

MAGDALENA URBANIAK

Politechnika Szczecińska

Wydział Mechaniczny

Katedra Mechaniki i Podstaw Konstrukcji Maszyn

Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

e-mail: magdalena.urbania@ps.pl

Modele plastyczności Eyringa i Robertsona dotyczące tworzywa epoksydowego „EPY[®]”

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badania wpływu temperatury (23—100 °C) i szybkości odkształcania przy ściskaniu (0,0208—20,8 min⁻¹) na charakterystyki mechaniczne i wartości wybranych wskaźników wytrzymałościowych dotwardzonego (80 °C/2 h) tworzywa epoksydowego „EPY[®]”, stosowanego na podkładki fundamentowe maszyn. Sprawdzono możliwości wykorzystania teorii deformacji plastycznej Eyringa i Robertsona do prognozowania granicy plastyczności (σ_{yT}) tego tworzywa w zależności od temperatury i szybkości odkształcania. W tym celu porównano określone doświadczalnie i obliczone na podstawie tych teorii wartości σ_{yT} w całym wspomnianym zakresie temperatury i szybkości odkształcania. Uzyskany dobry stopień zgodności świadczy o przydatności obu testowanych modeli teoretycznych do prognozowania rzeczywistej granicy plastyczności badanego tworzywa, co umożliwia przewidywanie jego zachowania się w różnych warunkach eksploatacji.

Słowa kluczowe: tworzywo epoksydowe, granica plastyczności, prognozowanie, model Eyringa, model Robertsona, szybkość odkształcania, temperatura.

THE EYRING AND ROBERTSON MODELS OF EPY[®] EPOXY MATERIAL

Summary — The article presents the results of investigation of the effects of temperature (23—100 °C) and compressive strain rate (0.0208 — 20.8 min⁻¹) on the mechanical characteristics of post-cured (at 80 °C, 2 h) EPY[®] epoxy material (applied for machine foundation chocks) and on the values of its selected strength parameters (Fig. 1—6). The possibilities of use of Eyring and Robertson plastic deformation theories to predict the yield stress (σ_{yT}) of this polymer, dependently on the temperature and strain rate were verified. So the agreement of σ_{yT} values experimentally determined and calculated on the basis of the theories has been evaluated for the whole mentioned ranges of temperature and strain rate values (Fig. 7 and 8). The good agreement obtained indicates the usefulness of both theoretical models tested for prediction of true limiting yield stress of the polymeric material investigated. This makes possible to predict the material behavior in various service conditions.

Key words: epoxy material, yield stress, prediction, Eyring model, Robertson model, strain rate, temperature.

Problematyka plastyczności polimerów jest przedmiotem badań naukowych już od lat 30. ubiegłego wieku. Zainteresowanie badaczy — począwszy od teorii przemiany stanu i zmian konformacyjnych (Eyring, Duckett, Robertson), poprzez sformułowane w latach 70. teorie zmian swobodnej objętości (Rush i Beck, Bauwens) oraz teorie termicznej aktywacji przemieszczeń molekularnych (Argon, Bowden), do późniejszych teorii ruchów segmentalnych (Yannas, Stachurski) — wzbudza specyficzny molekularny mechanizm plastycznych odkształceń polimerów [1].

Jedno z ważniejszych zagadnień w tej problematyce, mające duże praktyczne znaczenie, stanowi kwestia granicy plastyczności polimerów termoplastycznych i ter-

moutwardzalnych, powszechnie stosowanych jako materiały konstrukcyjne w wielu gałęziach przemysłu. Prace teoretyczno-doświadczalne, m.in. Eyringa [2], Robertsona [3, 4], Argona [5, 6] i Bowdena [7, 8], rozpatrujące zagadnienie plastyczności materiału polimerowego w kategoriach parametrów zarówno termomechanicznych (temperatura, szybkość odkształcania), jak i strukturalnych (sztywność łańcucha, gęstość usieciowania) pozwalają na stworzenie użytecznych modeli, dających ilościowy opis plastyczności materiału polimerowego w różnych warunkach badania [9].

Możliwości wykorzystania teoretycznych modeli plastyczności Argona i Bowdena do prognozowania granicy plastyczności przy ściskaniu tworzywa epoksy-

dowego „EPY[®]” w różnych warunkach termicznych — obejmujących zakres temperatury jego eksploatacji jako materiału na podkładki fundamentowe rozmaitych maszyn — opisano we wcześniejszych publikacjach autorki tego tekstu [10, 11].

W stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu pracy przedstawiono wyniki poszerzonego zakresu prac badawczych, dotyczących tworzywa „EPY[®]” dotwardzonego w temp. 80 °C przez 2 h, obejmującego próby jednoosiowego ściskania w różnej temperaturze (w przedziale 23—100 °C) w warunkach rozmaitych szybkości odkształcania (od 0,0208 min⁻¹ do 20,8 min⁻¹). Wyniki tych badań posłużyły następnie do przeanalizowania możliwości wykorzystania teorii deformacji plastycznej Eyringa i Robertsona do oceny oraz prognozowania granicy plastyczności badanego tworzywa jako materiału stosowanego we wspomnianym uprzednio obszarze użytkowania z uwzględnieniem warunków termomechanicznych występujących podczas ich eksploatacji.

Obiekt opisywanych badań — tworzywo epoksydowe „EPY[®]” — powstało w efekcie wieloletnich prac naukowo-badawczych prowadzonych w Katedrze Mechaniki i Podstaw Konstrukcji Maszyn Politechniki Szczecińskiej, w ścisłej współpracy z polskim przemysłem okrętowym [12, 13]. Od początku lat 90. ubiegłego wieku jest ono stosowane na podkładki fundamentowe w posadawianiu maszyn i urządzeń okrętowych, a także wielu różnych ciężkich maszyn i urządzeń lądowych w przemyśle maszynowym, energetyce, górnictwie, budownictwie przemysłowym, budowie mostów itp. Tworzywo „EPY[®]” jest jednym z trzech materiałów epoksydowych, które zdobyły świadectwa uznania liczących się w świecie towarzystw klasyfikacyjnych nadzorujących budowy i remonty statków, a także certyfikaty europejskich producentów maszyn i urządzeń okrętowych. Ma ono również certyfikaty odpowiednich instytucji uprawniające do jego wykorzystywania, w szczególności w budownictwie przemysłowym, w budowie dróg i mostów oraz w posadawianiu maszyn i urządzeń górniczych [12].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

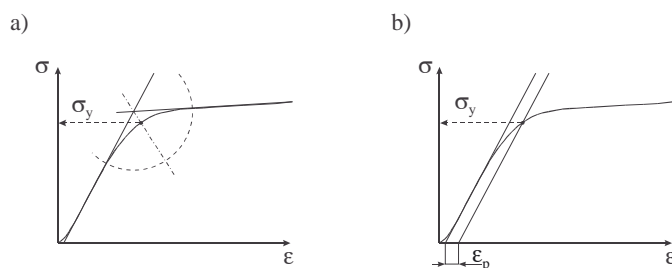
Bazę surowcową badanego tworzywa o nazwie handlowej „EPY[®]” (firmy Marine Service Jaroszewicz w Szczecinie) stanowi żywica epoksydowa „Epidian 6” o liczbie epoksydowej 0,532 mol/100 g oraz utwardzacz Z-1 (trietylenotetraamina) produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzynia” w Nowej Sarzynie. Stosunek tych reagentów jest wartością stałą i wynosi 14 cz. mas. utwardzacza na 100 cz. mas. żywicy. System epoksydowy uzupełniają napelniacze i specjalne dodatki nadające tworzywu odpowiednie właściwości technologiczne i użytkowe. Budowę chemiczną omawianego

utwardzonego układu epoksydowego przedstawiono w [14].

Metodyka badań

Charakterystyki mechaniczne przy ściskaniu tworzywa „EPY[®]”, odkształcanego w różnej temperaturze i z różną szybkością, wyznaczano przy użyciu skomputeryzowanej maszyny wytrzymałościowej „INSTRON 8501 Plus”, wyposażonej w komorę grzejącą. Badano przy tym próbki walcowe (ϕ 20 × 25 mm), dotwardzone w ciągu 2 h w temp. 80 °C, po uprzednim ich utwardzaniu w temp. 22 ± 1 °C przez 24 h. W próbach ściskania, prowadzonych w przedziale temp. 30—100 °C, stosowano próbki wygrzewane w komorze grzejącej maszyny wytrzymałościowej w ciągu 0,5 h w każdej temperaturze z przyjętego zakresu, podwyższanej kolejno o 10 °C. Zapewniało to nagrzanie próbek (5 sztuk) do określonej w danej serii doświadczeń temperatury w całej ich objętości przed rozpoczęciem próby ściskania. Następnie poddawano je jednoosiowemu ściskaniu (w komorze) aż do zniszczenia, z różniącymi się o rząd wielkości szybkościami odkształcania ($\dot{\epsilon}$) — od 0,0208 do 20,8 min⁻¹ (co odpowiada prędkościom posuwu tłoka maszyny wytrzymałościowej od 0,13 mm/min do 130 mm/min). W ten sposób wyznaczano wykresy ściskania i wartości wybranych wskaźników wytrzymałościowych.

Wartość naprężenia ściskającego przy granicy plastyczności (σ_y), wobec braku wyraźnego maksimum w przebiegu krzywej naprężenie–odkształcenie, należy według literatury [15] wyznaczać w środku charakterystycznego wygięcia (tzw. kolanka) tej krzywej, w punkcie, gdzie dwusieczna kąta utworzonego przez styczne obejmujące to wygięcie przecina się z wykresem ściskania (rys. 1a). Jednakże w opisywanej tu pracy wartość σ_y wyznaczano w uproszczony sposób [16], wykorzystując w tym celu standardowe oprogramowanie maszyny wy-



Rys. 1. Schematyczne wykresy objaśniające sposób wyznaczania wartości naprężenia ściskającego określającego granicę plastyczności (σ_y) tworzywa: a) w środku tzw. kolanka krzywej, b) w punkcie przecięcia krzywej z prostą przesuniętą o wartość ϵ_p (por. tekst)

Fig. 1. Schemes illustrating the method of determination of compressive stress describing the material yield stress (σ_y): a) at the center of the curve „knee”, b) at the intersection point of curve and straight line shifted by ϵ_p value (see the text)

trzymałościowej. Za wartość σ_y przyjmowano mianowicie punkt przecięcia krzywej naprężenie–odkształcenie z prostą równoległą do początkowego liniowego przebiegu tej krzywej i przesuniętą w zależności od promienia krzywizny „kolanka” o wartość ε_p (rys. 1b). W przypadku tworzywa „EPY[®]” poddawanego ścisnaniu w przedziale temperatury 23–50 °C oraz 60–100 °C za wartość tego przesunięcia przyjmowano, odpowiednio, $\varepsilon_p = 0,005$ mm/mm lub 0,0035 mm/mm, co zapewniło ograniczenie błędu wyznaczania rzędnej punktu geometrycznego środka „kolanka” (a tym samym błędu odczytu σ_y) do ± 2 MPa.

Rzeczywiste naprężenie ściskające przy granicy plastyczności (σ_{yT}) obliczano ze wzoru [17]:

$$\sigma_{yT} = \frac{P_y}{A_0} (1 - \varepsilon_y) \quad (1)$$

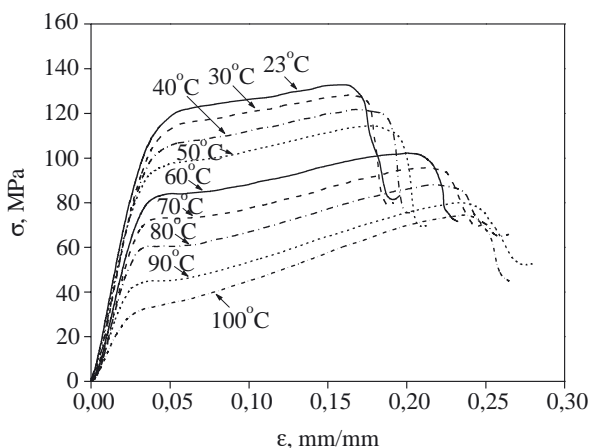
gdzie: P_y — obciążenie przy granicy plastyczności, A_0 — początkowy przekrój poprzeczny próbki, ε_y — odkształcenie próbki przy granicy plastyczności.

W obliczeniach i przedstawieniu ich wyników na rysunkach wzór ten wykorzystywano z założeniem stałej objętości. Za miarę odkształcenia próbek przyjmowano przesunięcie głowicy maszyny wytrzymałościowej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyki mechaniczne tworzywa w funkcji temperatury

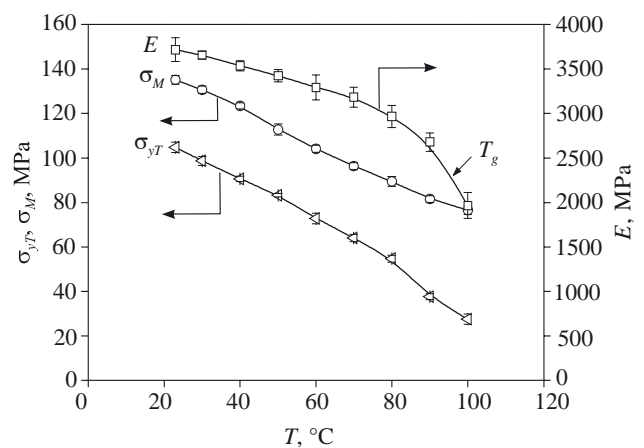
Na rysunku 2, w układzie współrzędnych naprężenie–odkształcenie względne, przedstawiono wyniki ścisnienia z szybkością odkształcania 0,208 min⁻¹ próbek dotwardzonego (80 °C/2 h) tworzywa „EPY[®]”. Wyniki w tym układzie były odnoszone do początkowego prze-



Rys. 2. Krzywe naprężenie (σ) — odkształcenie względne (ε) dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” wyznaczone w próbach ścisnienia w różnej temperaturze (szybkość odkształcania 0,208 min⁻¹)

Fig. 2. Stress (σ) — strain (ε) curves for post-cured EPY[®] material determined in compression tests at different temperatures (strain rate 0.208 min⁻¹)

kroju poprzecznego próbek. Ogólne przebiegi przedstawionych krzywych w całym zbadanym przedziale temperatury odkształcania (23–100 °C) zachowują swój typowy kształt. Po początkowym szybkim wzroście (stadium liniowo-sprężyste), krzywa ścisnienia „zagina się”, tworząc wspomniane już charakterystyczne kolanko, którego punkt środkowy odpowiada granicy plastyczności materiału w danej temperaturze (σ_{yT}). Następnie krzywa przechodzi przez obszar lekko wznoszącego się plateau (stadium płynięcia „plastycznego” z niewielkim umocnieniem), kończącego się łagodnym wierzchołkiem wyznaczającym maksymalne naprężenie ściskające, zwane wytrzymałością na ścisnienie (σ_M), po czym następuje gwałtowny spadek krzywej (stadium zniszczenia).



Rys. 3. Wartości wybranych wskaźników wytrzymałościowych dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” wyznaczone w przedstawionych na rys. 2 próbach ścisnienia w różnej temperaturze (T; pozostałe symbole por. tekst)

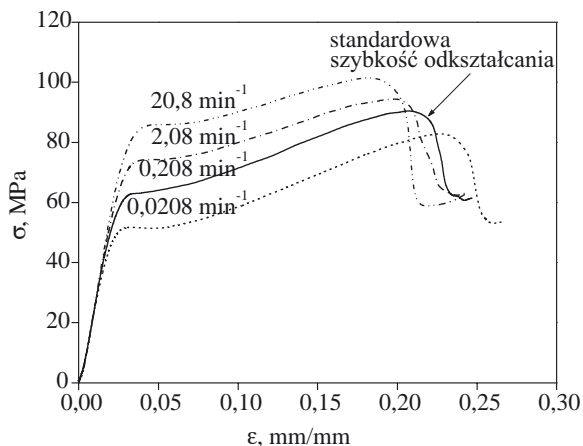
Fig. 3. Values of selected strength parameters of post-cured EPY[®] material, determined in compression tests (presented in Fig. 2) at different temperatures (T; another symbols — see the text)

Na rysunku 3 pokazano (w funkcji temperatury) wartości wybranych wskaźników wytrzymałościowych (σ_M , σ_{yT} oraz moduł sprężystości E) próbek dotwardzonego tworzywa, wyznaczone z krzywych ścisnienia przedstawionych na rys. 2 [wartości rzeczywistej granicy plastyczności (σ_{yT}) obliczano według wzoru (1)]. Wskaźniki te odniesiono do początkowego przekroju próbki, zgodnie z ich definicją normatywną. Jak oczekiwano, moduł sprężystości Younga maleje wyraźnie wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Na poziomie temperatury zeszklenia ($T_g = 95,6$ °C [10]) jego wartość jest niemal dwukrotnie mniejsza niż w temp. 23 °C. Znaczny spadek wartości E w temp. $> T_g$ spowodowany jest tym, że w wyniku ogrzewania zmniejsza się gęstość usieciowania wskutek rozpadu wiązań drugorzędowych [18], które stanowią swoiste usztywnienie sieci. Możliwy staje się wówczas ruch segmentów łańcuchów i występowanie poślizgu większych obszarów makro-

cząstek, co powoduje pogorszenie właściwości wytrzymałościowych tworzywa. Wraz ze wzrostem temperatury maleją więc też wyraźnie wartości rzeczywistej granicy plastyczności i wytrzymałości na ściskanie.

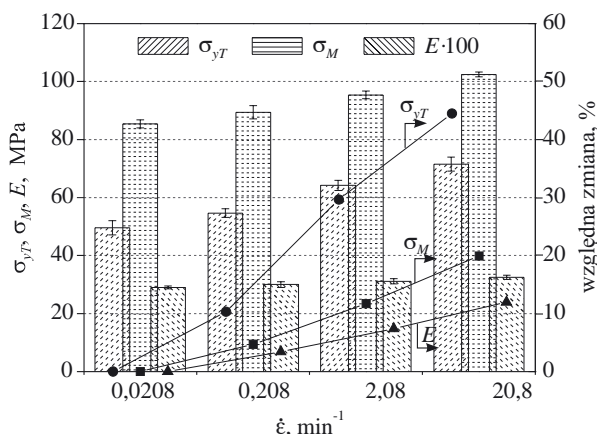
Charakterystyki mechaniczne tworzywa w funkcji szybkości odkształcania

Rysunek 4 przedstawia krzywe w układzie współrzędnych naprężenie—odkształcenie względne, obrazu-



Rys. 4. Krzywe naprężenie (σ) — odkształcenie względne (ϵ) dotwardzonego tworzywa „EPY®” wyznaczone w próbach ściskania w temp. 80 °C w warunkach różnych szybkości odkształcania

Fig. 4. Stress (σ) — strain (ϵ) curves for post-cured EPY® material determined in compression tests at temp. 80 °C and different strain rates



Rys. 5. Zestawienie wartości i względnych zmian wybranych wskaźników wytrzymałościowych dotwardzonego tworzywa „EPY®” wyznaczonych w próbach ściskania w temp. 80 °C w warunkach różnych szybkości odkształcania (symbole — por. tekst)

Fig. 5. Set of the values and relative changes of selected strength parameters of post-cured EPY® material determined in compression tests at temp. 80 °C and different strain rates (for symbols — see the text)

jące zachowanie się próbek dotwardzonego (80 °C/2 h) tworzywa „EPY®” podczas próby ściskania w temperaturze pomiaru 80 °C, w warunkach różnych szybkości odkształcania $\dot{\epsilon}$ mieszczących się w przedziale 0,0208—20,8 min⁻¹. Przebiegi tych krzywych wskazują na dużą wrażliwość badanego materiału na zmianę szybkości odkształcania.

Wyniki pomiarów granicy plastyczności (σ_{yT}) i wytrzymałości na ściskanie (σ_M) w odniesieniu do czterech różnych szybkości odkształcania $\dot{\epsilon}$ pokazano na rys. 5. Widać wyraźnie, że ze wzrostem $\dot{\epsilon}$ wartości wskaźników σ_M i, zwłaszcza, σ_{yT} znacznie zwiększają się, natomiast wartość modułu Younga wykazuje niewielką tylko zależność od szybkości odkształcania.

Opisana w dalszym tekście analiza uzyskanych wyników badań, przeprowadzona w świetle istniejących teorii molekularnych plastyczności Eyringa [2] i Robertsona [3, 4], stwarza możliwość prognozowania granicy plastyczności (σ_{yT}) badanego materiału polimerowego w zależności od jego temperatury i szybkości odkształcania.

Teoria Eyringa i jej weryfikacja doświadczalna

Według teorii Eyringa [2, 15, 19], uplastycznienie materiału polimerowego następuje wskutek — aktywowanych naprężeniami — przeskoków segmentów molekularnych, zwanych jednostkami płynięcia. Przyłożone naprężenie skutecznie obniża barierę aktywacji przeskoków jednostek płynięcia, powodując przy tym skoordynowany ruch tych jednostek, który jest równoznaczny z plastycznym płynięciem materiału.

W teorii tej zakłada się [15], że granice plastyczności przy ścinaniu (τ) i jednoosiowym ścisaniu (σ) są związane z szybkością odkształcania postaciowego przy ścinaniu ($\dot{\gamma}$) zależnością logarytmiczną wyrażoną następującym równaniem:

$$\tau = \frac{\sigma}{2} = \frac{\Delta H}{v_f} - \frac{kT}{v_f} \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} \right) \quad (2)$$

gdzie: v_f — objętość aktywacji (lub objętość jednostki przepływu), ΔH — energia aktywacji, k — stała Boltzmanna, T — temperatura bezwzględna, $\dot{\gamma}_0$ — stała szybkości odkształcania postaciowego, która według Padmanabhana [20] wynosi ok. 10^{13} s^{-1} , $\dot{\gamma}$ — szybkość odkształcania postaciowego.

Objętość aktywacji v_f można wyznaczyć ze wzoru (3), wykorzystując wyniki badań doświadczalnych wykonanych w warunkach różnych szybkości odkształcania postaciowego [21]:

$$\tau_{y1} - \tau_{y2} = \frac{kT}{v_f} \ln \left(\frac{d\gamma_1}{dt} \cdot \frac{dt}{d\gamma_2} \right) \quad (3)$$

gdzie: τ_{y1} , τ_{y2} — dwie wartości naprężenia na granicy plastyczności, wyznaczone z zastosowaniem różnych szybkości odkształcania postaciowego wynoszących odpowiednio $d\gamma_1/dt$ i $d\gamma_2/dt$ (z założeniem, że $\tau_y = \sigma_y/2$).

W niniejszej pracy objętość aktywacji wyznaczono w sposób graficzny [15], jako wartość tangensa kąta nachy-

lenia linii prostej obrazującej zależność $\sigma_{yT} = \log(\dot{\epsilon})$. Energię aktywacji (ΔH), określaną zależnością granicy plastyczności od temperatury [21], w opisywanych tu badaniach określano z wykorzystaniem oprogramowania maszyny „INSTRON”.

W przeciwieństwie do prognozy wynikającej z równania Eyringa (2), zależność rzeczywistej granicy plastyczności (σ_{yT}) tworzywa „EPY[®]” od temperatury (T) (por. rys. 3) nie jest jednak liniowa, a odchylenie od liniowości następuje w pobliżu przemiany szklistej badanego tworzywa. Jest to zrozumiałe, zawsze bowiem temperatura przemiany stanowi temperaturę krytyczną dla właściwości fizycznych materiału polimerowego.

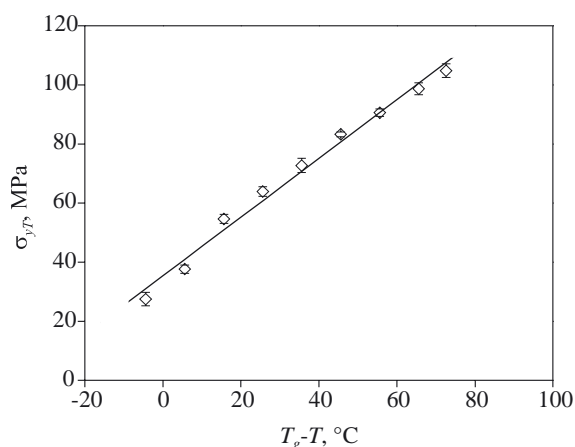
Wyniki doświadczalne dotyczące rzeczywistej granicy plastyczności (σ_{yT}) tworzywa „EPY[®]”, uzyskane w warunkach standardowej szybkości odkształcania $0,208 \text{ min}^{-1}$ i przedstawione w funkcji $T_g - T$ (rys. 6), prowadzą do użytecznej w praktyce zależności:

$$\sigma_{yT} = 0,994 (T_g - T) + 35,37 \quad (4)$$

ze współczynnikiem korelacji (R^2) wynoszącym 0,988.

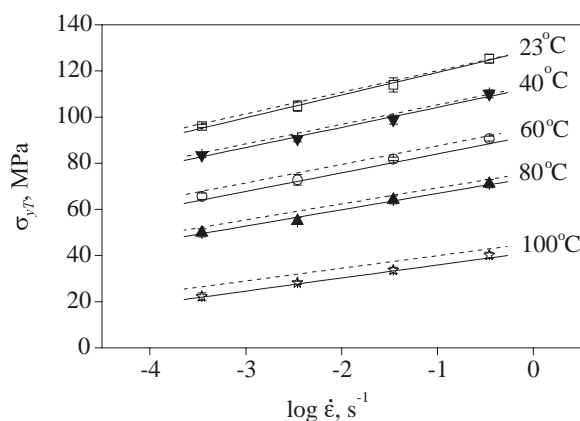
Stała proporcjonalności (0,994 MPa/°C) w tym równaniu (którego postać zaproponował Kambour [22]) jest zbliżona do wartości podawanych przez badaczy innych układów epoksydowych, mianowicie 1,1 MPa/°C w przypadku żywicy DGEBA sieciowanej bezwodnikiem norbornanowym [23], 1,5 MPa/°C w serii DGEBA sieciowanych aminami aromatycznymi [21] oraz 0,7 MPa/°C w odniesieniu do serii DGEBA sieciowanych aminami alifatycznymi [15]. Wartości tej stałej mogą posłużyć do porównania właściwości plastycznych różnych układów epoksydowych w aspekcie ich wrażliwości na zmiany temperatury.

Wyniki doświadczalne zilustrowane na rys. 7 pokazują, że rzeczywista granica plastyczności przy ścis-



Rys. 6. Rzeczywista granica plastyczności (σ_{yT}) dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” w funkcji ($T_g - T$) wyznaczona w próbach ściskania ze standardową szybkością odkształcania ($0,208 \text{ min}^{-1}$)

Fig. 6. True limiting yield stress (σ_{yT}) of post-cured EPY[®] material versus ($T_g - T$) determined in compression tests at standard strain rate (0.208 min^{-1})



Rys. 7. Rzeczywista granica plastyczności przy ściskaniu (σ_{yT}) dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” w funkcji logarytmu szybkości odkształcania ($\dot{\epsilon}$) w próbach ściskania w różnej temperaturze; linie ciągłe dotyczą wartości σ_{yT} uzyskanych z równania Eyringa (2), linie przerywane — z równań Robertsona (5) i (6), a punkty przedstawiają wyniki badań doświadczalnych

Fig. 7. True limiting yield stress (σ_{yT}) of post-cured EPY[®] material versus logarithm of strain rate in compression tests at different temperatures. The solid lines concern σ_{yT} values calculated from Eyring equation (2), the dashed ones — calculated from Robertson equations (5) and (6) while the points present the experimental results

niu w różnej temperaturze (w przedziale 23—100 °C) dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” rośnie liniowo wraz z logarytmem szybkości odkształcania przez kolejne rzędy jej wartości ($0,000347$ — $0,347 \text{ s}^{-1}$, czyli $0,0208$ — $20,8 \text{ min}^{-1}$). Wyniki te wykazują bardzo dobrą zgodność z rezultatami obliczeń według równania Eyringa (2) (rys. 7, linia ciągła). W obliczeniach przyjęto przy tym szybkość odkształcania postaciowego $\dot{\gamma}$ równą $\sqrt{2}$ szybkości odkształcania liniowego $\dot{\epsilon}$ [15].

Na rysunku 7 należy zwrócić uwagę na malejące nachylenia linii $\sigma_{yT} = f(\log \dot{\epsilon})$ wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Wskazuje to, że podwyższaniem temperatury tworzywa zmniejsza się jego wrażliwość na zmianę szybkości odkształcania, co można tłumaczyć zwiększeniem objętości aktywacji (będącej miarą ruchliwości segmentów cząstek) prowadzącym do spadku gęstości upakowania, a więc do mniejszej sztywności sieci układu epoksydowego. Wrażliwość ta maleje wyraźnie w miarę zbliżania się do temperatury zeszklenia, kiedy to, jak już wspomniano rozpadają się wiązania drugorzędowe [18].

Teoria Robertsona i jej weryfikacja doświadczalna

W teorii plastyczności Robertsona [3, 4] materiału polimerowego zakłada się, że rotacja segmentów wokół kowalencyjnego wiązania wzdłuż łańcucha głównego polimeru ma dwa stany: nisko- i wysokoenergetyczny. Populacje segmentów znajdujące się w stanie niskoener-

getycznym nazwano konformacją *trans*, a populacje w stanie wysokoenergetycznym, odwołane do wiązania giętkiego — konformacją *cis*. Zmianą tych konformacji steruje pewien rodzaj aktywowanego procesu, podobnie jak przyjął to w swojej teorii Eyring w odniesieniu do przeskoków segmentów molekularnych.

Opierając się na tym założeniu, w molekularnej teorii postuluje się, że przyłożone naprężenie wymusza na populacji segmentów przepływ energii — od bardziej stabilnych, niskoenergetycznych konformacji (*trans*), do metastabilnych konformacji o wyższej energii (*cis*). Powiększa to w stopniu wystarczającym gęstość giętkich wiązań do poziomu powodującego uplastycznienie polimeru.

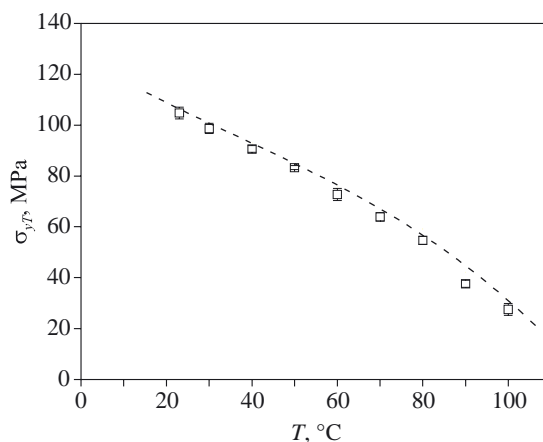
Na podstawie tej koncepcji Robertson, wykorzystując równanie Newtona na naprężenie wymagane do wywołania (plastycznego) płynięcia w warunkach danej szybkości odkształcania oraz równanie Williamsa—Landel—Ferry'ego (WLF), określił warunki uplastycznienia w postaci uwikłanych równań (5) i (6) ujmujących naprężenie, temperaturę i szybkość odkształcania:

$$\Theta = \Delta E \left\{ k \ln \left[\frac{2\tau\nu}{kT} \left[\ln \frac{1 + \exp(-\Delta E + \tau\nu)/kT}{1 + \exp(-\Delta E/kT_g)} \right] + \left(\frac{\tau\nu}{kT} + \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\Delta E}{kT_g} \right) \frac{\exp(-\Delta E/kT_g)}{1 + \exp(-\Delta E/kT_g)} \right]^{-1} - 1 \right\} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma}_{maks.} = \tau\eta_g^{-1} \exp \left[\frac{(-2,303c_1c_2\Theta)}{T(\Theta - T_g + c_2)} + 2,303c_1 \right] \quad (6)$$

gdzie: Θ — ekwiwalentna temperatura w stanie szklistym w warunkach naprężenia ścinającego τ ; ν — średnia objętość segmentu łańcucha zawierającego dwa niewspółliniowe wiązania; η_g — lepkość w T_g , przyjmowana jako $10^{13,6}$ Pa · s; ΔE — energia giętkości (różnica energii między stanami *cis* i *trans*), przyjmowana jako $16T_g \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1}$ na mol [tj. $2,65 \cdot 10^{-22} T_g \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1}$ na jednostkę w równaniu (5)]; c_1 i c_2 — stałe uniwersalne równania WLF o wartościach, odpowiednio, 17,44 i 51,6 °C.

Jeśli znana jest wartość T_g polimeru, to równania (5) i (6), w których występuje tylko jedna zmienna niezależna — objętość segmentu łańcucha (ν) — umożliwiają prognozowanie zależności granicy plastyczności materiału polimerowego od szybkości jego odkształcania i temperatury. Jednakże z powodu uwikłanej postaci tych równań, parametr ν charakteryzujący tworzywa „EPY[®]” ustalano na drodze iteracji. Wartość naprężenia wyznaczoną w odniesieniu do zakładanej wartości ν wykorzystywano do obliczania przybliżonej szybkości odkształcania. Na podstawie różnic między obliczoną a stwierdzoną doświadczalnie szybkością odkształcania dokonywano coraz lepszego oszacowania naprężenia. Procedurę iteracji stosowano aż do uzyskania zgodnych wartości szybkości odkształcania — obliczonej i doświadczalnej. Obliczenia takie przeprowadzono dla ca-



Rys. 8. Rzeczywista granica plastyczności przy ściskaniu (σ_{yT}) z szybkością $0,00347 \text{ s}^{-1}$ dotwardzonego tworzywa „EPY[®]” w funkcji temperatury; linia przerywana dotyczy wartości σ_{yT} obliczonych na podstawie równań Robertsona (5) i (6), symbole (□) przedstawiają wyniki badań doświadczalnych

Fig. 8. True limiting yield stress (σ_{yT}) of post-cured EPY[®] material versus temperature for compression rate 0.00347 s^{-1} . The dashed line illustrates σ_{yT} values calculated from Robertson equations (5) and (6) while the symbols (□) present the experimental results

łego zakresu temperatury, tak aby uzyskać model pozwalający na prognozowanie granicy plastyczności w zależności od temperatury i szybkości odkształcania.

Dopasowanie tego modelu do określonych doświadczalnie wartości rzeczywistej granicy plastyczności przy ściskaniu (σ_{yT}) w funkcji temperatury w warunkach standardowej szybkości odkształcania ($0,00347 \text{ s}^{-1}$) pokazano na rys. 8. W obliczeniach przyjęto naprężenie ścinania równe połowie naprężenia ściskania, oraz, jak już wspomniano, szybkość odkształcania przy ścinaniu równą $\sqrt{2}$ szybkości odkształcania przy ściskaniu [15]. Wyznaczona w odniesieniu do tworzywa „EPY[®]” zależność σ_{yT} od temperatury jest, zgodnie z teorią Robertsona, nieliniowa. Wynikająca z rys. 8 dobrą zgodność modelu teoretycznego z danymi doświadczalnymi uzyskano wprowadzając tylko jeden parametr — objętość segmentu łańcucha (ν), którego oszacowana iteracyjnie wartość w przypadku badanego tworzywa wynosi $0,107 \text{ nm}^3$.

Równania Robertsona (5) i (6) pozwoliły także na utworzenie modelu opisującego zależność granicy plastyczności od szybkości odkształcania tworzywa „EPY[®]”. Wyniki uzyskane według tego modelu, w badanym zakresie temperatury przedstawiono liniami przerywanymi na rys. 7; ich zgodność z danymi doświadczalnymi jest jednak dobra tylko w obszarze niższej temperatury (do ok. 40 °C). Lepszą zgodność prognozowania zależności granicy plastyczności od szybkości odkształcania w całym badanym przedziale temperatury zapewnia zatem — co zostało już stwierdzone w omówieniu rys. 7 — model Eyringa.

PODSUMOWANIE

Doświadczalnie wykazano możliwość wykorzystania teoretycznych modeli plastyczności polimerów Eyringa i Robertsona do prognozowania rzeczywistej granicy plastyczności tworzywa epoksydowego „EPY®” (dotwardzonego w temp. 80 °C przez 2 h) w różnych warunkach termomechanicznych (temperatury i szybkości odkształcania) jego stosowania jako materiału na podkładki fundamentowe — zwłaszcza maszyn i urządzeń okrętowych. Zależność σ_{yT} tego materiału od szybkości jego odkształcania nieco dokładniej charakteryzuje przy tym model Eyringa, natomiast zależność rzeczywistej granicy plastyczności od temperatury z lepszą zgodnością opisuje model Robertsona.

Wyniki badań wskazują na istotny wpływ temperatury (23—100 °C) oraz szybkości odkształcania (0,0208—20,8 min⁻¹) na wybrane wskaźniki wytrzymałościowe tworzywa „EPY®”. Pod względem właściwości użytkowych tego tworzywa, we wskazanych obszarach zastosowania należy uwzględnić pewną jego wrażliwość na zmianę szybkości odkształcania. Mianowicie, w temperaturze niższej od T_g rzeczywista granica plastyczności omawianego materiału rośnie liniowo wraz z logarytmem szybkości odkształcania ($\dot{\epsilon}$) w kolejnych trzech rzędach wartości, jednakże ze wzrostem temperatury ta wrażliwość na zmianę $\dot{\epsilon}$ maleje.

LITERATURA

1. Stachurski Z. H.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 407.
2. Eyring H.: *J. Chem. Phys.* 1936, **4**, 283.
3. Robertson R. E.: *J. Chem. Phys.* 1966, **44**, 3950.
4. Robertson R. E.: *Appl. Polym. Symp.* 1968, **7**, 201.
5. Argon A. S., Bessonov M. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1977, **17**, 174.
6. Argon A. S., Bessonov M. I.: *Phil. Mag.* 1977, **35**, 917.
7. Bowden P. B., Raha S.: *Phil. Mag.* 1974, **29**, 149.
8. Thierry A., Oxborough R. J., Bowden P. B.: *Phil. Mag.* 1974, **30**, 527.
9. Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J.: „Thermosetting Polymers”, Marcel Dekker, New York 2002, str. 350—388.
10. Urbaniak M.: *Inż. Mat.* 2007, **1**, 26.
11. Urbaniak M.: *Inż. Mat.* 2007, przyjęty do druku.
12. Grudziński K., Jaroszewicz W.: „Posadawianie maszyn i urządzeń na podkładkach fundamentowych odlewanych z tworzywa EPY”, Wydawnictwo ZAPOL, Szczecin 2005, str. 19—32.
13. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2007, **52**, 255.
14. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2004, **49**, 89.
15. Cook W. D., Mayr A. E., Edward G. H.: *Polymer* 1998, **39**, 3725.
16. Raghava R., Caddell R. M., Yeh G. S.: *J. Mater. Sci.* 1973, **8**, 225.
17. Yamini S., Young R. J.: *J. Mater. Sci.* 1980, **15**, 1814.
18. Ashby M. F., Jones D. R.: „Materiały inżynierskie. Kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów”, tom 2, WNT, Warszawa 1996, str. 290—309.
19. Ward I. M.: *J. Mater. Sci.* 1971, **6**, 1397.
20. Padmanabhan K.: *Composites* 1996, **27A**, 585.
21. Fischer M.: *Adv. Polym. Sci.* 1992, **100**, 313.
22. Kambour R. P.: *Polym. Commun.* 1983, **24**, 292.
23. Tcharkhtchi A., Faivre S., Roy L. E., Trotignon J. P., Verdu J.: *J. Mater. Sci.* 1996, **31**, 2687.

Otrzymano 11 XII 2006 r.