

#### 4. RELAKSACJA MECHANICZNA JAKO WSKAŹNIK ZMĘCZENIA I USZKODZENIA STRUKTURY TWORZYW SZTUCZNYCH

##### 4.1. Wprowadzenie

Procesy relaksacyjne odgrywają istotną rolę w zmęczeniu materiału. Istnieje szereg analogii między zachowaniem się polimerów przy długotrwałych obciążeniach statycznych i zmęczeniowych. Zarówno zjawisko relaksacji naprężenia, jak i proces zmęczenia są wynikiem złożonych mechanizmów zachodzących w wielkocząstkowej strukturze polimerów, wśród których najważniejszymi są: płynięcie molekularne, niszczenie wiązań fizycznych i chemicznych, przemieszczanie segmentów makromolekuł i ich dostosowanie się do pola naprężenia, przepływy termodynamiczne zachodzące pomiędzy elementami struktury. Zdolność materiału do relaksowania lokalnych, spiętrzonych pól naprężeń wpływa na jego wytrzymałość zmęczeniową. Z tego względu dla określenia kryteriów i wskaźników zmęczeniowych tworzyw sztucznych celowym staje się badanie relaksacji mechanicznej tych tworzyw.

W opracowaniu przedstawiono dotychczasowy stan zagadnienia z wyszczególnieniem teorii opisów relaksacji jako procesu uniwersalnego o podobnym przebiegu dla szerokiego zakresu materiałów konstrukcyjnych. Dokonano również analizy wpływu poziomu naprężenia, temperatury, starzenia i zbrojenia na przebieg relaksacji naprężenia w polimerach. Przeprowadzone badania pozwoliły na wysunięcie tezy, iż parametry modeli opisujących relaksację naprężenia mogą służyć jako dyskryptor zmian w strukturze tworzyw sztucznych wywołanych obciążeniem doraźnym i zmęczeniowym. Dokonano również weryfikacji wniosków na wybranych elementach z tworzyw sztucznych.

Badania relaksacji naprężenia przy rozciąganiu przeprowadzo-

no dla szeregu konstrukcyjnych tworzyw sztucznych występujących w podstawowych stanach fizycznych, o różnym stopniu krystaliczności i o różnych własnościach mechanicznych. Są to kolejno: polimetakrylan metylu (PMM), kopolimer styrenu i butadienu (KSB), poliamid (PA), poliamid wzmocniony ciągłym włóknem szklanym (PA + 35 %/o WS), poliformaldehyd (PF), polipropylen zwykły (PP) oraz kopolimer propylenu i etylenu (KEP), polietylen (PE).

#### 4.2. Modele reologiczne opisujące relaksację tworzyw sztucznych i fizyczna interpretacja parametrów tych modeli.

Analiza wyników relaksacji naprężenia wskazuje na dużą porównywalność i podobieństwo przebiegu tego procesu dla szerokiego zakresu konstrukcyjnych tworzyw metalicznych i niemetalicznych [1,2], jeśli krzywe relaksacji naprężenia sporządzone zostaną w znormalizowanym, semilogarytmicznym układzie współrzędnych:

$$\sigma^*/\sigma_0^* \quad \text{vs} \quad \lg t \quad (1)$$

gdzie:  $\sigma^* = \sigma - \sigma_\infty$  i  $\sigma_0^* = \sigma_0 - \sigma_\infty$  oznaczają odpowiednio bieżące i początkowe naprężenie efektywne (nadwyżkowe);  $\sigma_\infty$  jest naprężeniem równowagowym w materiale, które ustala się po dostatecznie długim czasie; z krótszych prób obliczane jest metodą Li [3]. Na rys.4.1 przedstawiono przykładową krzywą relaksacji naprężenia oraz zaznaczone liniami ciągłymi pole rozrzutu wyników relaksacji dla różnych tworzyw konstrukcyjnych: metali i ich stopów (m.in. miedź, ind, kadm, molibden, stop Lipowitza [1], tworzyw sztucznych (wymienione we wprowadzeniu), celulozy, szkła żaroodpornego. Wszystkie krzywe przesunięto równolegle wzdłuż osi czasu do wspólnego położenia, celem pokazania podobieństwa przebiegu. Podstawą analizy krzywych relaksacji naprężenia stanowiły wnioski podane przez J. Kubáta [1]. Jak stwierdzono, krzywe w powyższym układzie współrzędnych mają charakterystyczny sigmoidalny kształt i niemal wszystkie wykazują stałe nachylenie w punkcie przegięcia krzywej, wynoszące



$$F_{op} = |F/\sigma_0^*|_{max} \approx const = 0.1 \pm 0.01, \quad (2)$$

gdzie  $F = d\sigma/d(\ln t)$ .

Wielkość tę z 10 % dokładnością można traktować jako uniwersalną stałą materiałową dla większości konstrukcyjnych materiałów metalicznych i niemetalicznych.

Analiza zagadnienia wykazała celowość zastąpienia konwencjonalnego zapisu relaksacji naprężenia  $\sigma$  vs  $t$  (rys.42) bardziej przydatnym opisem w układzie współrzędnych  $\sigma^*/\sigma_0^*$  vs  $\lg t$  (rys.43).

Oczywiście nie jest to procedura wynikła tylko z wygody uniwersalnego i znormalizowanego zapisu, ale ma fizykalnie uzasadnioną i przydatną interpretację. Zapis  $\sigma^*/\sigma_0^* = f(\lg t)$  pozwala wprost na wydzielenie wysoko i niskonapreżeniowego poziomu relaksacji naprężenia, gdzie poziomy te należy rozumieć względnie, tj. w odniesieniu do naprężenia początkowego  $\sigma_0$ . Poszczególne zakresy opisuje się na ogół różnymi prawami. Wysoko i średnionapreżeniowemu zakresowi odpowiada prawo eksponencjalne ogólnie zapisywane w postaci  $\dot{\sigma} \sim e^{\sigma^*}$ . Prawo to opisuje reologiczne zachowanie się defektów krystalicznych ciał stałych, a także płynięcie segmentów makromolekuł w polimerach. Natomiast niskopreżeniowy zakres krzywej relaksacji naprężenia, dla metali i polimerów, może być opisywany prawem potęgowym, ogólnie zapisywanym w postaci  $\dot{\sigma} \sim (\sigma^*)^m$ . Fizycznie prawo to opisuje prędkość dyslokacji lub defektu w materiale poddanym niskim poziomem naprężenia. Charakterystyczny sigmoidalny kształt krzywej relaksacji naprężenia (rys.43), wiąże się z wykresem przemian fazowych tworzywa. Punkt przegięcia krzywej (zachowanie się drugiej pochodnej) na ogół wyróżnia obszary charakterystycznego zachowania się pewnej wielkości. Weźmy za przykład zależność modułu relaksującego  $G(t) = \sigma(t)/\epsilon$  od czasu, zaczerpnięty z pracy [4] (rys.4.4). Analogicznie jak w funkcji temperatury wykres ten na mocy zasady równoważności temperaturowo-czasowej pozwala zidentyfikować charakterystyczne dla polimerów stany fazowe w funkcji czasu. Pozwala też określić charakterystyczny parametr  $\tau_p$ , jako czas podsta-

wowej przemiany dla lepkosprężystego zachowania się polimeru, zwany wg [4] czasem relaksacji. Procedura wyznaczenia czasu relaksacji z krzywej relaksacji naprężenia winna być fizykalnie uzasadniona i wymaga pewnego komentarza.

Przy zapisie relaksacji naprężenia  $\sigma$  vs  $t$  (rys.4.2) wynikającym z przyjęcia liniowo-lepkosprężystego modelu, wyznacza się czas relaksacji  $\tau$ , jako czas, po którym naprężenie zmniejsza się  $e$ -krotnie. Nie ma to fizykalnego uzasadnienia, tym bardziej, że rzeczywiste własności reologiczne polimerów na ogół odbiegają od liniowo-lepkosprężystych. Analogicznie do interpretacji przedstawionych na rys.4.3 i 4.4 przy zapisie relaksacji  $\sigma^*/\sigma_0^*$  vs  $\lg t$  istnieje możliwość podwójnego przyjęcia czasu relaksacji rozumianego jako pewien makroskopowy wskaźnik zachowania się polimeru. Odpowiednio oznaczono  $\tau_p$  - jako czas zerowania się drugiej pochodnej funkcji  $\sigma^*/\sigma_0^*(\lg t)$ ; tak interpretowany czas relaksacji może być orientacyjnym wskaźnikiem przy przewidywaniu szklistego, czy też kauczukopodobnego zachowania się polimeru w zależności od czasu (prędkości) obciążenia,  $\tau_F$  - jako czas, po którym przy utrzymaniu się od punktu P maksymalnej, zredukowanej prędkości relaksacji (stała materiałowa) naprężenie osiągnęłoby wartość równowagową  $\sigma_\infty$  dla danych warunków procesu; w dalszym ciągu właśnie wielkość  $\tau_F$  będzie zwana czasem relaksacji, ponieważ tak jest ona interpretowana w przyjętych modelach reologicznych.

Dokonany w pracy [5] przegląd i analiza różnych opisów relaksacji naprężenia (liniowych i nieliniowych) dowiodły, że najbardziej przydatnym do opisu tego procesu są modele eksponencjalne i kooperatywne. Ich zaletami są: duża zgodność opisu w szerokim zakresie naprężeń, możliwości fizykalnych interpretacji na poziomie struktury molekularnej i nadmolekularnej oraz wygoda obliczeniowa. Prawa typu eksponencjalnego wynikają z koncepcji termicznej aktywacji procesów reologicznych, na podstawie której czas relaksacji  $\tau_{rel}$  może wyrazić, np. wg Żurkova, w postaci:



$$\tau_{rel} = \tau_0 \cdot \exp[(U_0 - \nu\sigma^*)/(kT)] = a(T) \cdot \exp[-\nu\sigma^*/(kT)] \quad (3)$$

gdzie:  $\tau_0$  - okres drgań cieplnych atomu,  $U_0$  - bariera energetyczna procesu,  $k$  - stała Boltzmana,  $T$  - temperatura  $\sigma^*$  - przyłożone, znormalizowane naprężenie,  $\nu$  - parametr procesu (zwany w dalszym ciągu mikroobjętością aktywacji). Najczęściej stosowanymi modelami eksponencjalnymi są modele Eyringa i Kubãta:

$$\dot{\sigma} = -b \cdot \sinh(\sigma^*/F) \quad (\text{model Eyringa}), \quad (4)$$

$$\dot{\sigma} = -b \cdot [\exp(\sigma^*/F) - 1] \quad (\text{model Kubãta}). \quad (5)$$

Sã to modele dwuparametrowe, których zaletã jest łatwość graficznego wyznaczania parametrów na podstawie krzywej relaksacji otrzymanej doświadczalnie.

Sposób wyznaczenia parametrów  $b$  i  $F$  przedstawiono na rys. 15.

Parametr  $b$  steruje położeniem krzywej relaksacji, natomiast  $F$  jej nachyleniem.

w tym miejscu nale¿y zwrócić uwagę na możliwości interpretacji fizycznej parametrów przyjętych modeli reologicznych. Wykorzystując w związkach (3), (4) i (5) zależność

$$1/F = \nu/(kT) \quad (6)$$

mo¿na określić maksymalną wartość nachylenia krzywej relaksacji (w jej punkcie przegięcia)

$$F_{max} = F_{op} \cdot \sigma_o^* \quad (7)$$

oraz charakterystyczną (minimalną) wartość parametru  $\nu$

$$\nu_p = kT/F_{max} \quad (8)$$

W ten sposób obliczone  $\nu_p$  mo¿e być interpretowane jako najmniejsza w trakcie próby wartość średniej elementarnych objętości, w których zachodzą jednostkowe akty relaksacji. Za taki akt mo¿e być uważana zmiana położenia równowagi elementów makrocząsteczek polimeru, w wyniku np.: ich przemieszczenia [6] lub ich zniszczenia przez zerwanie wiązań [7]. Przy tej interpretacji zmniejszanie się wartości parametru  $\nu_p$  oznacza wzrost intensywności procesu relaksacji.

Równocześnie warto w tym miejscu zwrócić uwagę na możliwości wykorzystania parametrów eksponencjalnych modeli dla określania wartości energii aktywacji procesu relaksacji ( $U_{or}$ ). Wykorzystując wyjściową zależność (3) można określić widmo czasów relaksacji (dla dowolnego  $v = v(\sigma, t)$ ) lub jego dyskretne wartości dla charakterystycznych wartości wielkości  $\sigma$  i  $v$ . Logarytmując równanie (3) otrzymujemy:

$$\lg \tau_r = \lg \tau_0 + (U_{or} - v\sigma^*) / (2.3 kT) \quad , \quad (9)$$

gdzie  $U_{or}$  - energia aktywacji procesu relaksacji. Podstawiając w równaniu (9) szczególne wartości wielkości  $v$  i  $\sigma$  można otrzymać następujące zależności:

$$\lg \tau_p = \lg \tau_0 + [1/(2.3 kT)] \cdot [U_{or} - v_p (\sigma_p - \sigma_{\infty})] \quad , \quad (10)$$

$$\lg \tau_F = \lg \tau_0 + [1/(2.3 kT)] \cdot U_{or} \quad . \quad (11)$$

ze wzoru (11) można obliczyć wyjściową energię aktywacji relaksacji

$$U_{or} = 2.3 kT (\lg \tau_F - \lg \tau_0) \quad . \quad (12)$$

Jednocześnie przedstawiając zależności (9) w postaci

$$\lg \tau_r = \lg \tau_0 + (U_{or} + v\sigma_{\infty} - v\sigma) / (2.3 kT) \quad (13)''$$

można zdefiniować

$$U_{oc} = U_{or} + v\sigma_{\infty} \quad , \quad (14)$$

jako całkowitą energię aktywacji polimeru przy jego obciążeniu w warunkach stałego naprężenia, która jest większa od energii aktywacji relaksacji  $U_{or}$ . W warunkach relaksacji bowiem polimer dąży do pewnego stanu równowagi wewnętrznej określonej warunkiem  $\sigma = \sigma_{\infty}$ .  $U_{oc}$  można doświadczalnie wyznaczyć przyjmując, że punkt  $A_r$  wyznacza pewien hipotetyczny czas relaksacji, przy którym naprężenie spada do 0, w związku z czym

$$U_{oc} = 2.3 kT (A_r - \lg \tau_0) \quad (15)$$

Wprowadzane w ostatnich latach opisy relaksacji naprężenia oparte są o teorię kooperacji [8,9]. Przyjmując, że



proces ten jest efektem kooperacji (współdziałania poprzez energię kooperatywną) tzw. jednostek płynących, którymi mogą być zespoły atomów, molekuł, dyslokacji, fononów itp., opisuje się relaksację w całym zakresie naprężeń modelami matematycznymi wynikającymi ze statycznej mechaniki kwantowej. Formuła kooperatywnego ujęcia procesu relaksacji naprężenia (tzw.  $\Psi$  - model [9]) ma postać:

$$-W\alpha\sigma = 1/\beta [\Psi(1 + Wt/\beta) - \Psi(1/\beta + Wt/\beta)], \quad (16)$$

gdzie:  $W = 1/\tau_F$ ;  $\beta = \sqrt{\pi^2/(-6\alpha\sigma_0)}$ ,  $\Psi$  - funkcja digamma Eulera,  $\tau_F$  - czas relaksacji,  $(-\alpha\sigma_0)$  - parametr modelu wynikający z teorii statystycznej mechaniki kwantowej, matematycznie oznaczający liczbę fononów uderzających cząsteczkę podczas czasu koherencji dla  $t = 0$ .

Jest to model 2 - parametrowy ( $\tau_F$ ,  $(-\alpha\sigma_0)$ ). Parametry modelu można bardzo łatwo, w sposób graficzny, wyznaczyć z krzywej relaksacji naprężenia otrzymanej doświadczalnie (rys. 4.7). Określenie ilościowe wielkości fizycznych na poziomie struktury molekularnej i atomowej decydujących w/g  $\Psi$  - modelu o przebiegu relaksacji jest utrudnione. Wynika to nie tylko z problemów matematycznych, ale i z trudności pomiaru energii związanej z przepływem fononów, którymi są kwanty energii drgań cieplnych sieci krystalicznej. Parametr  $(-\alpha\sigma_0)$ , który jak wcześniej stwierdzono jest początkową wartością funkcji  $(-\alpha\sigma(t))$ , może być miarą intensywności relaksacji w chwili zapoczątkowania procesu ( $t = 0$ ).

#### 4.3. Wpływ poziomu naprężenia, temperatury, starzenia i zbrojenia na przebieg procesów relaksacyjnych dla wybranych tworzyw sztucznych.

Program badań relaksacji naprężenia przy rozciąganiu konstrukcyjnych tworzyw sztucznych sformułowano zakładając następujące cele:

- zbadanie wpływu defektów struktury powstałych w wyniku obciążeń doraźnych na przebieg relaksacji naprężenia dla tworzywa bezpostaciowego i kruchego (PMM), częściowo

- krystalicznego, w stanie szklistym wymuszonej elastyczności (PA), oraz wysokokrystalicznego i ciągliwego (PP),
- zbadanie wpływu zmian temperatury na przebieg relaksacji tworzyw; dokonano analizy możliwości oceny poprzez relaksację wpływu obróbki termicznej na zabliznienie powstałych w wyniku obciążeń mechanicznych uszkodzeń struktury,
  - porównanie parametrów przebiegu relaksacji i modeli reologicznych dla reprezentatywnej grupy konstrukcyjnych termoplastów występujących w różnych stanach fizycznych i o różnych stopniach krystaliczności struktury,
  - analiza możliwości identyfikacji mechanizmów relaksacji oparta na porównaniu parametrów eksponencjalnego i kooperatywnego modelu opisu relaksacji przy różnych warunkach badań i stanach fizycznych tworzyw.

Wyniki badań relaksacji naprężenia opracowano w/g metodyki przedstawionej w punkcie 4.2. Na rys.4.8 przedstawiono przykładowo krzywe relaksacji dla szeregu tworzyw sztucznych w stanie dziewiczym.

Jak już stwierdzono nachylenie krzywej relaksacji w jej punkcie przegięcia  $F_{op} = |F/\sigma_0^*|_{max} \cong 0.1$  jest pewną stałą materiałową dla metalicznych i niemetalicznych tworzyw konstrukcyjnych [1]. Jednocześnie przeprowadzone badania wykazały, że zmiana temperatury próby, historia obciążeń mechanicznych (wcześniejsze obciążenie doraźne lub zmęczeniowe) lub termicznych (termiczne odpuszczanie, starzenie) powodują wyraźną zmianę wartości tej wielkości. Należy stąd wnioskować, że wielkość ta może być traktowana jako stała materiałowa tylko dla tworzyw sztucznych w stanie dziewiczym i w normalnych warunkach otoczenia. W tych bowiem przypadkach tworzywo cechuje w znacznym stopniu naturalnie ukształtowana równowaga struktury wewnętrznej. Tak postawiony problem stworzył możliwości analizy wpływu poziomu naprężenia oraz historii obciążeń mechanicznych i termicznych na przebieg procesów relaksacyjnych tworzyw sztucznych. Do badań wytypowane zostały różne, reprezentatywne dla poszczególnych stanów fizycznych, o różnym stopniu



kryształiczności tworzywa sztuczne: PMM, PA, PP. Rys. 4.9, 4.10, 4.11 (odpowiednio dla w/w tworzyw sztucznych) ilustrują wpływ warunków próby oraz historii obciążeniowej i termicznej na przebieg procesu relaksacji. Dla ułatwienia analizy zagadnienia postarzonego w tytule rozdziału w tabeli i zobrazowano wpływ stosowanych czynników oddziaływania na badane parametry procesu relaksacji.

Tab. 1 Zachowanie się charakterystycznych wielkości w zależności od warunków próby oraz historii obciążeniowej i termicznej (dla PMM, PA, PP, KSB, KPE).

Zmiana warunków próby, historia obciążeniowa i termiczna	$\sigma_0/\sigma_0$	$T_{op}$	$\frac{\lg T_p}{\lg T_p}$	$\nu_p$	$(-\infty \sigma_0)$
Wzrost poziomu naprężenia	↔	↑	↔	↓	↓
Wzrost uszkodz. struktury wywołany doraźnym rozciąganiem	↔	↑	↔	↓	↓
Starzenie termiczne tworzywa z historią obciążeniową	↔	↔	↔	↓	↓
Wzrost temperatury próby relaksacji	↓	↑	↓	↑	↓
Wzrost wzbudzenia cieplnego struktury tworzywa	↑	↑	↑	↑	↓

**LEGENDA:** ↑(↓), ↑↑(↓↓), ↑↑(↓↓) - wzrost - umiarkowany, silny, słaby, bądź rzadko stwierdzany (spadek) wartości określonej wielkości, ↔ - brak wpływu.

Przeprowadzone badania wykazały, że ze wzrostem poziomu naprężenia początkowego  $\sigma_0$ , <sup>parametry</sup> determinujące przebieg relaksacji wykazują wzrost jej intensywności - wzrost  $T_{op}$ , spadek  $\nu_p$  i  $(-\infty \sigma_0)$ . W przypadku gdy tworzywo było wcześniej obciążane do poziomu naprężenia wywołującego widoczne mikrodefekty struktury, późniejsza próba relaksacji przy obniżonym poziomie naprężenia  $\sigma_0$ , może wykazać efekty odwrotne (w stosunku do dziewiczego). W trakcie bowiem pierwotnego obciążenia wokół powstających defektów tworzą się strefy o umocnionej strukturze. Może się więc okazać,

że zastosowany poziom  $\sigma_0$  jest za niski dla uruchomienia procesów relaksacyjnych w tych mikroobszarach z taką intensywnością jak w tworzywie dziewiczym (przykład PP). Stosunek naprężenia równowagowego  $\sigma_\infty$  do naprężenia początkowego  $\sigma_0$  wyraża m.in.: zmianę sztywności (podatności) tworzywa w wyniku relaksacji, zmianę całkowitej energii odkształcenia próbki w tym procesie. Zgodnie z tym największe wartości wykazuje PMM, a następnie Itamid (PA + 35<sup>o</sup>/6 WS) oraz PF, a więc tworzywa o najmniejszej wrażliwości na procesy reologiczne, określone globalnie zmianą sztywności. Im mniejszą bowiem zdolność do odkształceń trwałych tworzywo posiada przy doraźnym rozciąganiu, tym większą wartość  $\sigma_\infty/\sigma_0$  wykazuje przy relaksacji.

Jak już stwierdzono w punkcie 4.2. istnieje wysoka zgodność przebiegu krzywych relaksacji uzyskanych doświadczalnie z teoretycznymi otrzymanymi w oparciu o modele eksponencjalny i kooperatywny. Zgodność ta dotyczy przypadków w których porównywano teoretyczne charakterystyki relaksacji z doświadczalnymi dla tych samych poziomów naprężeń początkowych  $\sigma_0$ . Przeanalizowanie zależności parametrów tych modeli od naprężeń początkowych  $\sigma_0$  i bieżących  $\sigma(t)$  pozwala na stwierdzenie, czy uzyskane opisy relaksacji są równaniami stanu mechanicznego procesu oraz na ocenę możliwości prognozowania reologicznego zachowania się tworzyw w różnych warunkach. Na tak postawiony problem starano się odpowiedzieć na przykładzie relaksacji poliamidu. W wyniku dokonanej analizy wpływu poziomu naprężenia początkowego na badane parametry procesu relaksacji (rys.4.12,4.13,4.14,4.15), wydzielono zakresy naprężeń początkowych relaksacji dla, których parametry tych modeli przyjmują w przybliżeniu stałe wartości. Pozwala to określić poziomy relaksacji opisywanej równaniami reologicznymi (nieliniowymi) o stałych parametrach. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na ciekawe zjawisko, które zaobserwowano przy badaniach procesu relaksacji poliamidu. W zakresie naprężeń początkowych  $\sigma_0 \in (25 \div 35 \text{ MPa})$  następuje gwałtowny skok wartości wszystkich anali-



zowanych parametrów procesu (rys. 4.12, 13, 14, 15). Fakt ten potwierdzają również przeprowadzone badania pełzania poliamidu [10, 11]. Próbę wyjaśnienia tego efektu można podjąć w oparciu o umocnienie tworzywa przez zdefektowanie. Przy poziomach naprężenia około 30 MPa pojawia się pewna krytyczna liczba lub krytyczny wymiar uszkodzeń (mikroszczelin) powodujących lokalnie blokowanie dalszego ich rozwoju w wyniku orientacji struktury na dnie uszkodzeń. Globalnie wobec tego, następuje umocnienie tworzywa. Makroskopowym odzwierciedleniem takiego zachowania się tworzywa jest spadek prędkości pełzania i relaksacji. Możliwa jest również swoista "mikrootropia" poliamidu, polegająca na tym, iż przy pewnym poziomie naprężenia następuje poślizg grup bocznych i późniejsze ich blokowanie, następuje orientacja struktury i w efekcie umocnienia tworzywa. Hipoteza krytycznej liczby (lub wymiaru) uszkodzeń znajduje częściowo swoje potwierdzenie na drodze badań optycznych (światło laserowe) [12]. Określony został poziom naprężenia powodujący pojawienie się pierwszych mierzalnych optycznie mikroszczelin (moment inicjacji uszkodzeń) wynoszący właśnie  $22 \pm 25$  MPa. Obie hipotezy są uzasadnione na bazie częściowej krystaliczności poliamidu (w porównaniu z tworzywami wysokokrystalicznymi i bezpostaciowymi). Na granicy faz amorficznej i krystalicznej istnieje bowiem większe prawdopodobieństwo tworzenia się mikroszczelin.

Mechaniczne obciążenie wywołujące powstanie uszkodzeń struktury tworzywa w postaci siatki zbieleń, mikropełnięć, itp. powoduje na ogół wzrost intensywności procesu relaksacji. Starzenie termiczne w przyjętych warunkach ( $85^{\circ}\text{C}$ , 120 h dla PP,  $120^{\circ}\text{C}$ , 120 h dla PMM - wg [13]) nie spowodowało istotnego zblizniania efektów struktury wywołanych obciążeniem, mimo że wywołało efekt pamięci kształtu badanych tworzyw. Świadczą o tym słabe zmiany (bądź ich brak) w przebiegu procesu wartości parametrów modeli reologicznych opisujących relaksację poprzedzoną obróbką termiczną. Pewne efekty zblizniania daje starzenie termiczne polipropylenu wcześniej obciążanego doraźnie (tab. 1).

Przy analizie wpływu temperatury na przebieg relaksacji dla tworzyw dziewiczych zastosowano zasadę porównywania przebiegów relaksacji przy zbliżonych stosunkach  $\sigma_0/R_m$  ( $R_m$  - wytrzymałość na rozciąganie). Wzrost temperatury w stosunku do warunków otoczenia może przesunąć tworzywo w inny stan fizyczny lub zbliżyć do stanu o wyższym stopniu cieplnego wzbudzenia struktury. Rodzi się wobec tego pytanie, jakie relacje zachodzą między zmianami przebiegu relaksacji mechanicznej w wyniku zmiany temperatury, a różnicami tego przebiegu dla tworzyw pozostających w temperaturze otoczenia w różnych stanach fizycznych. W tym celu szereguje się badanie tworzywa według temperatur przemian fazowych i wykresów rozciągania w temperaturze otoczenia od stanów najbardziej kruchych do ciągliwych, co daje kolejność (rozdz. 3.1): PMM, KSB, PF, PA, PP, KPE, PA w temperaturze 55°C, PE. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że podwyższenie temperatury próby relaksacji powoduje efekty podobną do wynikających z przesunięcia w stronę stanów o podwyższonym stopniu wzbudzania termodynamicznego (rys. 4.8, 9, 10).

Wyróżnić można następujące zmiany parametrów procesu relaksacji:  $T_{op}$  - monotonicznie rośnie,  $V_p$  - rośnie, wykazując niewielkie zmiany w zakresie stanu szklistego, a gwałtowniejsze po przejściu do stanu kauczukopodobnego,  $(-\alpha\sigma_0)$  - monotonicznie maleje wykazując wyraźnie grupy wartości dla poszczególnych stanów.

Od tych prawidłowości odchylenia wykazują: PF, który również wykazuje inne niż większość termoplastów charakterystyki zmęczeniowe i zachowanie przy propagacji szczelin [2] oraz itamid, który jako kompozyt cechuje silną niejednorodność struktury.

Przedstawiona w rozdziale 4.2. interpretacja fizyczna parametru  $V_p$  (mikroobjętość aktywizacji relaksacji), daje podstawy do stwierdzenia, że przyjęty eksponencjalny model relaksacji pozwala opisać zjawiska fizyczne towarzyszące relaksacji na poziomie struktury molekularnej. Świadczą o tym otrzymane wielkości rzędu  $3 \cdot 10^3$  [Å<sup>3</sup>] mikroobjętości



$\sigma_p$ , w której zachodzą elementarne akty relaksacji w czasie jej największej intensywności. Za elementarne akty relaksacji w zależności od stanu fizycznego można przyjąć [4,14]:

- ruchy szkieletu lub jego segmentów łańcucha wielko-cząsteczkowego polegające na zmianie izomerii chemicznej ze zmarszczonej na wyciągniętą (podstawa przemiany relaksacyjna powyżej temperatury szklenia),
- obroty segmentów łańcuchów na pobocznicach stożków utworzonych przez kąty wartościowości między wiązaniami głównymi w szkielecie łańcuchów (mechanizm korbowy [4], jako podrzędny mechanizm relaksacji),
- ruchy grup bocznych lub końców łańcuchów przechodzących ze stref krystalicznych w bezpostaciowe,
- sprzężone z mechanizmami relaksacji, zrywanie wiązań fizycznych, chemicznych mogące również aktywizować przemieszczenia segmentów, a w szczególności końców makromolekuł w strukturze polimeru.

Z przyczyn omówionych w rozdziale 4.2. nie przeprowadzono analizy fizycznych aspektów parametru ( $-\alpha\sigma_0$ ). Jego wartości są indywidualne dla poszczególnych tworzyw i osiągają wartości rzędu  $10^6 \div 10^8$ . Daje się zauważyć pewną prawidłowość, iż ze wzrostem kruchości tworzywa dziewiczego rosną wartości ( $-\alpha\sigma_0$ ) dla wszystkich tworzyw, natomiast silnie maleją ze wzrostem temperatury. Można ogólnie stwierdzić, że każde naruszenie naturalnie ukształtowanej równowagi wewnętrznej polimeru, pod wpływem takich czynników zewnętrznych jak historia obciążenia, czy zmiana temperatury powoduje jednoznaczną zmianę wartości tego parametru, a co za tym idzie - intensywności procesu relaksacji. Interpretacja parametrów  $\tau_p$  i  $\tau_f$  zostaje ograniczona do możliwości wynikających z analogii między rys. 4.3 i 4.4. Wzrost wartości  $\tau_p$  i  $\tau_f$  w tej samej temperaturze świadczy ogólnie o zmianie własności materiału w kierunku rosnącej sztywności i kruchości. Zwraca uwagę fakt, że wartości  $\lg \tau_p$  różnią się w ekstremalnych przypadkach blisko

4-krotnie, przy 40 °/o tylko rozrzucie wartości  $\lg \tau_F$ . Wynikać stąd może wniosek, że  $\tau_p$  jest indywidualnym parametrem dla poszczególnych tworzyw, silnie zależnym od warunków relaksacji, natomiast  $\tau_F$  wykazuje stałość lub słabą wrażliwość na zmiany warunków próby. Analizę procesu relaksacji mechanicznej podjęto również dla tworzyw o silnej niejednorodności struktury wewnętrznej. Do badań wytypowano itamid (PA + 35 °/o WS) jako wypełni-ony włóknem szklanym poliamid. W tym też aspekcie starano się odpowiedzieć na pytanie, czy i w jakim stopniu zbrojenie oraz starzenie tworzywa ma wpływ na przebieg procesu relaksacji. W badaniach wykorzystano itamid starzony w warunkach pokojowych przez 4 i 8 lat. Przeprowadzone badania wstępne wykazały, iż w przypadku zbrojenia poliamidu włóknem szklanym, w przedziale 4 ÷ 8 lat, następuje jednoznaczny wzrost parametrów  $\sigma_{\infty}/\sigma_0$  i  $\lg \tau_p$ , co świadczy o wzroście sztywności i spadku intensywności procesu relaksacji oraz wzroście bariery aktywacji procesu. W przypadku pozostałych parametrów modeli reologicznych nie zanotowano jednoznacznych tendencji zmian ich wartości w tym okresie starzenia. Jednocześnie badania efektu starzenia na przebieg procesu relaksacji przeprowadzono na próbkach wycinanych z rzeczywistych obiektów konstrukcyjnych. Jako obiekt do badań wybrano obejmę do kul inwalidzkich wykonane z poliamidu niewzmocnionego, których własności użytkowe zmieniają się w czasie, w zależności od cech reologicznych i starzenia się tworzywa. Relaksacji przy rozciąganiu poddano próbki wycinane z obejm dziewiczych oraz starzonych przez okres 13 lat. Jedne starzone były w warunkach pokojowych, drugie przy bezpośrednim oddziaływaniu czynników atmosferycznych, tzn. słońca, temperatury, deszczu, wilgoci itp. (rys.4.16, tab. 2):

	$\sigma_{\infty}/\sigma_0$	$F_{op}$	$\lg \tau_p$	$\lg \tau_F$	$\nu_p$	$(-\dot{\epsilon})$
starzenie tworzywa	↓	↓	↓	↑	↑	↑



Tab.2. Wpływ starzenia na badane parametry procesu relaksacji (próbki wycinane z obejm do kul inwalidzkich wykonanych z PA). Objaśnienia symboli analogiczne jak w tab. 1.(r.4.3)

W tworzywie starzonym na skutek częściowego zniszczenia struktury wielkocząsteczkowej (zrywanie łańcuchów wiązań chemicznych i fizycznych) następuje osłabienie materiału i wzrost jego kruchości (spadek wartości modułu zrelaksowanego). Potwierdzeniem tego jest również spadek własności wytrzymałościowych w próbie rozciągania. W efekcie zerwania pewnej liczby wiązań głównych i pobocznych następuje wzrost możliwości przemieszczeń struktury i jej ruchliwości, co objawia się wzrostem zdolności tworzywa do odkształceń lepkosprężystych (spadek  $\lg \tau_p$ , wzrost  $\nu_p$ ). Równocześnie badania pełzania wykazały wzrost prędkości pełzania ustalonego tworzywa starzonego [10].

#### 4.4. Zastosowanie relaksacji jako wskaźnika zmęczenia i uszkodzenia struktury polimerów.

Badania relaksacji mogą dostarczyć informacji o stopniu uszkodzenia struktury polimeru w wyniku historii obciążeń mechanicznych, a przy pogłębionej analizie wyjaśnić warunki i przyczyny powstania mikrodefektów. Dla tego celu (jak już wspomniano w punkcie 4.2), ważny jest dobór właściwego poziomu naprężenia początkowego relaksacji takiego, by nastąpiło uruchomienie tego mechanizmu relaksacji, który mógłby być zablokowany przez historię powstania mikrodefektów. Powstaje w ten sposób możliwość (analogicznie jak w przypadku obciążeń doraźnych) oceny zjawisk zachodzących w strukturze polimerów w procesie ich zmęczenia poprzez badania relaksacji mechanicznej oraz wyodrębnienia charakterystycznych etapów przebiegu zniszczenia zmęczeniowego. Badania zmęczeniowe, poprzedzające próbę relaksacji przeprowadzono przy zginaniu z wymuszeniem kinematycznym na poziomach naprężeń, przy których badane tworzywa osiągały trwałość zmęczeniową rzędu  $10^6$  cykli. Ze względu jednak na niedogodność w postaci niejednorodności pola

naprężenia w procesie zmęczenia wykonano również próby giętno-obrotowego zmęczenia na próbkach cylindrycznych. W przybliżeniu zapewniło to jednorodność pola naprężeń w próbce. Relaksację zmęczonych próbek przeprowadzono przy rozciąganiu. Do badań wytypowano tworzywa wykazujące podobny przebieg zniszczenia zmęczeniowego przy odmiennej strukturze nadmolekularnej: KSB, KPE, PA. Na rys. 4.17, 4.18 i 4.19 przedstawiono odpowiednio dla w/w tworzyw wpływ historii obciążeń zmęczeniowych na przebieg relaksacji procesu. Celem łatwiejszej analizy problemu analogicznie jak w punkcie 4.3 zestawiono w tab. 3 wpływ uszkodzenia struktury tworzywa wywołanego zmęczeniem na charakterystyczne zachowania się parametrów procesu relaksacji.

	$\sigma_m/\sigma_0$	$F_{op}$	$\lg T_p, \lg T_r$	$v_p$	$(-\dot{\epsilon}_0)$
Wpływ uszkodzenia struktury wywołany zmęczeniem	↑	↑↑	↑ ↓	↓	↓↓

Tab. 3

Analizując wyniki relaksacji wszystkich badanych tworzyw, wcześniej zmęczonych, można zauważyć wyraźny wzrost wartości parametru  $\sigma_m/\sigma_0$  w stosunku do tworzywa bez historii obciążeń mechanicznych. Świadczy to o wzroście sztywności tworzywa, co można wytłumaczyć przyjmując, że w trakcie cyklicznego obciążenia następuje proces umacniania polimeru poprzez dostosowanie się jego struktury wielkocząsteczkowej do pola zmiennych naprężeń [15]. Taka struktura, mimo jej zdefektowania, wykazuje większą zdolność do zachowania energii odkształcenia w czasie późniejszej relaksacji. Jeśli wobec tego mogły zajść efekty dostosowania struktury polimeru w obrębie wierzchołków mikropręknęć (obciążenie zmęczeniowe ciągliwych plastomerów i elastomerów przed etapem inkubacji zniszczenia zmęczeniowego), to może nastąpić spadek intensywności niektórych procesów relaksacyjnych, czemu odpowiada wzrost  $\sigma_m/\sigma_0$  i  $v_p$ . Dalsze trwanie zmęczenia, na etapie rozwoju zniszczenia zmęczeniowego, powoduje wzrost intensywności relaksacji, wyrażający się spadkiem  $v_p$ . Ponieważ proces zmęczenia powoduje lokalne zmiany struktury w mikroobszarach tworzyw (np. na



granicach ziarn, wtrąceń, defektów) [16], więc i lokalne wartości parametru  $\nu_p$  mogą być różne od uśrednionej dla całej objętości próbki. Stąd wniosek, iż wielkość ta może nie być miarodajnym wskaźnikiem uszkodzenia zmęczeniowego struktury polimeru. Większe możliwości stwarza natomiast tutaj badanie energii aktywacji procesu relaksacji. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na analogię między eksponencjalnym ujęciem procesu relaksacji (i wynikającą stąd interpretację parametru  $\nu_p$ ), a rozpowszechnioną już zależnością dla opisu żywotności tworzyw przy mechanicznych obciążeniach, wywodzącą się z teorii Żurkowa i Arrheniusa w postaci:

$$\tau_i = A \cdot \exp[(U_0 - \zeta \sigma_i)/(kT)] \quad , \quad (18)$$

gdzie m.in.:  $\tau_i$  - czas życia przy naprężeniu  $\sigma_i$ ,

$A = A(T, \sigma_i)$  - stała procesu zniszczenia dla danych warunków,  
 $\zeta$  - elementarna objętość, w której zachodzi jednostkowy akt zniszczenia struktury molekularnej polimeru.

Ustalenie wobec tego zależności między parametrami  $\zeta$  i  $\nu_p$  pozwoliłoby na prognozowanie żywotności polimerów przy różnych programach obciążeń w oparciu o wyniki badań relaksacji. Jednak taka procedura może budzić obiekcję, w związku z faktem, że parametr  $\nu_p$  lepiej odzwierciedla makroskopowe skutki procesu, podczas, gdy o procesie zmęczenia generalnie decydują efekty lokalne.

O wzroście sztywności i kruchości w procesie zmęczenia dla KSB i EPE świadczy również wzrost wartości parametrów  $\tau_p$  i  $\tau_p$ . W przypadku PA nie zanotowano jednoznacznej zmiany wartości tych wielkości. Stwierdzono, że wraz z postępującym zmęczeniem silnie wzrastały takie parametry modeli reologicznych jak  $F_{op}$  i  $(-\alpha \sigma_0)$ , co świadczy o możliwościach aktywizacji w tworzywie zmęczonym zjawisk relaksacyjnych, których nie identyfikujemy obecnie. Należy natomiast podkreślić, że model kooperatywny wrażliwy na wszelkie zmiany ukształtowanej równowagi struktury, lepiej niż eksponencjalny odzwierciedla niejednorodność przebiegu relaksacji w objętości tworzywa w wyniku lokalnych koncentracji

pola naprężeń w mikroobszarach wokół szczelinopodobnych nieciągłości powstających szczególnie w procesie zmęczenia.

Reasumując, można stwierdzić, że w miarę postępującego zmęczenia na etapie inkubacji zniszczenia następuje:

- wzrost wartości stosunku modułu zrelaksowanego do modułu początkowego ( $\sigma_{\infty}/\sigma_0$ ) ; świadczy to o wzroście sztywności tworzywa i koreluje z wynikami badań zmian własności przy doraźnym rozciąganiu tworzywa zmęczonego,
- wzrost znormalizowanej prędkości relaksacji ( $d\sigma^*/(d(\ln t) \cdot \sigma_0^*)$ ), co wskazuje na wzrost ruchliwości struktury molekularnej tworzywa,
- w przypadku poliamidu pewien spadek podstawowego czasu relaksacji wskazujący na przesunięcie tworzywa w kierunku stanów o wyższym stopniu wzbudzenia cieplnego struktury.

Odchylenia od wymienionych tendencji pojawiają się na etapie rozwoju zniszczenia zmęczeniowego, co można wyjaśnić oddziaływaniem struktury na przebieg procesów relaksacyjnych. Analogiczny i jednoznaczny charakter zmian parametrów opisu relaksacji poliamidu, dla obu zastosowanych sposobów zmęczenia daje podstawy do stwierdzenia, że parametry te mogą być wykorzystywane, jako wskaźniki stopnia zaawansowania zmęczenia do końca etapu inkubacji zniszczenia.

Reasumując wnioski z wyników badań relaksacji mechanicznej tworzyw sztucznych można stwierdzić, że jej przebieg zależy od warunków procesu, w tym przede wszystkim od poziomu naprężenia początkowego, temperatury i historii tworzywa (wcześniejsze obciążanie doraźne lub zmęczeniowe, starzenie, modyfikacja chemiczna lub fizyczna itp.). Zjawisko relaksacji jest wynikiem różnych mechanizmów w wielocząsteczkowej strukturze polimeru, wśród których wyróżnić można jako najważniejsze: przemieszczenie elementów makrocząsteczek (ruchy segmentów głównych, grup bocznych, itp.), niszczenie wiązań międzyatomowych (pękanie łańcuchów głównych, odrywanie grup bocznych), inne formy przepływu energii wynikające z różnic potencjałów energetycznych poszczególnych cząstek względem ich poziomów



równowagi w warunkach wymuszanych przez mechaniczne odkształcenia. Intensywność każdego z tych mechanizmów zależy od tego jak przyłożone naprężenie zmniejsza barierę energetyczną ich aktywacji i zwiększa prawdopodobieństwo ich zajścia w danych warunkach. Czynnikiem aktywizującym mechanizm zniszczenia wiązań międzyatomowych są: wysokie poziomy naprężenia początkowe, sztywność i kruchość struktury, silne mikrokoncentratory naprężeń. Czynnikiem aktywizującym z kolei mechanizmy przemieszczeń elementów makrocząstek (i inne formy ustalania się równowagi energetycznej) są: ruchliwość struktury molekularnej (określona przez stan fazowy lub temperaturę), oraz wrodzona bądź nabyta (np. przez historię obciążeń mechanicznych, obróbkę termiczną, starzenie, itp.) jej zdolność dostosowania się do pola naprężeń. Udział poszczególnych mechanizmów (i ich wzajemne oddziaływanie) w przebiegu procesu relaksacji, dla polimerów badanych jako dziewicze, zależy więc od stanu fizycznego tworzywa oraz od wpływu zastosowanej modyfikacji chemicznej bądź fizycznej na zdolność tworzywa do odkształceń pozasprężystych. Uszkodzenie struktury tworzywa (siatki pęknięć, zbieleń itp) powstałe w wyniku historii obciążeń mechanicznych powodują na ogół wzrost intensywności procesu relaksacji. Jeśli warunki wcześniejszego obciążenia spowodowały powstanie nieciągłości struktury wywołujące silne koncentratory naprężeń (np. przy doraźnym obciążaniu), to proces relaksacji intensyfikuje się głównie poprzez wzrost liczby zerwanych łańcuchów. Jeśli zaś w warunkach tych nastąpi dostosowanie się i umocnienie struktury polimeru w obrębie mikrodefektów (np. przy cyklicznym obciążaniu), to może nastąpić spadek udziału mechanizmu niszczenia wiązań przy wzroście intensywności innych mechanizmów relaksacji.

Przyjęty sposób zapisu relaksacji naprężenia  $\sigma^*/\sigma_0^*$  vs  $lgt$  i zastosowane modele reologiczne (eksponencjalne i kooperatywne) stwarzają znaczne możliwości identyfikacji zjawisk fizycznych zachodzących w strukturze molekularnej polimerów w procesie relaksacji. Wartości parametrów modeli reologicz-

nych pozwalają na wnioskowanie o intensywności przebiegu relaksacji na poziomie tej struktury.

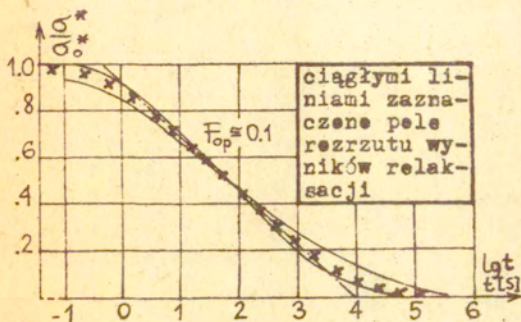
Przyjęta metodyka opisu relaksacji naprężenia może dostarczyć informacji o stopniu uszkodzenia struktury polimeru w wyniku historii obciążeń mechanicznych, a przy pogłębionej analizie wyjaśnić warunki i przyczyny powstania mikrodefektów. Na tej bazie można podjąć próby prognozowania żywotności polimerów przy różnych programach obciążeń długotrwałych, w tym i zmęczeniowych.

#### L I T E R A T U R A :

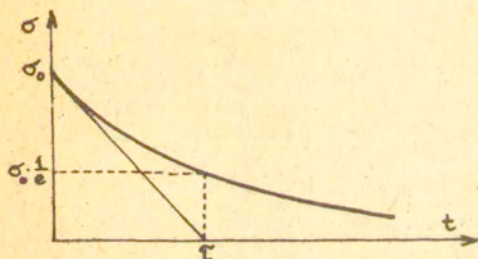
- [1]. J.Kubát, A similarity of stress relaxation behaviour of high polymers and metals, praca doktorska, Stockholm, 1965.
- [2]. Badania zmęczeniowe tworzyw sztucznych, opracowanie tematu węzłowego nr 05.12, 1981.
- [3]. J.C.M.Li, A method for describing internal stresses in materials, Can. J.Phys. 45, 493, 1967.
- [4]. J.M.Ward, Mechaniczne własności polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych, PWN, 1976.
- [5]. G.Milewski, W.Rychwalski, Modele relaksacji naprężenia w tworzywach konstrukcyjnych, Inżynieria Materiałowa, nr 1/1983.
- [6]. S.N.Žurkov, V.S.Kukšenko, Mikromechanika rozrušeníja polimerov, Mech.Polim. 5, 1974.
- [7]. G.M.Bartieniev, V.Zielienieva, Relaksacjonnyje javlienija v polimerach, Izdat.Chimia, Leningrad, 1972.
- [8]. L.Bohlin, A theory of flow as a cooperative phenomenon, opracowanie nie publikowane, University of Lund, 1979.
- [9]. Ch.Högfors, J.Kubát, M.Rigdahl, A cooperative model of stress relaxation in solids, Phys.Stat. Sol. (b) 107, 147 (1981).
- [10]. S.Mazurkiewicz, Wybrane zagadnienia oceny własności mechanicznych tworzyw termoplastycznych, Politechnika Krakowska, Zeszyt Nauk. nr 9, Kraków, 1975.
- [11]. A.Litak, J.Natkaniec, Badanie własności reologicznych tarnemidu T-B w próbach pełzania przy zginaniu, Informator Koła Naukowego IMiPKM Polit.Krak., Kraków, 1981.
- [12]. A.Litak, G.Milewski, B.Targosz, Modele rozwoju uszkodzeń mechanicznych polimerów opracowane na podstawie badań optycznych i mikroskopowych, XI Sympozjum Dośw.Badani w Mech.Ciała Stałego, Warszawa, 1984.



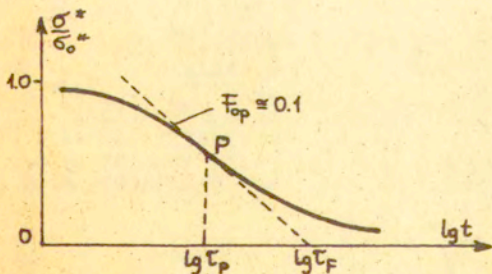
- [13]. H.Saechtling, W.Żebrowski, Tworzywa sztuczne - poradnik, WNT, Warszawa 1971.
- [14]. J.D.Ferry, Lepkosprężystość polimerów, WNT, 1965.
- [15]. A.Litak, Badanie zmian własności fizyko-mechanicznych poliamidu w procesie zmęczenia, I Seminarium "Tworzywa sztuczne w budowie maszyn", Kraków, 1976.
- [16]. B.Targosz, Zmiany struktury polimerów krystalicznych w procesie zmęczenia, Kraków, 1982.



Rys.4.1. Pole rozrzutu wyników relaksacji naprężenia szeregu konstrukcyjnych tworzyw metalicznych i niemetalicznych.

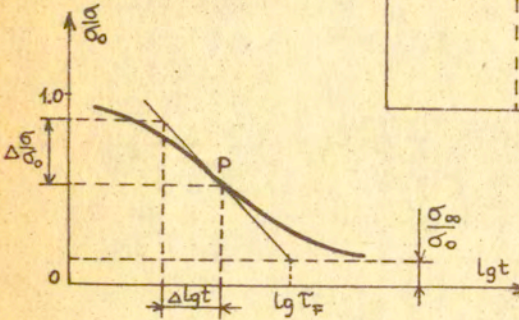
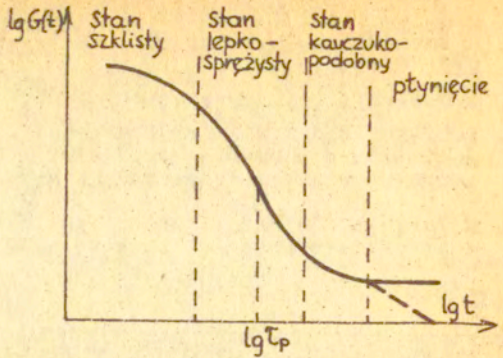


Rys.4.2. Konwencjonalny zapis relaksacji naprężenia  $\sigma$  vs  $t$ .

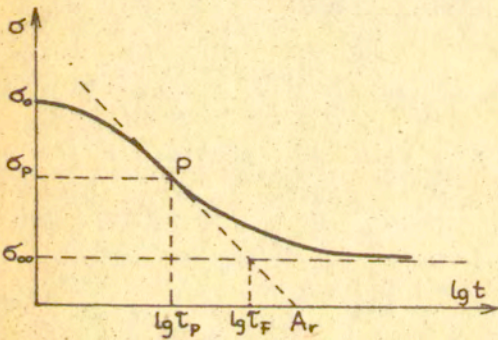


Rys.4.3. Proponowany znormalizowany, uniwersalny zapis relaksacji naprężenia  $\sigma/\sigma_0^*$  vs  $\lg t$ .

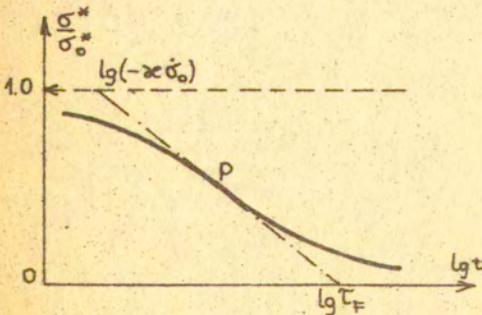
Rys.4.4. Typowe stany fizyczne tworzywa na przykładzie zależności modułu relaksującego od czasu.



Rys.4.5. Sposób wyznaczania parametrów modeli eksponencjalnych z krzywej relaksacji naprężenia otrzymanej doświadczalnie.

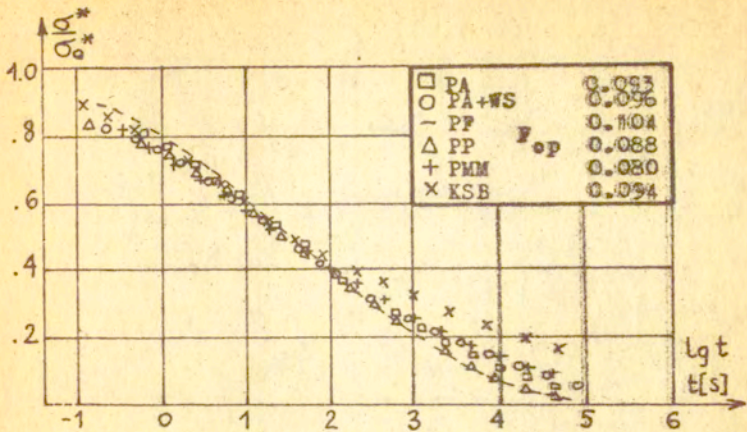


Rys.4.6. Krzywa relaksacji naprężenia w układzie współrzędnych  $t$  vs  $\lg t$ .

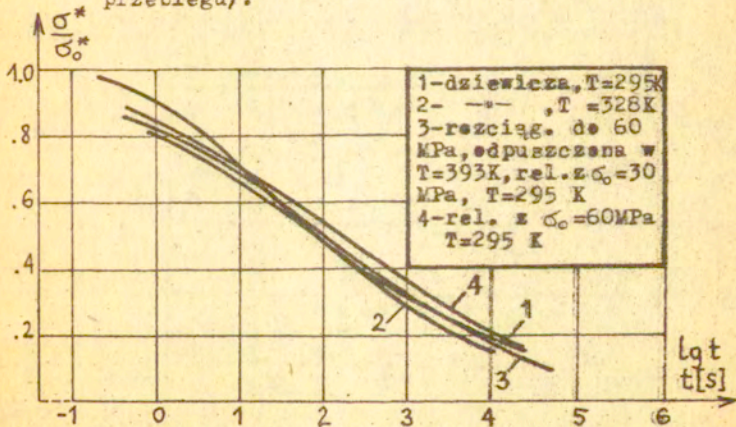


Rys.4.7. Sposób wyznaczania parametrów kooperacyjnego  $\Psi$ -modelu z krzywej relaksacji naprężenia otrzymanej doświadczalnie.

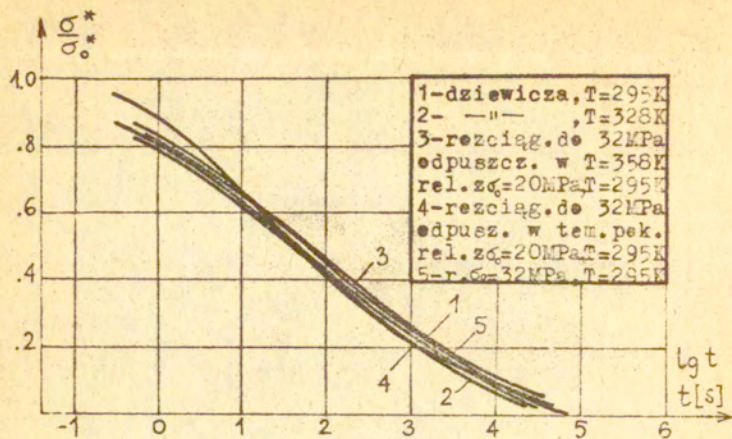




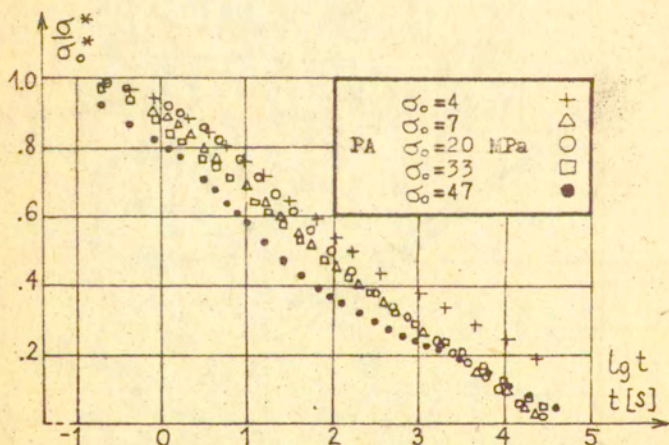
Rys.4.8. Krzywe relaksacji naprężenia różnych tworzyw sztucznych w stanie dziewiczym / krzywe przesunięto równoległe wzdłuż osi czasu do wspólnego położenia celem pokazania podobieństwa przebiegu/.



Rys.4.9. Krzywe relaksacji naprężenia przy różnej historii obciążeniowej i termicznej dla PMM.

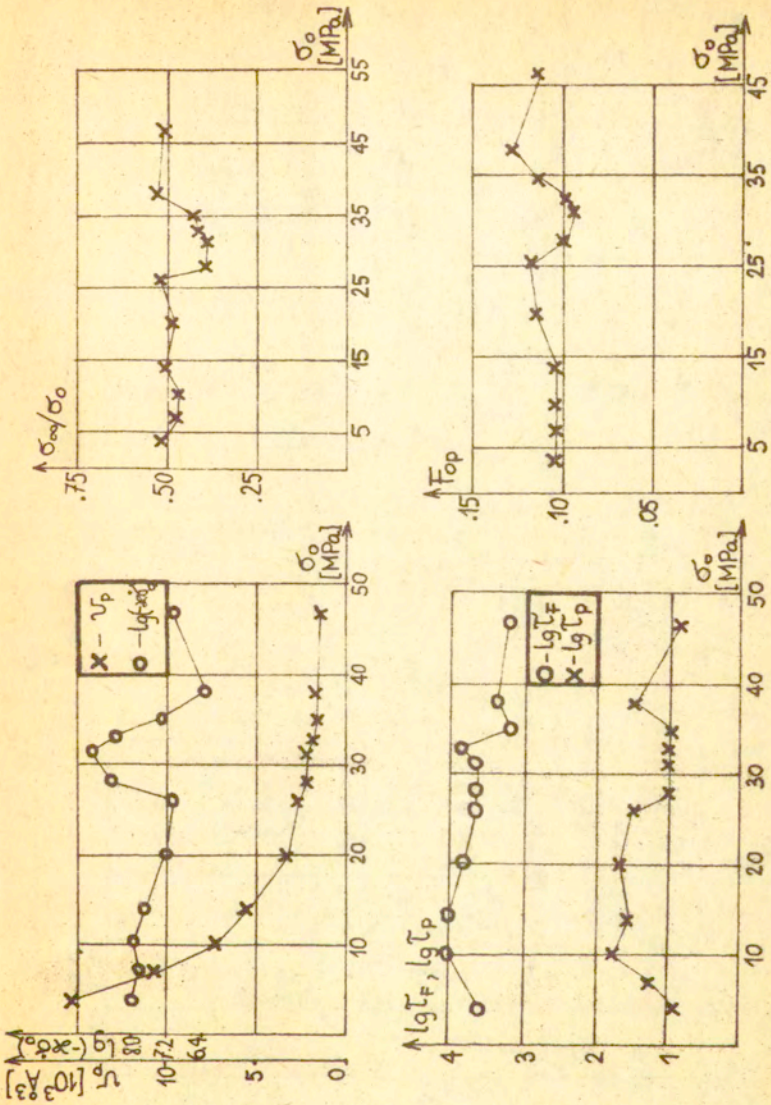


Rys.4.10. Krzywe relaksacji naprężenia przy różnej historii obciążeniowej i termicznej dla PP.

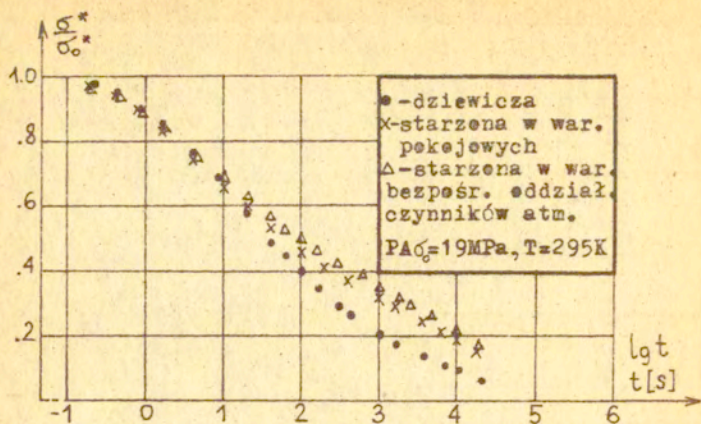


Rys.4.11. Wpływ poziomu naprężenia początkowego  $\sigma_0$  na przebieg relaksacji naprężenia dla PA.

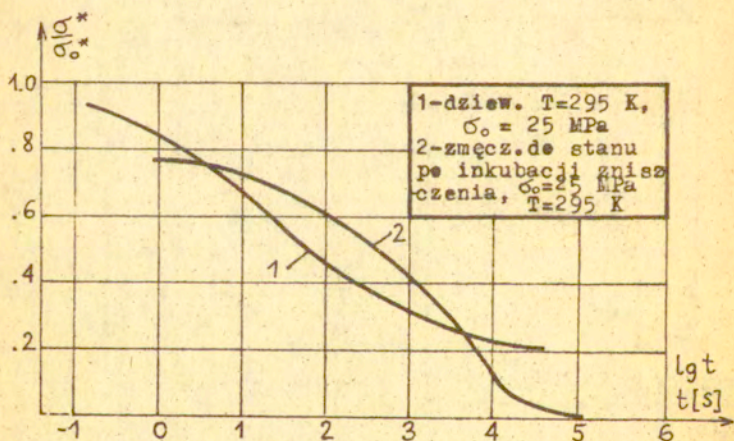




Rys. 4.12, 13, 14, 15. Zależność parametrów procesu relaksacji / model eksponencjalny i kooperatywny / od poziomu naprężenia początkowego  $\sigma_0$ .

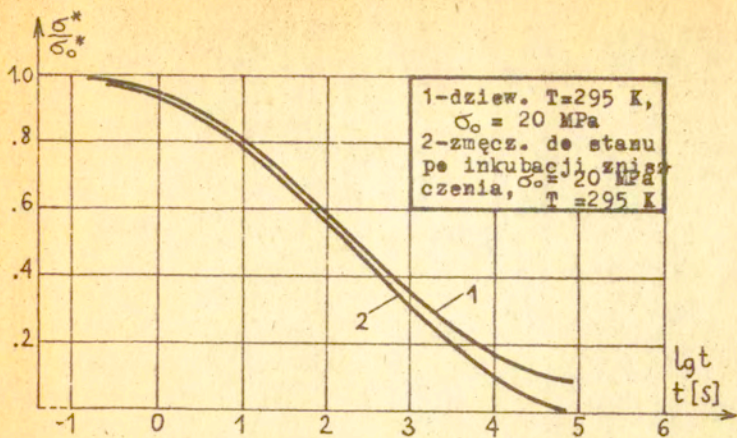


Rys.4.16. Krzywe relaksacji naprężenia próbek wycinanych z dziewiczycych i starzonych obejm do kul inwalidzkich wykonanych z PA.

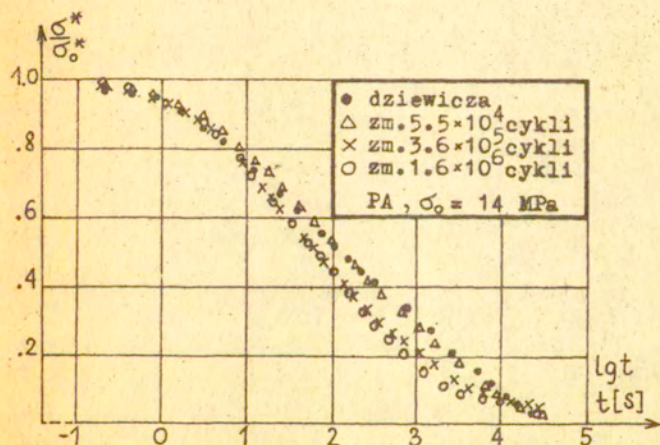


Rys.4.17. Wpływ zmęczenia na przebieg procesu relaksacji / KSB, próbki wiósełkowe, zmęczenie przy obustronnym zginaniu /.





Rys.4.18. Wpływ zmęczenia na przebieg procesu relaksacji / KPE, próbki wiósełkowe, zmęczenie przy obustronnym zginaniu/.



Rys.4.19. Wpływ zmęczenia na przebieg procesu relaksacji / PA, próbki wiósełkowe, zmęczenie przy obustronnym zginaniu/.