

arch.

plasty **4** a kaučuk

ROČNÍK 22 - 1985

PLKAS 22 (4) 97—128 (1985)

ISSN 0322—7340

SNTL — NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



plasty a kaučuk

Ročník 22/1985

Číslo 4

Redakční rada: doc. ing. František Tomis, CSc. (předseda), prof. ing. Jozef Beniska, DrSc., ing. Jaroslav Bina, CSc., ing. Břetislav Doležel, CSc., doc. ing. Vratislav Ducháček, CSc., ing. Karel Hausner, Josef Hladík, ing. Josef Hlavačka, ing. Jiří Hugo, CSc., ing. Otakar Karásek, ing. Jaroslav Klimecký, ing. Metoděj Kozák, ing. Dušan Láníček, ing. Adolf Maršálek, ing. František Matějka, ing. Henrich Minárik, ing. Eva Poštová, dr. Miroslav Raab, CSc., ing. Tibor Sebök, CSc., ing. Jiří Svoboda, doc. ing. Jiří Štěpek, CSc., ing. Rudolf Veselý, CSc., ing. Lubomír Vít, ing. Svatoslav Záhorovský, ing. Arnošt Zytka.

Plasty a kaučuk č. 4/1985

Vydávají České závody gumárenské a plastikářské, generální ředitelství v Gottwaldově, a ústřední rada Československé vědeckotechnické společnosti v Praze v SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., Praha 1, Spálená 51.

Redakce: ČZGP, 764 21 Gottwaldov 4, tel. 27631-5, vedoucí redaktor ing. Karel Malík, CSc., zástupce redaktora ing. Josef Šimoník, CSc.

Vychází dvanáctkrát ročně, cena jednoho čísla 4 Kčs, roční předplatné 48 Kčs.

Rozšiřuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace PNS, pošta, doručovatel a PNS-ÚED Praha, závod 01 - AOT, Kafkova 19, 160 00 Praha 6, PNS-ÚED Praha, závod 02, Obránců míru 2, 656 07 Brno, PNS-ÚED Praha, závod 03, Kubánská 1539, 708 72 Ostrava-Poruba. Objednávky do zahraničí vyřizuje PNS - ústřední expedice a dovoz tisku, Praha, závod 01, administrace vývozu tisku, Kafkova 19, 160 00 Praha 6.

Objednávky inzercí přijímá inzertní oddělení SNTL, 113 02 Praha 1, Spálená 51, přímá linka 295 828.

Tisknou MTZ, nár. podnik, Olomouc, provoz 31, Gottwaldov - 41595-85

© SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1985

OBSAH

Strana

Richard A. Bareš: Obecná teorie kompozitních materiálů	97-102
Miloš Sova, Helena Hejdová: Anizotropie stupně krystalinity u výstřiků z polypropylénu a jeho kompozitů s krátkými skleněnými vlákny	103-106
Svatoslav Záhorovský, Oldřich Heřman: Příspěvek k vytvrzovací charakteristice tvrdidel epoxidových pryskyřic	106-110
Jan Muras: K některým otázkám vytlačování houževnatého PVC	111-113
Jaroslava Kolomazníková, Jarmila Škrabalová: Příspěvek k problematice stanovení kyslíkového čísla plastů a pryží	114-118
Václav Kupilík: Stárnutí pružných těsnících materiálů	117-122

Zprávy z konferencí

Konference o zajišťování kvality v gumárenském a plastikářském průmyslu	122
Mezinárodní gumárenské konference budou v Číně?	122
Flame Retardants '85 - konference o retardérech hoření polymerů	122
Václav Matys: Plastics Pipes VI. - 6. konference o trubkách z plastů	122
Konference o kompozitech „Journées européennes des composites“	123
Plastics and rubber Indonesia '85 - II. mezinárodní gumárenská a plastikářská výstava	123
Intoolex '85	123
Václav Matys: Plastics on the Road '84 - konference o využití polymerů ve vozidlech pro silniční dopravu	123
Václav Matys: Konference o vlastnostech polymerů za zvýšených teplot	124
Václav Matys: Zpráva z konference mladých odborníků v gumárenském průmyslu SSSR	124
Mouldmaking '85 - symposium o konstrukci a výrobě forem	124

Osobní zprávy

Ing. Antonín Sternschuss, CSc. - 60 let	
Ing. Lubomír Freund - 50 let	125

Patentová hlídka

Československé patenty a autorská osvědčení k problematice dezintegrace opotřebovaných pryžových výrobků a zpracování získané drtě	126
--	-----

Názvoslovný koutek

127-128

OBEČNÁ TEORIE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

RICHARD A. BARES (Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha)

(Text podle přednášky autora na zasedání CMP-FNRS v Bruselu 30. 5. 1984 a na semináři Čs. společnosti pro mechaniku ČSAV v Praze 17. 10. 1984. Redakci došlo 3. 12. 1984; lektor: prof. RNDr. Karel Veselý, DsSc.)

Má-li se dospět k vytvoření obecné teorie popisující chování kompozitů, je nezbytné ji postavit na základních principech, které jsou odpovědné za synergické účinky, přinášející právě výhodnost kompozitů. Jsou to především strukturnost systému, a to na různých úrovních, vnitřní povrch určující interakce (fyzikální, chemické atd.) přítomných struktur a nebo fázi a souvislost materiálové soustavy s prostředím a účelem použití. Jsou definovány tři základní typy kompozitů, lišící se vzájemným poměrem a uspořádáním fází, a pět hraničních systémů.

Úvod

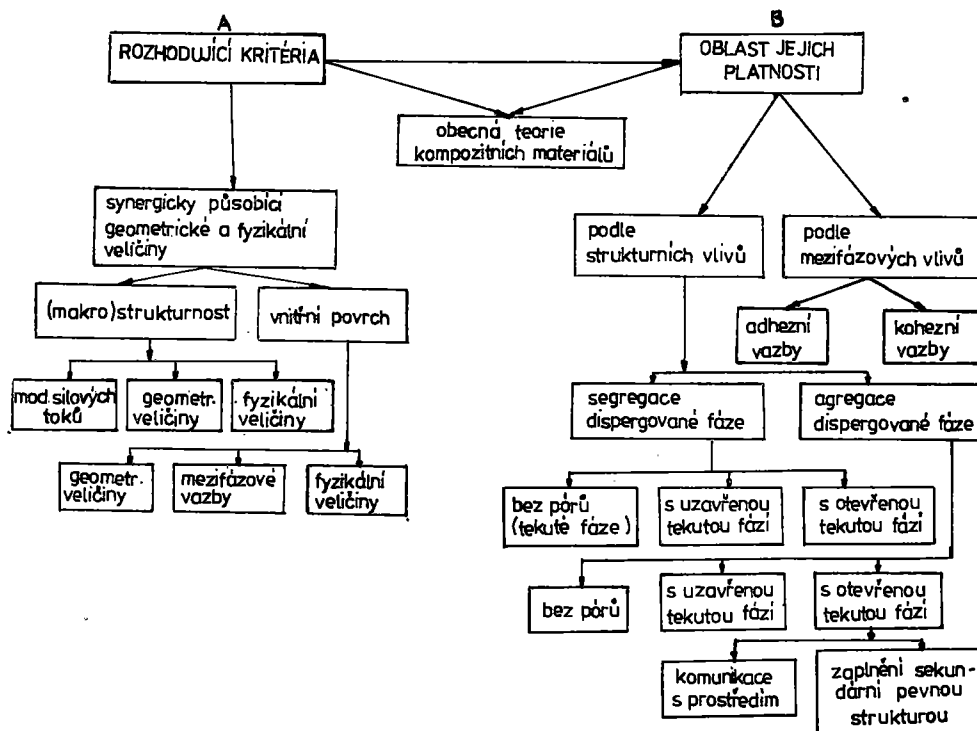
Až do nedávné doby byly kompozity považovány za prostou kombinaci dvou nebo více materiálů. Ve skutečnosti je nutno chápat kompozity jako materiálový systém, který je složen z více fází, z nichž alespoň jedna je pevná s makroskopicky rozeznatelným rozhraním, a který umožňuje získat nové vlastnosti nebo kombinaci vlastností, žádnou složkou samostatně nebo prostým součtem nedosažitelné.

Studium těchto materiálů musí být nezbytně interdisciplinární. Pro popis deformačního a mechanického chování a porušení byla již odvozena řada metod a teorií. Pro různé typy kompozitů platí však stejné základní principy, existuje jistá podobnost a výrazný pokrok může přinést jen syntetická teorie, založená na dosud rozptýlených poznatech z různých oborů a vědních disciplín o různých jednotlivých

vých materiálech. V krátkém rozsahu tohoto článku je možno se zmínit jen o základních principech obecné teorie kompozitů, zdůraznit především filozofii přístupu, bez popisu analytického procesu.

Dosavadní teorie byly odvozeny obvykle empirickými cestami pro jednotlivé konkrétní druhy kompozitů. Zamění-li se jediná substance nebo modifikuje-li se výrobní postup, přestane teorie fungovat; další postup spočívá obvykle v úpravě teorie tak, aby záměr odpovídal výsledku, místo aby tomu bylo naopak.

Důvodem tohoto neúspěšného postupu je většinou to, že nejsou respektována žádná základní kritéria, že je smíšeno podstatné s nepodstatným, určujícím s modifikujícím, a zejména že jsou smíšeny různé třídy kompozitů, vznikajících a pracujících za různých podmínek.



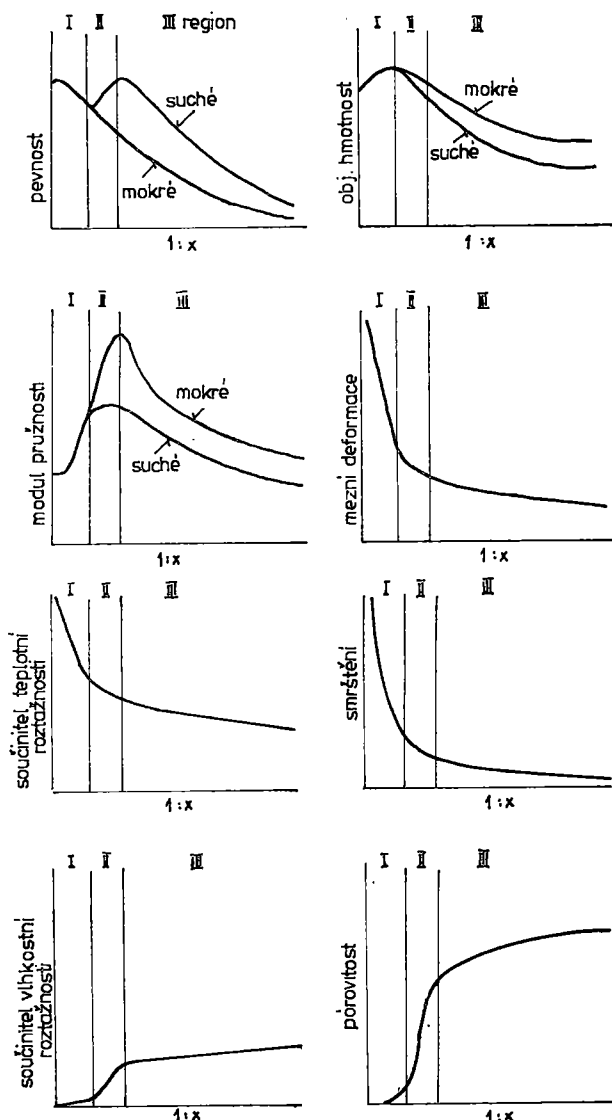
Obr. 1 – Základní kritéria pro popis kompozitů a oblast jejich platnosti

Zřejmě základním krokem ve snaze porozumět chování a tím získat možnost předpovědi vlastností kompozitu je (obr. 1)

- a) vytypování rozhodujících kritérií
- b) vytypování oblasti jejich platnosti.

Rozhodující kritéria a oblast jejich platnosti

Sledujeme-li na jednoduchém příkladu kompozitu složeného z dvou pevných fází bez přítomnosti nebo s přítomností jedné kapalně fáze, jeho vlastnosti při různých zastoupeních fází (včetně extrémů, tj. na jedné straně kvazihomogenního systému z jedné pevné fáze, na druhé straně dvoufázového nesoudržného systému složeného pouze z druhé pevné fáze a kapalně fáze), můžeme nalézt nikoliv náhodný, ale zákonitě proměnný průběh všech fyzikálních veličin, jak ukazuje obr. 2 [1]. Zřejmá podobnost všech těchto závislostí na zastoupení fází v systému záleží v tom, že jsou výrazně odlišné ve třech oblastech a že tyto oblasti jsou vždy stejné.

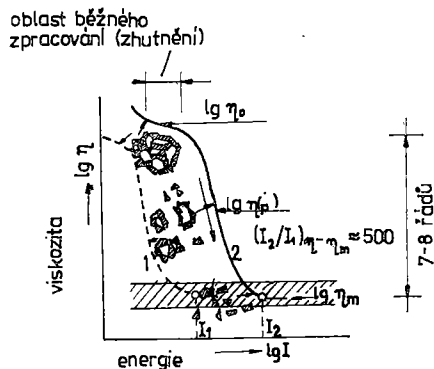


Obr. 2 – Průběh vlastností možných systémů z dvou pevných fází bez přítomnosti nebo za přítomnosti tekuté fáze v závislosti na hmotnostním poměru pevných fází

Příčinou této změny není pouze zastoupení fází nebo pouze jejich geometrie, ale i superstruktura kompozitu, která je ovšem funkcí zastoupení i geo-

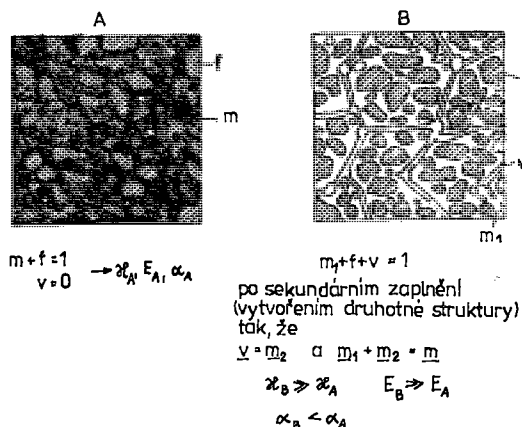
metrických parametrů fází, ale i funkcí dalších fyzikálních a geometrických parametrů soustavy i fází.

Jak velký vliv má superstruktura na vlastnosti kompozitu, uveďme na jiném příkladu (obr. 3). Běžnými způsoby smíšené mikroplnivo s pojivem (pryskyřicí) poskytne strukturu vytvořenou koagulovanými shluky částic vázaných fyzikálními silami. Usilovnějším míšením, např. vysokofrekvenční vibrací, lze dosáhnout porušení této prvotní struktury a vytvoření nové, charakterizované stejnou rovinností rozptylu jednotlivých částic, strukturální uniformitou. Tím snížíme například skutečnou viskozitu čerstvé směsi o 7–8 řádů, několikanásobně zvýšíme mechanické vlastnosti po vytvrzení atd. [2].



Obr. 3 – Strukturální uniformita dosažená rozbitím prvotní struktury
1 – se smáčedlem; 2 – bez smáčedla

Bylo by možno uvést řadu dalších příkladů rozhodujícího vlivu strukturnosti. Za všechny příklad vícestrukturálního systému (obr. 4), tedy systému, v němž existují dvě nebo více nezávislých fázově i geometricky spojených struktur, jako je tomu např. u PIC*, u impregnované keramiky (např. C/C/SiC systém) apod.



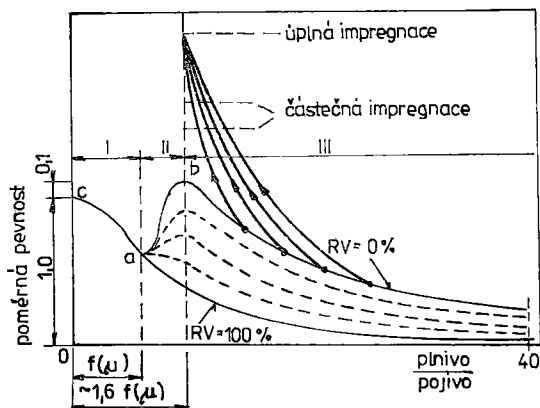
Obr. 4 – Srovnání polymerem impregnovaného polymerbetonu (PIPC) s polymerbetonem (PC) při stejném množství pojiva v jednotce objemu

Prokázali jsme například u PIPC**, že při určitém množství pojiva (polymeru) v systému se získají značně výhodnější vlastnosti, vytvoří-li se dvě nezávislé spojené struktury pojiva, než je-li pouze

*) PIC – Polymer Impregnated Concrete (polymerem impregnovaný beton)

**) PIPC – Polymer Impregnated Polymer Concrete (polymerem impregnovaný polymerbeton)

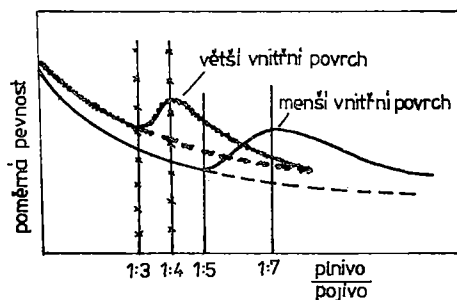
jedna; toho se dosáhne např. tím, že po vytvoření PC^{***}) s nedostatkem pojiva a tedy se spojitou pórovitostí se dodá do systému další část pojiva (impregnací), která vytvoří v pórech nezávislou infrastrukturu, chemicky shodnou s původním pojivem, fyzikálně, morfologicky a krystalograficky však odlišnou. Geometrické uspořádání impregnované fáze jakoby ve vláknách mikroskopických rozměrů a velké množství mezipovrchů, u nichž se fyzikální vlastnosti pojiva značně liší od vlastností v kompaktu, mění významně charakter napěťových toků i porušování, vedou k výhodnější redistribuci napětí, lokalizaci a zábraně šíření poruch (trhlin) atd. Jak ukazuje obr. 5, roste např. pevnost^{PO} zaplnění pórů pevným pojivem v protikladu k zaplnění pórů kapalinou značně nad hodnoty dosažené u jednostrukturního, dokonce i plně vysušeného systému.



Obr. 5 – Změna pevnosti PC po impregnaci stejným polymerem (PIPC) v závislosti na hmotnostním poměru pevných fází

Z uvedeného jednoznačně vyplývá první rozhodující kritérium – strukturnost systému (obr. 1A). V prvé řadě je rozhodující, je-li dispergovaná fáze ve spojitě fázi (pojivu) segregována (bez vzájemného silového kontaktu) nebo je-li agregována (schopná přenášet bezprostředně silový tok z jedné částice do druhé, třeba přes mezivrstvu pojiva). Další okolností je množství a druh tekuté fáze (plyn, kapalina) a stupeň její kontinuity s vnějším prostředím (obr. 1B).

Vedle strukturnosti systému je neméně důležitým kritériem existence rozeznatelných hranic fází, či vnitřní měrný povrch (obr. 1A). Vnitřní měrný povrch určuje postavení jednotlivých oblastí, na-

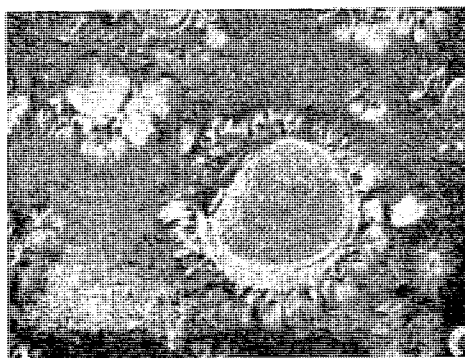


Obr. 6 – Vliv vnitřního měrného povrchu na změnu pevnosti PC v závislosti na hmotnostním poměru pevných fází

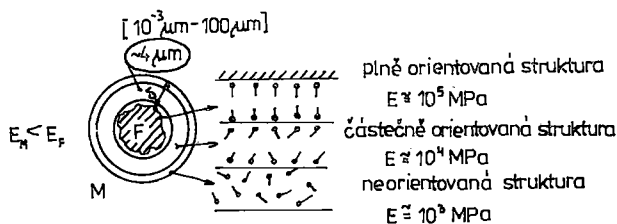
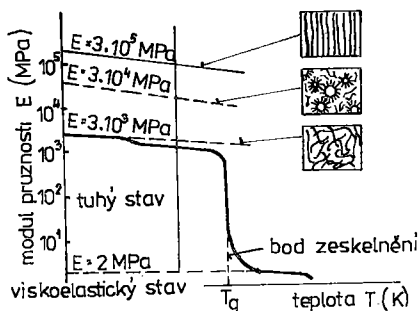
***) PC – Polymer Concrete (polymerbeton, beton pouze (polymerním pojivem).

značených na obr. 2, na ose objemového nebo hmotnostního zastoupení fází, a to nejen svou velikostí, ale i kvalitou rozhraní (obr. 6). Jednotlivé fáze jsou v kontaktech vázány k sobě převážně (ale ne výhradně) fyzikálními vazbami.

V těsné blízkosti dispergovaných částí se struktura pojiva mění, vytváří se tzv. přechodová vrstva, a to i v případě, kdy nedochází k žádné chemické reakci. Například působením fyzikálních a fyzikálně chemických sil vzniká orientace polymeru (krystalinita) v blízkosti částic (jak ukazuje mikrofotografie na obr. 7). Tyto změny na mezifázovém rozhraní mají pak za následek významnou změnu deformačních a pevnostních vlastností polymeru, vyznačenou na obr. 8. Mikroměření ukázala, že např. modul pružnosti se v různé vzdálenosti od částice mění v rozsahu dvou řádů [3].



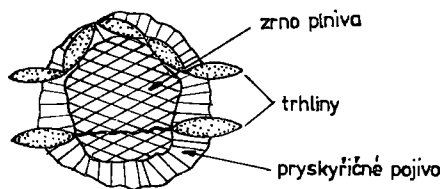
Obr. 7 – Tvorba přechodové vrstvy na hranici fází orientací polymerů



Obr. 8 – Vlastnosti přechodové vrstvy na hranici fází

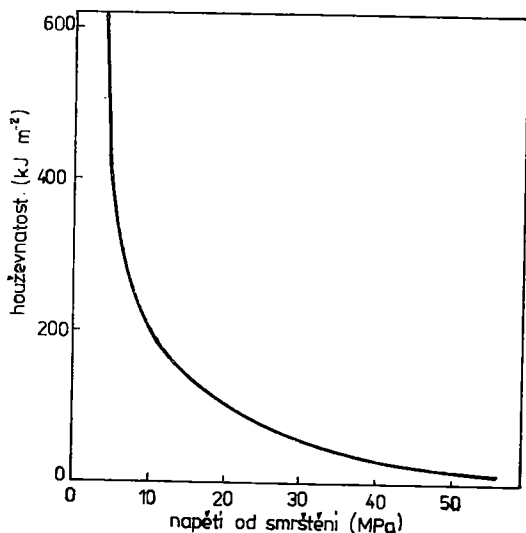
Při tvorbě kompozitů vznikají při přechodu do tuhého stavu velká napětí na rozhraní fází v důsledku polymeračního smrštění pojiva a obvykle značně rozdílných součinitelů teplotní roztažnosti složek. Na hranicích částice (obr. 9), nejčastěji v obalové (modifikované) vrstvě, ale i v částicích mohou vznikat mikroporuchy (mikrotrhliny nebo křežy), které jsou odpovědné za podstatně nižší pev-

nost kompozitu, než je pevnost daná vazebnou energií vzniklých vazeb.



Obr. 9 — Vznik mikroporuch struktury v okolí dispergovaných částic (zrn, vláken) vlivem smrštění při přechodu do tuhého stavu a rozdílnosti součinitelů teplotní roztažnosti

Nedávné pokusy potvrdily, že snížením vnitřního napětí od polymeračního smrštění je možno podstatně zlepšit vlastnosti kompozitu, např. u kompozitu složeného z uhlíkových vláken a epoxidu roste houževnatost se snižováním napětí od smrštění pod 10 MPa exponenciálně, z původních desítek kJ/m² na sta (200–600 kJ/m²), jak ukazuje obr. 10.



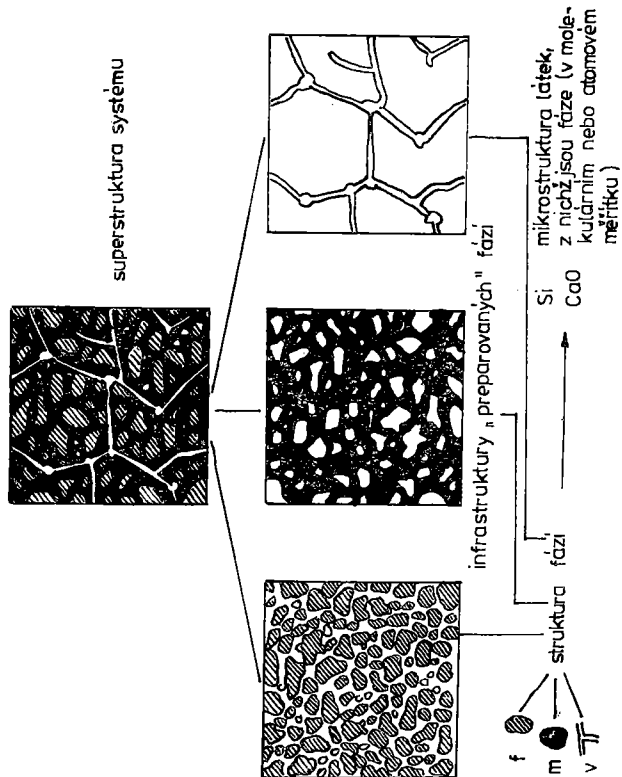
Obr. 10 — Vliv vnitřní napjatosti ze smrštění při přechodu do tuhého stavu a ochlazení z teploty tuhnutí na rázovou pevnost kompozitu složeného z uhlíkových vláken a epoxidu

Spolu se superstrukturou (někdy též nazývanou makrostrukturou, nadstrukturou), vyjadřující uspořádání celého systému, existuje v kompozitu více či méně pravidelná struktura systémů na různých úrovních (obr. 11): každá fáze má vlastní strukturu. Infrastrukturu tvoří preparované fáze ve svém původním uspořádání v kompozitu. Každá látka přítomná v systému, z nichž jsou složeny fáze, má svou mikrostrukturu.

Definice kompozitů podle jejich struktury

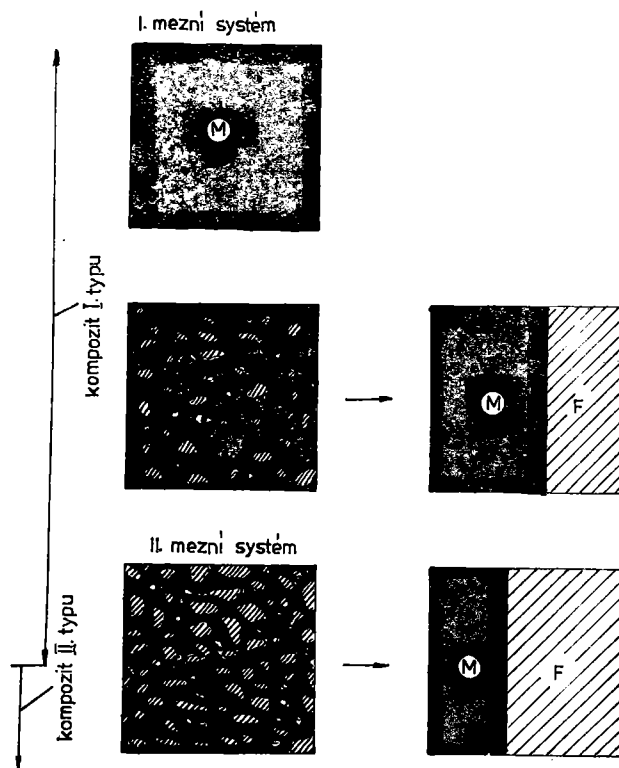
Uvažujme pro jednoduchost zatím opět systém dvou pevných fází. Pak lze nalézt s uvážením předchozích závěrů několik typů, lišících se vzájemným poměrem a uspořádáním fází.

Existuje řada různých soustav, úplně vyplňujících daný prostor (obr. 12), od čistého pojiva (tedy kvazi-homogenního systému) jako prvního mezního systému přes rozptýlené částice až k systému s



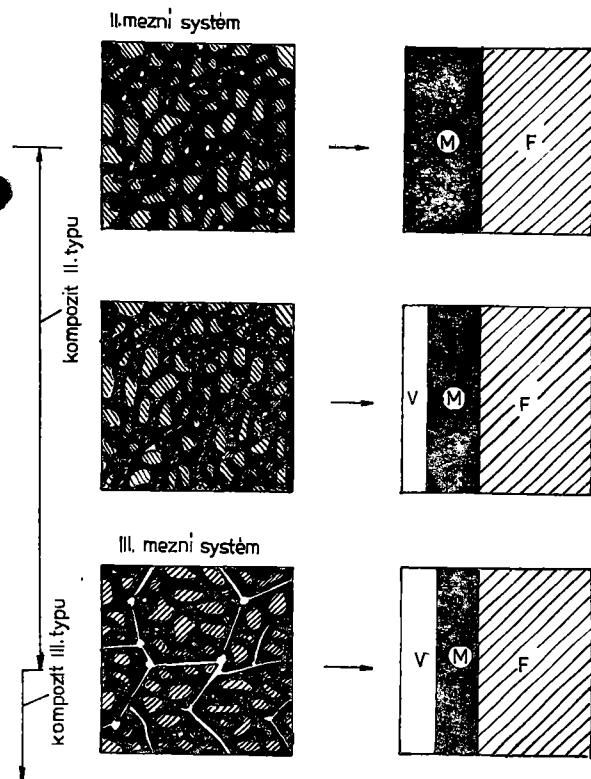
Obr. 11 — Struktura systémů na různých úrovních

dispergovanou fází v nejhutnějším možném uspořádání s agregovanými částicemi jako druhému meznímu systému; určujícím hlediskem geometrického uspořádání v těchto systémech je segregace částic a určující složkou vlastností je pojivo. Celou tuto skupinu, mezi první a druhým mezním systémem označujeme za kompozity I. typu.

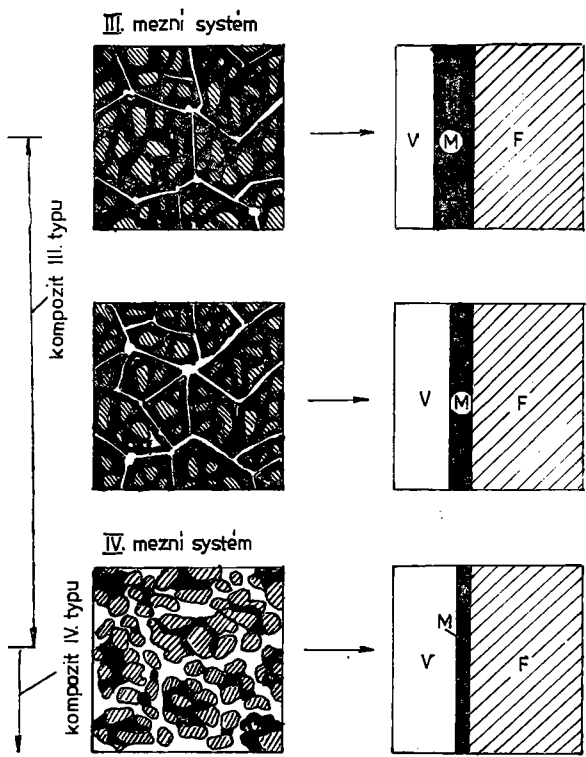


Obr. 12–15 — Soustavy kompozitů různě vyplňující daný prostor a rozřídění do základních typů podle (makro) strukturního uspořádání

Od konečného (hraničního) kompozitu I. typu nelze již měnit objem dispergované fáze v daném tělese (dispergovaná fáze zůstává agregována) a další změna poměru objemu obou fází je možná pouze redukcí pojiva, na jehož místo vstupuje do systému fáze třetí, tekutá (obr. 13). V pojivu vznikají uzavřené póry a celkový poměr objemu pevné fáze k objemu tělesa klesá pod jednotku a zmenšuje se. Vzniká systém nejméně třífázový, jehož veškeré vlastnosti se diametrálně počnou odlišovat od systémů předchozích. Kompozity tohoto druhu tvoří další samostatnou skupinu, kterou označujeme jako *kompozity II. typu*. Teoreticky končí tato oblast systémem, u kterého se třetí, tekutá fáze spojí a vytvoří samostatnou infrastrukturu, čímž je systém kontinuálně a vratně spojen s vnějším prostředím. Prakticky ovšem tato hranice, tj. třetí mezni systém, nemůže být ostrá, neboť spojování jednotlivých uzavřených pórů do spojených kanálků je postupné. Pevná fáze v těchto systémech, na rozdíl od I. typu, nezaujímá celý prostor vymezený materiálem. Je-li tekutá fáze ve volných prostorech v pojivu plynná, je snadno stlačitelná, je-li kapalná, je zcela nestlačitelná. Primární vnitřní napjatost systému (od vzniku materiálu), stejně jako sekundární vnitřní napjatost (od vnějších vlivů) je se vznikem volného prostoru jiná, jiná je disipace energie atd. Jsou-li póry zaplněny plynnou fází, má systém větší možnost se příčně deformovat, bránit rozvoji mikroporuch a disipovat větší množství energie, což vede např. ke zvýšení rázové a únavové pevnosti a zvýšení životnosti. V parametrech určujících vlastnosti se kromě činitelů, které se uplatňují u kompozitů I. typu (tj. poměr objemu a vlastností pevných fází, velikost a vlastnosti měrného povrchu dispergované fáze), objevují další parametry; poměr tekuté a pevné fáze a velikost a vlastnosti měrného povrchu tekuté fáze.

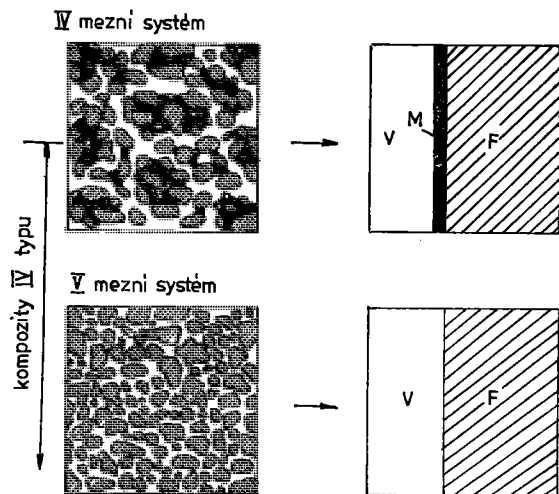


Obr. 13



Obr. 14

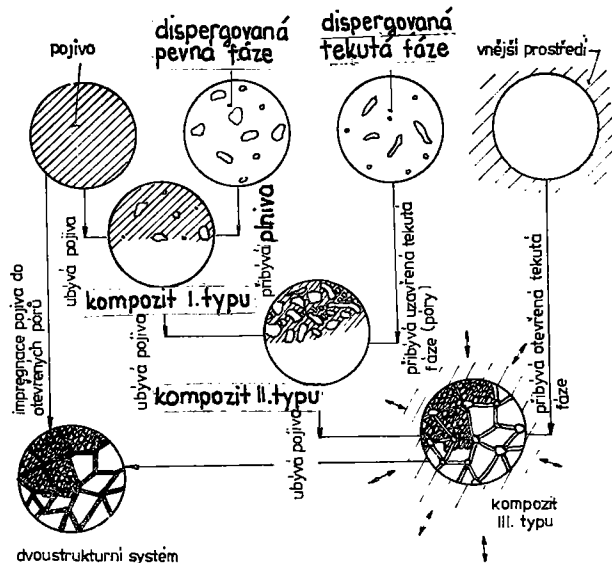
Jakmile se pórovitost systému stane spojitou (aniž se změní uspořádání dispergované fáze, jež zůstává trvale v agregovaném stavu jako na počátku kompozitů II. typu), uplatní se další veličina (často rozhodující): vnitřní interakce kompozitu s vnějším prostředím. To opět rozhodujícím způsobem mění chování systému, jež je charakteristické pro *kompozity III. typu* (obr. 14). Dalším nezbytným parametrem, bez něhož se popis těchto systémů neobejde, je tedy vnější prostředí, jeho vlastnosti a způsob interakce s vnitřním povrchem. Pevná fáze zaujímá stále menší část celkového (vnějšího) objemu kompozitu, ubývá pojiva až do okamžiku, kdy se prvotní struktura pojiva rozpadá, ztrácí fázovou spojitost (což je čtvrtý mezni systém). Materiál se stává sypkým (obr. 15) a jeho vlastnosti jsou určovány především kapalnou fází (jako sekun-



Obr. 15

dární dispergující fázi). Tuto skupinu označujeme jako *kompozity IV. typu*. Hranicí tohoto systému je pátý mezní systém, ve kterém prvotní spojitá fáze (pojivo) zcela chybí, takže systém obsahuje pouze jednu pevnou fázi, dispergovanou v tekutém prostředí. Kompozity IV. typu nemají význam pro konstrukční materiály a setkáváme se s nimi nejvíce jako se zeminami.

Schematicky a velmi zjednodušeně můžeme tedy podle strukturního uspořádání znázornit rozdělení konstrukčních kompozitů (jako základ obecné teorie) podle obr. 16. Teprve budou-li jejich výzkum, popis i experimentální sledování podle toho děleny, máme naději dobrat se jednoznačnějších a hlavně objektivních, reprodukovatelných a nerozporných výsledků.



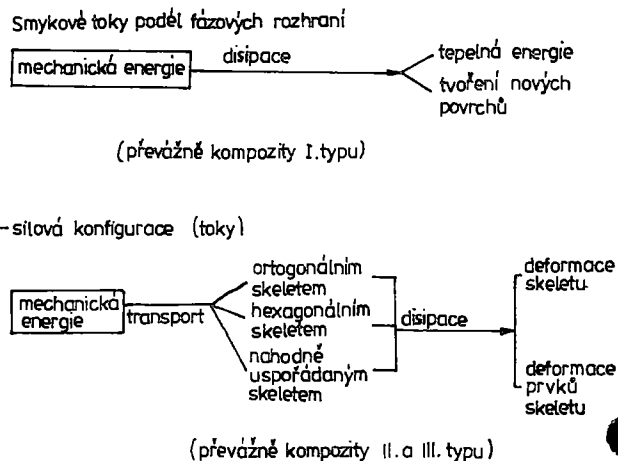
Obr. 16 — Schematické rozdělení kompozitů podle (makro)strukturního uspořádání

Připomeňme ještě, že fyzikální popis struktury zahrnuje fyzikální charakteristiky každé složky systému, jejich interakce a fázového rozhraní. Protože fyzikální konstanty (funkce) kompozitu jsou náhodné prostorové funkce, je možno je popsat pouze statisticky. K tomu je však třeba znát úplný geometrický popis struktury a fyzikální vlastnosti složek, nestačí znát pouze objemové zastoupení fází.

Mechanické děje, jež jsou záležitostí vztahů geometrických a fyzikálních parametrů, probíhají ve struktuře podle dvou základních mechanismů (obr. 17):

- deformační děje působící smykovými toky podle fázových rozhraní a vedoucí ke změnám mechanické energie disipací v tepelnou energii nebo mechanickou energii spotřebovanou na vytváření nových povrchů (trhlin) ve struktuře. Podíl jiných druhů energií (chemické, změny elektromagnetického pole) jsou vzhledem k výslednému efektu zanedbatelné. Tyto deformační děje jsou typické pro kompozity I. typu;
- deformační děje vedoucí k vytvoření silových konfigurací, silových toků ve struktuře a tím vzniku zatížených a odlehčených oblastí struktury. Vnějšímu namáhání odporuje pak ve struktuře vzniklý skelet silových cest, často ortogonálního nebo hexagonálního charakteru. Tento

děj je významný zejména pro kompozity II. a III. typu. Nejvýznamnějším parametrem je velikostní distribuce, koncentrační distribuce, fázová spojitost a poměr fyzikálních vlastností fází. Okolnost, že zřejmě oba deformační děje působí ve vícestrukturních kompozitech, je též jedním z důvodů vysvětlujících pozoruhodné vlastnosti takových systémů.



Obr. 17 — Dva základní mechanismy deformačních dějů ve struktuře

Elastické konstanty kompozitů

Na základě zmíněné základní koncepce teorie kompozitů byly již odvozeny vztahy, které výstižně charakterizují pružnost těchto systémů. Vedle interakce vlastností jednotlivých fází a jejich intenzivního zastoupení v ději (jak je obvyklé téměř u všech tzv. směšovacích pravidel) je zavedena i strukturnost systému s jistým vnitřním povrchem a jeho interakce s okolním prostředím. Tím je dána možnost respektovat i tekutou fázi v systému, a to nejen jejím objemem a modulem pružnosti, ale i velikostí vnitřního povrchu, na který se váže.

Závěr

Přáním autora je, aby nastíněná koncepce obecné teorie kompozitů, postavená na strukturním pohledu a spíše syntetickém než analytickém přístupu, byla odborníkům kompozitních materiálů účinným prostředkem k porozumění a ke zvládnutí cílené tvorby kompozitů. Takový cíl považuje autor za zvlášť významný s ohledem na to, že v budoucím vývoji lidstva, provázeném omezováním materiálových a energetických zdrojů, budou kompozity hrát rozhodující úlohu ve všech odvětvích a průmyslech, neboť z dosavadních materiálů mají nejvyšší specifickou (energetickou) účinnost.

Literatura

1. BAREŠ, R. A. aj.: Practical application of synthetic constructive materials as a result of exact definition of material properties. In: Rechercheet réception des matériaux de synthèse utilisés dans la construction. Liège 1965, s. 465.
2. URIEV, N. B. — DUBININ, I. C.: Kolloidny cementnye rastvory. 1. izd. Leningrad 1980.
3. CZARNECKI, L. — PIETRZYKOWSKI, J. — SZWARZ, M.: Some Polish investigation on properties and applications of composite PC materials. In: Advance in Composite Materials. Paris 1980, s. 1310.