

Dariusz Kwiatkowski¹, Józef Koszkuł²

Politechnika Częstochowska, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI DYNAMICZNYCH KOMPOZYTÓW POLIAMIDU 6 Z WŁÓKNEM SZKLANYM

Przedstawiono właściwości dynamiczne wybranego kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym. Dokonano analizy wpływu temperatury i częstotliwości na moduł zachowawczy i tangens kąta stratności mechanicznej. Wyznaczono współczynnik przesunięcia α_T na podstawie równania WLF.

TESTING OF DYNAMIC PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 REINFORCED WITH GLASS FIBRES

Many composites having a polymer matrix are obtained by physical modification. The aim of polymer physical modification is receiving its determined properties, mainly physical ones, by plastic state filler adding to the polymer. Obtaining required properties of the composite depends not only on the type of used filler but also its content, shape and adhesion on the boundary of polymer and filler. Glass fibres of E symbol are commonly used for polymer composites preparation. Determination of the influence of a glass fibre content and frequency on dynamical properties of polyamide 6 composite is the aim of this work. DMTA method was used to determine the influence of a glass fibre content and frequency on dynamical properties of polyamide 6 composite. Using this equipment, dynamical properties of polyamide composites in relation to the temperature and frequency were determined.

Analysis of the influence of temperature and frequency on the conservative modulus and loss tangent has been performed. The relationship between the real modulus E' and the temperature, at the frequency 1, 2, 5 and 10 Hz, is shown in Figures 1 and 2 shows the relationship between the loss tangent and the temperature at the frequency 1, 2, 5 and 10 Hz. Coefficient α_T has been determined based on the WLF equation (Fig. 3).

WPROWADZENIE

Do wielu zastosowań zwłaszcza technicznych stosuje się kompozyty polimerowe. Są to materiały składające się z co najmniej dwóch różnych pod względem chemicznym składników, ale z wyraźną granicą rozdziału między nimi, wytworzone w celu uzyskania określonych właściwości fizycznych lub użytkowych [2, 4, 5]. Polimer jest osnową, a materiał dodany do polimeru jest napełniaczem. Właściwości kompozytu zależą od rodzaju użytego polimeru, rodzaju napełniacza i jego jakości oraz od adhezji występującej między polimerem a napełniaczem [3].

Kompozyty poliamidu 6 z włóknem szklanym wykazują cechy ciała lepkosprężystego. Dla tych materiałów odkształcenie zależy nie tylko od przyłożonego naprężenia, ale i od czasu obciążenia. Właściwości lepkosprężyste mogą być określone przez tzw. funkcje lepkosprężystości, do których można zaliczyć moduł zespolony oraz tangens kąta przesunięcia fazowego.

W niniejszej pracy do określenia charakterystyk lepkosprężystości zastosowano technikę badawczą DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). Z użyciem tego urządzenia określono właściwości dynamiczne kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym zarówno w funkcji temperatury, jak i częstotliwości. Badanie wła-

ściwości dynamicznych kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym polega na poddaniu badanej próbki drganiom, tj. odkształceniom okresowo zmiennym, np. sinusoidalnym

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad \omega = 2\pi f \quad (1)$$

gdzie:

ε - odkształcenie,

ε_0 - amplituda odkształcenia,

ω - częstość kątowna,

f - częstotliwość drgań.

Jeżeli na badaną próbkę działamy sinusoidalnie zmiennym odkształceniem ε , to wywołujemy w niej również sinusoidalnie zmienne naprężenie σ . Przy cyklicznych obciążeniach materiałów sprężystych naprężenia pozostają w fazie z odkształceniami, a rozpraszanie energii mechanicznej jest pomijalnie małe. W przypadku tworzyw sztucznych ujawniają się właściwości lepkosprężyste takiego materiału. Naprężenia są przesunięte o pewien kąt fazowy wobec odkształceń. W każdym cyklu obciążenia i odciążenia jest rozpraszana energia dostarczona przy obciążaniu próbki. Zmianę naprężenia w czasie opisuje równanie

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

gdzie:

σ_0 - amplituda naprężenia,

δ - kąt przesunięcia fazowego między naprężeniem a odkształceniem.

Po przekształceniu równania (2) mamy

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos \omega t \cdot \sin \delta \quad (3)$$

Wstawiając do równania (3) wyrażenia (4)

$$\begin{aligned} E^* &= \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \\ E' &= E^* \cdot \cos \delta \\ E'' &= E^* \cdot \sin \delta \end{aligned} \quad (4)$$

otrzymujemy równanie (5)

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t \quad (5)$$

Na podstawie równania (5) dochodzimy do wniosku, że naprężenie σ jest sumą dwu składowych naprężeń wyrażonych iloczynami $E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t$ i $E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t + \delta)$, przy czym część modułu $E' = E^* \cdot \cos \delta$ występuje w fazie z odkształceniem, a część modułu $E'' = E^* \cdot \sin \delta$ jest przesunięta o kąt δ .

Na podstawie arytmetyki liczb zespolonych wynika:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \sigma &= \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \end{aligned} \quad (6)$$

a zatem można dojść do zespolonego zapisu modułu

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) \quad (7)$$

lub

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (8)$$

gdzie:

E^* - moduł zespolony,

E' - część rzeczywista modułu dynamicznego (moduł zachowawczy),

E'' - część urojona modułu dynamicznego (moduł stratności).

Do analizy właściwości dynamicznych używa się tangensa kąta przesunięcia fazowego δ , zwanego także tangensem kąta stratności mechanicznej

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

Dla ciała doskonale sprężystego wartość kąta przesunięcia fazowego wynosi zero, gdyż następują w badanej próbce jedynie zmiany energii wewnętrznej. Moduł stratności, który związany jest z rozpraszaniem energii w postaci ciepła, jest też równy zero. Dla ciał doskonale lepkich moduł zachowawczy, który związany jest z zachowaniem i oddawaniem energii podczas odkształceń wynosi zero. Spowodowane to jest zmianą jedynie entropii badanej próbki. Kąt przesunięcia fazowego dla tych ciał wynosi 90° . Dla ciał wykazujących cechy lepkosprężyste kąt przesunięcia fazowego mieści się w granicach $0 < \delta < 90^\circ$. Wartość kąta przesunięcia fazowego δ zależy od częstotliwości drgań i temperatury [3, 5].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto poliamidu 6 o nazwie handlowej Tarnamid T-27 produkcji Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie. Do wzmocnienia tego tworzywa zastosowano włókno szklane o symbolu E ze szkła bezalkalicznego boro-glino-krzemowego o zawartości tlenków alkalicznych poniżej 1%.

Badaniom poddano kompozyt poliamidu 6 zawierający 15% napelnacza w postaci włókna szklanego.

Próbkę z wybranego kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym przed badaniami klimatyzowano przez 16 godz. w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50 \pm 5\%$.

Właściwości dynamiczne kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym badano na urządzeniu DMA 242 firmy NETZSCH. Próbki na urządzeniu DMA 242 zginano trójpunktowo z częstotliwościami 1, 2, 5 i 10 Hz w zakresie temperatur od -100 do 150°C , przy szybkości grzania 2 K/min.

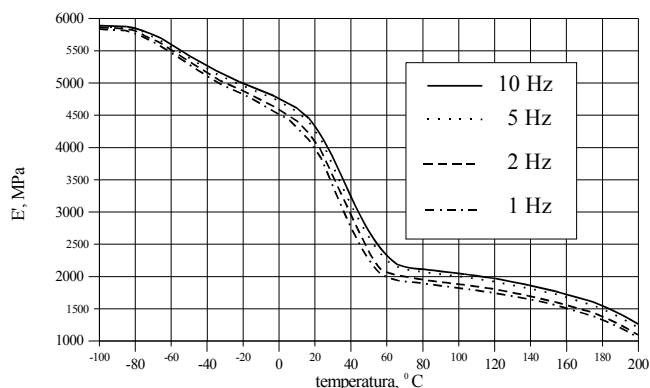
WYNIKI BADAŃ

Termiczna analiza dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) jest jednym ze sposobów oceny przemian zachodzących w materiałach polimerowych w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości zmian obciążeń. W wyniku tej analizy otrzymuje się przebieg zmian składowych modułu zespolonego i tangensa kąta stratności mechanicznej. Znajomość przebiegu tych zmian pozwala na ustalenie związku między molekularnymi parametrami i właściwościami mechanicznymi materiałów polimerowych.

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' w zależności od temperatury przy częstotliwości drgań 1, 2, 5 i 10 Hz.

Charakter zmian wartości modułu zachowawczego w funkcji temperatury jest jednakowy dla wszystkich częstotliwości drgań. Zakres odkształceń sprężystych cha-

rakteryzuje się niewielkim wpływem temperatury na moduł zachowawczy kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym. W tym zakresie wartość modułu E' mieści się w granicach od 5750 do 5800 MPa. W sąsiedztwie temperatury przemiany zeszklenia właściwości lepkosprężyste zmieniają się bardzo szybko wraz ze zmieniającą się temperaturą.



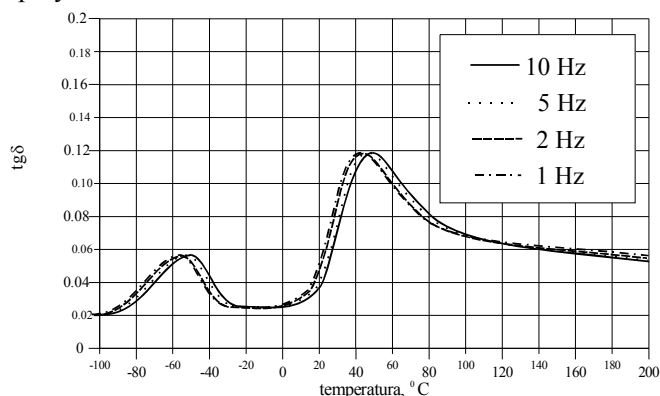
Rys. 1. Przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym w funkcji temperatury T i częstotliwości f

Fig. 1. The run of change in the conservative modulus E' of the polyamide 6 reinforced with glass fibres vs. temperature T and frequency f

Można zaobserwować wtedy wiele zmian właściwości mechanicznych i fizycznych. Temperatura zeszklenia jest zależna od chemicznych i molekularnych struktur. Przejście szkliste jest najbardziej widoczne dla kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym, którego zginano trójpunktowo z częstotliwością 1 Hz. Przy takiej częstotliwości drgań zaobserwowano największe zmniejszenie się modułu zachowawczego w funkcji temperatury. Dla kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym poddanego drganiom z częstotliwością 10 Hz zakres przejścia szklistego jest mniej wyraźny. W tym zakresie zmniejszenie się wartości modułu zachowawczego przebiega znacznie wolniej. Po przejściu przez obszar przemiany zeszklenia zmiany modułu zachowawczego są najpierw względnie niezależne od temperatury, a właściwości materiału są w swoim charakterze zbliżone do gumy. W zakresie odkształceń wysoko elastycznych największy wpływ temperatury na moduł E' jest widoczny dla kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym zginanego z częstotliwością 1 Hz. Wartość modułu E' w tym zakresie dla kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym maleje o około 3000 MPa. Przy dalszym wzroście temperatury moduł zachowawczy ponownie wykazuje temperaturową zależność i pojawia się składowa lepkiego płynięcia.

Zależność temperaturową tangensa kąta stratności mechanicznej przy różnych częstotliwościach drgań przedstawiono na rysunku 2. Charakter zmian wartości tangensa kąta stratności mechanicznej jest jednakowy

dla wszystkich częstotliwości drgań. Można jedynie zauważyć przesunięcie wartości temperatury, przy której występuje maksimum. Dla kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym zginanego z częstotliwością 10 Hz temperatura zeszklenia T_g wynosi -49°C , zaś przy 1 Hz -52°C .



Rys. 2. Przebieg zmian wartości tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym w funkcji temperatury T i częstotliwości f

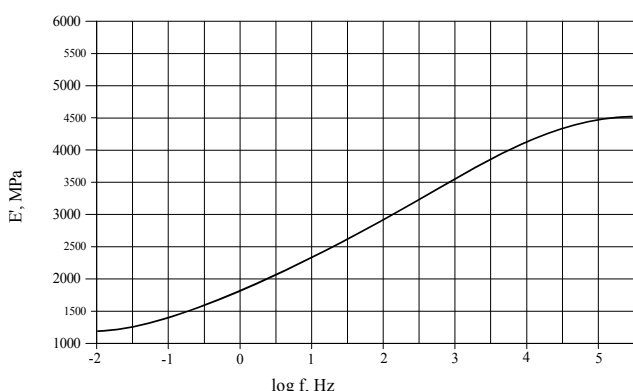
Fig. 2. The run of change in the loss tangent $\text{tg}\delta$ of polyamide 6 reinforced with glass fibres vs. temperature T and frequency f

W obszarze temperatur niższych od temperatury zeszklenia lub w zakresie wysokich częstotliwości odkształceń materiał jest w stanie szklistym, jest twardy i kruchy. W obszarze szklistym termiczna energia jest niewystarczająca, aby pokonać potencjalną barierę dla przemieszczenia i rotacyjnych ruchów segmentów cząsteczki. Układ znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej. Wraz z podwyższeniem temperatury następuje dosyć gwałtowne obniżenie modułu, a krzywa tangensa kąta stratności mechanicznej przechodzi przez swoje maksimum. Materiał znajduje się w obszarze przemiany zeszklenia, w której osiąga swoje maksimum, przy zadanych częstotliwościach drgań. W inter-pretacji mechanicznej wartość tangensa kąta stratności mechanicznej może być uważana za relaksację wytrzymałości, którą definiuje się jako różnicę między niezrelaksowanym a zrelaksowanym modułem. Maksymalna wartość tego współczynnika występuje, gdy $\omega\tau = 1$ (ω - częstotliwość kątowa, τ - czas relaksacji). W obszarze przemiany zeszklenia następuje zapoczątkowanie ruchów Browna w łańcuchu molekularnym. Termiczna energia staje się porównywalna z barierą energii potencjalnej dla rotacji łańcucha [1].

Temperatura jest ważnym parametrem decydującym o właściwościach ciała lepkosprężystego. Wykonanie serii pomiarów w różnych temperaturach i zastosowanie ekstrapolacji opartej na zasadzie równoważnych stanów czasowo-temperaturowych umożliwia wykreślenie funkcji lepkosprężystych w znacznie szerszym zakresie skali czasu i temperatury. Zasada ta jest słuszna przy założe-

niu liniowego lepkosprężystego zachowania się materiału.

Jeżeli dowolną wielkość, charakteryzującą lepkosprężyste zachowanie się materiału, wykreślimy jako funkcję częstotliwości drgań dla serii ustalonych temperatur, to krzywe te mają bardzo podobny kształt. Jeśli jedną z tych krzywych wybierze się jako krzywą odniesienia (np. w temperaturze T_0), to krzywe dla pozostałych temperatur mogą być przesunięte poziomo wzdłuż osi częstotliwości aż do nałożenia się na siebie i utworzenia rozszerzonej skali [1]. Wynikiem jest krzywa „master curve” przedstawiająca zmienność poszczególnych właściwości lepkosprężystych na rozszerzonej skali częstotliwości w wybranej temperaturze odniesienia (rys. 3).



Rys. 3. Przebieg zmian modułu zachowawczego w funkcji częstotliwości drgań (master curve)

Fig. 3. The run of change in the conservative modulus E' vs. frequency of vibration

Wielkość, o którą dana krzywa musi być przesunięta, jest określona przez bezwymiarowy współczynnik przesunięcia α_T . Współczynnik ten został wyznaczony metodą DMTA i obliczony na podstawie równania Williamsa, Landela i Ferryego WLF

$$\log \alpha_T = -c_1 \frac{T - T_0}{c_2 + (T - T_0)} \quad (10)$$

gdzie:

T - temperatura, °C,

T_0 - temperatura odniesienia, °C,

c_1 i c_2 - stałe materiałowe w równaniu WLF.

Współczynniki c_1 i c_2 wyznaczono metodami statystycznymi. W temperaturze odniesienia $T_0 = 40^\circ\text{C}$ współczynniki c_1 i c_2 dla badanego kompozytu poliamidu 6 z włóknem szklanym wynoszą odpowiednio: 7,453 i 54,865 K.

WNIOSKI

DMTA jest techniką badawczą coraz częściej stosowaną w analizach układów zawierających polimery. Za pomocą tej techniki pomiarowej można określić lepkosprężyste właściwości materiałów polimerowych w funkcji temperatury i częstotliwości. Sposób obciążenia przewidziany dla pomiarów DMTA jest często bardzo zbliżony do obciążeń występujących w praktycznych zastosowaniach materiałów polimerowych. Zatem funkcje lepkosprężyste wyznaczone z użyciem tej metody mogą bezpośrednio służyć do przewidywania właściwości lepkosprężystych w szeroko zmieniających się warunkach temperatury i częstotliwości obciążeń.

LITERATURA

- [1] Czaplicka-Kolarz K., Podstawy oceny trwałości górnictwych taśm przenośnikowych w aspekcie badań reologicznych, Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa Nr 826, Katowice 1998.
- [2] Królikowski W., Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające, WNT, Warszawa 1998.
- [3] Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura, Politechnika Lubelska, Lublin 1991.
- [4] Wilczyński A.P., Polimerowe kompozyty włókniste, WNT, Warszawa 1998.
- [5] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995.

Recenzent
Izabella Hyla