój i etapy dekohezji relaksacyjnej w badanych tworzywach termoplastycznych. Znajomość tych zależności może okazać się bardzo przydatna w praktyce konstrukcyjnej z uwagi na coraz szersze stosowanie tworzyw w budowie maszyn i urządzeń.

LITERATURA

- [1] Schwarzl F.: The accurate determination of relaxation spectra, Proceedings of the Second International Congress of Rheology, Oxford, July 1953, 197 London 1954.
- [2] Hyla I.: Reoefekty wysokiej elastyczności tworzyw przy zmiennych parametrach stam, Dysertacja doktorska, Gliwice 1965.
- [3] Zawadzki J., Hyla I.: "Anomalie" wykresów relaksacji naprężeń a zmiany strukturalne w poliamidzie, III Sympozjon poświęcony reologii, Wrocław 1966.
- [4] Zawadzki J., Nowak M.: Badanie wpływu struktury tworzyw na procesy pęknięcia i relaksacji, IV Konf. Met. Hutn. PAN, Gliwice 1965.
- [5] Zawadzki J., Hyla I., Nowak M., Stryczek A.: Relaksacja naprężeń a podstawy termodynamiki wyteżenia tworzyw, II Symp. PTMFS poświęcony reologii, Wrocław, 1964.
- [6] Andrews R.D.: Ind. Eng. Chem. 44, 1952.
- [7] Tobolsky A.: Swojstwa i struktura polimerow, "Chimija", Moskwa 1964.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИИ В ПЛАСТМАССАХ

Р е з ю м е

В статье описан способ графического представления спектра времени релаксации; вышеуказанный способ разработан для двух термопластических веществ.

На основании полученных графиков проанализированы процессы релаксации для аморфных и кристаллических веществ.

STRESS RELAXATION OF THERMOPLASTICS

S u m m a r y

The article describes the means of graphical presentation of the relaxation times spectrum.

Above elaboration relates two thermoplastic materials. The analysis of relaxation process has been done on the base of obtained diagrams for amorphous and crystalline polymers.