

DOLOČEVANJE ZAOSTALIH NAPETOSTI PRI BRIZGANJU AMORFNIH POLIMEROV

Miroslav HUSKIĆ,¹ Tamara ROZMAN,¹ Blaž NARDIN,¹ Kristjan KREBELJ,² Dragan KUSIĆ³

¹ Fakulteta za tehnologijo polimerov, ² "Tehnoplast", Anton Krebelj s.p.

³ TECOS, Razvojni center orodjarstva

IZVLEČEK

Pri predelavi polimerov nastajajo v izdelku napetosti, ki so posledica različnih dejavnikov. Pri brizganju sta to predvsem temperatura orodja in hitrost brizganja. Te napetosti, ki jih imenujemo tudi zaostale napetosti, pogosto vodijo do nastanka napak, ki se pokažejo s časom. Polikarbonat smo brizgali pri različnih temperaturah orodja (50 °C, 60 °C in 70 °C) ter določili mehanske lastnosti. Nato smo vzorcem popuščali zaostale napetosti s segrevanjem (1 h in 3 h) na 100 °C. Del vzorcev smo segreli na 130 °C in ga počasi ohladili, s čimer smo pripravili vzorec z minimalnimi napetostmi. Popuščani vzorci imajo nekoliko nižji elastični modul, višjo natezno trdnost in manjšo žilavost. Z DMA analizo smo določili vrednost zaostalih napetosti, ki se sproščajo ob segrevanju.

1 UVOD

Polimere predelujemo oziroma oblikujemo, v končne izdelke, z uporabo različnih tehnik. Termoplaste največ predelujemo z brizganjem in ekstrudiranjem, duroplaste pa z laminiranjem. Ne glede na uporabljeno tehniko in vrsto polimera pa se srečujemo s težavo, da so lastnosti izdelka odvisne od predelovalnih pogojev.

Predelovalni pogoji vplivajo na stopnjo kristaliničnosti in velikost kristalov, usmerjenost molekul ali polnil in povzročajo nastanek manjših ali večjih napetosti v materialu. Izdelek, ki ga dobimo, je zato lahko dober, ukrivljen, ali pa navidezno dober, saj se napaka pojavi kasneje, največkrat v obliki loma oziroma pokanja. Pri prozornih amorfnih polimerih se npr. pojavijo razpoke, ki kvarijo videz izdelka in predstavljajo šibko mesto v primeru delovanja sile na izdelek. Zaostale napetosti vplivajo tudi na mehanske lastnosti, lahko jih poslabšajo ali izboljšajo. Odpornost na utrujanje polikarbonata (PC) se poveča preko desetkrat, če ga zelo hitro ohladimo s čimer vpeljemo napetosti v material.^[1,2] Temperiranje polietilena na 80 °C pa je podaljšalo življenjsko dobo cevi za 400 %. Ker je bilo povečanje kristaliničnosti zanemarljivo, je podaljšana življenjska doba lahko le posledica relaksacije zaostalih napetosti.^[3]

Pri duroplastih so zaostale napetosti posledica tako manjšanja volumna zaradi kemijske reakcije, kot hitrosti ohlajanja izdelka.

Brizganje je tehnika, s katero se verjetno naredi največ izdelkov iz polimernih materialov. S brizganjem izdelujemo izdelke, ki so mikronskih dimenzij do več kilogramskih. Ta tehnika omogoča hitro izdelavo izdelkov tudi zelo kompliciranih oblik. Pri tem pa v izdelkih nastajajo napetosti, ki so posledica tečenja materiala in različnih hitrosti ohlajanja materiala. Na zelo tanki površini izdelka imamo natezne napetosti, pod njo tlačne in v sredini spet natezne napetosti. Najpomembnejši parametri, s katerimi določamo vrednost in profil napetosti v izdelku, so hitrost brizganja, temperatura orodja ter naknadni tlak ter čas.^[4]

Zaostale napetosti v polimerih lahko določamo z odstranjevanjem plasti, vrtnjem luknjice, fotoelastično, z rentgenom (X-ray) ali kemijsko.^[5] Vsaka tehnika ima svoje prednosti in slabosti.

Pri našem delu smo se odločili, da poskusimo zaostale napetosti, ki nastanejo pri brizganju, določiti in kvantificirati s pomočjo dinamične mehanske analize (DMA). Kot rezultat DMA običajno dobimo vrednosti modula akumulacije (E' – tudi dinamični elastični modul), modula izgub (E''), in faktorja dušenja tan delta ($\tan\delta = E''/E'$). Znano je namreč, da zaostale napetosti lahko odstranimo s segrevanjem na neko

temperaturo, ki je nižja od temperature steklastega prehoda (T_g), razlika originalnim vzorcem in popuščanim pa se pokaže kot višja vrednost tanδ pri originalnem vzorcu. Temperatura, na katero moramo segreti material, in čas popuščanja sta običajno določena izkustveno.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Material

Polikarbonat Ekalon 20 EISV UV.

2.2 Pogoji brizganja

Vzorci za določevanje mehanskih lastnosti, v skladu s standardi ISO 527, 178 in 179 smo pripravili na brizgalnem stroju KRAUSS MAFFEI, CX 50-180, 50 t.

- Temp. cilindra: 280, 285, 285, 290 in 270 °C.
- Plastificiranje: 18 mm, dekompresija 7 mm.
- Obrati plastificiranja: 75 obr/min.
- Protitlak plastificiranja: 75 barov.
- Točka preklopa: 4 mm.
- Hitr. Brizg.: 60 mm/s, zadnja 2 mm 10 mm/s
- Naknadni tlak: 1200 barov 4,5 s.
- Temp. orodja: 80 °C, 70 °C, 60 °C, 50 °C.
- Čas hlajenja: 15 s.

2.3 Analizne metode

Mehanske lastnosti, udarno žilavost, zarezno udarno žilavost in natezne lastnosti smo določili po standardih ISO 179 in 527. Meritve smo izvedli teden dni po pripravi vzorcev in po temperiranju na 100 in 130 °C. Po segrevanju na 130 °C smo vzorce pustili v ugasnjeni pečici, da so se počasi ohladili. Kladiava za določevanje udarne žilavosti je bilo 5 J.

DMA: Vzorce smo segrevali s hitrostjo 2 °C/min, v temperaturnem območju 30-170 °C in obremenjevali s frekvenco 1 Hz te amplitudo 10 μm.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Analiza mehanskih lastnosti

PC je žilav material, zato pri Charpy testu ne počí. Je pa občutljiv na udarce, če ima zarezo. Višje zaostale napetosti, ki izvirajo iz nižje

temperature orodja, ugodno vplivajo na zarezno udarno žilavost (ZUŽ), kar kaže Tabela 1. ZUŽ pri temperiranju 1 h na 100 °C se zniža za več kot 50 %.

Tabela 1: Zarezna udarna žilavost brizganih (ZUŽ), 1h (ZUŽ2) in 3 h (ZUŽ3) temperiranih vzorcev.

T orodja	ZUŽ (kJ/m ²)	ZUŽ-1h (kJ/m ²)	ZUŽ-3h (kJ/m ²)
70 °C	57,7	22,8	20,2
60 °C	62,1	21,2	20,1
50 °C	64,1	23,5	19,9

Vpliv zaostalih napetosti se kaže tudi v vrednostih nateznih lastnosti. Temperatura orodja praktično nima vpliva na modul in natezno trdnost, medtem ko vrednost raztezka pri pretrgu nekoliko niha, a je vidna tendenca nižanja z nižanjem temperature orodja (Tabela 2).

Po temperiranju eno uro na 100 °C se vrednost modula manjša za 15 %, natezna trdnost naraste za 10 %, raztezek pa se, tako kot ZUŽ, zniža za več kot 50 %. Če čas podaljšamo na 3 h, se modul še malenkost zniža, natezna trdnost malenkost poveča in raztezek pri pretrgu malenkost zniža (Tabela 3). Ugotovimo lahko, da podaljšanje časa temperiranja nima več skoraj nobenega vpliva, saj smo večino zaostalih napetosti že odpravili v prvi uri.

Tabela 2: Rezultati nateznega testa: Youngov modul (E_t), natezna trdnost (ϵ_{tb}) in raztezek pri pretrgu (σ_m).

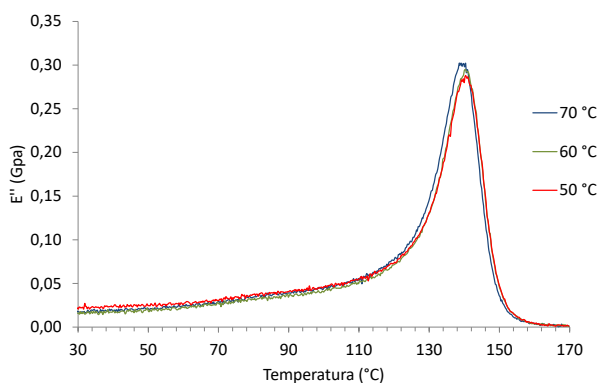
T orodja	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_{tb} (%)
70 °C	3,2 ± 0,2	60,3 ± 0,4	40,2 ± 8,5
60 °C	3,3 ± 0,1	60,4 ± 0,3	32,4 ± 13,5
50 °C	3,1 ± 0,2	60,2 ± 0,2	35,8 ± 0,8

Tabela 3: Rezultati nateznega testa: Youngov modul (E_t), natezna trdnost (ϵ_{tb}) in raztezek pri pretrgu (σ_m), za vzorce, ki so bili temperirani 1 h na 100 °C

T orodja – čas na 100 °C	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_{tb} (%)
70 °C - 1	2,7 ± 0,2	66,5 ± 0,4	15,5 ± 3,9
60 °C - 1	2,7 ± 0,2	66,2 ± 0,3	12,3 ± 1,0
50 °C - 1	2,7 ± 0,2	66,2 ± 0,2	11,9 ± 0,8
70 °C - 3	2,6 ± 0,3	67,6 ± 0,1	11,7 ± 0,7
60 °C - 3	2,6 ± 0,3	67,7 ± 0,1	11,8 ± 0,5
50 °C - 3	2,8 ± 0,1	67,7 ± 0,1	11,4 ± 1,2

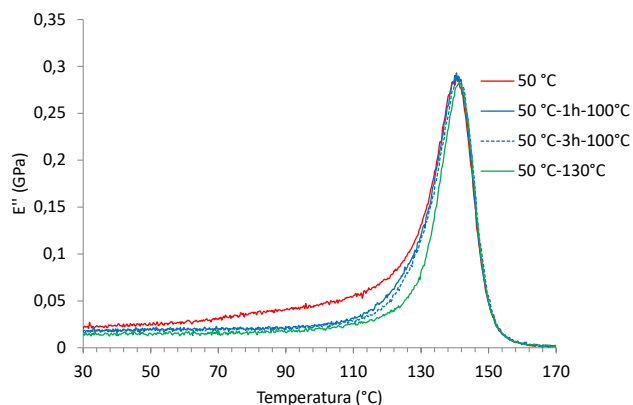
3.2 DMA analiza

Zaostale napetosti se v DMA analizi prikažejo kot višje vrednosti modula izgub v primerjavi s popuščanim vzorcem. Slika 1 prikazuje modul izgub PC za vzorce, ki so bili brizgani pri treh temperaturah orodja. Razlike so zelo majhne, vidi pa se, da je do ≈ 120 °C modul izgub višji pri nižji temperaturi orodja. Nad to temperaturo se gibljivost molekul poveča, modul pa se nekoliko manjša z nižanjem temperature.



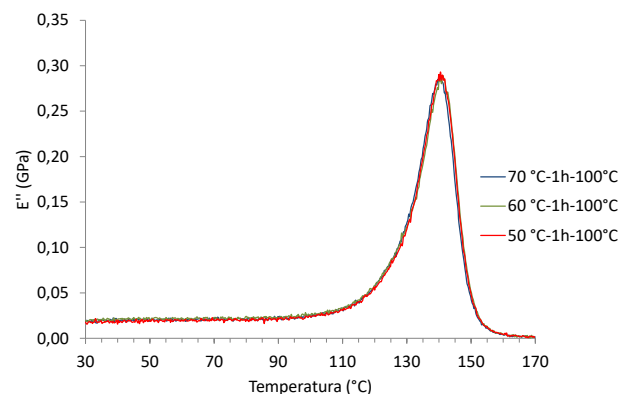
Slika 1: Modul izgub vzorcev, brizganih v kalup s temperaturo 50-70 °C.

Modul izgub vzorcev, ki so bili temperirani pri 100 °C, so pri temperaturah do ≈ 120 °C bistveno nižji od originalnega vzorca. Razlika v poteku krivulje med vzorcema, ki sta bila temperirana 1 h in 3 h na 100 °C, je minimalna, kar je v skladu z rezultati mehanske analize. Opazen pa je premik krivulje vzorca, ki je bil temperiran na 130 °C, proti višjim vrednostim temperature. T_g polikarbonata se je, s temperiranjem pri 130 °C in počasnim ohlajanjem, povišal za 1-2 °C.



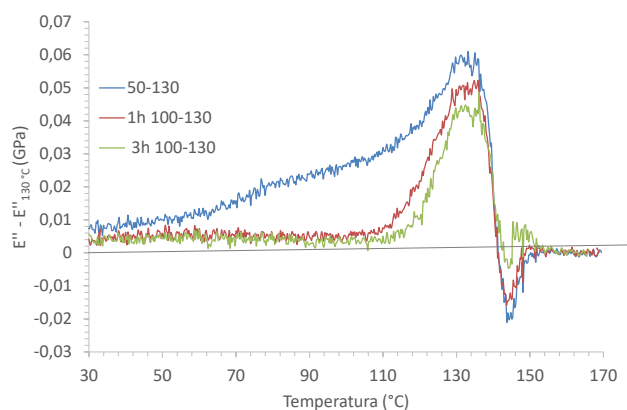
Slika 2: Modul izgub vzorcev, brizganih pri 50 °C, in temperirani pri 100 °C oziroma 130 °C.

Primerjava poteka modulov izgub za vse tri vzorce, ki so bili temperirani 1 h na 100 °C, pokaže, da so moduli izgub praktično enaki v celotnem temperaturnem območju, kar pomeni, da se je v vseh vzorcih sprostila večina napetosti (Slika 3).



Slika 3: Moduli izgub vzorcev, ki so bili temperirani 1 h na 100 °C.

Za vzorce, ki smo jih segreli na 130 °C in počasi hladili v peči, lahko predpostavimo, da nimajo, ali imajo zanemarljivo količino zaostalih napetosti. Ohlajanje je namreč tako počasno, da praktično ni razlike v temperaturi na površini vzorca in njegovi notranjosti. Če E'' krivuljo teh vzorcev odštejemo od originalnega in temperiranih vzorcev, dobimo razliko, ki predstavlja potek sproščanja zaostalih napetosti, ki so prisotne v vzorcih (Slika 4).



Slika 4: Razlika v modulu izgub med originalnim in temperiranimi vzorci ter vzorcem, ki smo ga počasi ohladili s 130 °C.

Pri originalnem vzorcu vidimo, da se razlika povečuje v celotnem območju do ≈ 130 °C. Pri ostalih dveh vzorcih so vrednosti bistveno nižje, opazimo pa najprej višanje vrednosti, ki doseže

majhen širok vrh pri 50-60 °C. Nato začne padati do ≈100 °C, kjer doseže minimalno vrednost. Majhen vrh predstavlja napetosti, ki so se ustvarile pri hitrem ohlajanju vzorcev iz 80 °C na sobno temperaturo. Sledi močno naraščanje vrednosti napetosti do ≈130 °C, kjer je plato, ki mu sledi hiter padec in vrednosti postanejo celo negativne. Te niso dejansko negativne vrednosti, pač pa so posledica rahlega zvišanja T_g pri vzorcu, ki smo ga počasi ohladili s 130 °C na sobno temperaturo. Ker je pri T_g modul izgub najvišji, pride v območju med T_g originalnega oziroma na 100 °C temperiranih vzorcev (ko vrednost E'' pada) in popolnoma popuščene (130 °C) vzorca (vrednost E'' še narašča) do negativne vrednosti v razliki.

3 SKLEP

Polikarbonat je amorfen, običajno prozoren polimer, pri katerem se pogosto pojavijo napake v obliki tankih razpok. Njihov nastanek je posledica zaostalih napetosti v materialu. Največkrat se pojavijo ob stiku z raztopinami detergenta, topil in podobno.

Vrednost zaostalih napetosti smo določili z DMA, in sicer iz modula izgub, ki je sestavljen iz izgub, ki so posledica ireverzibilnega gibanja molekul in zaostalih napetosti, ki se prav tako sproščajo ireverzibilno. Vrednost napetosti, ki so posledica pogojev brizganja, smo določili iz razlike v modulu izgub med temperiranim in zelo počasi ohlajenim materialom, pri katerem predvidevamo, da ni zaostalih napetosti, oziroma so zanemarljivo majhne. Enako pa smo določili vrednosti iz vzorcev katerim smo napetosti popuščali s segrevanjem na 100 °C za eno in 3 ure. Ugotovili smo, da se večina napetosti sprosti že v prvi uri temperiranja.

ZAHVALA

Delo sta sofinancirala Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport RS in Evropski sklad za regionalni razvoj v okviru operacije Povezovanje simulacij, strojev in orodij za optimizacijo procesa proizvodnje polimernih izdelkov - CoSiMa (šifra operacije OP20.03539).

Viri:

- [1] L. E. Hornberger, K. L. Devries, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 1473–1478.
- [2] A. Magnier, B. Scholtes, T. Niendorf, *Polym. Test.* **2018**, 71, 329–334.
- [3] R. K. Krishnaswamy, M. J. Lamborn, *Adv. Polym. Technol.* **2005**, 24, 226–232.
- [4] P. Brzęk, T. Sterzyński, **n.d.**, DOI 10.3390/polym12122871.
- [5] A. Turnbull, A. S. Maxwell, S. Pillai, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 451–459.