

5. BADANIA MIKROSKOPOWE I RENTGENOGRAFICZNE TERMOPLASTÓW W PROCESIE ROZCIĄGANIA

5.1. Wstęp

Przyczyny zjawiska dekohezji materiałów konstrukcyjnych są problemem rozpatrywanym w wielu aspektach i analizowane za pomocą różnorodnych metod badawczych (1,4,5,6,8,9,10,12, 13 itp.). W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki niektórych badań prowadzonych nad występującą współzależnością pomiędzy zmianami budowy tworzyw sztucznych i procesem zmęczenia. Problem poznania i wyjaśnienia jakie zmiany struktury polimerów zachodzą podczas zmęczenia, oraz jak zmiany te wpływają na ich trwałość zmęczeniową rozpatrywany był w zmienionym i poszerzonym programie badań w odniesieniu do prac w publikacjach wcześniejszych (4,5,12,14,15,16, 17,18). Rozszerzenie programu badań nastąpiło w wyniku spostrzeżenia, że zmiany struktury polimerów w trakcie zmęczenia dają możliwości diagnozowania stanu zaawansowania tego procesu. Zauważono również, że zmiana budowy polimerów w trakcie zmęczenia jest nośnikiem informacji o "przeszłości" próbki (10,14). Wyróżniono charakterystyczne cechy zmian struktury polimerów, odpowiadające danym etapom zniszczenia. Pojawiła się również możliwość przeanalizowania korelacji między przebiegiem zniszczenia struktury (lub jej zmian) przy obciążeniach doraźnych i zmęczeniowych. Badania nad korelacją przeprowadzono porównując proces rozciągania i zmęczenia przy zginaniu. Winny one były dać odpowiedź czy możliwym jest diagnozowanie zaawansowania zniszczenia zmęczeniowego (stopnie wyczerpania nośności próbki) w porównaniu z procesem rozciągania. Badano tworzywa polikrystaliczne i amorficzne, wszystkie z grupy termoplastycznych polimerów konstrukcyjnych.

Metodyka realizowanych badań opisana została szczegółowo w publikacjach, pozycje (3,4,5,10,13,18,19), oraz opracowa-

niach tematu węzł. 05.12, problem 05.5 za lata 1976-1981. Główną metodą wyznaczania parametrów struktury polimerów była rentgenografia. Istotnym rozszerzeniem przyjętej metodyki, była obserwacja próbki prześwietlanej światłem lasera He-Ne. Zarówno bowiem mikroskopia, jak i rentgenografia pozwalają na badania polimerów jedynie na podstawie analizy powierzchni a nie objętości. W podsumowaniu badań odwoływano się do wyników zawartych we własnych publikacjach.

5.2. Zakres i metodyka badań zmian struktury.

Badania zmian struktury w procesie dekohezji zmęczeniowej dla: poliamidu PA-6 (Tarnamid T-27 i TB) poliformaldehydu (PF), oraz polipropylenu (PP-J400), przedstawiono w pracach (11,12,15,16,17,18). W tym opracowaniu skupiono się nad analizą zmian struktury w procesie rozciągania, co stanowi pierwszy etap prac (badań) nad korelacją zachodzącą pomiędzy procesami rozciągania i zmęczenia dla dwu technologicznie różnych odmian polipropylenu: PP-J400 oraz PP-J330^X. Polimery te analizowano głównie metodą rentgenograficzną przerywając proces rozciągania na różnych etapach zaawansowania zniszczenia próbek. Z grupy polimerów termoplastycznych amorficznych, badaniom poddano polimetakrylan metylu (PMM), oraz polistyren (PS). W tym przypadku (wobec amorficzności tworzyw), metodą badań była mikroskopia, oraz analiza w przechodzącym świetle laserowym (przeźroczystość). Badania mikroskopowe realizowano na dwóch mikroskopach optycznych oraz mikroskopie elektrownym. Analizy rentgenowskie wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim typu DRON-1 i 2. Wybór wzorców i uzasadnienie wyboru podano szczegółowo w (8). Na podstawie otrzymanych wykresów z badań rentgenowskich, wykonano następujące pomiary:

1. Pomiar odległości międzypłaszczyznowych.
2. Wyznaczono czystą półszerokość linii. (Czysta półszerokość linii, jest to półszerokość linii widmowej uzyskanej z dyfraktogramu, pozbawiona wpływu aparatury rentgenowskiej). Uzasadnienie wyboru metody opisano w (12,18), a szczegóły obliczeń i zakres stosowania, zaczerpnięto z (19).

X/- kopolimer propylenu i etylenu, używany skrót KPE, w tej pracy pozostaje się przy oznaczeniu PP-J.330.

3. Wielkość ziarna (obszaru w próbce o podobnych parametrach struktury) obliczono według (19):
4. Względną zmianę ilości fazy w zależności od "przeszłości" (historii) próbki, obliczono, wprowadzając względną miarę udziału refleksów polimeru, odniesioną do refleksu wzorca (cukru).

Miarę tą oznaczono literę "S".

$$S = \frac{h_{tw}}{h_{wz}} \cdot \frac{n_{tw}}{n_{wz}} \cdot \frac{B}{2}$$

gdzie: h_{tw} - wysokość danego refleksu analizowanego polimeru, h_{wz} - wysokość refleksu wzorca (cukru), n_{tw} - częstotliwość zliczeń licznika podczas analizy powierzchni polimeru, n_{wz} - częstotliwość zliczeń licznika podczas analizy wzorca, B - obserwowana szerokość linii refleksu polimeru. Wyniki obliczeń parametrów struktury w/g punktów 1-4 zobrazowano na wykresach

Sposób odkrywania przełomów do badań strukturalnych opisano w kilku własnych pracach (16,27,18).

Rozciąganie oraz zginanie próbek wykonywano na maszynie wytrzymałościowej Instron.

Próby zmęczeniowe wykonywano na maszynie zmęczeniowej opisanej w (18).

5.3. Opis i wyniki badań

5.3.1. Wyniki badań mikroskopowych PMM.

Charakterystyczną cechą powierzchni przełomów polimetakrylanu metylu produkowanego w formie płyt, są centrycznie zorientowane elementy budowy powierzchni w miejscu rozdzielania się polimeru, Rys. 5.1 i 5.2. Cechy tej nie posiada PMM formowany poprzez wtryskiwanie, Rys. 5.4, 5.5. Analizując szczegółowo miejsce przełomów tego polimeru spostrzega się, że próbki dziewicze posiadają wyróżnione, lokalnie zorientowane obszary mniejszych rozmiarów i duże ich zagęszczenie na jednostkę powierzchni, Rys. 5.1. w porównaniu z próbkami, które poddano procesowi rozciągania, Rys. 5.2.

Z analizy mikroskopowej w świetle spolaryzowanym wynika, że ślady pęknięć próbek rozciąganych nie przechodzą przez centra orientacji, Rys.5.3. w przeciwieństwie do próbek dziewiczych, Rys.5.1. W próbkach dziewiczych pęknięcia przechodzą zarówno przez środki lokalnie centryczne zorientowanych elementów topografii powierzchni jak i obok nich. PłM formowany przez wtryskiwanie posiada obraz powierzchni przełomu różny od płytowego. Przełom pokryty jest równomiernie rozmieszczonymi "ziarnami", Rys.5.4, 5.5. Ziarna te na powierzchni przełomów próbek dziewiczych są rozmiarów najmniejszych, Rys.5.4, rzędu 1-2 μm i charakteryzują się ostrymi granicami.

W próbkach, które poddana naprężeniom rozciągającym rzędu 30 MPa (bez zniszczenia), Rys.5.5 "ziarna", powiększają swoje wymiary do ok. 3 μm , spłaszczają się, a ich granice stają się mniej ostre.

5.3.2. Wyniki badań mikroskopowych PS

Polistyren, na powierzchni przełomu powstałego w wyniku rozciągania charakteryzują obszary świadczące z jednej strony o kruchym rozdzielaniu się materiału, Rys.5.7, z drugiej o wystąpieniu poślizgów podczas propagacji pęknięcia, Rys. 5.8. Na powierzchni przełomu powstałego w wyniku rozciągania wyróżniono dwa obszary (18), środkowy i obejmujący otoczenie ścianek próbki. Mechanizm przebiegu zniszczenia tych obszarów jest różny. Typowym obrazem środkowej strefy próbki są Rys. 5.8 i 5.9, na których można wyróżnić poślizgi (uskoki) przemieszczającego się i postępującego czoła pęknięcia. Na taki mechanizm zniszczenia pozwala orientacja drobnych struktur w formie pasm w próbce dziewiczej, Rys.5.6. (porównać Rys.5.6 z Rys. 5.8.). Fotografie, Rys. 5.10, wykonano z powierzchni pęknięcia, które powstało wzdłuż próbki, ponieważ w chwili zamrażania próbek z polistyrenu w ciekłym azocie większość z nich pęka wzdłuż długości x/.

x/ W opisie wyników badań należy podkreślić, że specyficzny sposób w jaki pękają próbki z polistyrenu zamrażane w ciekłym azocie, wymaga dokładnej analizy i to zarówno mikroskopowej, jak i w przechodzącym świetle laserowym.

Linie zorientowanych drobnych ugrupowań i linie pęknięć występują pod kątem 40° do osi próbki.

Obszar zewnętrzny uzyskanego w wyniku rozciągania przetłomu polistyrenu charakteryzuje złom kruchy, interpretacja oraz opis mechanizmu zniszczenia przedstawiono w (1).

5.3.3. Wyniki badań mikroskopowych PP-J400 oraz PP-J330

Wobec korekty koncepcji badań (1), (oraz p.V.1 opr.), analizie mikroskopowej poddano przetłomy wykonane w próbkach, w których proces rozciągania przerywano na różnych poziomach naprężeń. Przetłomy PP odkrywano w atmosferze ciekłego azotu, oraz mechanicznie przez przecięcie nożem (tych samych próbek które lamano w azocie), w pobliżu miejsca złamania.

Dla interpretacji jednak, spostrzeżonych w obrazie mikroskopowym elementów struktury, muszą zostać przeprowadzone oprócz badań rentgenograficznych również inne badania właściwości mechanicznych powierzchni. Dlatego wyniki analizy mikroskopowej tych dwóch polimerów nie są w tym opracowaniu prezentowane.

5.4. Optyczne badania przebiegu uszkodzeń mechanicznych polimerów.

5.4.1. Sposób i zakres badań.

Dla oceny postaci uszkodzeń i kinetyki ich rozwoju zastosowano metodę optycznego przeswietlania próbek z tworzyw przeźroczystych (całkowicie lub częściowo) poddawanych quasi statycznemu rozciąganiu, Rys. 5.11. Rejestrowane fotoopornikiem zmiany natężenia światła laserowego w wiązce centralnej stanowiły podstawę do określenia kinetyki rozwoju uszkodzeń. Rys. 5.12. Natomiast szacowane wizualnie i rejestrowane fotograficznie zmiany rozproszenia poświaty wokół wiązki centralnej służyły pomocniczo do opracowania modeli postaci uszkodzeń tworzyw, Rys. 5.13. Modele te opracowano przyjmując uproszczenia niezbędne ze względu na złożoność przyczyn wywołujących zmianę natężenia światła przechodzącego przez próbkę. W ogólności światło wówczas ulega absorbcji, rozproszeniu na wtraceniach i nieciągłościach struktury, refleksji oraz jest transmitowane. W badaniach rozpoznawczych stwier-

dzono, że w zakresie do granicy plastyczności mierzone zmiany natężenia światła wynikają przede wszystkim z jego rozproszenia na nieciągłościach struktury tworzywa. Stwierdzono, że zmiany te są mierzalne powyżej progowej wielkości takich defektów. Jako próg określono istnienie defektów o wymiarach $2-5 \mu\text{m}$ dla wiązki centralnej światła laserowego oraz o wymiarach $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ dla światła rozproszonego w poświacie. Spośród różnych badanych tworzyw w tym miejscu wykorzystuje się wyniki uzyskane dla: polimetakrylanu metylu (PMMA), polistyrenu zwykłego (PS), poliamidu (PA), polipropylenu (PP-J400) kopolimeru polipropylenu i etylenu (PP-J330).

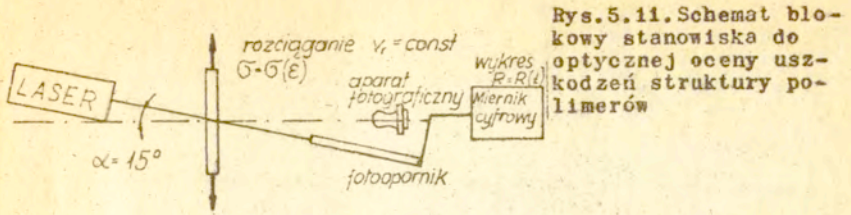
5.4.2. Wnioski

Możliwe są następujące przebiegi zmian rozproszenia światła na uszkodzeniach struktury obciążanych tworzyw:

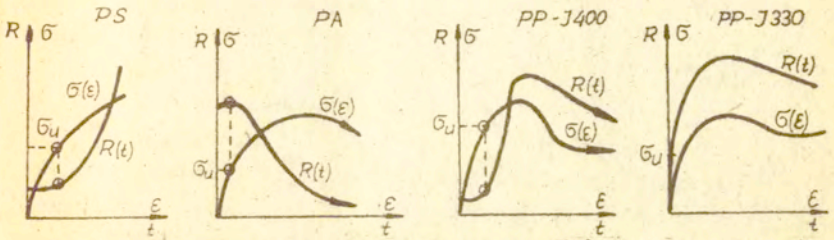
- a) brak zmian - dotyczy to polimetakrylanu metylu w temperaturze pokojowej (nieprezentowanego na Rys. 5.12), to samo tworzywo w temperaturze podwyższonej do 60°C wykazuje zmiany rozproszenia przed zerwaniem próbek.
- b) Zmiany poprzekroczeniu pewnej granicy naprężeń (wyższej od granicy liniowej lepkością) - dotyczy to PSiPP-J400.
- c) Zmiany od początku rozciągania przy późniejszych odchyleniach od charakteru przebiegu początkowego (przed wystąpieniem granicy plastyczności) - dotyczy to PA oraz przebiegu rozpraszania światła w poświacie przez PP-J330. Przyjęto, że naprężenia wywołujące zmiany charakteru rozpraszania światła w stosunku do jego początkowego przebiegu określane będą granicą inkubacji uszkodzeń. Można ją również szacować jako naprężenia graniczne przy odkształceniach trwałych $0,3\%$ dla tworzyw kruchych, oraz jako naprężenia graniczne przy odkształceniach całkowitych 4% dla tworzyw ciągliwych.

W zależności od stanu fizycznego i zdolności adaptacji struktury do pola naprężeń można wyróżnić następujące zachowania plastomerów przy doraźnym rozciąganiu:

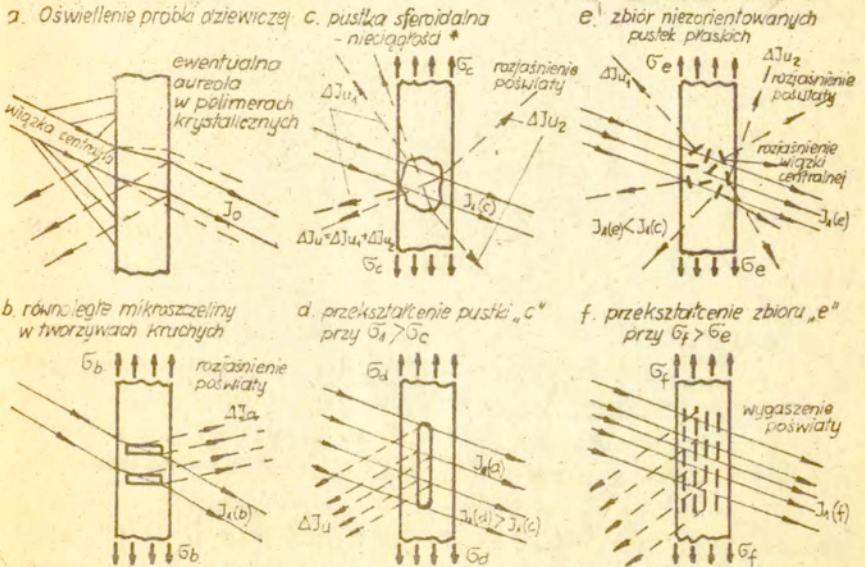
- silnie kruche ze zniszczeniem nie poprzedzonym rozwojem uszkodzeń mierzalnych optycznie (PMMA w temp. pokojowej),



Rys. 5.11. Schemat blokowy stanowiska do optycznej oceny uszkodzeń struktury polimerów



Rys. 5.12. Zmiany wskaźnika fotopomnika $R(t)$ na tle wykresów rozciągania $\sigma(\epsilon)$, wybranych tworzyw, t -czas, ϵ_u -granica uszkodzeń



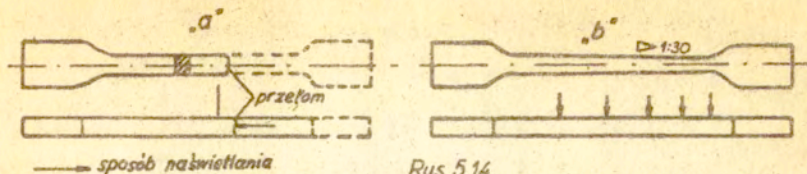
Rys. 5.13. Modele uszkodzeń struktury i rozproszenia światła w tworzywach. Poszczególne tworzywa przy obciążeniu wykazują uszkodzenia wg. modeli: PSiPMM-b; PA-kolejno(c) (d); PP-J400-(e) (f); PP-J330-(e) (c) (d). x/dot. również sferoidalnych nieciągłości powłokopodobnych.

- quasi-krucho ze zniszczeniem poprzedzonym rozwojem uszkodzeń w postaci płaskich - w przypadku PS pasmowych - nieciągłości,
 - ciągliwe z rozwojem uszkodzeń od początku obciążania; postuluje się, że wówczas powstające sferoidalne pustki (bądź nieciągłości w postaci sferycznych powierzchni) przekształcają się w defekty zorientowane wzdłuż kierunku obciążania (PA i PP - J330).
 - ciągliwe z rozwojem uszkodzeń mierzalnych optycznie po przekroczeniu pewnej wartości naprężenia; postuluje się, że wówczas powstające płaskie nieciągłości kumulują się w większe zgrupowania (mogą ulegać zablokowaniu) a następnie orientują się wzdłuż kierunku obciążenia (PP-J400).
- Przedstawiona metoda badania przebiegu uszkodzeń rozszerza zakres jej stosowania w porównaniu z opisem zawartym w pracy (13).

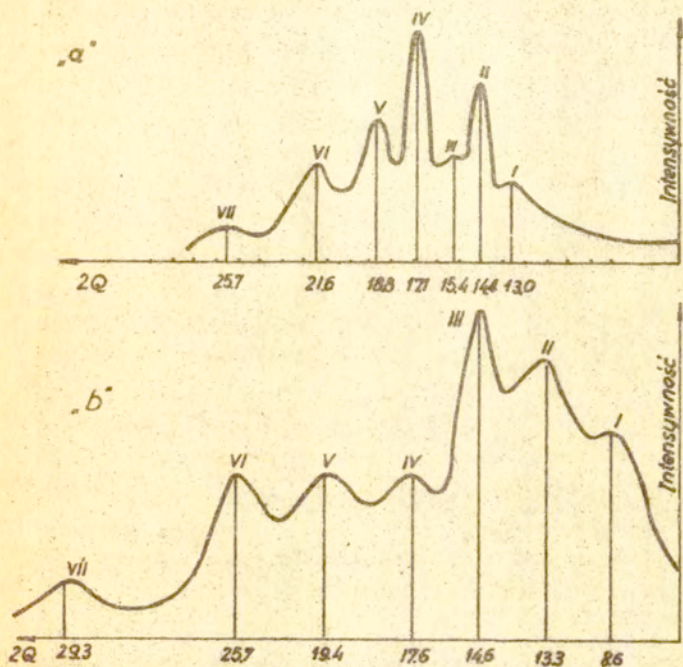
5.5. Opis i wyniki badań rentgenograficznych PP-J400 i PP-J330

Analizę rentgenograficzną struktury wykonano dla dwu odmian technologicznych polipropylenu: PP-J400, oraz PP-J330. Badania wykonano na dwu typach próbek: - próbkach wiósełkowych pryzmatycznych, - próbkach wiósełkowych zbieżnych, rys. 5.14. b.

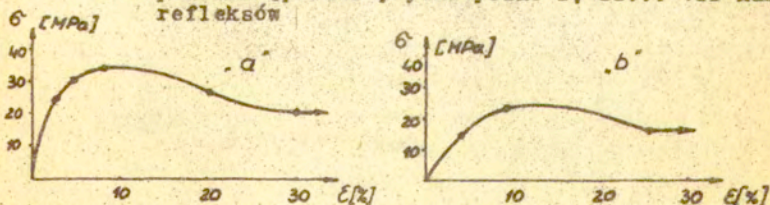
W próbkach wiósełkowych pryzmatycznych badania wykonano zarówno na powierzchni przełomów uzyskanych w wyniku rozciągania jak i zginania w atmosferze ciekłego azotu, oraz na powierzchni ścianek bocznych (tych samych próbek) w bezpośrednim sąsiedztwie przełomu, Rys. 5.14. a. Próbki wiósełkowe zbieżne analizowano wyłącznie na ściankach, Rys. 5.14. b., nie doprowadzając żadnej z nich do złomu. Wszystkie wyniki rentgenograficzne, uzyskane na próbkach zbieżnych odnoszono do rentgenogramów wykonanych w tych samych miejscach próbek w stanie dziewiczym. Wyniki badań rentgenograficznych próbek pryzmatycznych zamieszczono na wykresach, Rys. 5.16 i 5.17. Przedstawiają one zmiany odległości międzypłaszczyznowych "d", wielkości ziarna "D" i miary względnego udziału fazy "S



Rys. 5.14



Rys. 5.15. Typowe wykresy rentgenowskie dla PP-J400, PP-J330
 a - ścianka (próbki zbieżne)
 b - przełom (próbki pryzmatyczne I, II... VII-numery refleksów)



Rys. 5.16. Typowe wykresy rozciągania z oznaczonymi poziomami, na których przeprowadzono analizę struktury. Próbkki pryzmat.:
 "a"-dot. PP J400 oraz odnosi się do Rys.17 i 18 (a, b, c);
 "b"-dot. PP J330 oraz odnosi się do Rys.17 i 18 (d, e, f).

dla dwu spośród pięciu faz PP-J400, PP-J330. Wynika z nich, że zmiany parametrów struktury ścianki i przełomu są różne. Wykresy, Rys. 5.19, 5.20, przedstawiają obraz względnych zmian parametrów trzech faz PP-J400 i PP-J330 w funkcji zaawansowania procesu rozciągania (odkształcenia) i odnoszą się do powierzchni ścianek bocznych dla próbek zbliżonych.

5.5.1. Charakterystyka i opis wykresów.

- 1- Wykresy, Rys. 5.17a,b,c, przedstawiają zmiany d, D, S fazy PP-J400, które charakteryzuje refleks rentgenowski pod kątem 2θ około 13° , Rys. 5.15.a zwany dalej refleksem II,
- 2- Wykresy, Rys. 5.17,d,e,f, przedstawiają podobną fazę dla PP-J330 - refleks II, Rys. 5.15.b.
- 3- Wykresy, Rys. 5.18,a,b,c, są analizą zmian fazy PP-J400 refleksu występującego pod kątem 2θ około 15° , Rys. 5.15,b zwany dalej refleksem III,
- 4- Rys.5.18.d,e,f - objaśnienia jak w p. 3, ale dla PP-J330.
- 5- Rys.5.19.a,b,c, to wykresy względnych zmian parametrów struktury trzech faz PP-J400, dających refleksy pod kątami 2θ kolejno: około $13^\circ, 15^\circ, 18^\circ$, Rys.5.15,a.
- 6- Rys.5.20,a,b,c, to wykresy względnych zmian parametrów struktury, jak w p.5, ale dla PP-J330 (refleksy II, IV, V Rys. 5.15,a).

Wykresy przedstawiają zależność zmian parametrów struktury polipropylenu w różnym ujęciu (bezpośrednim d, D, S w funkcji odkształceń, jak również względnym; $\frac{dr}{dd}, \frac{Dr}{Dd}, \frac{Sr}{Dd}$ również w funkcji odkształceń). Pomimo to porównywać można następujące z nich:

- 5.17.a,b,c, z 5.19.a - ten sam polimer PP-J400 i ta sama faza
- 5.18,a,b,c, z 5.19,b - ten sam polimer PP-J400 i prawdopodobnie ta sama faza ^{x/}
- 5.17.d,e,f, z 5.20.a - PP-J330, ta sama faza
- 5.18,d,e,f, z 5.20,b - PP-J330 i prawdopodobnie ta sama ^{x/} faza.

^{x/} Istnieje przesunięcie kątów 2θ refleksów z próbek PP-J400 5.2,a,b,c i refleksu, Rys. 5.19,b i 5.20,b.

- parametry budowy pojedynczych faz przedstawiają wykresy, Rys. 5.17, 5.18, 5.19, 5.20.

Kombinacji porównań i analiz jest tak wiele, że na obecnym etapie skoncentrowano się jedynie na zaprezentowaniu wniosków ogólnych.

Poziomy odkształceń w procesie rozciągania, dla których realizowano badania zmian struktury przedstawiają wykresy Rys. 5.16. a, b. Przykładowe rentgenogramy próbek pryzmatycznych (analiza przełomu) i zbieżnych (analiza ścianki) z oznaczonymi kolejno refleksami przedstawiono na Rys. 5.15. a, b.

Numeracja refleksów zgodna jest z oznaczeniami w tekście, oraz na wykresach zmian parametrów struktury.

5.5.2. Wyniki analizy wykresów zmiany parametrów struktury PP w funkcji odkształceń wywołanych rozciąganiem.

Na podstawie Rys. 5.17. b, c oraz 5.18. b, c, spostrzega się większe wahanie zmian parametrów struktury w przełomie, niż na powierzchni ścianki.

Duże zmiany parametrów struktury występują w zakresie odkształceń $\epsilon = 7,6$ i $9,0\%$ odpowiadających naprężeniom na granicy plastyczności, Rys. 5.17. c, e, f i 5.18. b, c, e, f (próbki pryzmatyczne), zaś nieznaczne zmiany zanotowano dla próbek zbieżnych, Rys. 5.19. b, c i 5.20. a, b.

Faza PP-J400 i J-330 charakteryzowana przez III refleks, Rys. 5.18, ulega degradacji dla odkształceń odpowiednio $\epsilon = 7,6\%$ i 9% . Wymiar ziarna "D" i ilość fazy "S" spada do około zera dla przełomu, dla ścianki "D" rośnie do nienotowanych wymiarów, Rys. 5.18, e. Podobnie, ale w mniejszym stopniu rośnie ziarno na powierzchni ścianki fazy refl. II: PP-J330, Rys. 5.17. e.

Charakterystyczny jest powrót parametrów struktury po zaistniałych zmianach w trakcie rozciągania do struktury dziewiczej (wyjściowej), 5.17. b. e. f. c., 5.18. b. e. f. c., 5.19. b, c. Z wyłączeniem spadku wymiarów ziarna ilość faz również stabilizuje się w szybciej na poziomie struktur wyjściowych Rys. 5.20. a, b.

Zmiany odległości międzypłaszczyznowych "d" wszystkich analizowanych faz zarówno PP-J400 jak i PP-J330 są znikomo małe, Rys. 5.17. a i d, 5.18. a i d, 5.19. a, b, c. Nieciągłość wykresu na Rys. 5.18. a i d, występuje w związku z zanikiem fazy PP-J400 i PP-J330. Obserwuje się zgodność zmian "d", dla fazy refl. III PP-J330 próbek pryzmatycznych Rys. 5.17. d oraz zmiany "d" - dla fazy refl. III PP-J400 i PP-J330, Rys. 5.18. a i d. Zachodzi zgodność zmian ilości fazy "S" dla refleksu II próbek pryzmatycznych PP-J400 i PP-J330, Rys. 5.17. e i f.

Charakterystyczna jest zmienność udziału fazy "S" i wymiaru ziarna "D" dla PP-J400 i PP-J330 dla przełomu i ścianki, Rys. 5.17. b i c oraz 5.18. b i c.

Występuje spadek ilości fazy "S" PP-J330 dla dwu różnych refleksów; II refl. Rys. 5.17. f oraz III refl. Rys. 5.18. f. Dla PP-J400, Rys. 5.19. a, b, c największe zmiany parametrów struktury zachodzą w przedziale $|\varepsilon| = 1,55 - 2,15 \%$. W tym przedziale edkształceń występują również największe zmiany odległości międzypłaszczyznowych "d" wszystkich trzech analizowanych faz. Charakterystyczna jest niezgodność kierunków zmian "D" i "S" dla PP-J400, Rys. 5.19. b i c, do wartości odkształcenia $\varepsilon = 3,75 \%$, powyżej tego odkształcenia następuje zgodność kierunku zmian.

Charakterystyczne są przedziały odkształceń w procesie rozciągania ze względu na zmiany parametrów struktury PP-J400, a to:

a) $\varepsilon = 1,15 \%$, b) $\varepsilon = 3,75 - 4,15 \%$, c) $\varepsilon = 4,5 - 7,6 \%$

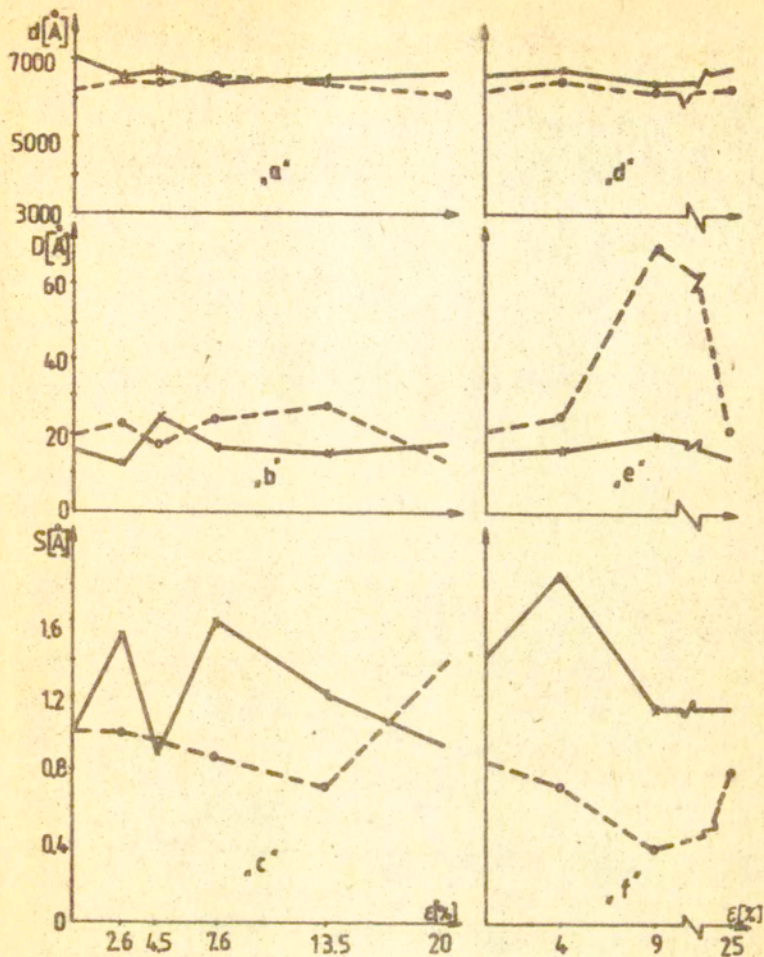
Ad. a) Do wartości tego odkształcenia następują zmiany parametrów struktury wyjściowej.

Ad. b) Po zaistniałych zmianach następuje powrót do parametrów struktury wyjściowej w tym przedziale odkształceń.

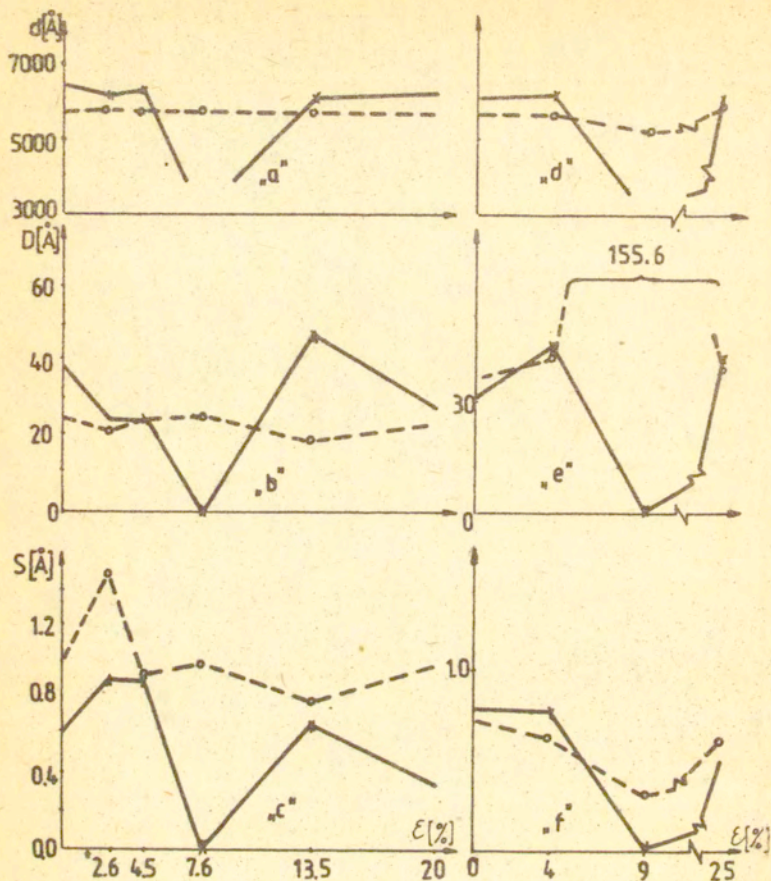
Ad. c) Po dalszych wahanich parametrów struktury w przedziale $|\varepsilon| = 4,15 - 7,6 \%$ następuje jej "uspokojenie" i powrót do parametrów wyjściowych, Rys. 5.19. b, c.

Charakterystyczne wartości odkształceń w procesie rozciągania ze względu na zmiany parametrów struktury PP-J330 te:

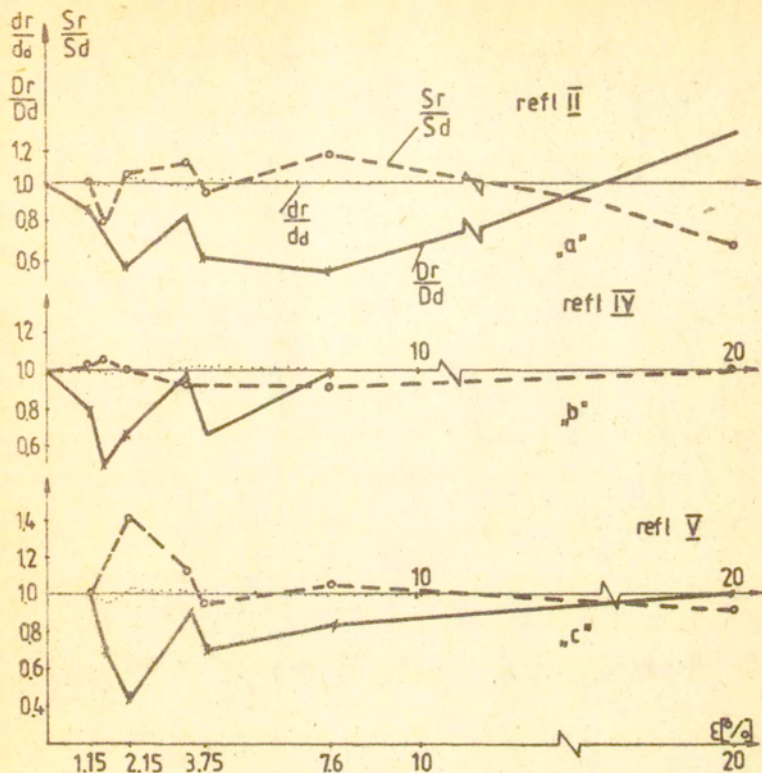
a) $\varepsilon = 0,7 \%$, b) $\varepsilon = 1,05 \%$, c) $\varepsilon = 1,85 \%$, d) $\varepsilon = 9,2 \%$



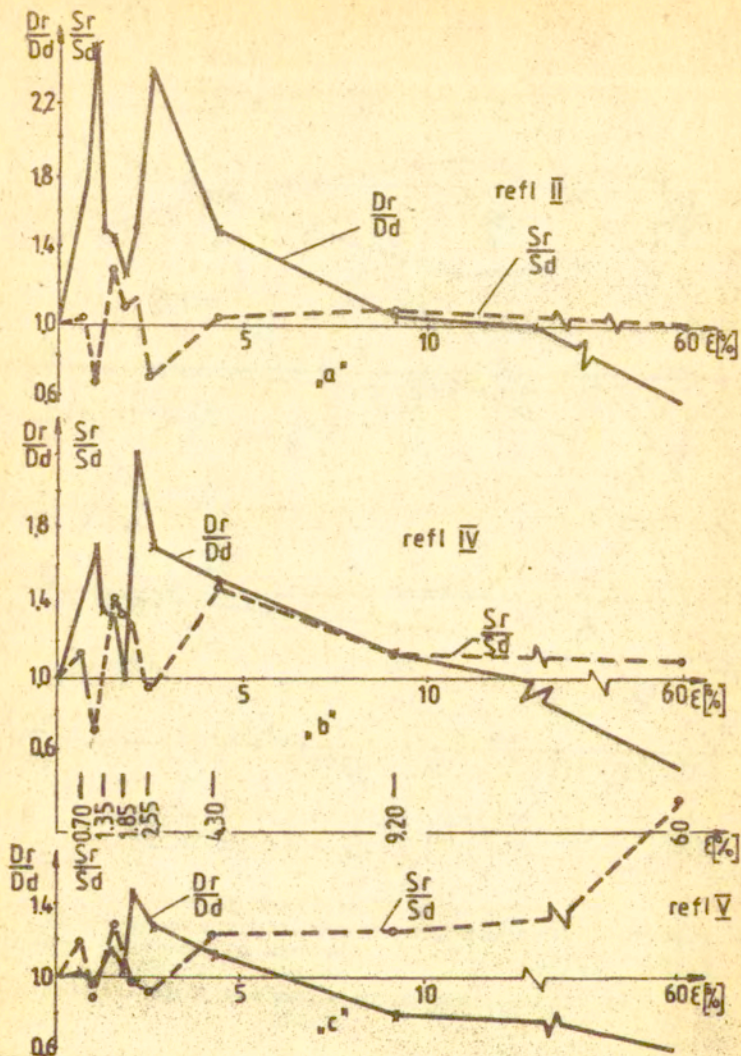
Rys. 5.17. a,b,c - PP-J400, II refleks, próbki pryzmatyczne, d,e,f, - PP-J330 II refleks, próbki pryzmatyczne, x - przełom, o - ścianka.



Rys. 5.18 a,b,c, - PP-J400, III refleks próbki pryzmatyczne, d,e,f, - PP-J330, III refleks próbki pryzmatyczne, x - przełom, o - ścianka.



Rys. 5.19 PP-J400. Najsilniejsze refleksy
 a - refleks II (Rys. 15.a)
 b - refleks IV
 c - refleks V
 Próbką zbieżną (Rys. 14.b.)
 d_r, D_r, S_r - parametry struktury dla próbek po procesie rozciągania
 d_d, D_d, S_d - parametry próbek dziewiętych.



Rys. 5.20. PP-J330. Najsilniejsze refleksy. Próbką zbieżna, a - refleks II, b-refleks IV, c-refleks V.

a) $\epsilon = 60^{\circ}/\text{o}$.

Ad.a). Wzrost ilości faz, Rys. 5.20.a,b,c do tego odkształcenia i nagły ich spadek dla $\epsilon = 0,7^{\circ}/\text{o}$.

Ad.b). Zależenie się wzroście wymiarów ziarn i spadek ich ilości, Rys.5.20.a,b,c.

Ad.c) Zbliżenie parametrów struktury do wyjściowej, Rys. 5.20. a i b, najmniejszy przyrost wymiarów ziarn "D" poszczególnej fazy wyłączając $\epsilon = 60^{\circ}/\text{o}$.

Ad.d). "Uspokojenie" struktury, powrót dwu faz, Rys.5.20, a i b, do parametrów bliskich wyjściowym.

Ad.e). Spadek wymiarów ziarna "D" w szyjce dla obydwu faz PP-J330, Rys. 5.20. a i b, oraz największy ich wzrost dla fazy, Rys. 5.20.c.

Próbie interpretacji zaistniałych zmian parametrów struktury w żak polipropylenie można odnieść do zmian struktury jakie zachodzą w metalach. Dla opisu i roli występujących zjawisk fizycznych, jakimi są zmiany faz w procesie dekohezji, należy wziąć pod uwagę dwa procesy: rozciąganie i pełzanie. Najogólniej, podczas rozciągania metali dominującym zjawiskiem w strukturze jest zgniot. Wytwarzające się w trakcie rozciągania prowadzonego w temperaturach otoczenia ciepło, jest prawie natychmiast odprowadzane z wnętrza materiału i nie ma wpływu na zmiany struktury. Natomiast w procesie pełzania metali realizowanym w podwyższonych temperaturach (rzędu 500°C) zachodzą dwa konkurencyjne zjawiska: zgniot i "samozdrowienie" struktury.

Przez samozdrowienie rozumiemy dostosowanie się budowy metalu do zmienionej jego geometrii, czego wynikiem jest relaksacja naprężeń.

Istnieje analogia pomiędzy procesem rozciągania polimeru, a pełzaniem metali przebiegającym, w podwyższonych temperaturach. Podczas rozciągania polimeru występują również dwa wzajemnie konkurencyjne zjawiska fizyczne, wymienione wcześniej: zgniot i samozdrowienie struktury. Zgniot, czyli destrukcja struktury krystalicznej - spadek wymiaru ziarna, Rys. 5.19.b i c - następuje do momentu, gdy podczas procesu nie wytworzy się dostateczna ilość dysypowanej energii, czego

skutkiem będzie wzrost temperatury samowzbudnej.

Wytworzone ciepło kumuluje się w objętości polimeru, ponieważ jego współczynnik przewodzenia ciepła w porównaniu np. z metalami jest **około dwa rzędy niższy**.

Kumulacja ciepła jest podstawowym warunkiem zaistnienia procesu odbudowy struktury krystalicznej o zmienionych ewentualnie parametrach sieci.

Po przekroczeniu w trakcie rozciągania polimeru **granic** plastyczności następuje dysypacja energii związana ze zjawiskami plastycznymi i dostosowanie się budowy polimeru do zadanych warunków. Parametry struktury zbliżają się do wyjściowych, struktura "zdrowieje".

Nie każda wyróżniona w polimerze faza zareaguje w tak opisany sposób, ponieważ jest to związane z wielkością zaistniałej temperatury samowzbudnej. Każda faza posiada inną temperaturę przemian. Jeżeli fazy PP-J400, **Rys. 5.19 b i c** podczas procesu rozciągania realizowanego w danych warunkach znalazły się w temperaturze wyższej od ich temperatury przemian, to faza, **Rys. 5.19 a**, jest w pobliżu lub poniżej tej temperatury i przebieg jej zmian odbiega od przedstawionego schematu. Faza ta podlega również dwóm konkurencyjnym procesom, jednak w przedziale granicy plastyczności nie następuje zbliżenie parametrów struktury do wyjściowych. Zjawisko to występuje z opóźnieniem. Dla odkształcenia $\epsilon = 20\%$ /szyjka/, parametry struktury krystalicznej podobne są do tych które charakteryzują polimer odkształcony do $\epsilon = 2,15\%$.

Inne uwarunkowania zmian struktury występują w polipropylenie PP-J330.

Ną początku procesu rozciągania, kopolimer ten reaguje odwrotnie niż PP-J400. Struktura doskonalą się do wystąpienia odkształceń rzędu $1-1,2\%$ **Rys. 5.20 a i b** Proces degradacji struktury krystalicznej czyli zgniot, w/g schematu zniszczenia przedstawionego dla PP-J400 następuje dla tego kopolimeru z opóźnieniem. Po zaistniałej destrukcji udoskonalonej struktury krystalicznej, następu-

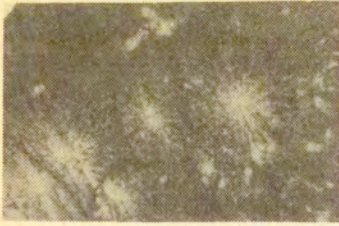
je jej zdrowienie również do pewnego etapu zaawansowania rozciągania, rys. 2b i c. Następnym etapem zmian struktury charakteryzuje powrót do wyjściowej. Takie zmiany w strukturze polimeru można interpretować uwzględniając, że w molekułach kopolimeru PP-J330 występują blokowo połączone długie odcinki merów propylenu oraz krótkie odcinki merów etylenu, którego zawartość w tworzywie wynosi ca 10⁰%. W nadmolekularnej organizacji takiego tworzywa dominuje uporządkowanie, niejako narzucone przez mery propylenu, przy cechach krystaliczności rozmytych udziałem etylenu. Faza (poli)etylenu, jako wykazująca znacznie wyższą giętkość molekularną i zdolność dostosowywania do pola naprężeń niż faza (poli)propylenu, stanowi podatne ogniwo struktury tworzywa przy jego obciążaniu. W efekcie, przemieszczenia i zmiany postaci struktury nadmolekularnej kopolimeru mogą zachodzić na niskich poziomach naprężeń (rozumianych makroskopowo), nawet od początku obciążania. Przyspiesza to całokształt procesu orientacji i struktury tworzywa, które to procesy na dalszych etapach przebiegają przy zdegradowanej fazie (poli)etylenu. Na etapach tych mogą więc ponownie ujawnić się wyjściowe cechy krystaliczności tworzywa, określonej przez organizację nadmolekularną (poli)propylenu. Dalszy przebieg zmian parametrów struktury przebiega podobnie jak dla PP-J400.

Literatura

1. Bartieniev G.M., Zieleniev J.N., Kurs fiziki polimerov, Chimiya, Leningrad, 1976.
2. Cottrell A.H., Własności mechaniczne materii, Warszawa, 1970.
3. Cullity R., Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, WNT, Warszawa, 1965.
4. Karmowski W., Targosz B., Wpływ procesu zmęczenia na zmiany struktury w poliformaldehydzie, Mat. II Ogólnopolskiego Seminarium "Tworzywa sztuczne w budowie maszyn", Politechnika Krakowska, Kraków, 1979.
5. Karmowski W., Targosz B., Opis mechanizmu zniszczenia zmęczeniowego polipropylenu na podstawie badań strukturalnych. Materiały III Ogólnopolskiego Seminarium "Tworz.

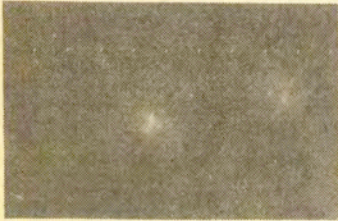
- Sztuczne w Budowie Maszyn", Inst.Mech. i Podstaw Konstr. Maszyn, Polit.Krakowska, Kraków 1982.
6. Kollectivnaja rabota, Nowyje metody issledowanija polimerow, Ukrainskaja Akademia Nauk, SSR Naukowa Dumka, Kijew, 1975.
 7. Kollectivnaja rabota, Termodinamiczeskije i strukturnyje swojstwa granicznych słojev polimerow, Kijew, 1976.
 8. Kyotani J., Mitsuchasi S., Studies on crystalline forms of nylon 6, II Crystallization from the melt, Journal of Polymer Science, 10, 1972.
 9. Litak A., Milewski G., Elektrooptyczna metoda pomiaru uszkodzeń w tworzywach sztucznych, Mat. X Ogólnopolskiego Sympozjum Dośw. Badań w Mech.Ciała Stałego, Warszawa 1982.
 10. Litak A., Milewski G., Targosz B., Modele rozwoju uszkodzeń mechanicznych polimerów opracowane na podstawie badań optycznych i mikroskopowych, Mat. XI Ogólnopolskiego Sympozjum Dośw. Badań w Mech.Ciała Stałego, Warszawa 1984.
 11. Makaruk L., Warzyńska B., Struktura i własności fluidalnych powłok poliamidowych, Mat. I Ogólnopolskiego Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Inst. Mech. i Podstaw Konstr.Maszyn, Politechnika Krakowska, Kraków 1976.
 12. Mazurkiewicz S., Targosz B., Wpływ zmian strukturalnych tworzyw polikrystalicznych na ich własności zmęczeniowe, Mat.Krajowej Konferencji nt. Tworzywa sztuczne o podwyższonych właściwościach, Gliwice, 1981.
 13. Praca zbiorowa, Razruszenie twiordych polimerov, Tłum. z ang. Chimia Moskwa 1971.
 14. Targosz B., Die Analyse der Strukturveränderungen der polykristallinen Stoffe im Prozess der periodischen Spannungwechsel, Kongres GAMM, Jugosławia 1985, Zeitschrift für Angewandte Mat. und Mech. (ZAMM), Heft 4/5, 1985, Berlin.
 15. Targosz B., Wpływ procesu zmęczenia na krystaliczność poliamidu PA-6 w miejscu złomu zmęczeniowego, Mat. Ogólnopolskiej Konf. Nauk.Tech. Interpretacja własności termoplastów dla celów konstrukcji przetwórstwa, Oświęcim 1977.
 16. Targosz B., Analiza strukturalna tworzyw polikrystalicznych w procesie zmęczenia, Mat. IX Ogólnopolskiego Sympozjum Dośw. Badań w Mech.Ciała Stałego, Warszawa 1980.
 17. Targosz B., Analiza przyczyn zniszczenia zmęczeniowego polipropylenu na podstawie badań zmian struktury, Mat. XI Ogólnopolskiego Sympozjum Dośw. Badań w Mech. Ciała Stałego, Warszawa, 1984.

18. Targosz B., Zmiany struktury polimerów krystalicznych w procesie zmęczenia, Praca doktorska, Kraków, 1982.
19. Urbańczyk, G.W., Fizyka włókna - Nadmolekularna i molekularna struktura włókna, WNT, Warszawa 1976.



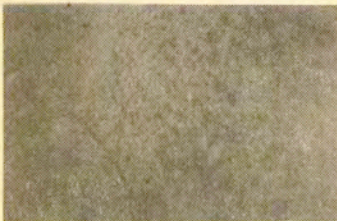
Rys. 5.1.

Polimetakrylan metylu, próbki wycięte z płyty. Skrót: PMM-płyta
Próbka dziewicza. Światło spolaryzowane, skrót: św.spol. Przełom odkryty w wyniku zginania próbki z karbem w temp.ciekłego azotu. Skrót: Przełom w N₂ Pow.500 x



Rys.5.2.

PMM - płyta.
 $\sigma = 70,5 \text{ MPa}$
Przełom w wyniku rozciągania. Sw.spol. pow. 500 x



Rys.5.3.

PMM - płyta.
 $\sigma = 59,5 \text{ MPa}$
Przełom w wyniku rozciągania pow. 500 x



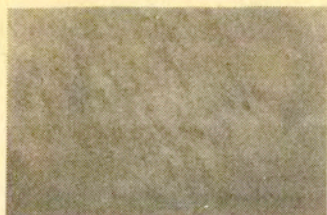
Rys.5.4.

PMM formowany przez wtrysk. Skrót: PMM - wtrysk. Próbka dziewicza. Przełom w N₂. Sw.spolar. pow. 500 x



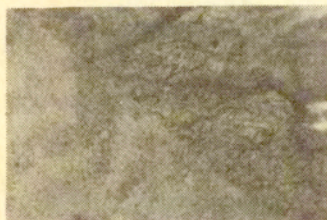
Rys.5.5.

PMM - wtrysk
 $\sigma = 51 \text{ MPa}$
Przełom w N₂. Sw.spol. pow. 500 x



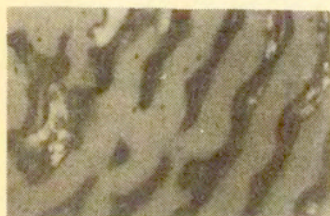
Rys. 5.6.

Polistyren, skrót: PS.
Próbka dziewicza
Przełom w N_2 .
pow. 350 x



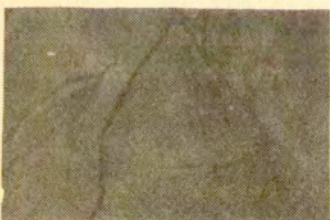
Rys. 5.7.

PS - próbka jak wyżej
pow. 500 x



Rys. 5.8.

PS - próbka jak wyżej.
pow. 500 x



Rys. 5.9.

PS - $\sigma = 46$ MPa
Przełom w wyniku rozciągania
Sw.spol.
pow. 350 x



Rys. 5.10. <http://rcin.org.pl>

PS - $\sigma = 50$ MPa
Przełom w N_2 . Sw.spol.
(obraz z powierzchni "bocznego"
pęknięcia)
pow. 500 x