

BADANIE WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH NIEKTÓRYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

ANDRZEJ WILCZYŃSKI (WARSZAWA)

1. Oznaczenia

- A amplituda drgań,
 $A(\alpha)$ funkcja rozkładu własności czasowych,
 A_*, A_*^∞ stałe,
 a wielkość stałego naprężenia,
 a_t stała materiałowa,
 B_*, B_*^∞ stałe,
 b prędkość narastania naprężenia,
 b_j stała materiałowa,
 C, C_0, C_* stałe,
 c amplituda naprężenia umownego,
 D_*, E_* stałe,
 E moduł Younga,
 F_0 siła obciążająca łańcuch cząstek,
 $\varepsilon(\sigma), \sigma(\varepsilon)$ zależność pomiędzy odkształceniem a obciążeniem niezależna od czasu,
 G, G_* stałe,
 h liczba naturalna > 1 , wielokrotność $x_0 = h\bar{x}$ w rozkładzie Gaussa,
 $K_n(x)$ zmodyfikowana funkcja Bessela rzędu n ,
 k stała Boltzmannna,
 L liczba Loschmidta,
 l liczba stopni swobody układu,
 m liczba związków doświadczalnych,
 N liczba aktywnych łańcuchów cząsteczek,
 n_t liczba jednostek monomeru w cząsteczce tworzywa,
 n_i częstość obserwowana,
 n_t częstość teoretyczna,
 n_0 średnia liczba wiązań chemicznych w cząsteczce,
 p częstość zmiany obciążenia,
 $p(x^2, l)$ prawdopodobieństwo odchylenia przypadkowego,

- $q = 1 - M/M_0$ stopień polimeryzacji, gdzie M oznacza liczbę jednostek spolimeryzowanych, a M_0 ogólną liczbę cząstek przed polimeryzacją,
- \bar{r}, r_i błąd średni, błąd przypadkowy,
- T temperatura w skali Kelvina,
- t czas,
- \bar{x} wartość spodziewana zmiennej $|x|$,
- x_i zmienna standaryzowana,
- z, z_0, z_s amplituda drgań tłumionych,
- si y , ci y sinus i kosinus całkowity wielkości y ,
- $\partial_{t, \dots, t}^j$ pochodna rzędu j względem zmiennej t ,
- α stała czasowa materiału, odwrotność czasu sprężystego następstwa,
- β moduł logarytmu stopnia polimeryzacji,
- ξ miara tłumienia,
- γ stała Eulera,
- γ_*, δ_* przesunięcie fazowe,
- ε całkowite odkształcenie jednostkowe,
- ε_* odkształcenie pełzania,
- ε_0 odkształcenie natychmiastowe,
- ε^* odkształcenie umowne, natychmiastowe,
- ζ współczynnik tłumienia,
- η współczynnik lepkości,
- $\theta(\lambda)$ prawdopodobieństwo pęknięcia łańcucha cząsteczek,
- ϑ czas,
- ι wielokrotność, ilość wiązań chemicznych w jednostce monomeru,
- \varkappa współczynnik,
- $\Lambda(\alpha), \Lambda(n)$ gęstość prawdopodobieństwa rozkładu własności czasowych,
- $\lambda = 1 + \varepsilon$ wydłużenie względne,
- μ miara rozrzutu,
- ν odchylenie średnie,
- $E(x)$ rozkład gęstości prawdopodobieństwa zmiennej x ,
- $\pi(n)$ rozkład gęstości prawdopodobieństwa zmiennej ciągłej n ,
- $\pi(\lambda)$ gęstość prawdopodobieństwa niepęknięcia,
- τ okres drgań tłumionych,
- σ naprężenie rzeczywiste,
- σ_* naprężenie umowne,
- $\Phi(x)$ całka prawdopodobieństwa,
- $\Psi(t)$ funkcja historii obciążenia,
- χ logarytmiczny dekrement tłumienia,
- Ω pole powierzchni.

2. Wstęp

Okres ubiegłych trzydziestu lat charakteryzuje znaczne wzbogacenie asortymentu materiałów konstrukcyjnych. Różnorodne i powszechne zastosowanie w wielu dziedzinach techniki zyskują materiały o szczególnych własnościach fizykalnych i mechanicznych, odmiennych często od własności klasycznych materiałów konstrukcyjnych. Szereg cech indywidualnych wyodrębnia wśród tych materiałów grupę tworzyw o łańcuchowej budowie cząsteczek. Celem naszej pracy jest przeprowadzenie próby określenia pewnych własności tych tworzyw na drodze teoretycznej.

Jednym ze sposobów określenia właściwości badanego materiału jest podanie analogii pomiędzy zachowaniem się tego materiału a zachowaniem się innego znanego materiału lub układu, wykazującego podobne właściwości. Jest kwestią umowy, jakie związki ma odtwarzać tego rodzaju model mechaniczny. Dla przykładu M. REINER [1] podaje związki zarówno pomiędzy tensorem naprężenia i odkształcenia, jak i pomiędzy dewiatorami tych wielkości, traktując je jako prawa równorzędne. A. R. RZANICYN [2] rozważa związki pomiędzy naprężeniem a odkształceniem, podczas gdy ALFREY [3] bada jedynie zależności pomiędzy dewiatorami naprężenia i odkształcenia i uzasadnia fizycznie słuszność takiego postępowania. O ile jednak w trójosiowym stanie obciążenia może być kwestią dyskusji, ze względu na brak danych doświadczalnych, jakie związki powinny odtwarzać modele mechaniczne, to w jednoosiowym stanie obciążenia chodzi zawsze o związki pomiędzy naprężeniem i odkształceniem, co do czego są zgodni autorzy cytowanych prac [1, 2, 3],

W pracy postaramy się ustalić na drodze teoretycznej zależność pomiędzy naprężeniem, odkształceniem i czasem przyjmując do rozważań przesłanki, wynikające ze struktury fizycznej tworzyw o łańcuchowej budowie cząsteczek oraz z pewnego układu modeli mechanicznych ciała stałego.

W pracy używać będziemy terminu «sprężyste następstwo» określając nim zjawiska, wywołane wpływem czasu bądź na obciążenie, bądź też na odkształcenie, czyli zjawiska relaksacji i opóźnienia sprężystego.

W części końcowej pracy dokonane zostanie porównanie wyników teoretycznych z doświadczalnymi, wykazujące stosowność proponowanych zależności i wrywkowo sprawdzające słuszność teorii.

3. Zależności podstawowe. Modele mechaniczne ciała stałego

Modelem mechanicznym nazywamy układ pewnej liczby elementów połączonych w odpowiedni sposób, obrazujących własności sprężystości, lepkości i plastyczności. Ze względu na specyfikę rozważanych materiałów ograniczono się w pracy do modeli nie wykazujących zjawisk plastyczności. Uzyskane wyniki końcowe odpowiadają pewnemu nieliniowemu modelowi ciała lepko-sprężystego.

Najbardziej ogólną zależność reologiczną pomiędzy obciążeniem a odkształceniem w jednoosiowym stanie obciążenia można przedstawić w postaci:

$$(3.1) \quad \sum_{i=0}^{\infty} a_i \partial_i^t, \dots, \sigma = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \partial_j^t, \dots, \varepsilon.$$

Jeżeli wielkości a_i, b_j są funkcjami zależnymi jedynie od czasu lub stałymi, równanie (3.1) jest liniowe, natomiast jeżeli zależą one również od naprężenia lub odkształcenia, równanie staje się nieliniowe. Zazwyczaj jednak wielkości a_i, b_j traktuje się jako stałe materiałowe, a co za tym idzie, równanie (3.1) jest liniowe. Należy jednak zaznaczyć, że równanie (3.1) nawet w przypadku stałych współczynników a_i, b_j jest jedynie asymptotycznie liniowe dla $\varepsilon \rightarrow 0$. Wynika to z faktu, że naprężenie rzeczywiste σ , odniesione do odkształconego pola przekroju, jest funkcją

$$\sigma = R(\sigma_*, \varepsilon),$$

spełniającą warunek

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R(\sigma_*, \varepsilon) = \sigma_*,$$

wobec czego dla $\varepsilon \neq 0$ współczynniki a_i, b_j są w wyniku zależne od odkształcenia.

Modelami mechanicznymi rządzą zależności analogiczne do (3.1), jednak wskaźniki przybierają skończone wartości: $i, j = 0, 1, \dots, k$; ze względów praktycznych przyjmuje się zazwyczaj $k \leq 2$.

Pewnym dalszym uogólnieniem zagadnienia jest zasada superpozycji Boltzmanna, którą można zapisać w postaci

$$(3.2) \quad \varepsilon(t) = \varepsilon(\sigma) + \int_0^t \sigma(\vartheta) \Psi(t-\vartheta) d\vartheta$$

przy założeniu, że materiał został obciążony w chwili $t = 0$. Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że związek (3.2) nawet w przypadku funkcji liniowej $\varepsilon(\sigma)$ jest jedynie asymptotycznie liniowy z powodów omówionych w uwagach do równania (3.1). Funkcję Ψ określa się jako funkcję historii obciążenia.

W przypadku szczególnym dla

$$\Psi(t-\vartheta) = \frac{\alpha}{E} e^{-\alpha(t-\vartheta)}$$

zależność (3.2) przedstawia zachowanie się modelu standardowego ciała stałego pod wpływem obciążenia σ . Wielkość α jest tu odwrotnością czasu sprężystego następstwa; określa się ją jako stosunek modułu Younga do współczynnika lepkości elementów występujących w modelu mechanicznym. Przypadkowi ogólniejszemu odpowiada funkcja historii obciążenia w postaci

$$(3.3) \quad \Psi(t-\vartheta) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i e^{-\alpha_i(t-\vartheta)},$$

gdzie a_i są dowolnymi współczynnikami.

Jak wykazał RZANICYN [2], zależność (3.2) z funkcją historii obciążenia w postaci (3.3) spełnia równanie (3.1). W przypadku szczególnym, jeżeli funkcja $\varepsilon(\sigma)$ jest funkcją liniową, to równanie (3.2) okazuje się równoważne równaniu (3.1) ze stałymi (dla $\varepsilon \rightarrow 0$) współczynnikami.

Interpretacją mechaniczną równania (3.2) jest model zaproponowany przez T. ALFREYA [3], składający się z nieskończonej liczby połączonych szeregowo modeli standardowych ciała stałego.

Badania przeprowadzone przez ALFREYA [3] i wielu innych badaczy wykazały, że nie można dokładnie odtworzyć własności ciał rzeczywistych za pomocą pojedynczego modelu. Jest to zresztą intuicyjnie oczywiste. Celem dalszych poszukiwań może być więc jedynie model mechaniczny składający się z pewnej, najlepiej nieprzeliczalnej liczby modeli elementarnych, z których każdy wykazuje pewne własności ciała badanego.

Przybliżając wyrażenie (3.3) za pomocą całki możemy napisać

$$\Psi(t-\vartheta) = \int_0^{\infty} A(a)e^{-a(t-\vartheta)} da.$$

Można też przedstawić funkcję (3.3) inaczej, co w obliczeniach praktycznych okazuje się dogodniejsze. Mając mianowicie pewien rozkład prawdopodobieństwa występowania stałych sprężystego następstwa w materiale tworzywa $A(a)$, można poszukiwać funkcji historii obciążenia jako wartości spodziewanej wyrażenia

$$\frac{a}{E} e^{-a(t-\vartheta)}$$

względem funkcji rozkładu prawdopodobieństwa $A(a)$. Otrzymuje się w takim przypadku

$$(3.4) \quad \Psi(t-\vartheta) = \frac{1}{E} \int_0^{\infty} A(a) a e^{-a(t-\vartheta)} da.$$

Związek (3.4) jako kombinacja liniowa funkcji $\exp[-a(t-\vartheta)]$ ma takie same własności jak związek (3.3), to znaczy, zależność (3.2) z funkcją historii obciążenia (3.4) spełnia równanie (3.1). Wyrażenie funkcji historii obciążenia w postaci (3.4) używane będzie w dalszych rozważaniach.

Pozostaje do wyjaśnienia interpretacja fizyczna zależności (3.2). Zgodnie z ALFREYEM [3] omawiana zależność po wprowadzeniu funkcji historii obciążenia, podanej związkiem (3.4), przedstawia zachowanie się nieprzeliczalnego zbioru modeli mechanicznych ciała stałego pod obciążeniem σ . Z kolei jeden model mechaniczny, jak to wyraźnie wykazuje ALFREY [3], odpowiada przyjęciu pewnego prawa płynięcia materiału, którego najprostszym przykładem jest model cieczy Newtona, składający się z liniowego tłumika hydraulicznego. Wobec tego wzór (3.2) z funkcją historii obciążenia podaną przez (3.4) przedstawia płynięcie materiału utworzonego z nieprzeliczalnej ilości elementów,

których płynięcie jest określone prawem wynikającym z własności fizycznych modelu standardowego. Można więc stwierdzić, że wzór (3.2) z funkcją historii obciążenia (3.4) oddaje zachowanie się ciała rzeczywistego z taką dokładnością, z jaką model standardowy przedstawia prawo płynięcia rozważanych tworzyw.

Badając równowagę jednego łańcucha cząstek tworzywa pod stałym obciążeniem siłą F_0 i zakładając jego powolny ruch w otaczającym ośrodku liniowo lepkiem o współczynniku lepkości η_0 oraz wprowadzając liniową zależność pomiędzy odkształceniem i siłą otrzymuje się związek

$$F_0 = \varepsilon E_0 + \eta_0 \partial_t \varepsilon.$$

Przez E_0 oznaczono tu współczynnik sprężystości łańcucha cząstek. Wprowadzając liczbę łańcuchów występujących w jednostce powierzchni i wyrażając siłę przez naprężenie można napisać

$$(3.5) \quad \bar{\sigma}_0 = \varepsilon E_0 + \eta_0 \partial_t \varepsilon.$$

Związek (3.5) jest identyczny ze związkiem opisującym zachowanie się modelu standardowego pod działaniem stałego obciążenia. Na tej podstawie można stwierdzić, że model standardowy ciała stałego dobrze przedstawia odkształcenie tworzyw o długich i poplątanych łańcuchach cząstek; można więc przypuszczać, że z podobną dokładnością zależność (3.2) z funkcją historii (3.4) przedstawia zachowanie się tworzywa rzeczywistego pod warunkiem takiego dobrania funkcji $\Lambda(a)$ i $\varepsilon(\sigma)$, aby odpowiadały one związkowi rzeczywiście występującym w materiale. Trzeba więc określić funkcje $\Lambda(a)$ i $\varepsilon(\sigma)$ stosownie do budowy fizycznej materiału.

Przy założeniu nieściśliwości materiału i po pewnych dalszych uproszczeniach fizycznych można funkcję $\varepsilon(\sigma)$, przedstawiającą część sprężystą odkształcenia całkowitego i niezależną od czasu, łatwo otrzymać z zależności W. Kuhna [4] w postaci

$$(3.6) \quad \sigma(\varepsilon) = kTL \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right),$$

gdzie funkcja $\sigma(\varepsilon)$ jest funkcją odwrotną względem funkcji $\varepsilon(\sigma)$.

Zależność (3.6), jakkolwiek uzyskana przy dość dużych uproszczeniach fizycznych, jest — jak wykazuje doświadczenie — w znacznej mierze zgodna z rzeczywistością nawet dla wydłużeń większych niż 100%, jeśli tylko wydłużenia takie mogą wystąpić w rozważanym materiale.

Oznaczając $kTL = E/3$, można otrzymać funkcję odwrotną względem (3.6) w postaci

$$(3.7) \quad \varepsilon(\sigma) = \left\{ \frac{1}{2} + \left[\frac{1}{4} - \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3} + \left\{ \frac{1}{2} - \left[\frac{1}{4} - \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3}.$$

W przypadku bardzo małych obciążeń zamiast zależności (3.6) przyjmuje się związek liniowy

$$(3.8) \quad \sigma(\varepsilon) = 3kTL\varepsilon.$$

Definiując odkształcenie zależne od czasu jako

$$(3.9) \quad \varepsilon_* = \int_0^t \sigma(\vartheta) \Psi(t-\vartheta) d\vartheta$$

można dla małych obciążeń uzyskać zależność przybliżoną przyjmując, że naprężenie rzeczywiste jest równe naprężeniu umownemu

$$(3.10) \quad \sigma(\vartheta) = \sigma_*(\vartheta)$$

bez żadnych dalszych założeń i uproszczeń. Dla obciążeń, przy których związek (3.10) nie może być stosowany, należy w oparciu o budowę fizyczną rozważanego materiału określić naprężenie rzeczywiste w zależności od naprężenia umownego, czyli ustalić funkcję

$$(3.11) \quad \sigma(\vartheta) = R(\sigma_*).$$

W pierwszym przybliżeniu można przyjąć niezmiennosc objętości tworzywa w czasie odkształcenia, co prowadzi do związku

$$(3.12) \quad \sigma(\vartheta) = \lambda \sigma_*(\vartheta).$$

Przy wyprowadzaniu wzoru (3.12) nie ma potrzeby postulowania czegokolwiek o budowie wewnętrznej rozważanego materiału. W dalszej części pracy ustalona zostanie zależność (3.11) bez założenia stałej objętości materiału w czasie odkształcenia.

4. Podstawy fizyczne doboru modelu

4.1. Rozkład prawdopodobieństwa własności czasowych tworzyw o budowie łańcuchowej. Wychodzimy z zależności Flory [5], określającej prawdopodobieństwo powstania łańcucha składającego się z n członów w postaci

$$II(n) = n \iota q^{(n-1)\iota} (1-q)^2.$$

Definiujemy następnie wielkość stałej β jako moduł logarytmu stopnia polimeryzacji, pomnożony przez liczbę wiązań chemicznych w monomerze tworzywa ι

$$\beta = |\log q| \iota \quad \text{przy} \quad q \leq 1.$$

Wprowadzając teraz warunek normalizacji rozkładu prawdopodobieństwa otrzymuje się dla dostatecznie dużych n funkcję aproksymującą gęstość prawdopodobieństwa długości łańcucha cząstek w postaci prawdopodobieństwa o rozkładzie ciągłym

$$(4.1) \quad A(n) = \beta^2 n e^{-\beta n}.$$

W celu uzyskania związku pomiędzy długością łańcucha, określoną liczbą n jego członów oraz własnościami lepkiemi roztworu takich cząsteczek łańcuchów, można przyjąć zależność Hugginsa [6] obowiązującą dla niezbyt małych n w postaci

$$(4.2) \quad \eta = 3Cn.$$

Definiując wreszcie moduł Younga jako wartość wyrażenia podanego przez R. Houwinka [7]

$$(4.3) \quad E(\lambda) = kTL \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right)$$

w punkcie $\lambda = 1$, otrzymuje się wyrażenie na moduł Younga w postaci

$$E = 3kTL.$$

Wzór ten jest słuszny dla L elementów tworzących jednostkę objętości. Natomiast dla jednego elementu moduł Younga wynosi

$$(4.4) \quad E_0 = 3kT.$$

Za pomocą zależności (4.2) i (4.4) otrzymuje się wartość stałej czasowej rozważanego tworzywa w postaci

$$(4.5) \quad \alpha = \frac{3kT}{3Cn} = \frac{C_0}{n}.$$

Jest ona równa, według znanych wzorów, podanych np. w pracy Alfreya [3], odwrotności czasu sprężystego następstwa w prostym modelu mechanicznym ciała stałego.

Następnie, korzystając z zależności (4.1) i (4.5), można określić funkcję (3.4) jako

$$(4.6) \quad \Psi(t-\vartheta) = \beta^2 \frac{C_0}{E_0} \int_0^\infty \exp \left[-\beta n - \frac{C_0}{n}(t-\vartheta) \right] dn.$$

Tutaj przyjęto wartość spodziewaną względem rozkładu prawdopodobieństwa (4.1) dla uproszczenia nie wprowadzając wyrażenia (4.5) do (4.1).

4.2. Naprężenie rzeczywiste w tworzywach sztucznych o budowie łańcuchowej. Znając naprężenie umowne można wyznaczyć wartość naprężenia rzeczywistego bez wprowadzenia warunku stałej objętości materiału w czasie odkształcenia. Wystarczy w tym celu określić naprężenie działające w materiale nie w odniesieniu do pola przekroju, lecz do liczby łańcuchów biorących udział w odkształceniu i znajdujących się w jednostce pola przekroju obciążonego.

W celu wyznaczenia liczby aktywnych łańcuchów można się posłużyć gęstością prawdopodobieństwa Ξ rozkładu długości poszczególnych łańcuchów w stanie wydłużonym, podaną przez KUHNA [4] w postaci

$$(4.7) \quad \Xi(x) = \frac{\mu}{\lambda \sqrt{\pi}} e^{-\mu^2 \left(\frac{x}{\lambda} \right)^2}.$$

Tutaj wprowadzono oznaczenie

$$\mu = \sqrt{\frac{3}{n_0}},$$

przy czym n_0 jest średnią liczbą członów (wiązań) w jednej cząsteczce tworzywa. Rozkład (4.7) jest oczywiście rozkładem Gaussa.

W czasie odkształcenia najbardziej narażone na pęknięcie są łańcuchy naj- silniej wyprostowane. Stąd prawdopodobieństwo pęknięcia poddanej odkształ- ceniu próbki można określić jako

$$(4.8) \quad \theta(\lambda) = 2 \int_{x_0}^{\infty} \Xi(x) dx.$$

W związku (4.8) wielkość x_0 oznacza pewną długość łańcucha, powyżej której łatwo może nastąpić pęknięcie. Jako pewne przybliżenie tej wielkości można przyjąć wielokrotność wielkości spodziewanej $|x|$ względem rozkładu (4.7) wiedząc, że zgodnie z rozkładem Gaussa tylko niewielka liczba łańcuchów może mieć długość większą od tak zdefiniowanej długości x_0 .

Wykonując działanie w (4.8) otrzymuje się za pomocą całki prawdopodo- bieństwa wynik

$$(4.9) \quad \theta(\lambda) = 1 - \Phi\left(\frac{x_0}{\lambda}\right).$$

Zależność (4.9), jakkolwiek dokładna, jednak ze względu na swój charakter nie nadaje się do stosowania w praktyce. Z tego powodu należy ustalić zależ- ność przybliżoną.

Prawdopodobieństwo niepęknięcia materiału określa wzór

$$(4.10) \quad \Pi(\lambda) = 1 - \theta(\lambda) = \Phi\left(\frac{x_0}{\lambda}\right).$$

Przy wzroście wydłużenia o $d\lambda$ zmiana tego prawdopodobieństwa wynosi

$$(4.11) \quad d\Pi(\lambda) = -\partial_\lambda \Phi\left(\frac{x_0}{\lambda}\right) \frac{x_0}{\lambda^2} d\lambda.$$

Dla dostatecznie dużych x_0 oraz wielkości λ niezbyt odbiegających od jedności można przyjąć zamiast (4.11) wartość przybliżoną

$$(4.12) \quad d\Pi(\lambda) = -\frac{G}{\lambda^2} d\lambda,$$

w której wprowadzono oznaczenie

$$(4.13) \quad G = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{n_0}{3}} \exp\left[-\left(\frac{h^2 n_0}{3\pi}\right)\right].$$

Następnie, zgodnie z prawem wielkich liczb Bernoulliego, zmiana liczby łań- cuchów przenoszących obciążenie przy zmianie wydłużenia na podstawie (4.12) wynosi:

$$(4.14) \quad dN = -GN \frac{d\lambda}{\lambda^2}.$$

Całkowanie równania (4.14) daje

$$(4.15) \quad N = C_1 e^{\frac{G}{\lambda}}.$$

Dla niezbyt wielkich odkształceń, przy $\lambda < 2$, rozwinięcie λ^{-1} w szereg i zachowanie dwóch wyrazów tego rozwinięcia prowadzi przy warunku początkowym $N(0) = N_0$, do zależności

$$(4.16) \quad N = N_0 e^{-G e_*}.$$

Przyjmując w (4.16) podobnie jak przy wyprowadzaniu związku (3.5) płynięcie liniowe

$$de_* = \eta \sigma_*(t) dt$$

otrzymuje się ostatecznie zależność

$$(4.17) \quad N = N_0 e^{-G \eta \sigma_0},$$

gdzie przez σ_0 oznaczono całkę

$$(4.18) \quad \sigma_0 = \int \sigma_*(t) dt.$$

Wychodząc następnie z warunku równowagi

$$\sigma(t)N = \sigma_*(t)N_0,$$

otrzymuje się dla naprężenia rzeczywistego wzór

$$(4.19) \quad \sigma(t) = \sigma_*(t) e^{G_* \sigma_0},$$

w którym, korzystając z (4.2) i (4.13), wprowadzono oznaczenie

$$(4.20) \quad G_* = \frac{2C}{\pi} \sqrt{\frac{n_0^3}{3}} \exp \left[-\left(\frac{h^2 n_0}{3\pi} \right) \right].$$

W ten sposób ustalono związek typu (3.11), pozwalający ostatecznie utworzyć zależność rządzącą obranym modelem mechanicznym za pomocą wzorów (3.2), (3.7), (4.6) i (4.19). Biorąc pod uwagę fakt, że naprężenie σ , odniesione do jednostki pola powierzchni, pozostaje do naprężenia ${}^1\sigma_0$, obciążającego jeden łańcuch cząsteczek w tym samym stosunku co odpowiednie moduły sprężystości E i E_0 , zależność ta przybiera postać

$$(4.21) \quad \varepsilon = \varepsilon(\sigma) + \beta^2 \frac{C_0}{E} \int_0^\infty \int_0^t \sigma(\vartheta) \exp \left[-\beta n - \frac{C_0}{n} (t - \vartheta) \right] dn d\vartheta;$$

po jednokrotnym całkowaniu otrzymujemy

$$(4.22) \quad \varepsilon = \varepsilon(\sigma) + 2 \frac{C_0 \beta}{E} \int_0^t \sigma(\vartheta) [C_0 \beta (t - \vartheta)]^{1/2} K_1 [2 \sqrt{C_0 \beta (t - \vartheta)}] d\vartheta.$$

W praktyce jednak okazuje się dogodniejsze całkowanie najpierw względem ϑ , a następnie względem n .

5. Zastosowanie techniczne

5.1. Technicznie ważne rodzaje obciążenia. W rozważaniach technicznych występują zazwyczaj obciążenia dające się wyrazić lub przynajmniej aproksymować prostymi funkcjami. Najczęściej występują obciążenia typu

$$(5.1) \quad \sigma_* = a,$$

$$(5.2) \quad \sigma_* = bt,$$

$$(5.3) \quad \sigma_* = c \cos pt$$

lub też kombinacje tych funkcji. W przypadku gdy można przyjąć zależność (3.10), daje się także zastosować zasada superpozycji i wystarczy poszukiwać rozwiązań oddzielnie dla poszczególnych rodzajów obciążeń, a następnie je sumować. Postępowanie takie ma jedynie sens w przypadku szczególnym dla $\varepsilon \rightarrow 0$.

Drugie ograniczenie związane jest z funkcją $\varepsilon(\sigma)$. Dla dostatecznie małych odkształceń można wprawdzie obliczyć wielkość ε_* , lecz sumując ją z odkształceniem $\varepsilon(\sigma)$ należy to ostatnie obliczyć bez stosowania zasady superpozycji lub też zastąpić $\varepsilon(\sigma)$ przez zależność liniową, odwrotną do (3.8). Gdy naprężenie rzeczywiste różni się w sposób istotny od umownego, należy korzystać z zależności (4.19) bez stosowania zasady superpozycji. Zależność (4.19) wprowadzona do równania (3.9) nie daje się scałkować bez pewnych uproszczeń.

Przy poszukiwaniu naprężenia rzeczywistego można wykorzystać fakt, że $G_* \ll 1$. Pozwala to na ograniczenie się do pierwszych wyrazów rozwinięcia (4.19) w szereg.

Dla obciążenia (5.1) otrzymuje się w ten sposób po wykonaniu działań wzór

$$(5.4) \quad \sigma(t) = a(1 + G_* at).$$

Postępując podobnie z obciążeniem określonym przez (5.2) otrzymamy

$$(5.5) \quad \sigma(t) = bt \left(1 + \frac{1}{2} G_* bt^2 \right).$$

Wreszcie dla obciążenia (5.3) po wykonaniu całkowania w (4.18) i uwzględnieniu jedynie pierwszych dwóch wyrazów rozwinięcia otrzymuje się

$$(5.6) \quad \sigma(t) = c \cos pt \left(1 + \frac{G_* c}{p} \sin pt \right).$$

5.2. Małe obciążenia. Założymy obecnie, że przez termin «małe obciążenia» rozumieć będziemy przypadki, gdy zachodzi związek (3.10).

Dla odkształceń natychmiastowych (tak określamy odkształcenia, które — z pominięciem skończonej prędkości rozchodzenia się zaburzenia w tworzywie — można uważać za niezależne od czasu) wystarczy do spełnienia (3.10) przyjąć, że obciążenia są małe zgodnie z (3.12). Przy uwzględnieniu wpływu czasu na wielkość odkształcenia należy dodatkowo żądać, aby czas badania zjawiska był dostatecznie mały. Ogólnie stwierdzić można, że o tym, czy czas

trwania zjawiska jest dostatecznie mały, decyduje wielkość iloczynu $C_0\beta t$. Konkretne wartości graniczne iloczynu $C_0\beta t$ zostaną podane przy weryfikacji doświadczalnej wyników pracy. Przy powyższych założeniach można wprowadzając związek (4.6) do (3.9) dla obciążeń (5.1), (5.2) i (5.3) określić wielkość ε_* .

Dla obciążenia określonego przez (5.1) otrzymuje się

$$(5.7) \quad \varepsilon_* = \frac{a}{E} [1 - 2(C_*t)K_2(2\sqrt{C_*t})],$$

gdzie wprowadzono oznaczenie

$$(5.8) \quad C_* = C_0\beta.$$

Dla obciążenia określonego zależnością (5.2) otrzymujemy

$$(5.9) \quad \varepsilon_* = \frac{b}{E} \left\{ t - \frac{2}{C_*} [1 - (C_*t)^{3/2} K_3(2\sqrt{C_*t})] \right\},$$

gdzie jak poprzednio wprowadzono oznaczenie (5.8).

Postępując w analogiczny sposób dla obciążenia (5.3) nie można określić wielkości ε_* w sposób ścisły. Otrzymuje się wartość przybliżoną w postaci

$$(5.10) \quad \varepsilon_* = A_* \sin pt + B_* \cos pt - \frac{2c}{E} (C_*t) K_2(2\sqrt{C_*t}),$$

gdzie wprowadzono oznaczenia

$$(5.11) \quad A_* = \frac{C_*^2 c}{Ep^2} \left[\text{ci} \left(\frac{C_*}{p} \right) \cos \left(\frac{C_*}{p} \right) + \text{si} \left(\frac{C_*}{p} \right) \sin \left(\frac{C_*}{p} \right) \right],$$

$$(5.12) \quad B_* = \frac{C_*^2 c}{Ep^2} \left[\frac{p}{C_*} - \text{ci} \left(\frac{C_*}{p} \right) \sin \left(\frac{C_*}{p} \right) + \text{si} \left(\frac{C_*}{p} \right) \cos \left(\frac{C_*}{p} \right) \right].$$

Łatwo zauważyć, że ostatni wyraz w związku (5.10) dla dostatecznie dużych czasów staje się pomijalny.

5.3. Wyrażenie asymptotyczne dla małych obciążeń. Biorąc pod uwagę zależność (5.7) oraz przyjmując wyrażenie asymptotyczne na funkcję $K_2(2\sqrt{C_*t})$ przy $t \rightarrow \infty$, otrzymuje się dla dużych czasów

$$(5.13) \quad \varepsilon_* = \frac{a}{E} [1 - \sqrt{\pi} (C_*t)^{3/4} e^{-2\sqrt{C_*t}}].$$

W podobny sposób można zamiast (5.8) otrzymać słuszną dla dużych czasów zależność

$$(5.14) \quad \varepsilon_* = \frac{b}{E} \left\{ t - \frac{2}{C_*} \left[1 - \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (C_*t)^{3/4} e^{-2\sqrt{C_*t}} \right] \right\}.$$

Wreszcie dla dostatecznie dużych czasów zamiast zależności (5.10) można przyjąć

$$(5.15) \quad \varepsilon_* = A_*^\infty \cos(pt - \delta_*) - \frac{c}{E} \sqrt{\pi} (C_*t)^{3/4} e^{-2\sqrt{C_*t}},$$

gdzie wprowadzono oznaczenia

$$(5.16) \quad A_*^\infty = \sqrt{A_*^2 + B_*^2}, \quad \operatorname{tg} \delta_* = \frac{A_*}{B_*}.$$

Łatwo zauważyć, że zgodnie z zależnością (5.7), dla $t = 0$ także i $\varepsilon_* = 0$, natomiast prędkość odkształcenia dana jest przez wzór

$$\partial_t \varepsilon_* = 2 \frac{aC_*}{E} (C_* t)^{1/2} K_1(2\sqrt{C_* t});$$

proceedzi ona do związku asymptotycznego dla $t \rightarrow 0$ w postaci

$$(5.17) \quad \partial_t \varepsilon_* = \frac{aC_*}{E}.$$

Wyrażenie asymptotyczne uzyskane ze związku (5.9) daje dla małych czasów

$$(5.18) \quad \varepsilon_* = \frac{bt}{E}.$$

Za pomocą zależności (5.10) można otrzymać związek obowiązujący dla małych wartości t w postaci

$$(5.19) \quad \varepsilon_* = A_*^\infty \cos(pt - \delta_*) - \frac{c}{E}.$$

Korzystając ze związków (5.16) i wyrażeń asymptotycznych na funkcje występujące w zależnościach (5.11) i (5.12) można otrzymać dla $p \gg 1$ wzór

$$(5.20) \quad \operatorname{tg} \delta_* = \frac{C_*}{p} \frac{1 + \frac{p}{C_*} \log \gamma \frac{C_*}{p}}{\frac{p^2}{C_*^2} + 1 - \log \gamma \frac{C_*}{p}},$$

a dla $p \ll 1$ prostą zależność

$$(5.21) \quad \operatorname{tg} \delta_* = \operatorname{tg} \frac{C_*}{p}.$$

5.4. Duże obciążenia. Przez określenie «stan dużych obciążeń» rozumiemy taki stan naprężenia i odkształcenia, w którym nie [można stosować zależności (3.10); w takim przypadku należy we wzorze (3.9) zastosować związki (5.4), (5.5) i (5.6) zamiast (5.1), (5.2) i (5.3) oraz wprowadzić zależność (4.6). Otrzymuje się wtedy zamiast (5.7) zależność

$$(5.22) \quad \varepsilon_* = \frac{a}{E} \left[1 - 2(C_* t) K_2(2\sqrt{C_* t}) + G_* a \left\{ t - \frac{2}{C_*} [1 - (C_* t)^{3/2} K_3(2\sqrt{C_* t})] \right\} \right].$$

Podobnie zamiast (5.9) otrzymujemy

$$(5.23) \quad \varepsilon_* = \frac{b}{E} \left[t - \frac{2}{C_*} \left\{ 1 - (C_* t)^{3/2} K_3(2\sqrt{C_* t}) \right\} + \frac{bG_*}{2C_*^2} \left\{ (C_* t)^3 - 6(C_* t)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + 36(C_* t) - 148 \left[1 - \frac{1}{12} (C_* t)^{5/2} K_5(2\sqrt{C_* t}) \right] \right\} \right].$$

Dla obciążenia (5.6) nie udaje się, w ogólnym wypadku, otrzymać wyniku zamkniętego. Można jednak postępując podobnie jak przy rozważaniu małych obciążeń podać wyrażenie przybliżone w postaci

$$(5.24) \quad \varepsilon_* = A_* \sin pt + B_* \cos pt + D_* \sin 2pt - E_* \cos 2pt - \\ - \frac{2c}{E} (C_* t) K_2(2\sqrt{C_* t}) + \frac{2G_* c^2}{EC_*} (C_* t)^{3/2} K_3(2\sqrt{C_* t}).$$

Tutaj wprowadzono oznaczenia

$$(5.25) \quad D_* = \frac{C_*^2 G_* c^2}{8E p^3} \left[\text{ci} \left(\frac{C_*}{2p} \right) \cos \left(\frac{C_*}{2p} \right) + \text{si} \left(\frac{C_*}{2p} \right) \sin \left(\frac{C_*}{2p} \right) \right], \\ E_* = \frac{C_*^2 G_* c^2}{8E p^3} \left[\frac{2p}{C_*} - \text{ci} \left(\frac{C_*}{2p} \right) \sin \left(\frac{C_*}{2p} \right) + \text{si} \left(\frac{C_*}{2p} \right) \cos \left(\frac{C_*}{2p} \right) \right].$$

5.5. Wyrażenia asymptotyczne dla dużych obciążeń. Wprowadzając wyrażenia asymptotyczne dla zmodyfikowanych funkcji Bessela przy $t \rightarrow \infty$ otrzymujemy zamiast (5.22) związek w postaci

$$(5.26) \quad \varepsilon_* = \frac{a}{E} \left[1 - \sqrt{\pi} (C_* t)^{3/4} e^{-2\sqrt{C_* t}} + \right. \\ \left. + G_* a \left\{ t - \frac{2}{C_*} \left[1 - \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (C_* t)^{5/4} e^{-2\sqrt{C_* t}} \right] \right\} \right].$$

Postępując analogicznie zamiast (5.23) otrzymujemy

$$(5.27) \quad \varepsilon_* = \frac{b}{E} \left[t - \frac{2}{C_*} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (C_* t)^{5/4} e^{-2\sqrt{C_* t}} \right\} + \right. \\ \left. + \frac{bG_*}{2C_*^2} \left\{ (C_* t)^3 - 6(C_* t)^2 + 36(C_* t) - 148 \left[1 - \frac{1}{24} \sqrt{\pi} (C_* t)^{9/4} e^{-2\sqrt{C_* t}} \right] \right\} \right].$$

Rozważając (5.24) należy, przyjmując dostatecznie duże wartości t , pominąć odkształcenia nieokresowe. Przy takim założeniu znajdujemy

$$(5.28) \quad \varepsilon_* = A_*^\infty \cos(pt - \delta_*) + B_*^\infty \sin(2pt - \gamma_*),$$

gdzie wprowadzono oznaczenia

$$(5.29) \quad B_*^\infty = \sqrt{D_*^2 + E_*^2}, \quad \text{tg } \gamma_* = \frac{E_*}{D_*}.$$

Wynik (5.28) można też przedstawić w postaci wzoru

$$\varepsilon_* = F_*(p, t) \cos [pt - \delta(p, t)],$$

jednak złożona budowa funkcji $F_*(p, t)$ i $\delta(p, t)$ uniemożliwia jego zastosowanie.

Zależność funkcji $\operatorname{tg} \gamma_*$ od częstości drgań można otrzymać dla dostatecznie dużych częstości przy $C_*/2p \ll 1$ w postaci

$$(5.30) \quad \operatorname{tg} \gamma_* = \frac{C_*}{2p} \frac{1 + \frac{2p}{C_*} \log \gamma \frac{C_*}{2p}}{\frac{4p^2}{C_*^2} + 1 - \log \frac{C_*}{2p} \gamma}$$

oraz dla małych częstości drgań przy $C_*/2p \gg 1$

$$(5.31) \quad \operatorname{tg} \gamma_* = \operatorname{tg} \frac{C_*}{2p}.$$

5.6. Pole pętli histerezy mechanicznej. Pole pętli histerezy, określone związkami (5.3) i (5.28), podzielić można na dwie części zależne odpowiednio od amplitud A_*^∞ i B_*^∞ .

Dla części zależnej od amplitudy A_*^∞ , zgodnie z [2], można napisać

$$(5.32) \quad \Omega_1 = \pi c A_*^\infty \sin \delta_*.$$

Uwzględniając (5.16) otrzymuje się

$$(5.33) \quad \Omega_1 = \pi c A_*.$$

Dla części pola pętli histerezy uzależnionej od amplitudy B_*^∞ można znaleźć wyrażenie

$$(5.34) \quad \Omega_2 = \frac{8}{3} c D_*.$$

Dla wyprowadzenia tej zależności wychodzimy ze wzorów (5.5) i (5.28) zapisanych w postaci

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \cos \omega t, \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 \sin (2\omega t - \delta). \end{aligned}$$

Z pierwszego z tych wzorów określa się funkcje

$$\sin 2\omega t = 2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2} \quad \text{oraz} \quad \cos 2\omega t = 2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 - 1,$$

które, wprowadzone w drugą z podanych zależności wyjściowych, pozwalają uzyskać krzywą pętli histerezy w postaci

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2} \cos \delta - \left[2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 - 1\right] \sin \delta.$$

Używając dla uproszczenia zmiennych bezwymiarowych

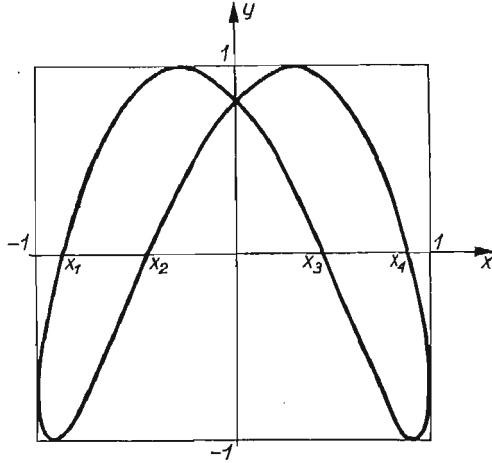
$$y = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad x = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad \sin \delta = a, \quad \cos \delta = b,$$

równanie krzywej pętli histerezy można przedstawić w postaci

$$y = (1 - 2x^2) a \pm 2b \sqrt{x^2(1 - x^2)}.$$

Krzywa ta została pokazana na rys. 1, na którym wprowadzono oznaczenia

$$x_1 = -\sqrt{\frac{1+b}{2}}, \quad x_2 = -\sqrt{\frac{1-b}{2}}, \quad x_3 = \sqrt{\frac{1-b}{2}}, \quad x_4 = \sqrt{\frac{1+b}{2}}.$$



Rys. 1

przy oznaczeniach

$$(5.37) \quad w_0 = \frac{\pi A_*}{c}, \quad w_1 = \frac{8D_*}{3c^2},$$

zgodnie ze związkami (5.11) i (5.25). Korzystając ze wzorów (5.11) i (5.25) można też określić zależność pola pętli histerezy od częstości drgań. Dla niezbyt małych częstości czyli dla $C_*/p \ll 1$, otrzymujemy

$$(5.38) \quad \Omega = \frac{C_*^2 c^2}{Ep^2} \left\{ \left[\log \gamma \frac{C_*}{p} + \left(\frac{C_*}{p} \right)^2 \right] \pi + \frac{G_* c}{3p} \left[\log \gamma \frac{C_*}{2p} + \left(\frac{C_*}{2p} \right)^2 \right] \right\}.$$

5.7. Tłumienie drgań w tworzywach o łańcuchowej budowie cząsteczek. Wychodząc ze znanego dla rozważanego materiału pola powierzchni pętli histerezy można w sposób przybliżony wyznaczyć logarytmiczny dekrement tłumienia drgań.

W przypadku drgań tłumionych przy względnie słabych założeniach wychylenie można przedstawić w postaci

$$z = Ae^{-\zeta t} \cos(pt - \delta),$$

co pozwala przy ograniczeniu się do przebiegów ciągłych znaleźć zmianę amplitudy drgań dla pewnego ustalonego t_0 i w jego otoczeniu jako

$$(5.39) \quad z = z_0 e^{-\zeta t},$$

gdzie $\zeta = \partial_t f(t)$.

Z kolei przez analogię do tłumienia liniowego logarytmiczny dekrement tłumienia przybiera postać

$$(5.40) \quad \chi = \zeta \tau$$

Wykonując całkowanie otrzymuje się pole powierzchni zamkniętej krzywą

$$\Omega = \frac{8}{3} b \varepsilon_0 \sigma_0.$$

Wzór ten po uwzględnieniu wartości współczynników b , ε_0 i σ_0 prowadzi do (5.34). Stąd za pomocą (5.33) i (5.34) całkowite pole pętli histerezy wynosi

$$(5.35) \quad \Omega = c \left(\pi A_* + \frac{8}{3} D_* \right).$$

W celu lepszego zobrazowania wyniku można zależność (5.35) przedstawić w postaci

$$(5.36) \quad \Omega = w_0 c^2 + w_1 c^3,$$

lub

$$(5.41) \quad \chi = \log \frac{z_s}{z_{s+1}},$$

gdzie z_s określa amplitudę s -tego cyklu drgań w otoczeniu punktu $t = t_0$.

Następnie, definiując miarę tłumienia jako

$$(5.42) \quad \xi = \frac{z_s^2 - z_{s+1}^2}{z_s^2}$$

i posługując się związkami (5.39), (5.40) i (5.42), znajdujemy zależność pomiędzy miarą tłumienia a logarytmicznym dekrementem tłumienia

$$\xi = 1 - e^{-2\chi}.$$

Przyjmując następnie dla dostatecznie małych wartości χ jako przybliżenie funkcji wykładniczej dwa pierwsze wyrazy jej rozwinięcia w szereg

$$e^{-2\chi} = 1 - 2\chi + \dots$$

otrzymuje się

$$(5.43) \quad \chi = \frac{1}{2} \xi.$$

Z kolei, przyjmując proporcjonalność pracy do kwadratu amplitudy, można napisać

$$(5.44) \quad z_s^2 - z_{s+1}^2 = \kappa \Omega,$$

gdzie Ω jest określone przez (5.36), a κ oznacza pewien współczynnik. Zależność (5.37) należy traktować jako przybliżoną biorąc pod uwagę fakt, że w procesie tłumienia drgań swobodnych wykres tych drgań ma postać pewnej spirali, która jest jedynie zbliżona do pętli histerezy drgań wymuszonych.

Używając zależności (5.42), (5.43) i (5.44) oraz przyjmując $z_s = c$ uzyskuje się ostatecznie

$$(5.45) \quad \chi = u_0 + u_1 c,$$

przy oznaczeniach

$$(5.46) \quad u_0 = \kappa w_0, \quad u_1 = \kappa w_1,$$

gdzie w_0 i w_1 określone są odpowiednio związkami (5.37).

Korzystając z poprzednio otrzymanych wyników [podanych związkiem (5.38)] i z oznaczeń (5.46), otrzymujemy w podobny sposób dla $C_*/p \ll 1$ zależność dekrementu tłumienia od częstości drgań w postaci

$$(5.47) \quad \chi = \frac{C_*^2 \kappa}{E p^2} \left\{ \pi \left[\log \gamma \frac{C_*}{p} + \left(\frac{C_*}{p} \right)^2 \right] + \frac{G_* c}{3p} \left[\log \gamma \frac{C_*}{2p} + \left(\frac{C_*}{2p} \right)^2 \right] \right\}.$$

Pamiętać jednak należy, że tylko w otoczeniu punktu $t = t_0$ można uznać logarytmiczny dekrement tłumienia za stały. W rzeczywistości jest on wyraźnie zależny od czasu.

6. Weryfikacja doświadczalna

6.1. Dobór stałych materiałowych. W celu sprawdzenia przydatności otrzymanych wyników do zastosowań praktycznych wykorzystano doświadczenia przeprowadzone przez ALFREYA i współpracowników, opublikowane w pracy [11].

Do weryfikacji wybrano próby przeprowadzone na technicznym nylonie 66, o ciężarze właściwym 1.08-1.14 G/cm³ i o wilgotności względnej 30% w temperaturze 36.0°C, poddanym uprzednio różnorodnej obróbce mechanicznej, a co za tym idzie, o różnych właściwościach fizycznych. Próby pełzania prowadzone były przy różnych obciążeniach w aparacie umożliwiającym zachowanie stałego napięcia, niezależnie od wielkości odkształcenia.

Opublikowane wyniki są średnią arytmetyczną danych, uzyskanych dla poszczególnych punktów z kilkudziesięciu próbek.

Zastosowana technika laboratoryjna i aparatura pomiarowa pozwoliły praktycznie uwolnić się od błędów samego pomiaru. Pozostał więc jedynie błąd niejednorodności próbek, błąd nie do uniknięcia przy użyciu włókien technicznych w badaniach naukowych.

Przyjmujemy następujące wartości stałych materiałowych, występujących we wzorze (6.1).

Tablica 1

σ	455 kG/cm ²	910 kG/cm ²	1370 kG/cm ²
E	22200	38200	20300
C_*	0,5	0,25	2,5
G_*	0,019	0,0101	0,028
ε_0	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,29 \cdot 10^{-2}$

W obliczeniach zastosowano wzór roboczy nadający się do użytku praktycznego w postaci

$$(6.1) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{E} [1 - 2(C_* t) K_2(2\sqrt{C_* t}) + G_* a t].$$

Wynika on z (5.22) przez pominięcie w nim wyrazów małych wyższego rzędu. Na podstawie danych doświadczalnych stwierdzamy, że dla

$$(6.2) \quad C_* t \leq 15,$$

zamiast zależności (5.22) można stosować związek (5.7).

Przy doborze stałych w zależnościach (5.7), (5.13), (5.22) i (5.26) bardzo pomocne są wykresy funkcji (rys. 2)

$$y = 1 - 2tK_2(2\sqrt{t})$$

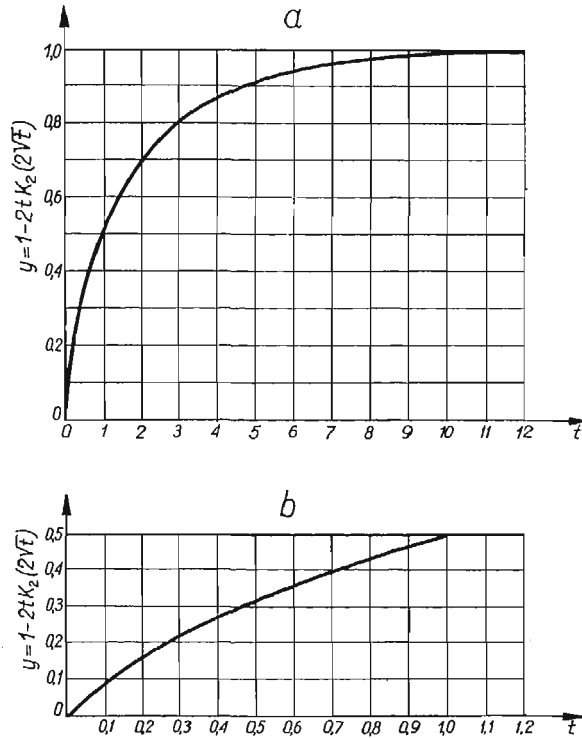
oraz funkcji

$$y = 1 - 1,77 t^{0,75} \exp[-2\sqrt{t}].$$

W praktyce najłatwiej jest dobierać poszukiwane stałe w sposób graficzny, przy czym najdogodniej jest nanosić dane doświadczalne na wykres funkcji:

$$y = 1 - 2tK_2(2\sqrt{t}).$$

Z powodu charakteru proponowanej zależności nie jest rzeczą możliwą rozwikłanie jej ze względu na t . Jednak zastosowanie metody kolejnych przy-



Rys. 2

bliżeń przy początkowym założeniu $C_* = 1$ prowadzi dość prędko do celu.

Dla czasów określonych nierównością

$$(6.3) \quad C_* t \geq 8$$

można stosować wyrażenie (5.13) względnie, jeśli nierówność (6.2) nie jest spełniona, wyrażenie (5.26).

Przyjęcie wzoru przybliżonego (6.1) prowadzi w praktyce do błędów dużo mniejszych od 1%. Porównując wyniki doświadczalne z wynikami obliczonymi z tego wzoru znajdujemy wartość błędu średniego

$$\bar{r} = 1,47\%.$$

W celu lepszego porównania wyników doświadczalnych z wynikami wynikającymi z proponowanej zależności przeprowadzono test χ^2 Pearsona sprawdzając, czy rozkład błędów jest zgodny z rozkładem normalnym Gaussa. Chodziło

przy tym o sprawdzenie przydatności proponowanego wzoru, a nie o sprawdzenie poprawności doboru stałych w poszczególnych przypadkach. Zakładając jednakową rzetelność wykonania trzech rozważanych zbiorów doświadczeń jak również jednakową rzetelność doboru wszystkich stałych z tablicy 1, potraktowano błędy występujące w tych doświadczeniach jako należące do jednego zbioru.

Przeprowadzony test χ^2 stwierdził przydatność proponowanej zależności do opisanie wyników doświadczeń oraz określił prawdopodobieństwo uzyskania odchylenia większego niż χ^2 na

$$p(\chi^2, l) = 11,3\%.$$

W tablicy 2 zestawiono (w lewych kolumnach) wyniki uzyskane przez ALFREYA i współpracowników [11] dla każdego z obciążeń oraz (w prawych kolumnach) odpowiednie wyniki uzyskane ze związku (6.1) przy użyciu współczynników według tablicy 1. W celu uproszczenia zapisu wyniki pomnożono przez 10^4 .

Tablica 2

σ kG/cm ²	455		910		1370	
t min	ε_d	ε_t	ε_d	ε_t	ε_d	ε_t
0.1	108	108	261	272	430	435
0.25	113	110	286	288	450	444
0.5	115	113	306	305	460	456
1.0	121	118	323	325	476	470
2.25	130	127	339	347	484	485
4.25	135	136	348	358	494	493
8.0	144	146	359	361	500	496
15.0	152	156	365	363	506	498
30.0	163	162	373	365	514	501
60.0	169	168	379	371	518	507
120.0	179	178	386	382	518	519
180.0	185	189	388	392	524	531

W tablicy 3 podano błędy względne, określone zależnością

$$r = 100 \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_t}{\varepsilon_d}$$

i uszeregowane w siedmiu klasach błędów.

Tablica 3

$-\infty-0.5$	0.5-1.0	1.0-1.5	1.5-2.0	2.0-2.5	2.5-3.0	3.0- ∞
0.00	0.54	1.05	1.58	2.10	2.53	3.25
0.19	0.55	1.05	1.74	2.12	2.62	4.20
0.20	0.56	1.16		2.14	2.65	
0.20	0.59	1.26		2.16	2.90	
	0.61	1.33		2.31		

c.d. tablicy 3						
$-\infty-0.5$	0.5-1.0	1.0-1.5	1.5-2.0	2.0-2.5	2.5-3.0	3.0- ∞
	0.62	1.33		2.36		
	0.70	1.39		2.48		
	0.74					
	0.80					
	0.87					
0.59	6.58	8.57	3.32	20.67	10.70	7.45

Na podstawie powyższej tablicy obliczono błąd średni $\bar{r} = 1,47\%$.
 Tablica 4 służy do obliczenia wielkości χ^2 .

Tablica 4

	r_i	$r_i - \bar{r}$	$(r_i - \bar{r})^2$	$x_i = \frac{r_i - \bar{r}}{\nu}$	$P(x_i)$	$n_i = \frac{n_i}{36 P(x_i)}$	n_i	$\frac{(n_i - n_i)^2}{n_i}$
1.	0.25	-1.22	1.49	$\infty - 0.915$	0.1802	6.48	4	0.947
2.	0.75	-0.72	0.52	$-0.915 - 0.443$	0.1487	5.35	10	3.85
3.	1.25	-0.22	0.048	$-0.443 - 0.028$	0.1823	6.56	7	0.03
4.	1.75	0.28	0.078	$0.028 - 0.5$	0.1803	6.48	2	3.08
5.	2.25	0.78	0.61	$0.5 - 0.97$	0.1425	5.13	7	0.68
6.	2.75	1.28	1.54	$0.97 - 1.44$	0.0911	3.28	4	0.16
7.	3.25	1.78	3.16	$1.44 - \infty$	0.0749	2.69	2	0.176
			7.446		1.0000		36	8.923

Opracowano ją według pracy W. Romanowskiego [12].

Na jej podstawie uzyskano wielkość odchylenia średniego $\nu = 1,06$ oraz $\chi^2 = 8,923$.

Liczba stopni swobody rozkładu wynosi $l = 7 - 2 = 5$, gdyż utworzono dwa związki określające \bar{r} i ν na podstawie danych doświadczalnych.

Kryterium różnic nieistotnych między rozkładem Gaussa a rozkładem empirycznym jest, według [12],

$$\frac{|\chi^2 - l|}{\sqrt{2l}} < 3.$$

Podstawiając dane liczbowe otrzymujemy

$$\frac{|\chi^2 - l|}{\sqrt{2l}} = 1,24.$$

6.2. Dyskusja uzyskanych wyników. Wychodząc z najogólniejszych zależności reologicznych i budowy fizycznej tworzyw sztucznych o budowie łańcuchowej wyprowadziliśmy w pracy nowe zależności, określające zachowanie się wspomnianych tworzyw pod prostym obciążeniem jednoosiowym różnych technicznie ważnych typów. Należy tu zaznaczyć, że — jak to wykazuje ALFREY [3] — sposób ułożenia łańcuchów cząsteczek w przestrzeni nie ma decydującego wpływu na własności sprężyste i lepkie tworzywa. Wobec tego związki podane w pracy

powinny być obowiązujące dla wszystkich tworzyw o budowie łańcuchowej, nie wykazujących zjawiska wzmocnienia.

Biorąc pod uwagę dwa rodzaje błędów dominujących przy porównywaniu wyników teoretycznych i doświadczalnych, mianowicie błąd wynikający z niejednorodności próbek oraz błąd doboru stałych, należy wyniki podane w poprzednim punkcie uznać za pozytywne i zupełnie zadowalające.

Zastosowany test χ^2 stwierdza oczywiście jedynie dobrą zgodność proponowanych zależności z danymi doświadczalnymi, uzyskanymi w konkretnym przypadku. Jeżeli dalsze wielokrotne badania potwierdzą przydatność proponowanej teorii, to należy przypuszczać, że związki uzyskane w pracy mogą znaleźć duże zastosowanie w opisywaniu własności mechanicznych tworzyw o łańcuchowej budowie cząsteczek.

Dla konkretnego doświadczenia, to znaczy dla nylonu 66 poddanego próbie pełzania przy rozciąganiu w czasie do 3 godzin, można stwierdzić dodatkowo, że przy czasach

$$(6.4) \quad C_* t \geq 15$$

można zastosować zależność pełzania

$$(6.5) \quad \varepsilon = \varepsilon^* + \frac{G_* \sigma^2 t}{E}$$

w postaci analogicznej do proponowanej przez wielu badaczy zjawiska pełzania zależności empirycznej,

$$(6.6) \quad \varepsilon = \varepsilon^* + C \sigma^m t,$$

która daje zupełnie dobrą zgodność z doświadczeniem.

Dla czasów nie spełniających warunku (6.4), szczególnie (6.3), należy stosować zależność (6.1). Charakter jej powoduje niestety konieczność poszukiwania funkcji aproksymującej, lepiej nadającej się do obliczeń. Związek (6.1) nie pozwala, w celu szukania parametrów funkcji aproksymującej, na zastosowanie ani metody najmniejszych kwadratów, ani metod pokrewnych. Funkcję aproksymującą uzyskać jednak można w sposób przybliżony. Proponujemy stosować tutaj do obliczeń funkcję przybliżoną

$$(6.6) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{E} \{ \exp[-(C_* t)^{-3/2}] + G_* a t \},$$

bardziej odpowiadającą potrzebom technicznym i dającą niewielkie błędy.

Na uwagę zasługuje wreszcie fakt, że zgodnie z zależnością (5.35) pole powierzchni pętli histerezy mechanicznej rośnie wraz z trzecią potęgą amplitudy obciążenia, co również wydaje się wskazywać na poprawność uzyskanych wyników.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że dalszym etapem w badaniu tworzyw sztucznych o budowie łańcuchowej powinno być porównanie na podstawie dostatecznie dużej liczby przypadków wyników doświadczalnych z wynikami uzyskanymi z proponowanych związków. Konieczne będzie także wyznaczenie

szeregu stałych na drodze teoretycznej i porównanie ich z wynikami doświadczeń, gdyż obecnie stałe te wyznacza się dla każdego konkretnego przypadku oddzielnie.

Następnym krokiem do poznania własności tworzyw sztucznych byłoby poszukiwanie teoretyczne i doświadczalne sprawdzenie prawa, rządzącego zmianą objętości; jest to konieczne przy badaniu przestrzennego stanu odkształcenia. Do zagadnienia tego autor ma zamiar powrócić w swoich dalszych badaniach.

Wreszcie wydaje się konieczne znalezienie funkcji odwrotnej do (4.22) w oparciu o metody badań równań całkowych.

Literatura cytowana w tekście

- [1] M. REINER, *Reologia teoretyczna*, PWN, Warszawa 1958.
- [2] А. Р. РЖАНИЦЫН, *Некоторые вопросы механики систем деформирующихся во времени*, Москва 1948.
- [3] T. ALFREY, *Mechanical Behavior of High Polymers*, New-York-London 1948.
- [4] W. KUHN, *Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen*, Kolloid Zs. 68, 2, 1934.
- [5] J. FLORY, *Molecular size distribution in linear condensation polymers*, J. of Am. Chem. Soc., 58, 1936.
- [6] M. L. HUGGINS, *The viscosity of dilute solutions of Long-Chain molecules*, J. Phys. Chem., 42, 911, 1938.
- [7] R. HOUWINK, *Elastomery i plastomery*, PWT, Warszawa 1953.
- [8] И. М. РЫЖИК, И. Ц. ГРАДШТЕЙН, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Москва-Ленинград 1951.
- [9] W. GROBNER, N. HOFREITER, *Integraltaffel*, Springer-Verlag 1948.
- [10] Е. ЯНКЕ, Ф. ЕМДЕ, *Таблицы функций с формулами и кривыми*, Москва-Ленинград 1948.
- [11] T. ALFREY, E. CASTIFF, O'SHAUGHANESSY, *Generalized creep curves for nylon*, Text. Res. J., 23, 808, 1953.
- [12] W. ROMANOWSKI, *Zastosowanie statystyki matematycznej w doświadczalnictwie*, Warszawa 1951.

Резюме

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПЛАСТМАСС

Работа посвящена определению теоретическим путем зависимости напряжение — деформация для некоторого типа пластмасс, в случае осевого растяжения.

Значительные затруднения математического характера сопутствующие попыткам описания макроскопических явлений происходящих в материале на основе известной микроструктуры заставляют исследователей применять аналогии. При исследовании механических свойств реальных материалов такими аналогиями являются механические модели твердого тела. В этой работе автором выбрана механическая модель твердого тела, характеризующаяся непрерывной функцией упругого последействия. Эта функция была выведена путем рассуждений основанных на известной внутренней структуре пластмассы, так чтобы получить зависимость возможно приближенную к действительной.

Для получения соответствующей зависимости автор воспользовался законом Флори вероятного распределения молекулярного веса пластмасы (сводящимся к распределению β) и формулой Хиггинса связывающей молекулярный вес пластмасы с ее вязкостью. В результате была получена зависимость между напряжением, деформацией и временем в виде

$$\varepsilon = \varepsilon(\sigma) + 2 \frac{C_*}{E} \int_0^t \sigma(\vartheta) [C_*(t-\vartheta)]^{1/2} K_1[2\sqrt{C_*(t-\vartheta)}] d\vartheta,$$

где $K_1(u)$ обозначают функцию Мак Дональда, а C_* и E являются константами материала. В работе приведены также зависимости определяющие деформации для часто встречающихся на практике нагрузок и зависимости между техническим напряжением (отнесенным к сечению образца в начальный момент нагрузки), временем и действительным напряжением действующим на исследуемый элемент в произвольный момент нагрузки. Полученные результаты были сверены с опытными для случая простого ползания причем было обнаружено удовлетворительное соответствие данных, в связи с чем выведенные в работе зависимости можно считать пригодными для применения на практике.

S u m m a r y

INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF CERTAIN TYPES OF PLASTICS

This paper is aimed at determining by theoretical consideration the stress-strain relation for a certain type of plastics in the case of axial tension.

Since the attempts of describing the macroscopic phenomena which occur in the material, on the basis of the known microstructure, encounter considerable mathematical difficulties, the corresponding investigations are mostly carried out by employing analogies. In the case of mechanical properties of actual materials such analogies are represented by mechanical models of solids. The author selected a mechanical model of the solid body which is characterized by a continuous function of the elastic aftereffect. This function has been deduced from the known internal structure of the plastic so that the relation obtained might as well as possible approximate the actual conditions.

In order to obtain the relevant relation there have been used Flory's law of probability distribution of the molecular weight of the plastic (which reduces to the β distribution) and the Huggins relation connecting the molecular weight of the plastic with its viscosity. In conclusion of the paper the author obtained the relation between the stress, the strain and the time in the form

$$\varepsilon = \varepsilon(\sigma) + 2 \frac{C_*}{E} \int_0^t \sigma(\vartheta) [C_*(t-\vartheta)]^{1/2} K_1[2\sqrt{C_*(t-\vartheta)}] d\vartheta,$$

where $K_1(u)$ denotes the Mac Donald function, while C_* and E are material constants. Also the relations determining the strain produced by loadings which are most frequently encountered in practice have been obtained as well as the relations between the technical stress (related to the cross-section of the test piece at the beginning of loading), the time and the actual stress which acts on the tested element at an arbitrary moment of loading. The results obtained having been confronted with experiments for the case of simple tension creep showed a satisfactory compatibility, thus the relations derived in the paper can be used in practical applications.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 4 października 1962 r.