

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
nositel Řádu práce
fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově

**PORÁDA V RÁMCI 25. VÝROČÍ ZALOŽENÍ FAKULTY
VE DNECH 15.—17. ŘÍJNA 1985**



**IV. KONFERENCI
s mezinárodní účastí**

NÁMĚSTÍ RUDÉ ARMÁDY 275, 762 72 GOTTWALDOV

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově

SBORNÍK SOUHRNU PŘEDNÁŠEK

IV. VĚDECKÉ KONFERENCE FAKULTY TECHNOLOGICKÉ

Sekce
gumárenské a plastikářské technologie

Sekce
ASR technologických procesů

GOTTWALDOV 16. - 17. října 1985

C 1

POLYMERNÍ KOMPOZITY, JEJICH MOŽNOSTI A OMEZENÍ

R. A. Bareš

Ústav teoretické a aplikované mechaniky ČSAV, Praha

Má-li se dosáhnout porozumění o tvorbě a chování kompozitů, je třeba vycházet ze základních principů, které jsou odpovědný za synergické účinky. Jsou to především (makro)struktury systému, interakce (fyzikální, chemické atd.) přítomných struktur nebo/a fází a souvislost materiálové soustavy s prostředím a účelem použití. Prvým krokem v klasifikaci kompozitů do charakteristických typů je zobecnění poznatků na základě vytypování základních parametrů.

Hlubší pohled do mechanismu přetváření a porušování kompozitních systémů ukázal, že rozhodující charakteristikou je jejich strukturnost, a to na různých úrovních. Lze definovat tři základní typy kompozitů, lišící se vzájemným poměrem a strukturním uspořádáním fází, a pět hraničních systémů. Vedle strukturnosti systému je další důležitou charakteristikou vnitřní povrch, určující interakční chování na hraničních fázích. Taková strukturní klasifikace umožňuje pak stanovit faktory, ovlivňující tvorbu a vlastnosti kompozitů.

Již současné možnosti kompozitů jsou obrovské a v budoucnosti se bude rozvoj kompozitů urychlovat tak, jak postupuje na jedné straně potřeba lépe využívat specifických vlastností vložené hmoty a na druhé straně úroveň vzdělání o kompositech a nová filozofie práce s materiály obecně. Současné s rozvojem a perspektivami kompozitů je však vhodné si uvědomovat i jejich energetické, výrobní, materiálové, technické a ekonomické hranice (zejména s ohledem na naše podmínky) a nepodléhat nadmerné "kompozitové euporii".

Přednáška Gottwaldová 1985
1985 konf.

Obr. 1

Polymerní kompozity, jejich možnosti a omezení

Richard A. Bareš

Chceme-li seriózně zvážit možnosti a omezení polymerních kompozitů, neobejdeme se bez rozboru základních principů jejich tvorby a využití. Věnujme zde pozornost především filozofii přístupu, aniž bychom popisovali analytické nebo technologické procesy.

Obr. 2

V posledních desetiletích ~~pozorovaný~~ ^{jež tráví} přechod od materiálů homogenních, tzv. čistých, k materiálům kombinovaným, k materiálovým soustavám vytvářeným s určitým záměrem, jedním slovem ke kompozitům, ~~dosaženým výsledkem informací~~ ^{Byl vyvolán snahou učiněněji využívat surovinové zdroje Země, energetický potenciál a současně splnit rostoucí nároky na globální a specifické vlastnosti materiálů, spojené s rozvojem moderních technologií.}

Obr. 3

Kompozity, které se dnes vytvářejí ze všech materiálových tříd, kovů, keramiky, minerálních hmot, polymerů, nelze chápat jen jako jeden z dalších materiálů na trhu, který je popsán vstupními materiálovými charakteristikami. Naopak s nastupem kompozitů se mění vše: celá koncepce navrhování konstrukcí, přístup k navrhování a tím i vzdělání. Základním principem bude, že současně s konstrukcí se bude navrhovat i materiál, z něhož bude konstrukce provedena, jeho složení, uspořádání, struktura, a tím i technologie jeho výroby tak, aby v navrženém materiálu pro daný účel byla s maximální ekonomií využita jednotka vložené hmoty a energie. To je ostatně princip, ke kterému dospěla příroda v průběhu svého evolučního vývoje. Zásah do myšlení, tvorby a využívání materiálů, konstruování a celého života společnosti, určujících úroveň

a rozvoj industrializace, technologie a konstrukcí celého historického období, je nástupem kompozitů tak velký a všestranný, že není nadsázkou označovat budoucnost za věk kompozitů, analogí k předchozím věkům kamennému, bronzovému, železnému.

*obr. 4
č. 4*
Tím se však dostáváme do situace, kdy musíme všechny složité interakce složek materiálu i prostředí, problémy synergie, vlivy strukturní i fyzikální, mechanismy přetváření a porušování a energetických přeměn pochopit, znát a konečně řídit, abychom byli schopni požadavky konstruktéra splnit. Jsme na počátku tohoto poznání; mnohé zákonitosti byly již prokázány nade vši pochybnost, jiné tušíme, o dalších víme zatím málo.

Bohužel z celé řady metod a teorií, dosud vypracovaných a publikovaných, byla většina odvozena na základě teoretické nebo experimentální analýzy jednotlivých konkrétních druhů kompozitů. Říkáme tomu kuchařský způsob: uvaříme kompozit, ochutnáme, zapíšeme do připraveného jídelního lístku, recept označíme řadou písmen, značek, pokud možno integrálů. Změníme-li jedinou substanci nebo modifikujeme-li výrobní postup, recept přestane fungovat, rázem nevíme, vznikne-li puding, koláč nebo pečeně. Další postup spočívá obvykle v úpravě receptu tak, aby záměr odpovídal výsledku.

*obr. 5
č. 5*
Důvodem tohoto neúspěšného postupu je většinou to, že nejsou respektována žádná zásadní kritéria, že je míšeno podstatně s nepodstatným, určující s modifikujícím, zkrátka, že jsou navzájem smíšeny různé třídy kompozitů vznikajících a pracujících za různých podmínek.

Podívejme se proto na některé základní principy kompozitů a faktory určující jejich vlastnosti a pokusme se o jejich alespoň globální klasifikaci, aniž bychom se zatím omezovali na polymerní kompozity jako jeden ze speciálních druhů.

obr. 6

Kompozitem dnes nazýváme každý materiálový systém, který je složen z více než jedné pevné fáze s makroskopicky roz- znatelným rozhraním a v němž se řízenou spoluprací složek dosahuje nových, jednotlivými složkami samotnými nedostupných vlastností. Jednotlivé fáze ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu jednak svými vlastními charakteristikami, jednak vzájemnou interakcí vč. synergických efektů. Tím lze dosáhnout toho, že jsou zdůrazněny výhodné vlastnosti složek a potlačeny jejich nevýhodné vlastnosti, podle potřeb navrhovaného prvku nebo konstrukce. Kompozity mohou být různého druhu s různou matricí a různým plnivem, s různým parciálním zastoupením složek atd. Předpokladem úspěšné interakce fází je ovšem jejich fyzikálně chemická a chemická kompatibilita, minimálně snášlivost.

U kompozitů může některá fáze mít výrazně fibrilární charakter, u jiných granulární charakter. Častým druhem kompozitů jsou tuhé disperze, v analogii s tekutinami – nasycené nebo nenasycené.

obr. 7

Ve všech kompozitech vytváří alespoň jedná pevná fáze makrostrukturální systém, jehož základní charakteristikou je, že může existovat sám, bez přítomnosti další (nebo dalších) pevné fáze. Výhodné jsou zřejmě systémy, u nichž existují dva nebo více takových stavebně nezávislých makrostruktur. V některých kompozitech bude vytvářet další spojitu strukturu (nikoli však s možností samostatné existence) tekutá fáze, ať plynná nebo kapalná, jež je v příčinné interakci s okolím. U jiných kompozitů může i značnou část celkového objemu zaujmít tekutá fáze s okolním prostředím nekomunikovaná.

Každý kompozitní materiál nebo kompozitní soustava je neobyčejně složitý strukturální systém, jehož deformační změny,

toky a koncentrace napětí, interakce přítomných fází, mikroporušovací procesy a vznik a rozvoj poruch, tedy vesměs mechanické procesy, určují jeho výsledné vlastnosti v reálných podmínkách vnějšího namáhání a prostředí. Mechanika, konkrétně fyzikálně chemická mechanika, nebo mechanika materiálů jako vůdčí disciplina při návrhu materiálů, se musí přirozeně opírat o chemii, zejména pak o chemii makromolekulární, dále o fyziku, fyzikální chemii a chemickou fyziku.

ph. 8 Fyzikální popis struktury zahrnuje fyzikální charakteristiku každé složky systému, jejich interakce a fázového rozhraní. Protože fyzikální konstanty 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.

Velká rozmanitost kompozitů vzbuzuje zdání, že nějaké jejich roztrídění a nalezení rozhodujících kritérií je jen těžko možné. Nicméně hlubší syntetický pohled do mechanismu přetváření a porušování jednotlivých struktur ukázal, že takové roztrídění je nejen možné, ale dokonce nezbytné, má-li se dojít ke zvládnutí cílené tvorby a k předpovědi vlastností kompozitů.

ph. 9 První rozhodující kritérium je strukturnost systému. Základní hledisko je, zdali do matrice vložená druhá (dispergovaná) tuhá fáze je segregovaná, tj. není ve vzájemném silovém kontaktu, nevytváří vlastní strukturu, či zda je agregovaná, tj. její jednotlivé součásti jsou schopné přenášet mezi sebou bezprostředně silový tok, třebas přes mezivrstvu matrice. Dalším hlediskem je, zda je přítomna v systému tekutá fáze,

v jakém množství a skupenství (plynná, kapalná) a jaký je stupeň její kontinuity s vnějším prostředím.

Druhé rozhodující kritérium je, existence rozeznatelných hranic fází, nebo chcete-li, vnitřní specifický povrch. Jednotlivé fáze jsou v kontaktech vázány k sobě převážně (ale ne výhradně) fyzikálními vazbami.

Existuje tedy celá řada různých soustav úplně vyplňujících daný prostor; od čisté matrice (tedy homogenního nebo quasihomogenního systému) přes rozptýlené (segregované), částice v matrici až k systému s dispergovanou fází v nejhutnějším možném (agregovaném) uspořádání, u nichž je všechny určující složkou vlastností je matrice. Celou tuto skupinu soustav lze označit za kompozity I. typu. Experimentální výzkum takových soustav, velmi široký a rozmanitý ve svém objemu, dal výsledky různorodé a byly z nich vyvozeny závěry mnohdy i protichůdné. Nejčastěji byl sledován vliv zvyšujícího se množství dispergované fáze ~~do matrice~~ na pevnost. Většinou autoři vyvodili laicky očekávaný fakt, že přiměsi další fáze (nespojené kohezními vazbami s matricí) se pevností ~~matrice~~ snižuje; jen málokterí si všimli, že za jistých podmínek není pokles pevnosti plynulý, závislý pouze na objemovém poměru fází, ale že se zpomaluje nebo je i negativní, tj. přiměsi dispergované fáze se pevností ~~matrice~~ nezměnuje nebo dokonce roste. Problém lze řešit úspěšně pouze energetickou analýzou, k níž se nejvíce přiblížili někteří autoři, zkoumající rázovou pevnost (houževnatost) těchto kompozitních systémů. Jde o to, jak je vzniklý systém schopen disipovat dodanou energii, utlumit nebo lokalizovat mikroporuchy, zabránit jejich šíření atd. To je závislé nejenom na objemovém poměru fází (matrice

a dispergovaných částic) a jejich mechanických vlastnostech, ale i na řadě dalších činitelů, jako:

- na poměru přetvárných vlastností fází (modul pružnosti, Poissonův součinitel, mezní přetvoření, modul přetvárnosti, creep, relaxační schopnost atd.)
- na poměru kohézních pevností fází a adhézní pevnosti styku,
- na poměru povrchu a objemu dispergované fáze,
- na primární vnitřní napjatosti od tvorby materiálu,
- na poměru fyzikálních vlastností fází (součinitel teplotní roztažnosti, teplotní, elektrická vodivost atd.).

Bylo již řečeno a nyní zdůrazněno, že v kompozitech I. typu vyplňuje pevná fáze beze zbytku prostor, který zaujímá materiál (těleso). Od konečného (hraničného) kompozitu I. typu nelze již měnit objem dispergované fáze v daném tělese (dispergovaná fáze zůstává agregovaná); další změna poměru objemu obou fází je možná pouze redukcí matrice, na jejíž místo vstupuje do systému třetí fáze, tekutá. V matrici vznikají uzavřené póry a celkový poměr objemu pevné fáze k objemu tělesa se zmenšuje. Vzniká systém nejméně trifázový, jehož veškeré vlastnosti se diametrálně počnou odlišovat od systémů předchozích. Kompozity tohoto druhu tvoří další samostatnou skupinu, kterou můžeme označit za kompozity II. typu. Teoreticky končí tato oblast systémem, u kterého se třetí, tekutá fáze spojí a vytvoří samostatnou quasistrukturu, čímž je systém kontinuálně spojen s vnějším prostředím. Prakticky ovšem tato hranice nemůže být ostrá, neboť ke spojování jednotlivých uzavřených pórů do spojitých kanálků dochází postupně. Pevná fáze v těchto systémech nezaujímá - na rozdíl od I. typu - celý prostor vymezený materiálem. Je-li tekutá fáze ve vakancích matrice plynná, je snadno stlačitelná, je-li kapalná, je zcela nestlačitelná.

Vnitřní napjatost primární (od vzniku materiálu), stejně jako vnitřní napjatost sekundární (od vnějších vlivů) systému je se vznikem vakancí jiná, jiná je disipace energie atd. Materiál v případě zaplnění pórů plynnou fází (což je nejobvyklejší) má větší možnost se vnitřně přetvářet bez vzniku mikroporuch a vzniklé mikroporuchy jsou brzy lokalizovány; disipace energie je výraznější. Vnějším projevem těchto vlivů je např. změna pevnosti, jak krátkodobých, tak zejména dlouhodobých, zvýšení rázové pevnosti a únavové pevnosti, zvýšení životnosti a snížení citlivosti ke změně vnějších podmínek (např. teploty).

(f. 11)

V parametrech určujících výsledné vlastnosti se kromě činitelů, které se uplatňují u kompozitů I. typu (tj. zejména poměru objemu tuhých fází, specifické plochy dispergované fáze a poměru vlastností fází) objevuje další parametr: poměr tekuté a pevné fáze.

f. 12

Jakmile se pórovitost systému stane spojitou (aniž by se měnilo uspořádání dispergované fáze, jež zůstává trvale v aggregovaném, neměnném uspořádání od 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. Dalším nezbytným parametrem, bez něhož se popis těchto systémů neobejdě, je tedy vnější prostředí.

Pevná fáze zaujímá stále menší část celkového (vnějšího) objemu kompozitu, ubývá matrice až do okamžiku, kdy se prvotní struktura matrice rozpadá a materiál se stává sypkým, nesoudržným.

Z jednodušeně můžeme znázornit základní rozdělení kompozitů podle následujícího schématu: zřejmě teprve, budou-li je-

f. 13

jich výzkum i popis a experimentální sledování podle toho děleny, máme naději dobrat se jednoznačných výsledků.

Matrice	Dispergovaná tuhá fáze	Dispergovaná tekutá fáze	Vnější pory, prostředí
Kompozit I. typu			
Kompozit II. typu			
Kompozit III. typu			
Dvoustrukturní kompozit I-II-III. typu			

Klasifikace kompozitů

oh. 14
DIA 107
DIA 2
DIA 3

Kromě těchto obecných zákonitostí mají polymerní kompozity některé zvláštnosti. Např. v těsné blízkosti dispergovaných částic, které jsou tuhé mě matice, dochází v důsledku působení fyzikálních a fyzikálně chemických sil ke změně struktury matrice, k orientaci polymeru (krystalinitě), vytváří se tzv. přechodová vrstva, a to i v případě, že nedochází k žádné chemické reakci. To má za následek významou změnu přetvárných a pevnostních vlastností polymeru na mezifázovém kontaktu; např. modul pružnosti reaktoplastové matrice se podle mikroměření mění se vzdálostí od křemenné částice až v rozsahu dvou řádů.

Při tvorbě polymerních kompozitů vznikají na rozhraní velká napětí v důsledku smrštění matrice při solidifikaci a případného značného rozdílu v součinitelích teplotní roztaž-

- 9 -

na druhé straně disperzorové částice pradající než matrice, iniciují jejich deformace směr k součinné matrici, avšak tímto výměnou přispívají ke vzniku vlastnosti systému.

DIA 4

nosti při ochlazení ze solidifikační teploty. Na hranicích častic, nejčastěji v obalové (modifikované) vrstvě, ale i v časticích, dochází tím často ke vzniku mikroporuch (mikrotrhlin nebo krezů), které jsou odpovědné za výrazné snížení pevnosti kompozitu ve srovnání s pevností odpovídající vazebné energii dosažených vazeb.

Polymerní kompozity, často nazývané kompozice, lze vytvářet i z polymerů samotných, buď formou vysoké orientace části molekul homopolymeru či kopolymeru, nebo "vyztužování" jednoho polymeru druhým formou slitiny nebo směsného polymeru. Taková kompozice pak může být výhodně užita k vytvoření kompozitu s partikulárním plnivem nebo vláknitou výztuží.

Pevnost(i jiné vlastnosti) ovlivňuje nedokonalost mikrostruktury látek tvořících materiál fází, struktury materiálu fází i struktury kompozitu. Celistvost struktur je porušena různými kazy, štěrbinami, póry, třeba jen submikroskopických rozměrů. Kazy i nestejnými vlastnostmi složek je způsobeno nepříznivé rozdělení napětí, jeho koncentrace, a umožněn vznik přetvoření, vedoucích až k porušení. Zvláště nepříznivý vliv mají, vzhledem k velkému vnitřnímu povrchu složených materiálů, povrchové kazy fází, neboť z nich působením napětí ve smyku vycházejí kluzné plochy, jež jsou hlavní příčinou nevratných přetvoření a přibližují kritický stav oddělování častic.

Povrchové kazy jsou, kromě účinku povrchových (kontaktních, napětí, také příčinou, že pevnost materiálů je závislá na prostředí, jsou-li v něm látky, které se povrchem přítomných hmot adsorbuji. K účinku kazů se připojují účinky vnitřních napětí, vyplývajících z výrobních zákonů (teplotních,

mechanických a jiných), jimž se materiál podrobuje při výrobě či využívání nebo které provázejí jeho vznik (smršťování).

Z uvedeného vyplývá, že "kompozitní materiál" není zakládlem, které vyřeší vše bez námahy a s vžitým způsobem myšlení. Naopak intenzívni užívání kompozitů je podmíněno podstatným rozšířením vědomostí a znalostí v oboru, který se krátce, ale výstižně, v ~~sahraní~~ nazývá ^{ve světě} materiálové inženýrství.

Závěrem ~~je třeba~~ konstatovat, že polymerní kompozity svou mnohotvarostí skýtají sice na jedné straně mnoho možností splnit dosud neuskutečnitelné materiálové požadavky, na druhé straně však zahrnují množství složitých problémů, teoretických i praktických, chemických, fyzikálních, mechanických i technologických, které se dosud nepodařilo zcela úspěšně vyřešit. Ale možnosti poskytované polymery stojí za námahu. Dosavadní úroveň našeho chemického průmyslu a vysokého školství, kterou ostatně dobře dokumentuje i tato konference, jsou dobrými předpoklady, aby se naše pracoviště zařadila i v poznávání základních zákonitostí a zvládnutí konkrétních moderních materiálů a jejich technologií na přední místo ve světě. Nebude to sice zítra, neboť každé zaostání za vývojem se dříze platí a plný rozvoj polymerních kompozitů závisí také na okamžitých materiálových a ekonomických možnostech našeho hospodářství; nevidím však důvod, proč by nemohlo špičkové úrovně být dosaženo u nás v rozmezí 2 - 3 pětiletka. Návratnost vložených prostředků je v oboru kompozitů bezkonkurenční a tak jejich maximální zavedení může významně přispět k vymanění se ze surovinových a energetických problémů, ke zvýšení celkového národního důchodu a tím i všeobecného životního standardu.