

ZMIANY STRUKTURY POLIAMIDU 6 W PROCESIE NISZCZENIA ZMĘCZENIOWEGO

MARIAN NOWAK (WROCLAW), ANDRZEJ WŁOCHOWICZ (BIELSKO-BIALA)

1. Cel i zakres badań

Jednym z celów badań strukturalnych tworzyw sztucznych jest zbudowanie modelu fizycznego objaśniającego np. zasadę modyfikowania wytrzymałości zmęczeniowej [1]. Problem konstytuowania nowych, lepszych własności mechanicznych tworzyw w stanie stałym, dostosowanych do potrzeb eksploatacyjnych sprowadza się do modyfikacji struktury nadcząsteczkowej polimeru, od której zależy m.in. trwałość zmęczeniowa (N), granica zmęczenia (Z) oraz kąt pochylenia wykresu zmęczenia w zakresie wytrzymałości umownej ($\sigma < \sigma_{kr}$). Problem może polegać także i na tym, w jaki sposób zahamować rozwój procesów starzenia, aby w określonym czasie τ granica zmęczenia $Z \approx \text{const}$. [2]. Sformułowanie fizycznych podstaw procesów rządzących kinetyką kohezji i dekohezji oznacza ustalenie jakościowych i ilościowych związków pomiędzy czynnikami zewnętrznymi, np. termiczno-ciśnieniowymi, a ich skutkami mierzonymi wytrzymałością lub trwałością zmęczeniową. Podstawą do sformułowania takich zależności jest dokładne zbadanie zmian zachodzących w mikrostrukturze fizycznej polimeru pod wpływem zaprogramowanych bodźców termicznych i termiczno-ciśnieniowych oraz pod działaniem zmiennego pola naprężeń i sprzężonego z nim wewnętrznego pola temperatur.

Równorzędym zagadnieniem w stosunku do konstytuowania własności wytrzymałościowych (zmęczeniowych) jest sformułowanie hipotezy zmęczenia dla tworzyw sztucznych [3, 4, 5].

Oba zagadnienia są złożone, a ich rozwiązanie wymaga wieloletnich i czasochłonnych badań. Są to tzw. zadania dalsze, których strona merytoryczna może być realizowana w dwóch etapach. Pierwszy — to badanie tworzywa w stanie nieobciążonym i zużonym. Ten etap badań sprowadza się do pomiarów strukturalnych, które ujawniłyby najsłabsze ogniwa w strukturze nadcząsteczkowej polimeru oraz do wytypowania jednego lub kilku spośród oznaczanych wskaźników zmieniających się najwyraźniej w procesie zmęczenia. Należy więc przede wszystkim ustalić czy można wytypować taki wskaźnik, który byłby szczególnie odpowiedzialny za wzrost wytrzymałości zmęczeniowej i czy aktualne metody badań strukturalnych mogą być stosowane do masowych oznaczeń w granicach optymalnego czasu badań.

Etap drugi — badanie tworzywa po dokonanych zabiegach termicznych lub termiczno-ciśnieniowych, także w stanie nieobciążonym i zużonym.

Zadanie zrealizowane i przedstawione w niniejszej pracy — tzw. zadanie bliższe — polegało na zbadaniu mikrostruktury fizycznej próbek wykonanych z poliamidu 6 metodą

wtrysku, o różnej historii obciążenia mechanicznego i sprzężonego z nim obciążenia termicznego [6] oraz na udokumentowaniu tezy, że w procesie zmęczenia bierze udział nie tylko faza bezpostaciowa lecz także obszary uporządkowane o większych wartościach sił kohezji.

Badania strukturalne przeprowadzono na dwóch rodzajach preparatów pobranych z:

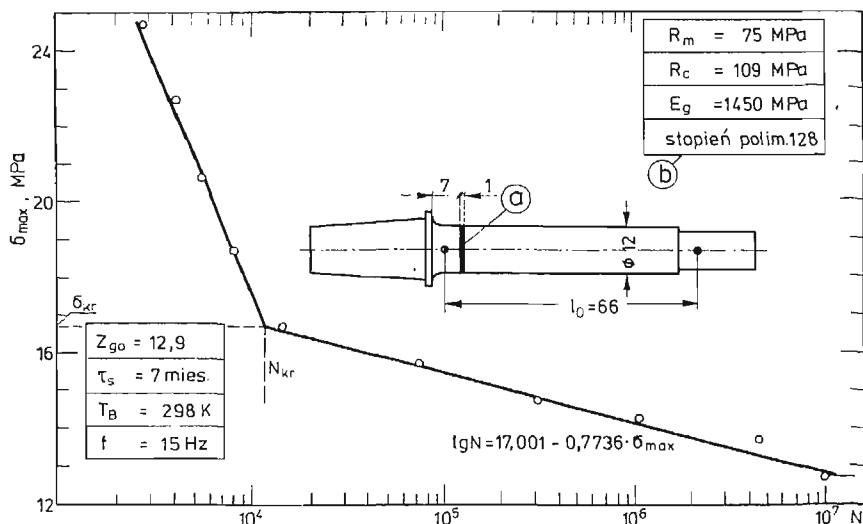
1. próbek nieobciążonych (stan początkowy), przeznaczonych do badań zmęczeniowych, tj. przede wszystkim do określenia granicy zmęczenia oraz do charakterystycznych cech wytrzymałościowych, wynikających z wykresu zmęczenia;

2. próbek obciążonych naprężeniem zmieniającym się według cyklu sinusoidalnego ($\sigma_a = \sigma_{max}$, $\sigma_m = 0$, $R = -1$) z częstotliwością $f = 15$ Hz.

W zakresie wytrzymałości ograniczonej wykonano pomiary dla dwóch poziomów naprężenia σ_{max} , a w zakresie umownej wytrzymałości zmęczeniowej — dla sześciu poziomów naprężenia i liczbie cykli zmian naprężenia do 10^7 .

2. Konstrukcja wykresu zmęczenia. Przygotowanie preparatów do badań strukturalnych

Próbki do badań zmęczeniowych (rys. 1) wykonano metodą wtrysku do formy ogrzewanej (353 K). Celem doprowadzenia w nich zawartości wilgoci do stanu równowagowego z otoczeniem, próbki klimatyzowano w normalnych warunkach klimatycznych,



Rys. 1. Wykres zmęczenia poliamidu 6 (Tarnamidu T-27), próbka do badań zmęczeniowych i rentgenograficznych (a) oraz wybrane własności mechaniczne i fizyczne (b).

tn. w temperaturze i wilgotności względnej otoczenia. Podstawą do oceny stanu równowagowego był wykres trwałości zmęczeniowej (N) w funkcji czasu starzenia τ_s [1]. Po czasie leżakowania około $\tau_s = 6$ miesięcy osiągnięto $\bar{N} \approx \text{const}$ przy wybranej amplitudzie cyklu naprężeń $\sigma_a = 24,7$ MPa. Dla próbek wewnętrznie uspokojonych skonstruowano wykres zmęczenia metodą statystyczną [7], przyjmując do określenia średniej arytmetycznej liczby cykli do złomu \bar{N} liczebność próby $n = 12 \div 96$ [1]. Selekcję próbek

przeprowadzono po badaniach zmęczeniowych, stosując do eliminacji wyników odbiegających test *t*-Studenta. Umowna wytrzymałość zmęczeniowa w temp. $T_B = 298$ K, określona na bazie 10^7 cykli wynosi $Z_{go} = 12,9$ MPa. Dla $\sigma_{max} < \sigma_{kr}$ wyznaczono analitycznie równanie prostej regresji $\lg N = A - B\sigma_{max}$, w którym $A = 17,001$ i $B = 0,7736$ (rys. 1).

Preparaty do oznaczeń strukturalnych wykonano skrawając z małą prędkością ($v \approx 25$ m/min) próbki nużone, których liczba cykli N do złomu była najbliższa średniej arytmetycznej \bar{N} (tablica 1).

Tablica 1. Zestawienie wyników pomiaru do konstrukcji wykresu zmęczenia oraz liczba cykli do złomu N_f próbek wybranych do badań strukturalnych.

σ_{max} MPa	n	\bar{N}	N_f		
			1	2	3
24,7	12	2 800	2 270	2 630	3 100
20,7	12	5 650	5 240	6 050	6 290
16,7	12	13 540	11 200	11 800	13 500
15,7	24	71 910	41 600	63 500	65 600
14,7	96	302 380	301 500	307 000	327 000
14,2	20	1 030 370	868 000	874 000	$10^6 \uparrow$
13,7	12	4 707 920	$6 \cdot 10^6 \uparrow$	$6 \cdot 10^6 \uparrow$	$6 \cdot 10^6 \uparrow$
12,7	12	10 285 170	$10^7 \uparrow$	$10^7 \uparrow$	$10^7 \uparrow$

\uparrow próbka nie złamana; n — liczebność próby

Wszystkie badane preparaty, pochodzące z określonego poziomu naprężenia, są w pojęciu statystycznym jednakowo wyęteżone i zużone. Do oznaczania parametrów strukturalnych stosowano po trzy preparaty, w kształcie płytki o wymiarach $D \times g = 12 \times 1$ mm (rys. 1-a).

3. Metody stosowane w badaniach strukturalnych

Strukturę badanego poliamidu 6 (Tarnamidu T-27) scharakteryzowano za pomocą wskaźników, które podzielono na dwie grupy.

W pierwszej grupie znajdują się te, których wartości określono metodami bezpośrednimi. Są to (tablica 2):

1. poprzeczne wymiary obszaru krystalicznego (szerokość $\Delta_{(200)}$ i grubość $\Delta_{(020)+(220)} = \Delta_{(020)}$);
2. średnia długość obszaru krystalicznego (l_{wo});
3. gęstość obszarów uporządkowanych (d);
4. stopień krystaliczności (X_m).

Do drugiej grupy zaliczono wielkości określone metodami pośrednimi, tj.:

5. wskaźnik doskonałości obszaru krystalicznego (k);
6. masowy i objętościowy stopień krystaliczności (X_{mg} , X_v);
7. objętość obszaru krystalicznego (v_k).

Tablica 2. Zestawienie wzorów stosowanych w obliczeniach parametrów strukturalnych [5, 10, 14].

Nr wzoru	Nazwa badanego parametru strukturalnego	Wzór
1	Poprzeczne wymiary obszaru krystalicznego $\Delta_{(hkt)}$	$\frac{R \cdot \lambda}{b_{(hkt)} \cdot \cos \Theta_{(hkt)}}$
2	Średnia długość obszaru krystalicznego l_{wo}	$\frac{\lambda}{2 \sin \Theta_{wo}}$
3	Masowy stopień krystaliczności według Wakelina-Virgina-Crystala (WVC) X_m	$\frac{\sum [I_s - I_a] 2\Theta}{\sum [I_k - I_a] 2\Theta} 100$
4	Masowy stopień krystaliczności według metody gradientowej X_{mg}	$\frac{d_k(d - d_a)}{d(d_k - d_a)} 100$
5	Objętościowy stopień krystaliczności według metody gradientowej X_v	$\frac{d - d_a}{d_k - d_a} 100$
6	Wskaźnik doskonałości obszaru krystalicznego k	$\frac{\frac{d_{(200)}}{d_{(020)}} - 1}{0,166} 100$
7	Objętość agregatu krystalicznego v_k (objętość umowna)	$\Delta_{(200)} \cdot \Delta_{(020)} \cdot l_{wo}$

Dane dodatkowe: $R = 114,7$ mm; $\lambda = 1,54$ Å; $\Theta_{(200)} = 10^\circ 10'$; $\Theta_{(020)} = 12^\circ 02'$; $d_a = 1,084$, $d_k = 1,174$ g/cm³ [15, 16]; $2\Theta_{wo} = 14^\circ \pm 31^\circ$

Tablica 3. Zestawienie wyników badań strukturalnych poliamidu 6

Wyniki badań zmęzeniowych			Wyniki badań strukturalnych								
Lp	σ_{max} [MPa]	\bar{N} [cykle]	bezpośrednie				pośrednie				$v_k \cdot 10^3$ [Å]
			$\Delta_{(hkt)}$ [Å]	l_{wo} [Å]	x_m [%]	d [g/cm ³]	k [%]	x_v	x_{mg}		
			$\Delta_{(200)}$	$\Delta_{(020)}$							
0	Stan początkowy		63,0	56,0	90,5	54,4	1,1445	82,5	67,2	68,9	319
1	24,7	2 800	59	48	99,4	46,0	1,1391	72,5	61,2	63,0	282
2	20,7	5 650	59	50	98,4	47,0	1,1391	72,6	61,2	63,0	290
3	16,7	13 540	59	48	96,1	47,0	1,1399	73,6	62,1	64,0	272
4	15,7	71 910	59	43	95,3	48,0	1,1402	73,3	62,4	64,2	242
5	14,7	302 380	59	50	94,0	50,0	1,1409	75,3	63,2	65,1	277
6	14,2	1 030 370	59	48	93,5	50,0	1,1406	76,6	62,8	64,7	265
7	13,7	4 707 920	59	48	93,0	51,0	1,1409	77,4	63,2	65,1	263
8	12,7	10 285 170	59	47	92,2	51,0	1,1413	79,3	63,6	65,4	256
Względne, maksymalne zmiany badanych wskaźników, %			-6,4	-23,3	+9,8	-16,4	-0,5	-12,2	-9	-8,6	-24,3

Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tablicy 3. Są to wartości orientacyjne, wykorzystane w analizie wyników badań w charakterze danych porównawczych, jednak zupełnie wystarczające do uzasadnienia postawionej tezy. Rentgenograficzne badania strukturalne prowadzono na dyfraktometrze „Rigaku-Denki” (Japonia) w warunkach: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, natężenie prądu anodowego 30 mA, napięcie przyspieszające 40 kV, szybkość kątowna licznika scyntylacyjnego $2^\circ/\text{min}$. Wzorce do oceny wskaźnika krystaliczności — krystaliczny i bezpostaciowy wykonano według [8].

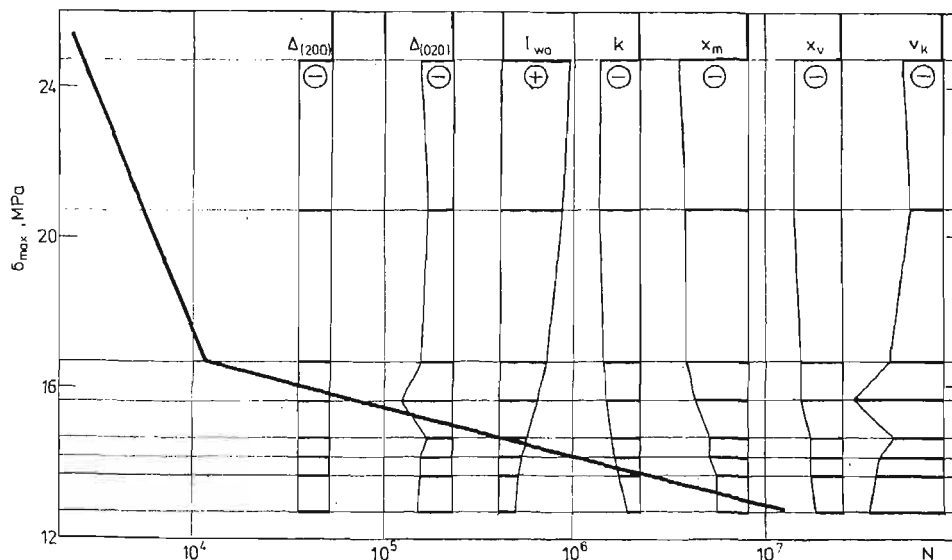
Gęstość określono metodą gradientową, w kolumnie przygotowanej sposobem Wiśniewskiej [9], wypełnionej mieszaniną CCl_4 i n-heptanu.

4. Dyskusja wyników

Nie wnikając w zagadnienie zasadności wyboru modelu struktury nadcząsteczkowej tworzywa polimeru — jedno czy dwufazowego — należy zwrócić uwagę na fakt, że w procesie zmęczenia mechanicznego Tarnamidu T-27 biorą udział obszary, które posiadają najbardziej poprawnie wykształconą sieć przestrzenną. Jest to wynik na tyle nieoczekiwany, że doprowadzenie obszaru krystalicznego (względnie mezomorficznego) do dezintegracji poprzez zmienne pole naprężeń, wymaga przecież doprowadzenia znacznie większej ilości energii niż do obszarów bezpostaciowych.

Należy dodać, że agregaty krystaliczne zajmują ponad połowę objętości i ponad połowę masy obiektu badanego.

Włochowicz i Kubacki stwierdzili [3], że mikropęknięcie rozwija się według zasady najmniejszego oporu. Z energetycznego punktu widzenia jest to oczywiste i równoznaczne z pewnikiem. Ale jeżeli pęknięcie zmęczeniowe napotka na drodze swojego rozwoju obszar krystaliczny, nie oznacza to jeszcze — w świetle otrzymanych wyników (tablica 3) — że musi powstać uskok o takiej wysokości, aby obszar ten pozostał poza strefą dekohezji. Przedstawione badania strukturalne (rys. 2), a w szczególności ujawniony fakt zmniej-



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie zmian strukturalnych poliamidu 6 na tle wykresu zmęczenia.

szania się objętości obszarów krystalicznych (v_k) wskazuje wyraźnie, że nie wszystkie obszary uporządkowane są w pozycji uprzywilejowanej, tzn. że posiadają większą wartość sił kohezji od obszarów bezpostaciowych. Co zatem wpływa, że w wyniku działania naprężeń zmiennych obszary krystaliczne zmieniają wymiary (np. grubość o ok. 23%) i że zachodzi obniżenie stopnia krystaliczności (maksymalnie o ok. 16%). Bezpornym wydaje się fakt, że obszary uporządkowane badanego poliamidu, jak w każdej strukturze rzeczywistej, posiadają liczne defekty [5, 10], których wpływ na osłabienie wiązań międzycząsteczkowych jest większy, niż osiągnięte wzmocnienie jako następstwo ścisłego upakowania makrocząsteczek. Poprzez wzrost tylko samych obszarów uporządkowanych nie osiągnie się jeszcze wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej. Należy dążyć do tego, aby były one o możliwie niskim stopniu zdefektowania i o odpowiedniej budowie morfologicznej.

Do opisu jakości wykształconych struktur krystalicznych wprowadzono za Roldanem [11] i Włochowiczem [5] tzw. wskaźnik doskonałości obszaru krystalicznego (k). Dla próbek nieobciążonych jest on znacznie mniejszy od jedności (0,825) i maleje maksymalnie dla $\sigma_a = 24,7$ MPa o 12%. Dla małych wartości naprężeń σ_a , przy których liczba cykli do złomu jest większa od 10^7 naruszenie doskonałości sieci przestrzennej w stosunku do stanu nieobciążonego wynosi już tylko 4%.

Tablica 4. Zestawienie wyników badań strukturalnych Itamitu I-35 i Tarlonu XB [17, 18].

	Lp.	σ_{max} [MPa]	\bar{N} [cykle]	$\Delta_{(hkl)}$ [Å]		x_m (HW) [%]	d [g/cm ³]	x_i [%]	
				$\Delta_{(200)}$	$\Delta_{(020)}$			x_y	x_{m0}
Itamid I-35	0	Stan początkowy		75,4	46,3	48,4	—	—	—
	1	20,2	92 000	75,4	41,5	40,8	—	—	—
	2	19,7	213 000	75,4	41,5	43,4	—	—	—
	3	18,7	1 150 000	75,4	49,3	46,7	—	—	—
	4	18,2	5 000 000	75,4	41,5	44,6	—	—	—
	5	17,2	14 000 000	75,4	37,5	45,5	—	—	—
Tarlon XB	0	Stan początkowy		30,3	29,0	49,6	1,1445	67,2	68,9
	1	18,7	6 000	29,2	37,3	48,3	1,1441	66,8	68,5
	2	16,7	267 160	29,8	36,2	47,5	1,1442	66,9	68,6
	3	15,7	1 324 070	29,8	37,8	47,4	1,1430	65,6	67,3
	4	13,7	15 420 470	29,9	37,3	49,2	1,1440	66,7	68,4

Interesującym zjawiskiem, które zaobserwowano w procesie zmęczenia poliamidu 6 jest niezależność szerokości obszaru krystalicznego $\Delta_{(200)}$, od wartości amplitudy cyklu naprężeń σ_a . Analogiczny fakt zaobserwowano także w badaniach zmęczeniowych Itamidu 35 oraz Tarlonu XB (tablica 4). Mimo, że tworzywa te różnią się własnościami mechanicznymi to jednak ze względu na zbliżoną budowę chemiczną posiadają pewne cechy wspólne. Przejawem jednej z nich jest to, że pod działaniem zmiennego naprężenia Δ_{200} jest stałe, lub prawie stałe. Jeżeli szerokość krystalitu nie jest wrażliwa na zmianę naprężenia należy więc dążyć w procesie wytwarzania, przetwórstwa, względnie poprzez zabiegi na gotowym

wyrobie do tego, aby $\Delta_{(200)}$ było jak największe. Spośród trzech wymiarów obszaru krystalicznego tylko jeden z nich może stanowić próg energetyczny przeciw rozwojowi mikro-
pęknięcia.

Zmiany zachodzące w strukturze poliamidu 6 potwierdza jednoznacznie oznaczenie stopnia krystaliczności metodą wypornościową w kolumnie gradientowej.

Rozpatrując zmianę długości krystalitu (l_{wo}) należy podkreślić, że jest to jedyny parametr, który wzrasta $2 \div 10\%$ w wyniku działania zmiennego naprężenia. Ale mimo to, że l_{wo} wzrasta, to kierunek zjawiska jest taki, że w większym stopniu maleje umowna objętość krystalitów, niż wskaźnik krystaliczności. Oznacza to, że w wyniku zmiennego pola naprężeń następuje z jednej strony rekrytalizacja (krystalizacja wtórna o charakterze wymuszonym), a z drugiej — obszary krystaliczne maleją. Efekt ten może być najprościej wyjaśniony pogładowo w oparciu o hipotezę micelarno — frędzlową Kratky'ego i Marka [za 10]. Za interpretacją zaobserwowanych zjawisk wymienioną hipotezę przemawiają następujące fakty:

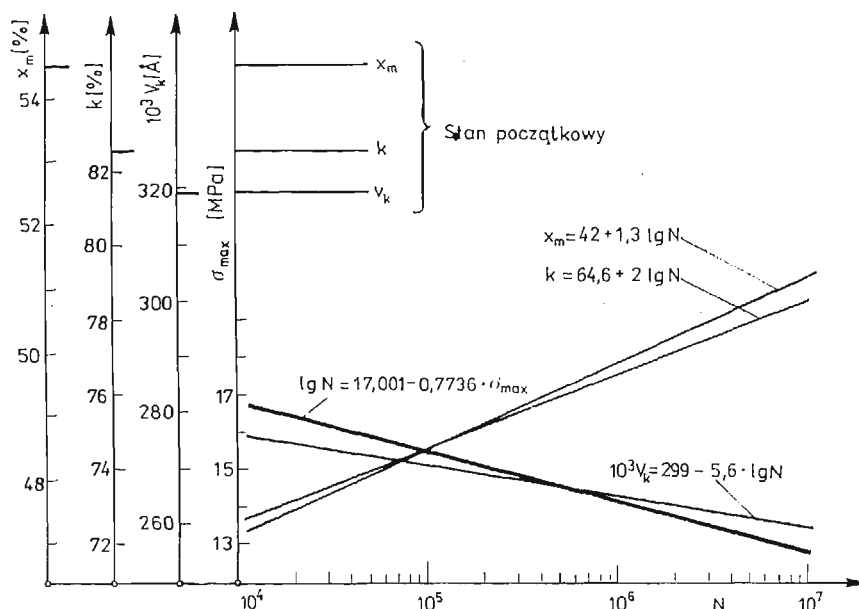
1. małe zmiany w zawartości fazy krystalicznej wskazują na silne skłębienie i splątanie obszarów bezpostaciowych;
2. hipoteza dopuszcza zmiany w zawartości obszarów uporządkowanych w wyniku działania naprężeń i temperatury (tutaj temperatury samowzbudnej);
3. bardzo małe rozmiary obszarów krystalicznych.

Aby wyjaśnić wzrost długości krystalitów, koniecznym jest przyjęcie założenia, że w wyniku obciążenia mechanicznego i nieznacznego termicznego jest możliwa zmiana położenia makrocząsteczek w stanie stałym. Badania przeprowadzone np. przez Urbańczyka wykazały [12], że są możliwe zmiany strukturalne w poliamidzie 6 w stanie stałym pod wpływem obciążenia mechanicznego. Zmiany te dotyczą obszarów uporządkowanych (około 27%), wymiarów poprzecznych (14%) i długości krystalitów (10%) oraz orientacji obszarów bezpostaciowych i uporządkowanych (87%). Struktura w badanych preparatach nie jest zorientowana, a więc i osie krystalitów nie posiadają uprzywilejowanego kierunku w stosunku do kierunku zmiennego naprężenia. Istnieje jednak pewien procent obszarów krystalicznych, dla których oś c jest równoległa lub nachylona pod niewielkim kątem do osi próbki. Zatem w wyniku działania naprężenia σ_a jest możliwe dalsze porządkowanie makrocząsteczek, które wychodząc z krystalitu tworzą obszary bezpostaciowe lub mezomorficzne.

Posługiwanie się hipotezą micelarno-frędzlową, mimo jej szeregu luk i nieściśłości [10], stwarza wygodniejszą pozycję w aplikacji takich pojęć jak krystalit, faza bezpostaciowa i krystaliczna, orientacja, dezintegracja struktury, wymiary poprzeczne i długości krystalitów itp. niż model jednofazowy typu Bonarta-Hosemanna [13]. Interpretacja zjawisk zachodzących w strukturze poliamidu 6 sprowadzałaby się — biorąc za punkt wyjścia obszary parakrystaliczne — do operowania pojęciami związanymi z obszarami krystalicznymi o określonym stopniu zdeformowania, lub uwzględnienia struktur lamelarnych i makrocząsteczek z warstw przekładkowych [3].

5. Wnioski

1. W procesie zmęczenia mechanicznego poliamidu 6 ulegają zmianie wszystkie mierzone parametry strukturalne, z tym że wzrasta tylko długość krystalitu, natomiast wielkości pozostałe — maleją. Oznacza to, że obszary krystaliczne, ich budowa i siły kohezji cząsteczkowej mają znaczny udział w kinetyce dekohezji zmęczeniowej.



Rys. 3. Przedstawienie wybranych wyników badań strukturalnych v_k , k , x_m w zakresie umownej wytrzymałości zmęczeniowej

2. Obniżenie wskaźnika krystaliczności (masowego i objętościowego) oraz objętości umownej krystalitów nastąpiło w trakcie zmęczenia w takim stosunku, że pod wpływem pola naprężeń i sprzężonego z nim pola temperatur zachodzą procesy rekrytalizacji.

3. Poprawę własności zmęczeniowych poliamidu 6 można osiągnąć poprzez zmianę fizycznej mikrostruktury tworzywa dążąc do zwiększenia sił spójności obszarów bezpościowych i krystalicznych. W tych ostatnich szczególnie pożądanym jest wzrost szerokości krystalitów $\Delta_{(200)}$ oraz wzrost doskonałości budowy sieci krystalicznej.

4. Poliamid 6 (Tarnamid T-27) wykrytalizował całkowicie w układzie jednoskośnym. Na rentgenogramach badanych preparatów nie zaobserwowano występowania refleksów charakterystycznych dla układu heksagonalnego.

5. Największe zmiany wartości parametrów strukturalnych zachodzą pod wpływem zmiennego naprężenia w umownej objętości krystalitu v_k , masowym stopniu krystaliczności x_m oraz doskonałości obszaru krystalicznego k . Wielkości te mogą więc być wykorzystane w metodzie oceny stopnia zużycia poliamidu 6, opartej na kryteriach strukturalnych (rys. 3).

Literatura cytowana w tekście

1. M. NOWAK; *Wybrane zagadnienia wytrzymałości zmęczeniowej poliamidu stabilizowanego*. Prace Naukowe Inst. Mater. i Mech. Techn. Politechniki Wrocławskiej Nr 11, seria: Monografie Nr 3, Wrocław, 1972.
2. M. NOWAK; *Wytrzymałość zmęczeniowa poliamidu 6 w funkcji czasu starzenia i zawartości włókna szklanego*. Mech. Teoret. Stos., 3, 17 1979.
3. A. WŁOCHOWICZ, Z. KUBACKI; *Przyczynek do mechanizmu zniszczenia zmęczeniowego żyłek poliamidowych*. Mech. Teoret. Stos., 2, 9 1971.
4. В. А. КАРГИН, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ; *О механизме утомления полимеров*. Доклады Академии Наук СССР, 4, 105 1955.
5. A. WŁOCHOWICZ; *Zmiany fizycznej mikrostruktury włókna poliamidowego wywołane dekohezją zmęczeniową w miejscu zerwania*. Zesz. Nauk. Politechniki Łódzkiej Nr 122, Włókiennictwo z. 19, Łódź, 1969.
6. M. NOWAK, A. WŁOCHOWICZ; *Wpływ stanu cieplnego formy i próbki na trwałość zmęczeniową i strukturę submikroskopową poliamidu — Tarnamidu T-27*. Raport nr 43, Inst. Mater. i Mech. Techn. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1975.
7. M. NOWAK; *Analiza doświadczalna metod oznaczania granicy zmęczenia na przykładzie wybranych tworzyw sztucznych*. Raport nr 139, Inst. Mater. i Mech. Techn. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1978.
8. W. O. STATTON; *On X-ray crystallinity index method with application to poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polymer Sci., 8 1963.
9. W. WISNIEWSKA; *Problematyka oznaczania gęstości włókien*. Przegląd Włókienniczy, 32 1978.
10. G. W. URBAŃCZYK; *Fizyka włókna — molekularna i nadmolekularna struktura włókna*. WNT, Warszawa 1970.
11. L. G. ROLDAN, F. RAHL, A. R. PATERSON; *Investigation of Polymer Order by X-Ray Diffraction*. J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia, Nr 8, 1965.
12. G. W. URBAŃCZYK; *Analiza zjawisk orientacji i zmian krystaliczności zachodzących w obszarach uporządkowanych włókna polikaprolaktamowego pod wpływem rozciągania na zimno*. Zesz. Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 35, Włókiennictwo z. 7, Łódź, 1961.
13. R. BONART, R. HOSEMANN; *Modellversuche zur Deutung der Röntgen Langperiodeninterferenzen*. Makromol. Chem., 39, 1960.
14. К. КАИ; *Increase of the Crystallite Size by Application of Tensile Stress for Highly Oriented Polymer*. Makromol. Chem. 1 1974.
15. L. G. ROLDAN, H. S. KAUFMAN; *Crystallization of Nylon 6*. J. Polymer Sci., Part B, Polymer Letters, 1, 7 1963.
16. A. JEZIORNY, S. КЕРКА; *Preparation of Standard Amorphous Specimens for X-Ray Analysis of Fiber Crystallinity*. J. Polymer Sci., Part B, Polymer Letters, 10, 4 1972.
17. A. WŁOCHOWICZ, M. NOWAK; *Badanie struktury submikroskopowej poliamidu zużonego*. Zesz. Nauk. Politechniki Łódzkiej Nr 132, Włókiennictwo, z. 22, Łódź, 1971.
18. A. WŁOCHOWICZ, M. NOWAK, J. ZAWADZKI; *Badania strukturalne poliamidu zbrojonego włóknem szklanym*. VI Konferencja Nauk.-Techn.: Rentgenowska analiza strukturalna w metalurgii i metaloznawstwie. Gliwice, 1972.

Резюме

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ
ПОЛИАМИДА (ТАРНАМИДА Т-27)

Представлены результаты измерений избранных параметров определяющих физическую микроструктуру полиамида 6 (тарнамида Т-27) до и после опыта механической усталости. Дана оценка поперечных размеров кристаллитов $\Delta_{(h,k,l)}$ длина кристаллического района l_{w0} , а также массовый и объёмный степень кристалличности. Кроме того определено, пообразцу Рольдана,

коэффициент совершенства кристаллического района. Механическую усталость проведено в синусоидальном цикле по консольной схеме нагрузки ($\sigma_{\min} = 0$, $\sigma_{\max} = \sigma_a$, $R = 0$) с частотой 15 герцов.

Установлено, что в процессе усталости изменяются все исследованные структуральные параметры. Из них повышается только длина кристаллита, максимум 10%, остальные - уменьшаются в интервале 8 ÷ 25%. Величиной, которая не зависит от амплитуды цикла напряжений σ_a и числа цикла до перелома является ширина кристаллита $\Delta_{(200)}$. Этот результат, из точки зрения усталостного разрушения, может быть основанием для исследования таких термическо-механических процедур, которые в полиамиде 6 вызовут его рост в течение кристаллизации или принуждённой рекристаллизации.

S u m m a r y

VARIATION OF POLYAMID 6 STRUCTURAL PARAMETERS RESULTING FROM FATIGUE FAILURE PROCESS

The results of measurements of selected parameters which characterise the physical-structure of Polyamide 6 (Tarnamid T-27) before and after mechanical fatigue are presented. Assessed were the cross dimensions of crystallites $\Delta_{(hkl)}$, the length of crystalline regions l_{w_0} , the mass- and volume-degree of crystallinity. In addition the perfection index of crystalline region according to Roldan's formula was determined. Mechanical fatigue tests were carried out at sinusoidal cycle for cantilever beam ($\sigma_{\min} = 0$, $\sigma_{\max} = \sigma_a$, $R = 0$) with 15 Hz frequency.

During the fatigue process all measured structural parameters can all alter. From these only the length of crystallites increases to a maximum 10%—the other structural parameters decrease in the range from 8 to 25%.

The width of the crystallite $\Delta_{(200)}$ is the quantity which is independent of the amplitude of stress and of the number of cycles till fracture N . This effect may be a basis for investigating of such thermal-mechanical process which generates the growth of the crystallite width during a constrained crystallisation or recrystallisation of Polyamide 6.

Politechnika Wroclawska
Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej
 INSTYTUT WŁÓKIENNICZY
 FILIA POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
 BIELSKO-BIAŁA

Praca została złożona w Redakcji dnia 16 sierpnia 1979 roku.