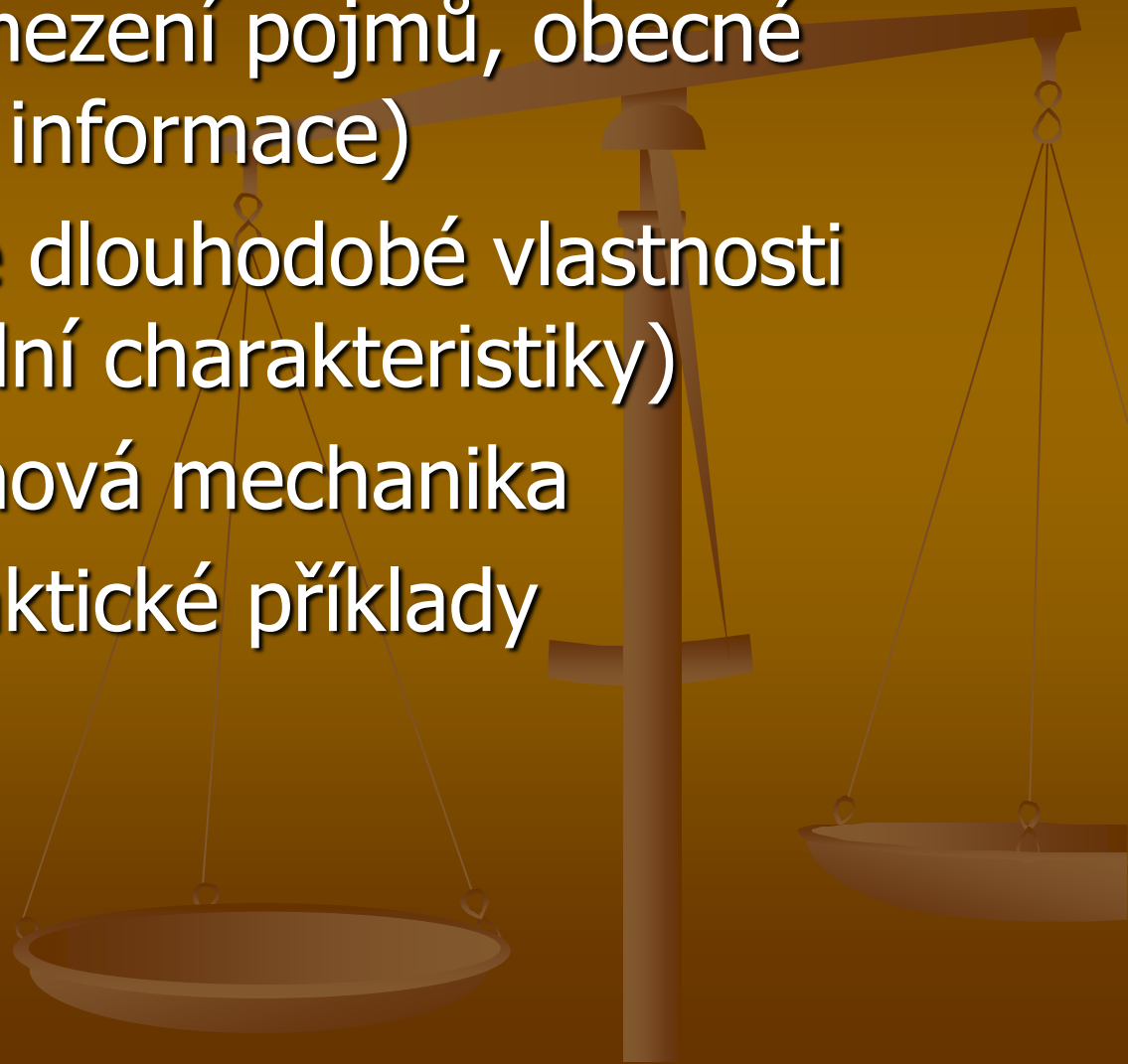


Krátkodobé a dlouhodobé vlastnosti termoplastů s krátkými vláknny

Doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.
Polymer Institute Brno
nezbedova@polymer.cz

Osnova

- Úvod (vymezení pojmů, obecné informace)
- Krátkodobé dlouhodobé vlastnosti (základní charakteristiky)
 - Lomová mechanika
 - Praktické příklady



Úvod

CONSTITUENT MATERIALS

Matrix materials

Polymer matrix

Metal matrix

Ceramic matrix

Reinforcement materials

Continuous

Fibers

Aligned

Random

Discontinuous

Particulates

Platelets

Spheroids

Whisker

Intermediates

Prepregs

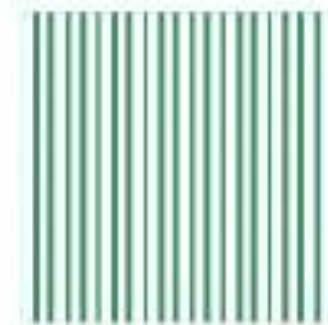
Weaves

Pre-forms

Adhesives

Pre-treatments

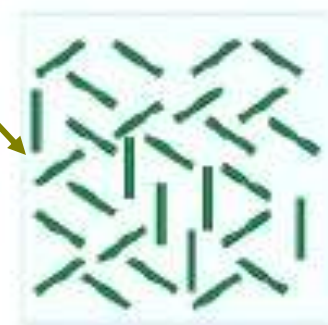
Fiber sizing



Unidirectional



Laminates



Chopped fiber



Particulate

Figure 2. Types of composite material.

Termoplasty vyztužené krátkými skleněnými vlákny

■ Vyztužení je účelné pouze v případech:

- výrazného zlepšení mechanických vlastností, nebo snížení ceny
- nelze dosáhnout zlepšení vlastností jiným způsobem.

- **Obsah výztuže:** limitován smáčivostí vláken vs. zpracování (15 až 50hm%-již obtížná smáčivost)
- **Náklady na zpracování** (u PS, PVC a PE vysoké), vyztužují se dražší (PA6,PA66, PBT, PC, POM a PPO) a PP.

- **Porovnání mezi vyztuženým a nevyztuženým plastem**

Poměr ceny a jednotky materiálové vlastnosti (meze pevnosti v tahu nebo tlaku, nebo pevnosti v ohybu)

Pro mez pevnosti v tahu

$$\frac{\rho * M}{\sigma_{pt}} \text{ nebo } \frac{\rho * M}{E_t}$$

M cena za jeden 1kg

Pro mez pevnosti v ohybu

$$\frac{\rho * M}{\sqrt{\sigma_{po}}} \text{ nebo } \frac{\rho * M}{\sqrt[3]{E_o}}$$

Při posouzení modulu pružnosti jsou nevyztužené plasty dražší, než vyztužené o to víc jsou-li namáhány tahem či tlakem jednoose

Při posouzení pevnosti jsou výhodné pouze vyztužené dražší konstrukční plasty

Rozhodující mechanicko – fyzikální vlastnosti

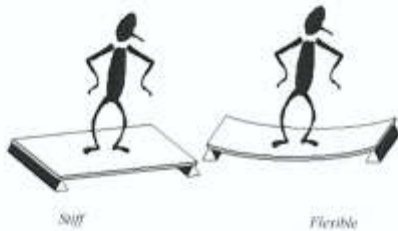
Importance of Mechanical Properties of Materials in Engineering

The need to acquire knowledge of the properties of materials is ultimately for one main reason: The correct selection of a material for a given application.

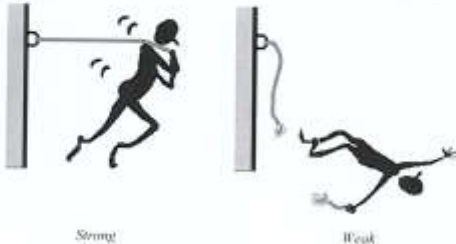
In the case of mechanical properties, these are data used to predict the response of materials under mechanical loads. They are expressed in terms of forces which may deform materials or even cause them to fail completely.

To avoid failure and keep deformation under control, so that individual system components remain functional as parts of a whole, various considerations are important:

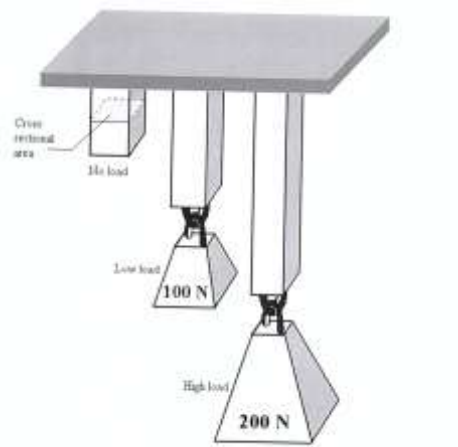
- Is stiffness / rigidity important? (i.e. minimum deformation under a given load)



- Is strength essential? (for maximum tolerance of loads before failure)

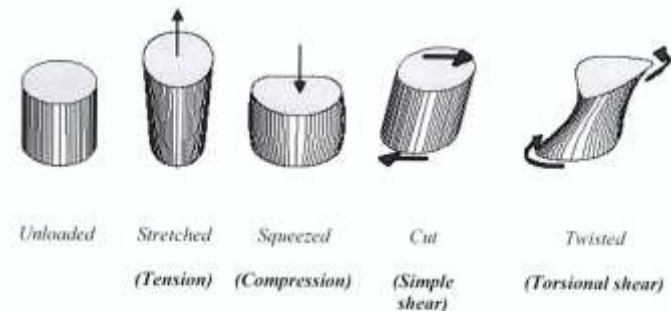


- Pevnost
- Houževnatost
- Tažnost
- Ohybová tuhost
- Vzpěrná tuhost
- otěř



Rectangular specimens subjected to different loads to create voids

Deformations can be produced by forces which cause a body to be stretched, compressed, twisted or sheared. These forces can also be combined to produce more complex types of deformation (for example, flexure).



Extension by stretching in one direction is the simplest type of type of deformation that can be used to explain key concepts in mechanics:

Mechanické charakteristiky

- Dle směru působení síly na zkušební těleso (zkouška *tahem, tlakem, ohybem a smykem*).
- Dle rychlosti jakou je tato síla na zkušební těleso aplikována (*statické zkoušky*, rychlost v rozmezí 5 – 50 mm/min – rozsah většiny universálních zkušebních zařízení; *rázové zkoušky*, rychlosti nad 200 m/min; *kríповé a únavové zkoušky* - nízké zatížení po dlouhou dobu).

Materiálové charakteristiky

- Pro materiálovou charakterizaci jsou používány **krátkodobé standardní zkoušky**, jejichž cílem je především stanovení minimálních hodnot požadovaných fyzikálně-mechanických vlastností.
- Dále mohou sloužit pro kontrolu jakosti a stanovení oboru dohodnuté jakosti. Takto stanovené hodnoty jsou podkladem pro tvorbu materiálových listů.
- Relevantními materiálovými charakteristikami jsou:

- **pevnost**

- **tuhost**

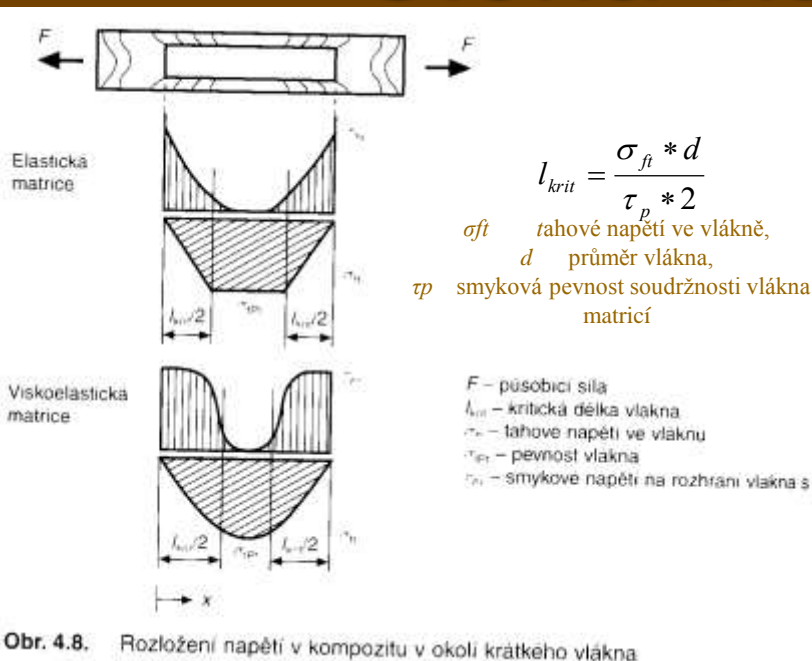
- **houževnatost**

Zkoušky mechanických vlastností spočívají v měření odporu zkušebního tělesa proti vložené síle. V podstatě se jedná o čtyři základní typy charakterizace pevnosti materiálu a to zkouškou: tahem, tlakem, ohybem, smykem, rázem.

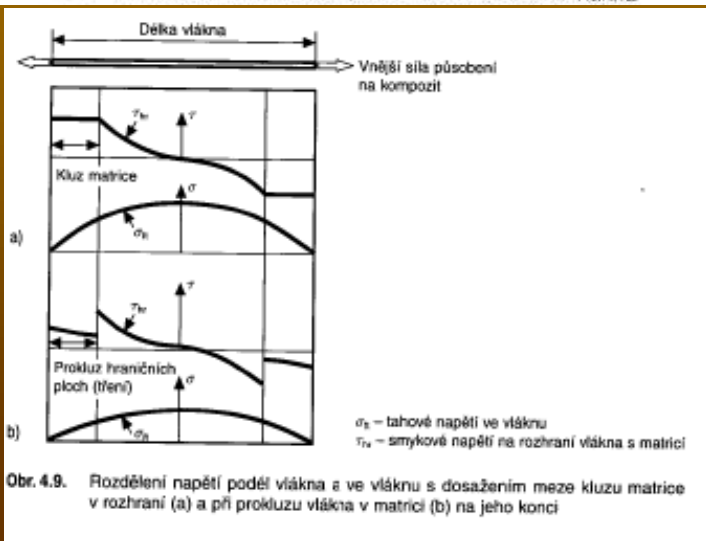
Navrhování a dimenzování výrobků z plastů

- Při navrhování a dimenzování výrobků z plastů obecně není možné vycházet z **krátkodobých vlastností**, nýbrž z **dlouhodobých vlastností**, stanovených za různých teplot, popř. v různých prostředích. Je nutné zkoušet buď **hotový výrobek**, nebo tento **výrobek modelovat**. Podmínky zkoušky je nutné přizpůsobit provozním podmínkám.
- **tečení**, je nevratná změna tvaru, vyvolaná během působení dlouhodobého konstantního zatížení, jako důsledek viskózní deformace.
- **relaxace**, je opačnou zkouškou ke zkoušce tečení
- **únavy a stárnutí**. Plasty, které jsou vystaveny vnějšímu prostředí po určitou dobu většinou vykazují určitý stupeň poklesu mechanických vlastností, jakož ztrátu barvy.

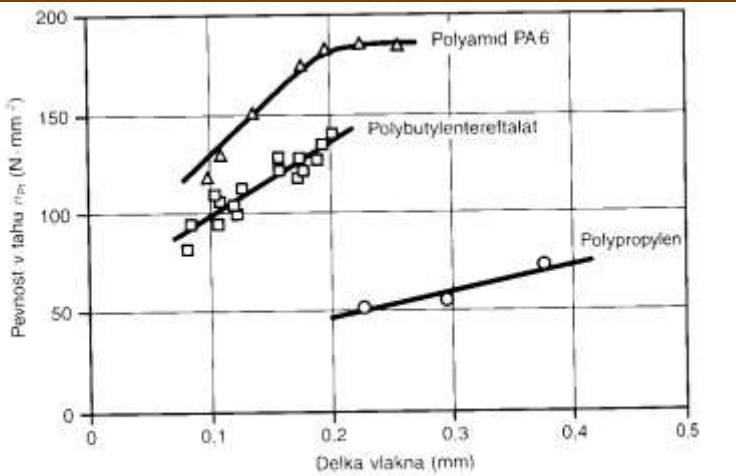
Úloha vlákna v matrici



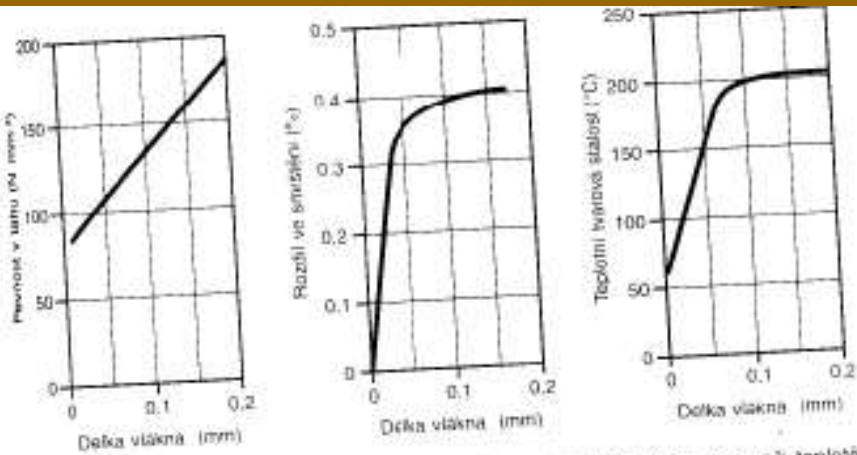
- Tečení matrice účinkem smykových napětí v mezní vrstvě na rozhraní si lze představit jenom při kvalitní adhezi.
- Obecně dochází před dosažením meze kluzu ve smyku matrice na konci vláken k prokluzu, umožňující přenos pouze menších sil, které odpovídají velikosti tření mezi vláknem a matricí. Počáteční prokluz přechází ve vytažení vláken určité délky. Čím menší je schopnost matrice přenést namáhání do vlákna, tím delší musí být vlákno.
- Minimální délka pro jeho plné využití je tzv. kritická délka.



Pevnost v tahu vs. délka vlákna

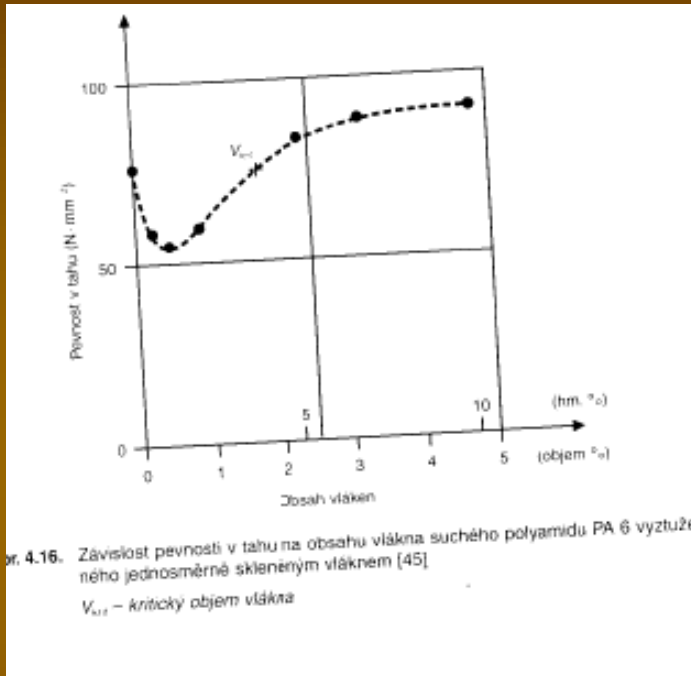


- Prodlužování délky vlákna vede ke zvýšení pevnosti kompozitu, pokud se nedosáhne kritické délky.
- Vliv délky vlákna v podkritické oblasti je značný i z jiného hlediska.
- Výrazný je růst rozdílu ve smrštění ve směru a na příčin vláken. Současně roste i tvarová stálost až do délky 0.1 mm.
- Samotné vlákno uložené v matrici vyvolává malé vyztužení, ale způsobí značnou koncentraci napětí na konci vlákna. Pokud není obsah vláken dostatečně velký, převládne - zvláště u křehké matrice- vrubový účinek a dojde k jejímu zeslabení.



Obr. 4.15. Pevnost v tahu, rozdíli ve smrštění při zpracování a stálost tvaru při teplotě v závislosti na délce skleněného vlákna v případě suchého PA - GF

Pevnost v tahu vs. délka vlákna



- i. Vznik koncentrace napětí v blízkosti konců vláken je příčinou toho, že teprve od určitého obsahu vláken dochází ke zvýšení pevnosti matrice. Dolní hranice 5% u jednorozměrného tělesa u trojrozměrného 15hm.%.
 - Horní hranice obsahu skleněných vláken je určena zpracovatelskou technikou. U TP je stanovena max. 60 hm.%. Při větší hm.% není zaručeno úplné prosycení vláken matricí a navíc dochází k silnému otěru strojního zařízení.
 - Ke zvýšení tuhosti dochází již při nejmenších podílech vlákna. K jevu podobnému kritickému objemu vláken v případě tuhosti nedochází.

Klasické metody pro hodnocení houževnatosti

- **Stanovení rázové houževnatosti v tahu** (ASTM, DIN, ČSN). Zkouška se používá pro stanovení odporu materiálu vůči přetržení při vysokých rychlostech zkoušky. Zkušební tělesa jsou buď bez vrubu (ASTM, ČSN), nebo jsou opatřena vrubem (DIN).
- **Stanovení rázové houževnatosti Izod a Charpy** (ASTM, DIN, ISO, ČSN, BS). Účelem těchto zkoušek je posoudit chování materiálu za kritických podmínek, tj. při vysoké rychlosti zkoušky a případně s koncentrátorem napětí (vrubem).
- **Zkouška padajícím závažím - zkouška na průraz** (ASTM, DIN, BS, ČSN). Tato zkouška se používá především pro zkoušení plochých výrobků, zejména desek. Umožňuje posoudit chování materiálu při dvojosé napjatosti a vysokých rychlostech zatěžování.

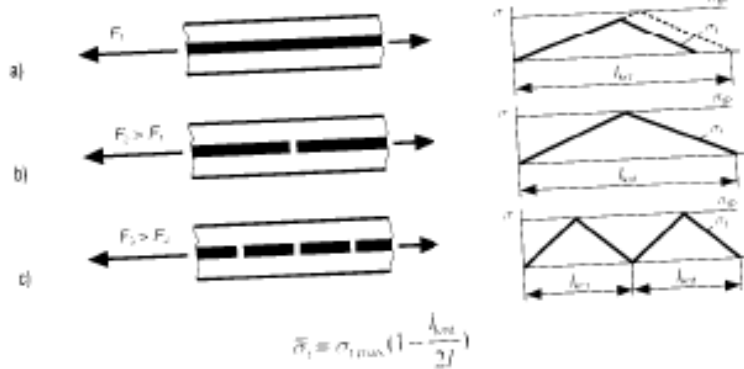
Nedostatky

- **Výsledky jsou obtížně korelovatelné**, neboť různé standardy předepisují **různé rychlosti zkoušky**, **různou geometrii zkušebního tělesa** a **různý poloměr vrubu**.
- **Udávají hodnotu celkové energie** spotřebovanou na destrukci zkušebního tělesa. Nejsou schopné určit jednotlivé příspěvky k této energii jako jsou **energie na vytvoření nových lomových povrchů**, **energie na visko-elastickou resp. plastickou deformaci** v okolí lomové plochy, **energií na ohybovou deformaci celého zkušebního tělesa**, dále pak **kinetickou energii odletujících fragmentů** a **energií pohlcenou zkušebním zařízením**.

Přístup lomové mechaniky

- Cílem lomové mechaniky je stanovení odporu materiálu obsahujícího uměle vytvořený defekt - trhlinu proti vnějšímu zatížení a to prostřednictvím různých metod měřících lomovou houževnatost.
- LM poskytuje hodnoty vzájemně porovnatelné (za stejných podmínek) resp. přepočitatelné při znalosti dalších mechanických charakteristik (modulu pružnosti, Poissonova poměru...).

Houževnatost



Obr. 4.12. Lomy vlákna a napětí ve vlákně při rostoucím zatižení elementárního, v matrici uloženého vlákna. Na místě, kde je překročena pevnost vlákna σ_F , dochází k lomu

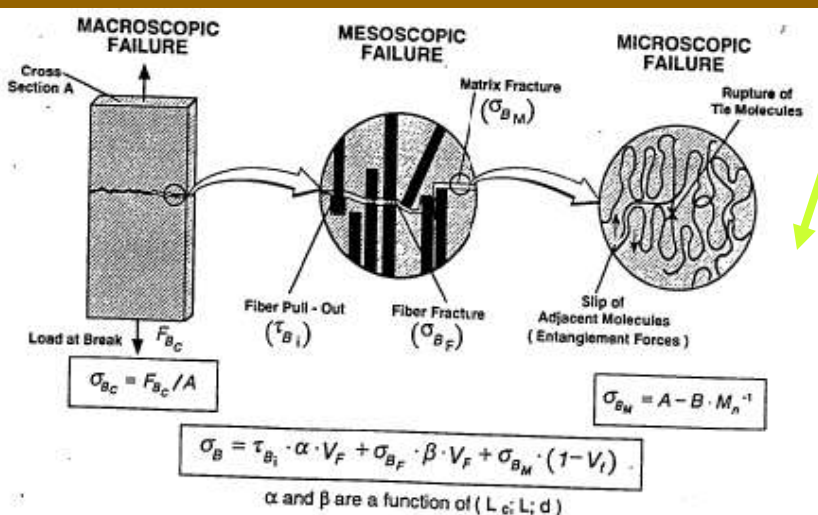
- nízké napětí nepřekračuje nikde pevnost vlákna, nedochází k jeho lomu
- vyšší napětí překračuje uprostřed pevnost vlákna, dochází k jeho lomu
- vyšší napětí překračuje pevnost vlákna, které se dělí na menší dílky a vyvolává lom uprostřed jejich délky

- Lomovou houževnatost - Friedrich a Karger-Kocsis - více se podívat na mikroskopickou úroveň, která zahrnuje orientaci vláken. Ukazují, že lomová houževnatost závisí na tzv. efektivní vyztužujícím parametru, který zahrnuje všechny mikroskopické proměnné a je přímo svázán s geometrickým uspořádáním vláken po průřezu.

- Další autoři tuto skutečnost dávají do spojitosti s různými mechanismy porušení. Je známo, že jak jsou tyto mechanismy svázány s kritickou délkou vlákna.

- $l < l_c$ pull out
- $l > l_c$ lom vláken

- Méně byl studován vliv orientace na lomové mechanismy



Levels of failure in a short fiber reinforced thermoplastic matrix system.

Vliv orientace

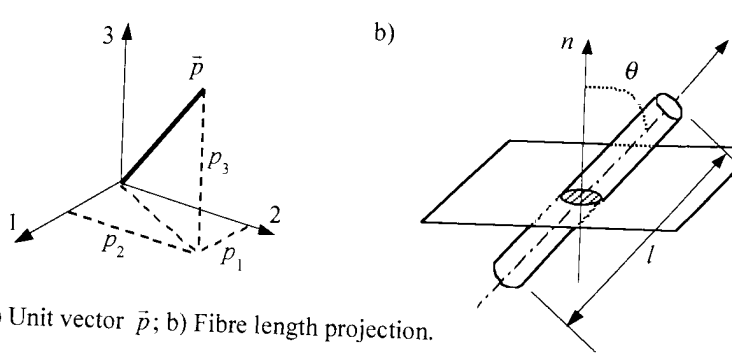
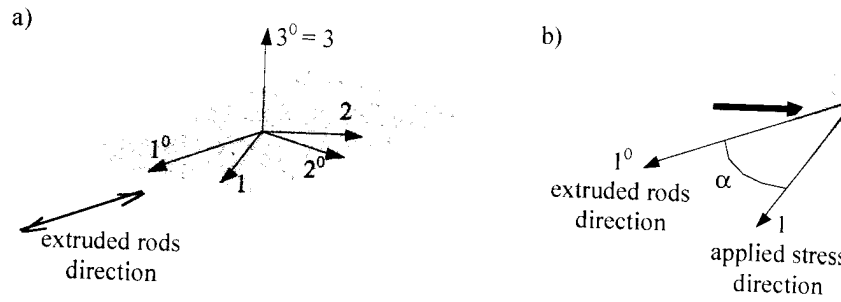
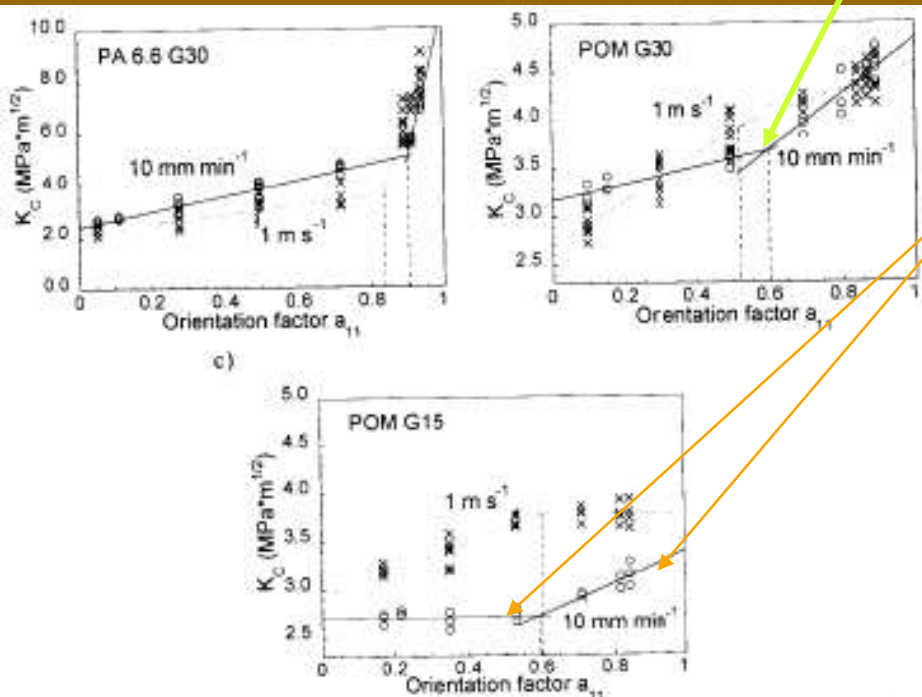


Fig. 1. a) Unit vector \bar{p} ; b) Fibre length projection.

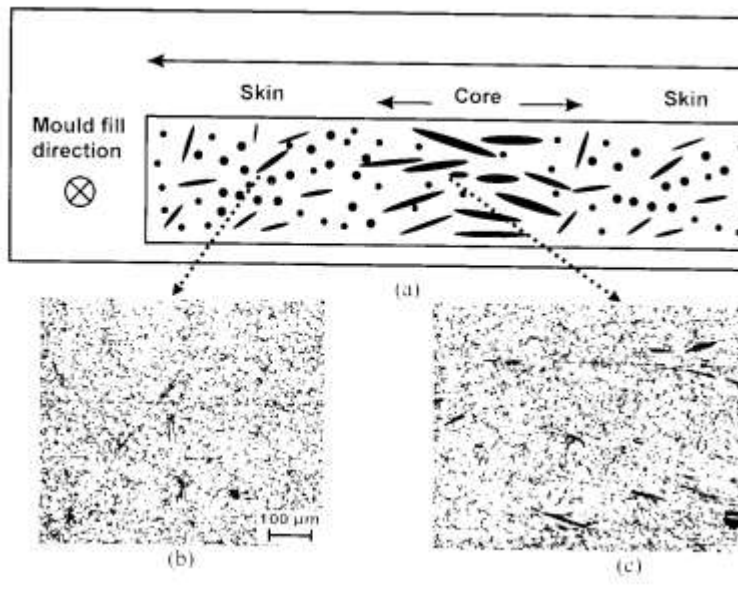


- Interpretováno jako různé mechanismy lomu
- Lom matrice a odtržení vláken od matrice při nízké hodnotě orientačního faktoru.
- Při vysokém orientačním faktoru převládá mechanismus vytahování vláken
- Vedle kritické délky vlákna i kritický úhel vláken
- Směrnice se mění dle systému
- Kritická délka vláken závisí na proměnn.
 - interních**
 ↓
 typ matrice, obsah vláken
 rozměr,
 rozhraní matrice-vlákno
 - externích**
 ↓
 rychlost zatěž.,
 teplota, vlhkost



Vliv orientace -pokračování

- Při porušení se uplatňují různé mechanismy.
- Anizotropie (orientace vláken, rozmístění a délka) vs. mechanismy porušení →
- Zlepšení houževnatosti je způsobeno především kombinací vytahování vláken a zvýšení kapacity přenášeného zatížení.



$$\Delta S = S_{\perp} - S_{\parallel}$$

Smrštění a zakřivení tvaru výrobku

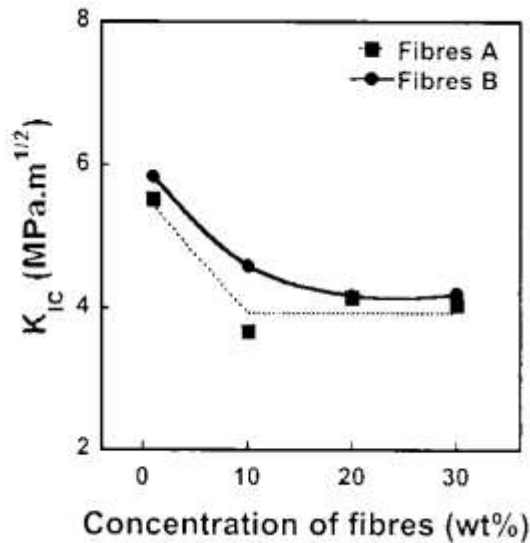
- Skleněná vlákna brání teplotnímu smrštění ochlazovaného plastu a to zejména ve směru vláken. Smrštění je mnohem výraznější ve směru kolmém ke směru toku taveniny než ve směru podélném.
- Dochází k výraznému rozdílu v deformacích v různých směrech
$$\Delta S = S_{\perp} - S_{\parallel}$$
- Důsledek –silné zakřivení ,musí se volit vhodná poloha a počet vtoků, umístění žeber..
- S klesající délkou vlákna se rozdíl ve smrštění v různých směrech zmenšuje, čímž se snižuje sklon k zakřivení.

Příklad PA + GF

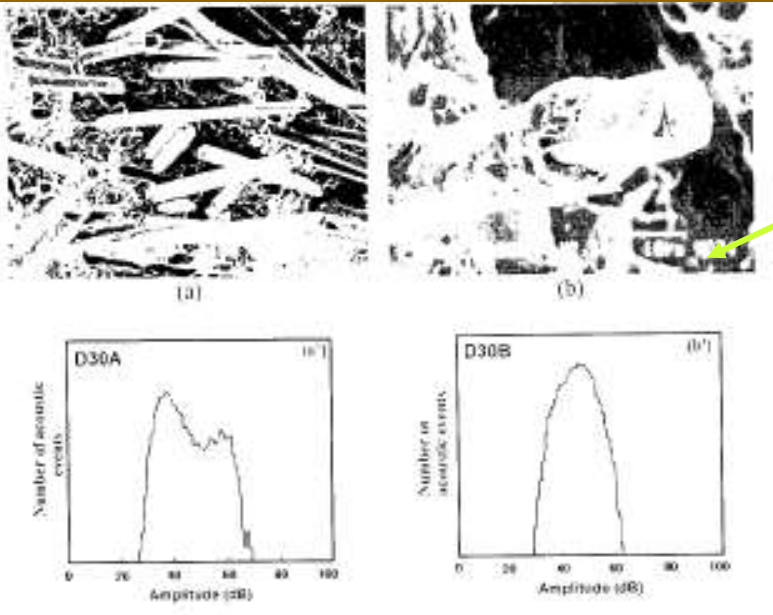
- 1. Nízká hustota vláken → křehký lom, odtržení vláken
- 2. 10 – 20wt% iniciace → mikrodíry na konci vláken, dekoheze vláken, mikroporušení matrice, stabilní růst mikrotrhlin, jejich spojování v makrotrhliny až do katastrofického lomu
- 3. Vysoká koncentrace vláken → lom vláken ležících rovnoběžně v rovině vrubu vede k nestabilnímu lomu až do zastavení svazkem vláken s preferenční orientací, pak musí stoupnout zatížení k vytvoření nové procesní zóny.

Loading curves $P = f(h)$	Materials	Damage at the crack front
<p>1</p>	<p>Neat Nylon (GM)</p> <p>G1A G1B</p>	<p>Brittle fracture by fibre debonding at the crack front</p> <p>Semi-brittle fracture</p> <p>Instable propagation</p>
<p>2</p>	<p>G10A G20B</p>	<p>Frontal damage zone growth up to P_i</p> <p>a: microvoids b: plastic def- c: f/m debonding d: matrix microcrupt-</p>
<p>2'</p>	<p>G20B</p>	<p>Stable growth and junction of microcracks up to P_R</p>
<p>3</p>	<p>G10A G10B G20A</p>	<p>Damaging at the crack front up to P_i</p>
<p>3'</p>	<p>Typical of G30A and G30B</p>	<p>Instable crack propagation at P_i due to fibres rupture at the crack front</p> <p>Paquets of fibres</p> <p>New damage zone</p>

Vliv rozhraní

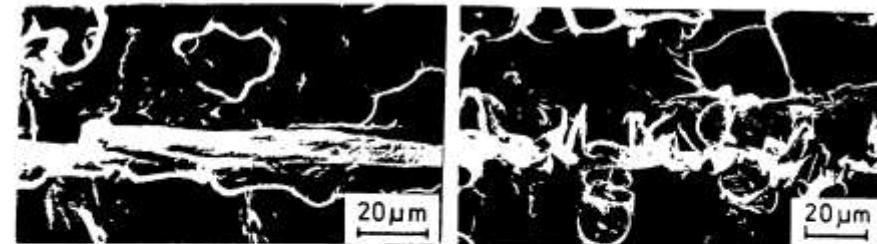
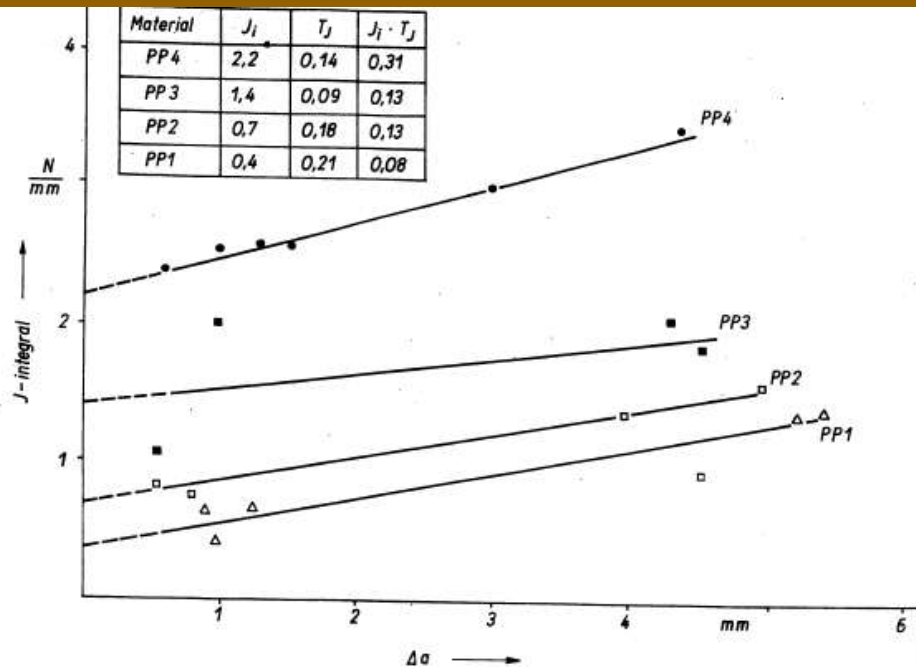


- A + B \rightarrow E sklo, $10\mu\text{m}$, $L=4.5\text{ mm}$, $E=73\text{GPa}$, pevnost v tahu= 3.4GPa , tažnost 4.5%, porchová úprava γ -amino-propyltriethoxysilane. B – sestava s PU k zabránění přímého kontaktu mezi sklem a kaučukovitými částicemi- pevné rozhraní
- Pevnější rozhraní mezi matricí a vlákny \rightarrow vyšší fyzikálně mechanické vlastnosti



Vliv rozhraní PP +GF

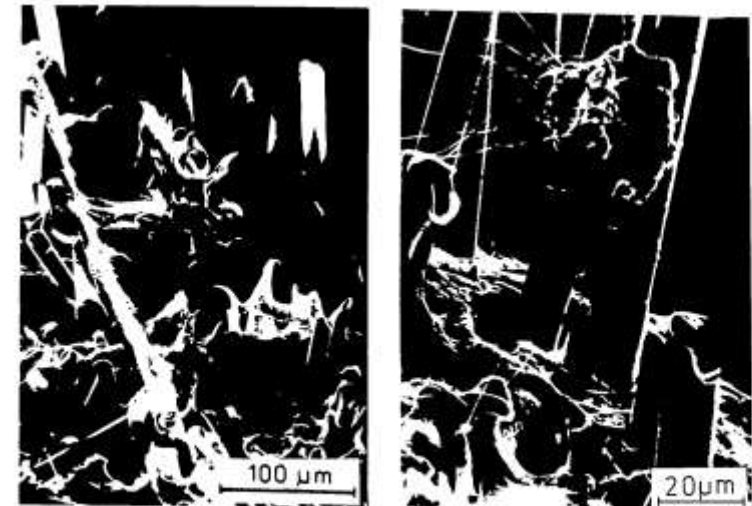
Material	Fibre volume fraction	Coupling agent contents	Comment
PP1	.13	0	
PP2	0.13	0.2	
PP3	0.13	0.5	
PP4	0.13		coupling agent contents is optimized



PP

PP4

Fig 6



PP3

PP4

Fig 7

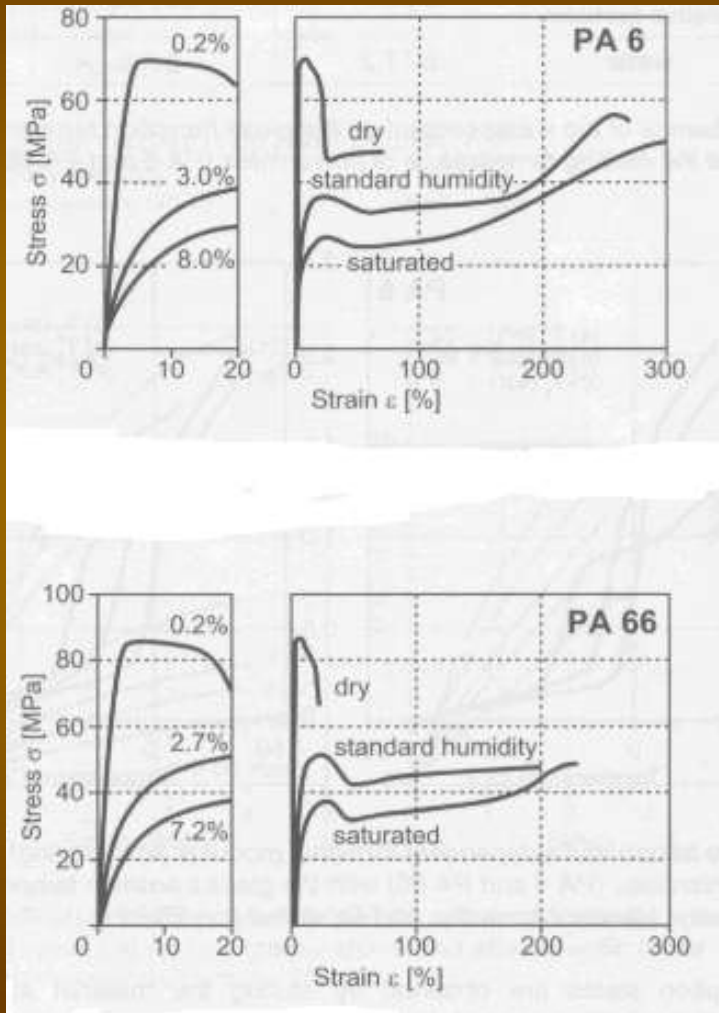
Příklad analýzy součásti PA +GA

- 1) Předmět zakázky
- Zákazník zdůvodňuje praskání předmětných dílů vadou materiálu, kde matrice je místo PA 6 PA 6.6.
- 2) Za podstatné považují zodpovězení následujících otázek:
 - a) Může změna matrice (záměna PA 6 za PA 6.6) u předmětných dílů způsobit zásadní změnu mechanických a užitných parametrů výlisků?
 - b) Zjištění příčiny praskání výlisků
- Na základě tohoto požadavku byl formulován návrh zkoušek, termín a cena.
- Odpověď na bod 2a Vám provedeme na základě literárních odkazů a předem říkám, že samozřejmě použití typu PA mění vlastnosti konečného kompozitu.
- K bodu 2b navrhuje:
 - provedení analýzy DSC (1. a 2. tání, stanovení T_g a to ze dvou míst v okolí poruchy a ze dvou míst z O.K. výrobku, (stanovíme též granulát, musíme mít svá referenční měření)
 - obsah skla a distribuce ovlivňují vlastnosti finálního kompozitu a proto doporučujeme stanovit obsah skla na granulátu, z místa defektu a z O.K. výrobku. Lze použít buď TGA metody, nebo stanovením z popela, cenově i časově stejně náročné
 - stanovení dispergace skla by bylo vhodné udělat pomocí SEM
 - stanovením limitního viskosního čísla.

Vstupní údaje

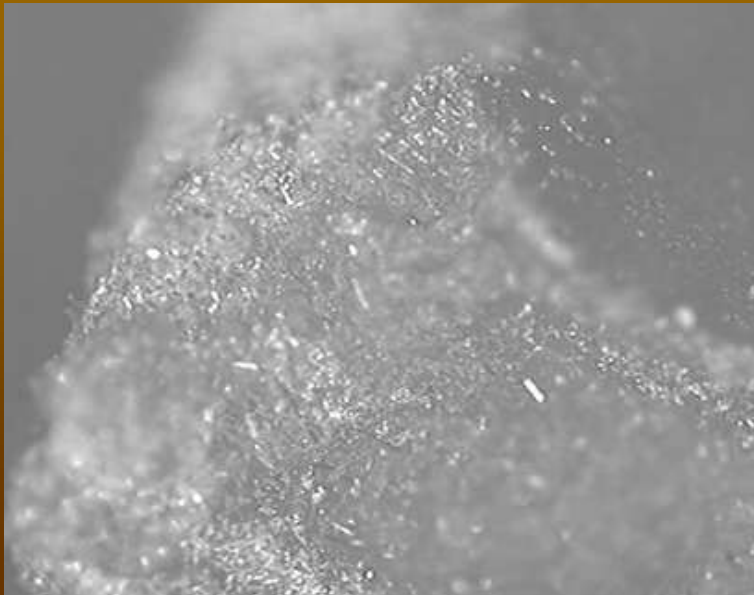
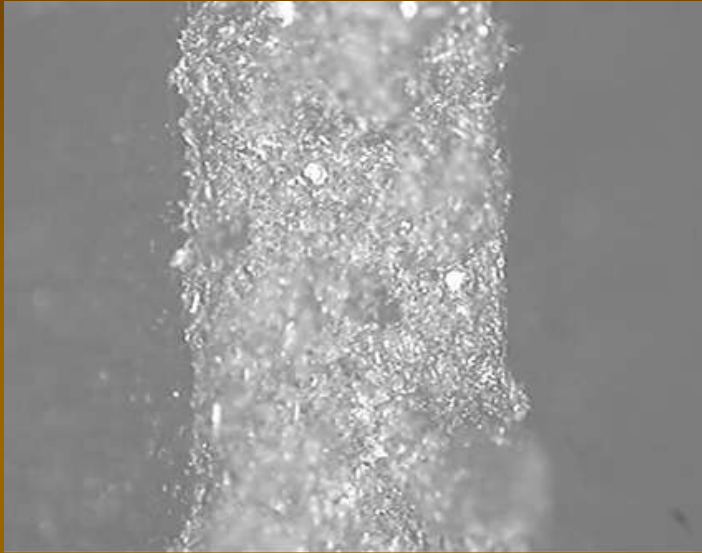
- Zadavatel předal dva kusy dobrých dílů, dva kusy vadných dílu a zaslal cca 130g granulátu PA+GF.
- Dle vyjádření zadavatele materiál má obsahovat 30% skla.
- Posudek jsme rozdělili do dvou částí a sice:
 - vlastnosti PA 6 a PA66
 - vlastní posouzení, dle odsouhlasených zkoušek

Vlastnosti PA6 PA 6.6



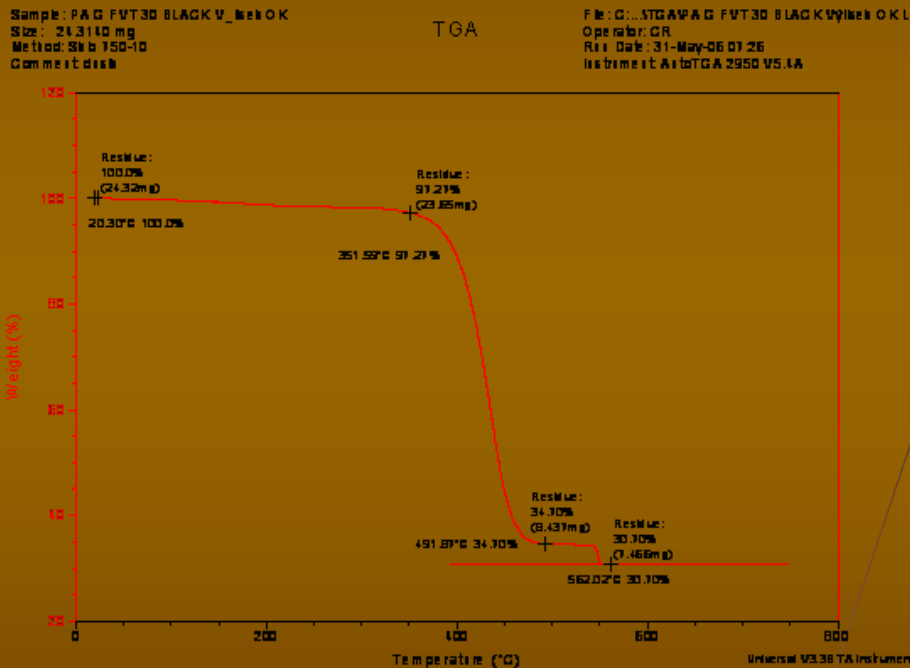
- PA má tři charakteristické vlastnosti, které mohou vést k porušení, není-li kontrolováno:
 - **Degradace** v důsledku hydrolyzy při vyšších teplotách během procesu zpracování. Musí být kontrolován obsah vody, aby se zabránilo snížení molekulové hmotnosti, neboť ta zajišťuje požadovanou pevnost.
 - **Změna houževnatosti s časem v důsledku změny krystaliniky.** Stupeň krystaliniky musí být kontrolován, je-li požadována rozměrová stálost.
 - **V provozu PA absorbuje vodu, které může měnit rozměry.** Voda může být použita jako změkčovadlo a je-li příliš nízký obsah vody může dojít ke zkřehnutí. Voda může být tedy ve výstřiku žádoucí i nežádoucí. Jinými slovy kontrola obsahu vody ve výrobku z PA je důležitá a to jak pro zajištění kvalitního výrobku, tak k zamezení porušení.
- Máme-li tedy zodpovědět na otázku výše položeno pro náš případ, kdy jak je dále analyzováno, jde o směs dvou PA, pak samozřejmě vlastnosti se mění a jsou funkcí jednak poměru jednotlivých PA a dále se mohou měnit, jako důsledek nevhodně nastavených technologických parametrů pro daný kompaund.

Vlastní posouzení



- Dokumentaci lomové plochy na vadném vzorku a to pomocí optického mikroskopu.
- Mikroskopické snímky byly vyhotoveny na měřicím mikroskopu Nikon MM-60 v odraženém světle při zvětšení objektivu 5x.

TGA analýza



- Rozdíl mezi spodními platy TGA křivek odpovídá obsahu sazí (cca 4 %).
- Z prodlevy na křivce mezi 560 a 750 °C byl zjištěn obsah anorganického nespalitelného zbytku (skla):
 - #1 Granulát: 30,6 %
 - #2 Výlisek OK: 30.6 %
 - #3 Výlisek P: 31.3 %
- Lze konstatovat, že z hlediska TGA nejsou mezi vzorky významné rozdíly.

DSC analýza

Vzorek	1.tání			Krystalizace			2.tání			
	Tm11 °C	Tm12 °C	ΔHm celk. J/g	Tc1 °C	Tc2 °C	ΔHc J/g	Tm21 °C	ΔHm21 J/g	Tm22 °C	Tg °C
Porucha 1.místo		258.37	34.38	184.90	220.99	40.81	208.51	251.24	34.51	55.72
Porucha 2.místo		256.90	32.35	185.58	221.37	41.50	208.72	250.80	36.91	55.63
Díl OK 1.místo	221.31	257.45	37.02	196.91		50.08	214.22	240.87	50.93	54.43
Díl OK 2.místo	221.07	256.67	35.94	197.32		51.09	213.39	240.05	52.75	53.38
Granulát černý	222.42	262.03	38.85	186.54	221.83	52.13	210.39	252.93	50.25	54.62

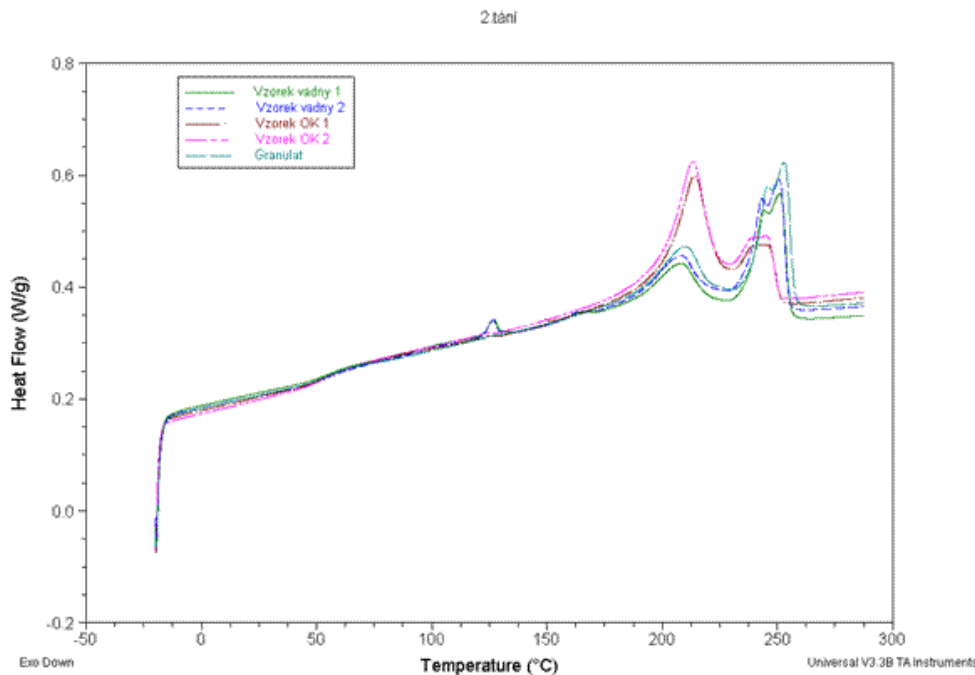
- U vzorku byly změřeny dva teplotní cykly tání a krystalizace z důvodu odstranění předchozí tepelné historie vzorků a získání jednoznačné materiálové identifikace.
- Z DSC záznamů byly vyhodnoceny **teploty a tepla tání a krystalizace a teploty skelného přechodu Tg**.
- Dle teplot 2. tání se u všech analyzovaných vzorků jedná o směs PA 66 a zřejmě PA 6**
- Porovnání analyzovaných vzorků lze konstatovat, že:

- vadný výrobek a granulát jsou svým složením tj. poměrem PA 66 a PA 6 téměř shodné
- dobrý výrobek se výrazně svým složením liší od dodaného granulátu

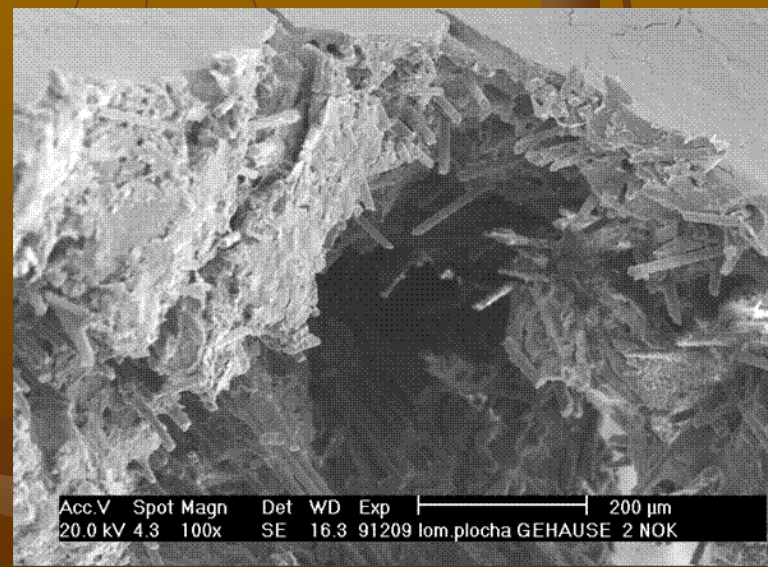
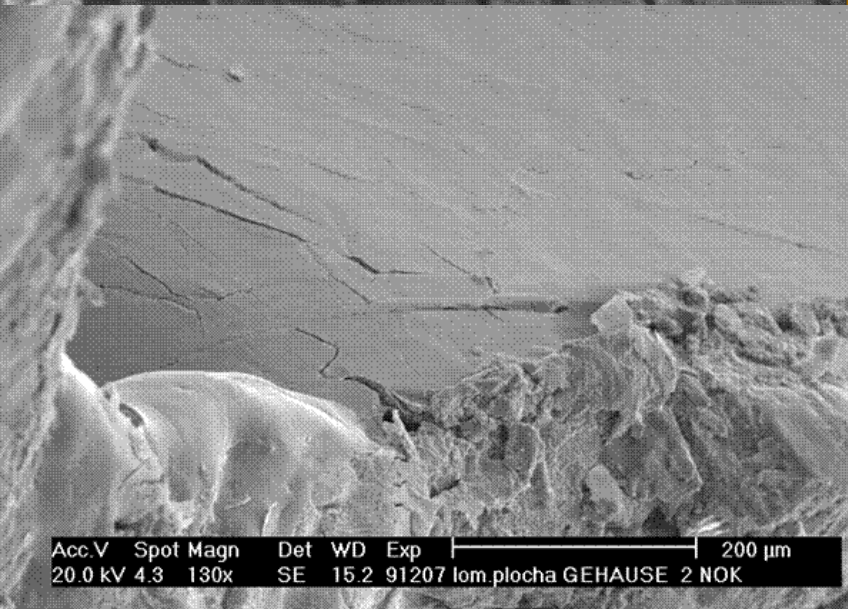
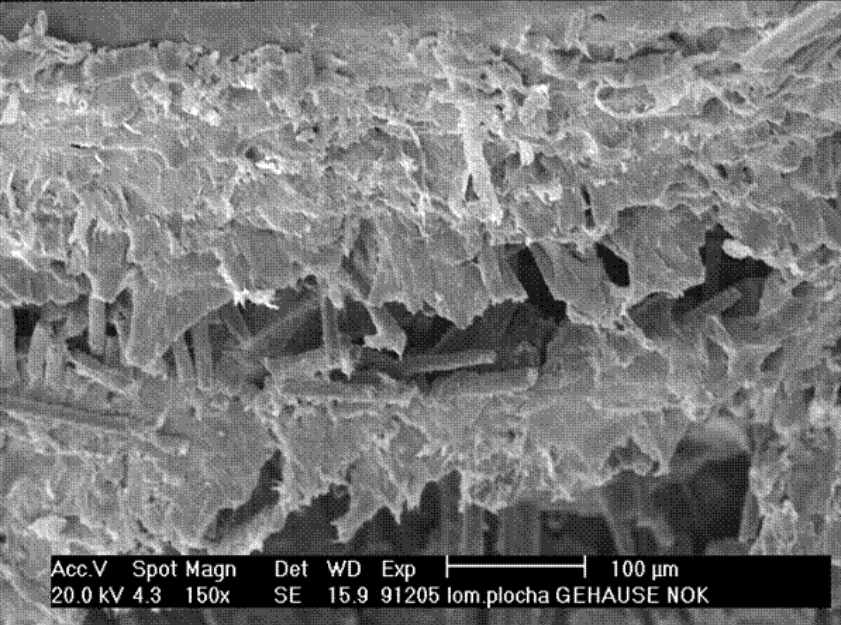
Dle krystalizačních teplot lze učinit stejný závěr

Dle Tg lze konstatovat, že rozdíly mezi hodnotami Tg analyzovaných vzorků jsou minimální

Vzhledem ke stejným hodnotám Tg, lze předpokládat, že obsah vlhkosti není relevantním parametrem pro porušení výrobku



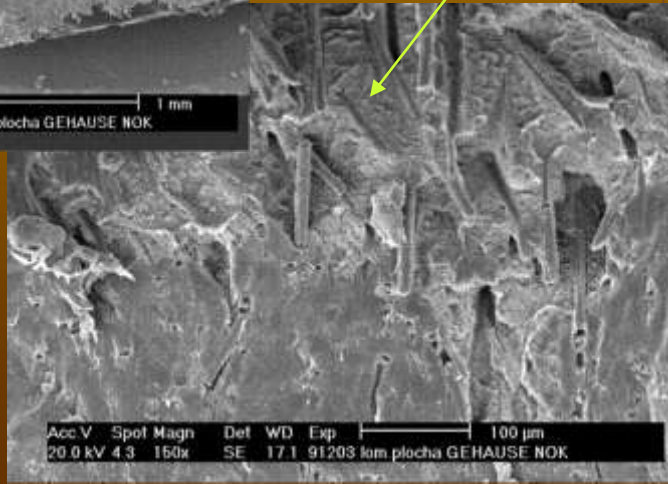
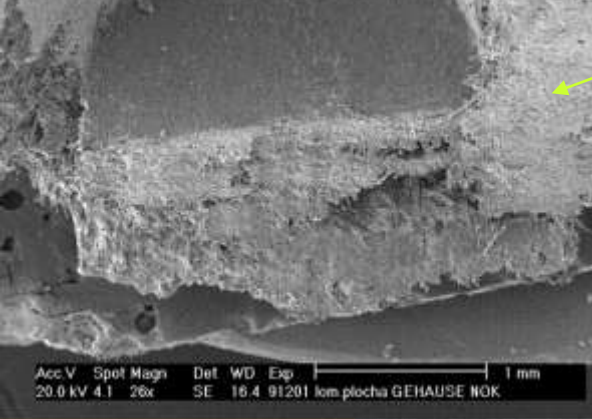
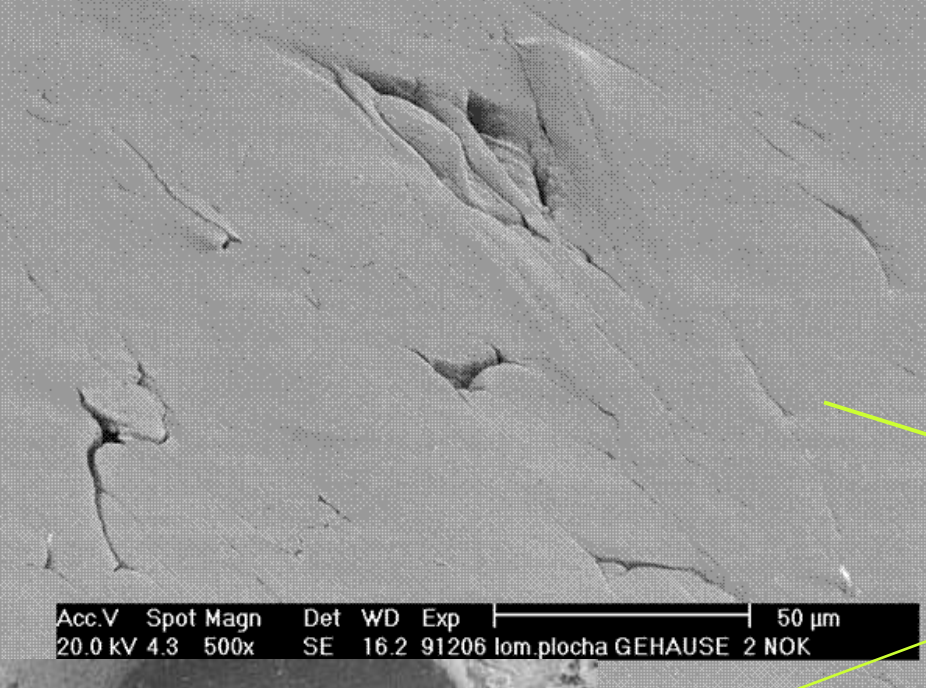
PBT + 30 % skla



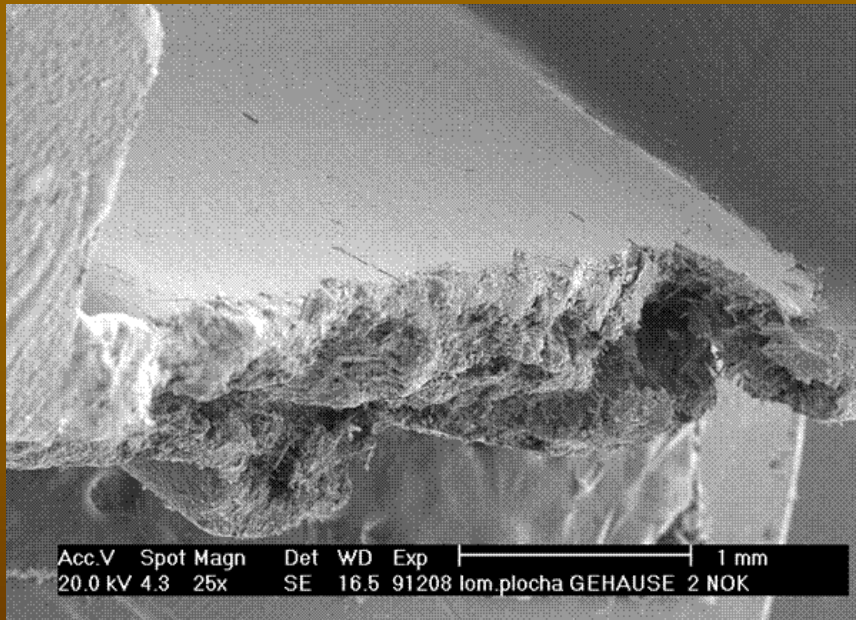
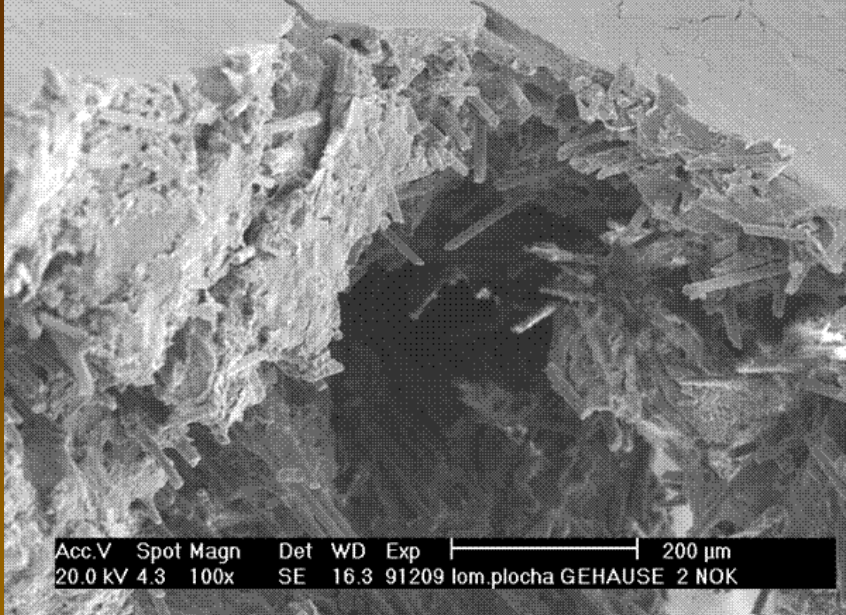
- Zdokumentovat lomové plochy pomocí SEM u výrobků NOK. U výrobků označeného jako OK po ochlazení kapalným dusíkem ulomit ve stejném místě jako jsou ulomené trámečky
- u NOK tyto trámečky a zdokumentovat jejich lomovou plochu a porovnat je.
- **Použité analytické metody:**
 - SEM/EDX: Scanovací elektronový mikroskop PHILIPS XL-30 (SEM) s elektronovou sondou EDAX

PBT + 30 % skla

- Příliš rychlé chlazení formy, které se často žádá pro urychlení výroby, může způsobit závažné vady. Při tváření polymerních materiálů dochází k objemovým změnám. Při polymeraci ve formě je to kontrakce. Výsledkem je **vnitřní pnutí** přítomné téměř v každém polymerním výrobku.
- Obecně lze říci, že z lomové plochy lze u vyztužených materiálů vyčíst uložení vláken i pravděpodobné místo iniciace lomu. U neporušeného výrobku je rozložení vláken v podstatě rovnoměrné.



PBT + 30 % skla



- Jedním z častých projevů heterogenit jsou vnitřní dutiny ve výrobcích. Je to důsledek velkého rozdílu mezi teplotní roztažností taveniny a pevného polymeru. Tuhnutím a krystalizací dochází ke zmenšování objemu polymerního materiálu - pevná krystalická polymerní fáze má vyšší hustotu než tavenina.
- Nezajistíme-li přísun dostatečného množství materiálu do formy (taveniny) během tuhnutí, musíme počítat se vznikem dutin uvnitř tuhnoucího polymeru.
- Vznik dutin závisí významně na vstřikovacích podmínkách: na teplotách taveniny při vstupu do formy, na teplotě formy, na teplotě formy v jejich různých místech, na režimech tlaku a době chlazení. Takovéto dutiny mohou být iniciační místa vzniku trhliny.
- **Pravděpodobná příčina poruchy jsou právě dutiny, způsobené odchylkou od technologických podmínek.**