

Vliv kondicionace na strukturální změny a vlastnosti plastových výlisků

Bc. Jiří Opěla

Vedoucí práce: Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

Abstrakt

Tato práce vznikla na základě spolupráce Ústavu materiálového inženýrství na ČVUT v Praze s firmou BEHR Ostrava. Je zde řešen problém chování plastových výlisků z daného materiálu v závislosti na zvolených parametrech. Především se jedná o proces kondicionace a krystalizace plastových výlisků. Na základě předem stanovených předpokladů byly provedeny nejprve výrobní a následně laboratorní zkoušky pro analýzu vlivu jednotlivých parametrů. Cílem této práce je stanovení míry ovlivnění chování materiálu procesem kondicionace a vlivu tepelného zpracování na teplotně zabarvené charakteristiky používaného materiálu. Výsledky práce budou použity pro úpravu technologického procesu a pro zkrácení výrobních časů v závodě BEHR Ostrava s ohledem na dodržení kvality plastových dílů.

Klíčová slova

Kondicionace polyamidu, struktura polyamidu, diferenční snímací kalorimetrie

1 Úvod do problematiky

Ve firmě BEHR Ostrava byla zavedena nová technologie vstřikování plastových výlisků, které jsou vyráběny z polyamidu 6,6 s třiceti hmotnostními procenty skelných vláken. Ten materiál vykazuje silnou afinitu k vodě, proto je nutný mezisklad pro vystárnutí a kondicionaci plastových dílů.

Tato práce je v první řadě zaměřena na problematiku vysokého čelního házení vrtule ventilátoru chladicího modulu motoru, zjištěním jeho závislosti na míře kondicionace a navržením případných opatření pro optimalizaci materiálového toku.

Ve druhé části je výzkum zaměřen na praskání klipů u víka radiátorů. Pro odstranění těchto problémů ve výrobě byl vydán předpis pro kondicionaci hotových výlisků, který stanovuje její dobu na 48 hodin po vylisování. Po této době by se měly ustálit deformace způsobené vnitřním pnutím v materiálu. V důsledku změny obsahu vnitřní vlhkosti by mělo dojít k ustálení daných mechanických vlastností produktů. Pro proces kondicionace plastových výlisků byl vytvořen mezisklad o rozloze cca 200 m². Nevýhodou tohoto meziskladu je nutnost vymezení vnitřní plochy v prostorách výroby, což sebou přináší značné náklady, vzhledem k tomu, že cena 1 m² výrobního prostoru v závodě BEHR je stanovena na 2916 Kč/m²/rok. Zmenšením této plochy by došlo ke značným finančním úsporám.

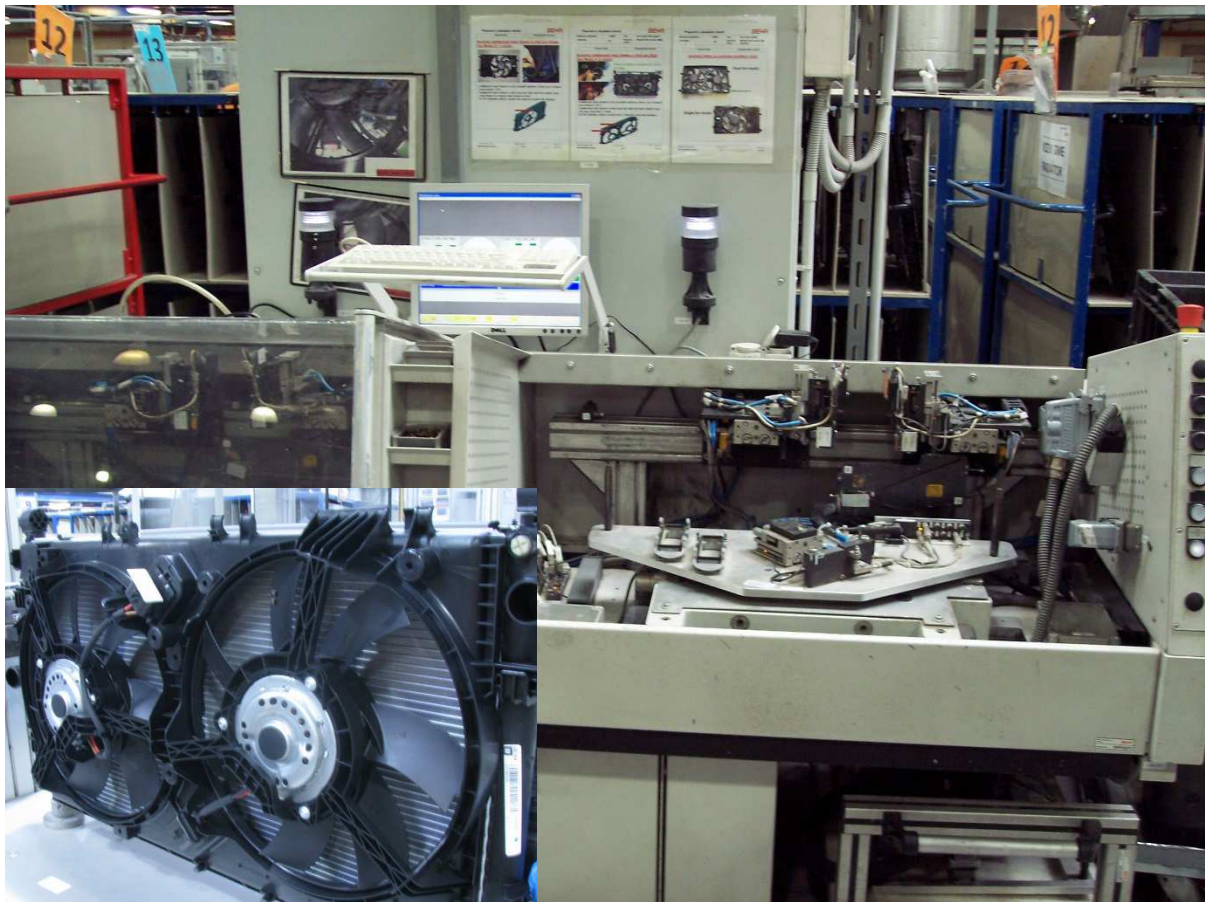
Změnu mechanických vlastností polymerů nezapříčiňuje pouze absorpce vlhkosti (kondicionace), ale také míra krystalinity materiálu. Dílčím cílem této práce je stanovit vliv obsahu vlhkosti na deformaci, respektive čelní házení ventilátorů. V další fázi je důležité stanovit poměr krystalické fáze v závislosti na rychlosti ochlazování pomocí termo analytické techniky DSC (*Differential scanning calorimetr*). Následující výzkum se bude zabývat změnou mechanických vlastností způsobených absorpcí vody a to pomocí tahové, ohybové a rázové zkoušky.

2 Materiál

Materiálem pro výrobu součástek procesem vstřikování je polyamid 6,6 s 30% skelných vláken. Jeho obchodní označení je TECHNYL A 218 V30 BLACK 34 NG. Tento produkt byl speciálně navržen pro použití v automobilovém průmyslu. Jeho výhodou je zvýšená odolnost vůči automobilovým chladicím kapalinám, což zaručuje vyšší životnost plastových dílů, které jsou v neustálém kontaktu s těmito kapalinami. Má široké uplatnění například pro chladicí a topné systémy, plastové kryty nádob, součástky termostatů, vtokové a odpadní potrubí. Materiál je navlhavý (absorpce vody při 23°C je 0,8% za 24 hodin), proto musí být granulát před procesem vstřikování vysušen při doporučené teplotě 80°C. Maximální obsah vlhkosti v granulátu nesmí přesáhnout hodnotu 0,2%. (1)

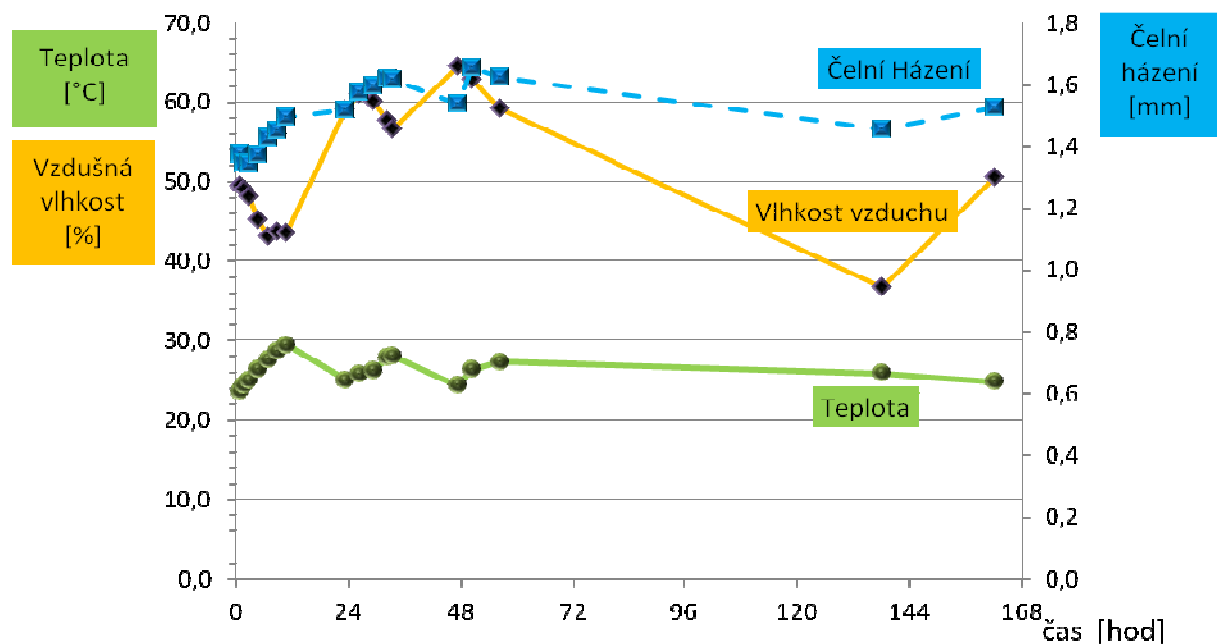
3 Vliv míry kondicionace na čelní házení vrtulí

Úkolem tohoto kroku bylo stanovit vliv skladování a vliv kondicionace vrtulí chladicích modulů na velikost jejich čelního házení. Pro bližší prozkoumání byly zrealizovány dvě zkoušky přímo ve výrobě s následnou zkouškou v laboratoři v závodě BEHR. První zkouška se týkala vývoje čelního házení vrtulí v závislosti na podmínkách skladování. Jako reprezentativní vzorek bylo použito 32 kusů vrtulí, skladovaných v uzavřeném plastovém kontejneru vybaveném záznamem teploty a vlhkosti okolního vzduchu. Čelní házení vrtulí ventilátoru se v závodě BEHR vyhodnocuje na měřicím zařízení firmy Schenck Rotec (viz obrázek 1). Toto zařízení zkoumá kromě čelního házení také statické nevyvážení vylisku, otáčky motoru, napětí a proud na motoru.



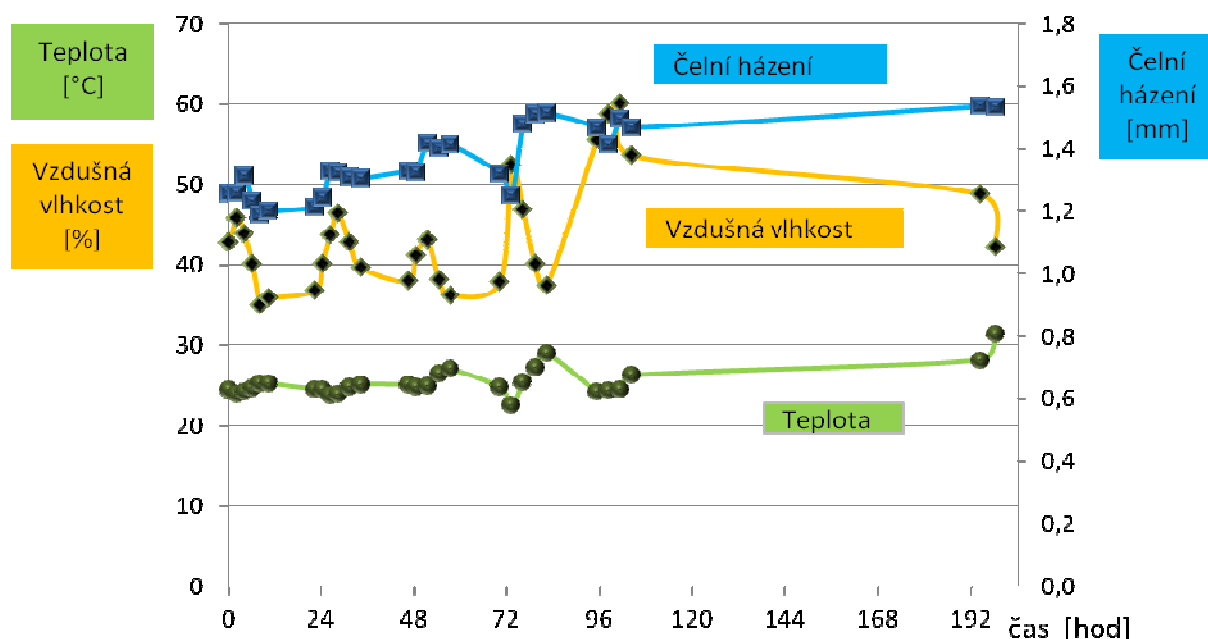
Obrázek 1: Měřicí zařízení Schenck Rotec a chladicí modul motoru osobního automobilu.

První zkouška probíhala po dobu 56 hodin s následným přeměřením po 58 hodinách. Zkoumáno bylo čelní házení vrtule, při současném sledování teploty a vlhkosti vzduchu s cílem prověření možné závislosti právě na teplotě a vlhkosti. Na obrázku 2 je grafické vyhodnocení první zkoušky z výroby. Hodnota čelního házení je stanovena jako průměrná hodnota ze všech 32 měřených vrtulí. Tolerance čelního házení, kterou nesmí žádný z chladících modulů přesáhnout, je 2,5 mm. Z výsledků měření byla stanovena možná závislost mezi vlhkostí vzduchu a čelním házením vrtule. Pro ověření této závislosti bylo využito korelačního koeficientu vypočítaného programem Excel. Stanovená korelace mezi vlhkostí vzduchu a čelním házením vrtule je rovna koeficientu 0,7, což ukazuje určitou závislost. Otázkou pro další zkoumání je, jak se chovají hodnoty čelního házení v období delším než 3 dny po vylisování vrtule. Tohoto se týkala další zkouška ve výrobním procesu.



Obrázek 2: Výsledky první zkoušky z výroby.

V rámci druhé zkoušky ve výrobě bylo měřeno 6 kusů vrtulí. Celkový čas zkoušky byl 104 hodin s dalším proměřením po 94 hodinách. Princip zkoušky byl stejný jako v prvním případě. Výsledky tohoto měření jsou názorně prezentovány na obrázku 3.



Obrázek 3: Výsledky druhé zkoušky z výroby.

Koeficient korelace mezi čelním házením a vlhkostí vzduchu vypočtený za 104 hodiny zkoušky je 0,42. Při porovnání této hodnoty s korelačním koeficientem z první zkoušky 0,7, jež trvala 58 hodin, se projevuje odlišný vývoj čelního házení na vlhkosti vzduchu v čase delším než 3 dny. Tomuto nasvědčuje také fakt, že korelační koeficient mezi čelním házením potažmo deformací vrtule a vlhkostí vzduchu v prvním dni měření vyšel 0,86. Ve druhém dni pak hodnota koeficientu korelace klesla na 0,8, což ovšem ještě stále prokazuje dostatečně velikou závislost. Detailní přehled těchto hodnot je v tabulce 1. Z této závislosti je viditelná souvislost deformace výlisku po vystříknutí na stupni absorpce vlhkosti (kondicionace) výrobků, tudíž tyto dvě zkoušky potvrdily předpoklad, že čelní házení vrtule je v prvních dvou dnech od vylisování přímo závislé na procentu přijaté vlhkosti.

Tabulka 1: Tabulka porovnání 1. a 2. zkoušky ve výrobě.

	Čas po vylisování	korelační koeficient
První zkouška	za 11 hod	-0,81
	za 33 hod	0,72
	za 56 hod	0,76
Druhá zkouška	za 10 hod	0,86
	za 34 hod	0,80
	za 57 hod	0,23
	za 82 hod	0,04
	za 104 hod	0,42

Důležitým zjištěním pro firmu BEHR, je celkově malá změna deformace (čelního házení) vrtule v čase, což v praxi znamená možnost použití vrtulí přímo po vylisování. Není tedy

nutné vytvářet meziskladové zásoby pro již dříve zmiňovaný proces kondicionace. Průměrně se nárůst čelního házení pohybuje do 20 % potřebné tolerance.

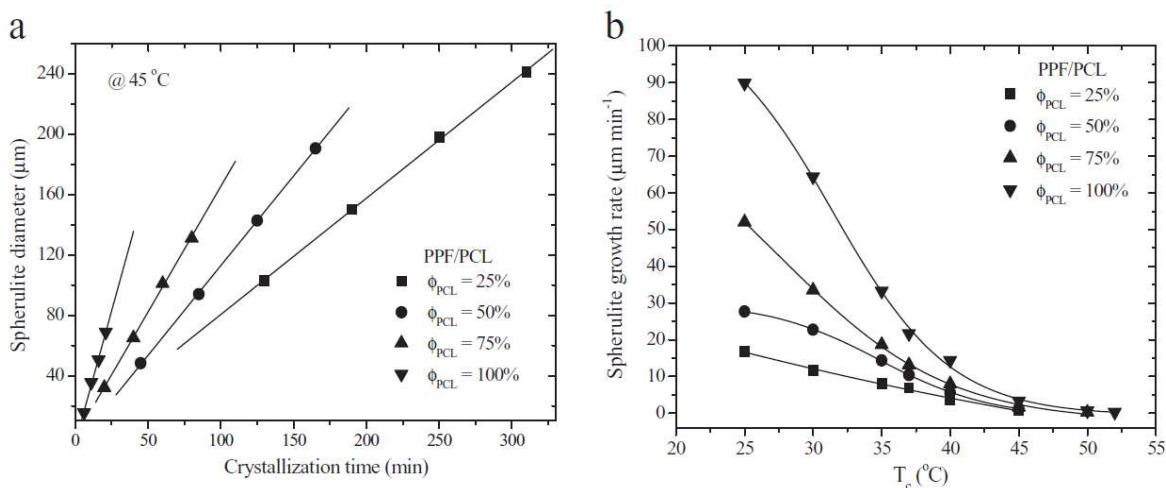
4 Příčiny praskání klipů u víka radiátoru

Houževnatost polyamidů může být ovlivněna nejen stupněm kondicionace plastového výlisku, ale také krystalinitou struktury. Pro zhodnocení vnitřní struktury a krystalinity materiálu bylo využito techniky DSC a polarizačního mikroskopu.

4.1 DSC analýza

Cílem práce bylo zjistit strukturální změny polyamidu v závislosti na rychlosti ochlazování. Pro simulaci tepelného zpracování plastových vzorků bylo využito přístroje PERKIN ELMER Z tepelně zpracovaných vzorků byla připravena fólie a její struktura zkoumána pomocí polarizačního mikroskopu. Pro zkoušku bylo zhotoveno 12 vzorků vybroušených z granulátu polymeru. Hmotnost jednotlivých vzorků se pohybovala v rozmezí od 18 do 22 mg. Tepelným zpracováním prošly dva vzorky současně, jeden byl použit pro následné vyhodnocení na DSC přístroji NETZSCH s podporou počítače. Druhý vzorek sloužil pro zkoumání strukturálních změn. V rámci režimu tepelného zpracování vzorků byl aplikován ohřev rychlostí $16^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na konečnou teplotu 330°C . Takto byly ohřívány všechny vzorky. Po dosažení teploty 330°C následovala výdrž na této teplotě po dobu 5 minut. Ochlazovací režimy byly zvoleny rychlostmi 2, 4, 8, 16, 32 a $64^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Úkolem bylo zjistit vliv rychlosti ochlazování na podíl krystalické fáze pomocí DSC analýzy.

Větší procento krystalické fáze vytváří polymer tvrdším, ale křehčím. Rozsah křehnutí závisí na procentu krystalizace a dokonalosti krystalických oblastí. Polymer má sférolitickou strukturu a jeho vlastnosti se liší v závislosti na velikosti, počtu a rozmístění sférolitů. Je zřejmé, že vlastnosti polymerů budou záviset na rychlosti ochlazování, neboť je předpoklad, že při pomalejším ochlazování se vytváří hrubější struktura se sférolity o větším průměru, a naopak při rychlejším ochlazování se vytváří jemnozrná struktura s malým průměrem sférolitů (viz obrázek 4) (2).

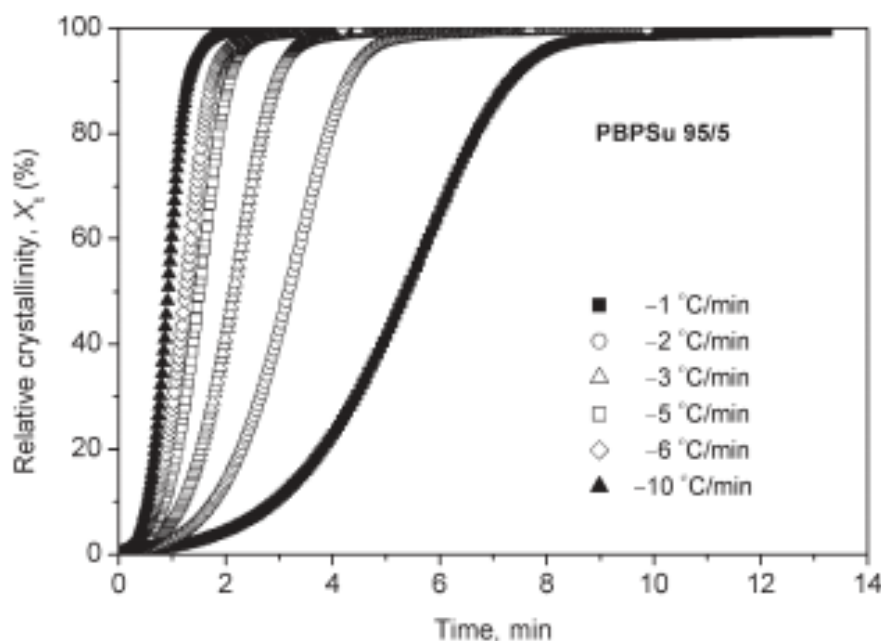


Obrázek 4: Lineární nárůst průměru sférolitů v závislosti na čase krystalizace (materiál PCL - Polycaprolactone a PPF/PCL - Polypropylene Fumarate/Polycaprolactone) směs krystalizuje izotermicky při 45°C . (b) Radiální růst sférolitů v závislosti na teplotě krystalizace (materiál PCL a PPF/PCL) (3).

Po tepelném zpracování byly vzorky vyhodnoceny technikou DSC v přístroji NETZSCH. Tato metoda umožňuje pomocí difference teplotního příkonu do etalonu a vzorku měřit teplotní změnu (energii), při ohřevu a ochlazení vzorků, potřebnou pro změnu fáze materiálu. Celý proces probíhá odděleně od okolního prostředí v ochranné atmosféře dusíku. (4)

Teplotní režim v DSC přístroji NETZSCH se sestával z ohřevu na teplotu 330 °C za rychlosti 10°C min⁻¹. Následovala výdrž na teplotě po dobu 5 minut a ochlazení rychlostí 5°C min⁻¹. Touto metodou byla vyhodnocena změna chování polyamidu při ohřevu po různých režimech tepelného zpracování. Výsledný graf z ohřevů všech šesti vzorků na DSC je vidět na obrázku 6. Data vyhodnocená pomocí termální analýzy programem NETZSCH Proteus jsou odečtena pro jednotlivé rychlosti ochlazení při tepelném zpracování (viz tabulka 2). Entalpie je energie potřebná pro natavení jednoho gramu polymeru, což odpovídá krystalinitě zkoumaného vzorku. Interval teplot zvolený pro vyhodnocení termogramů získaných při ohřevu vzorků je 220°C až 300°C.

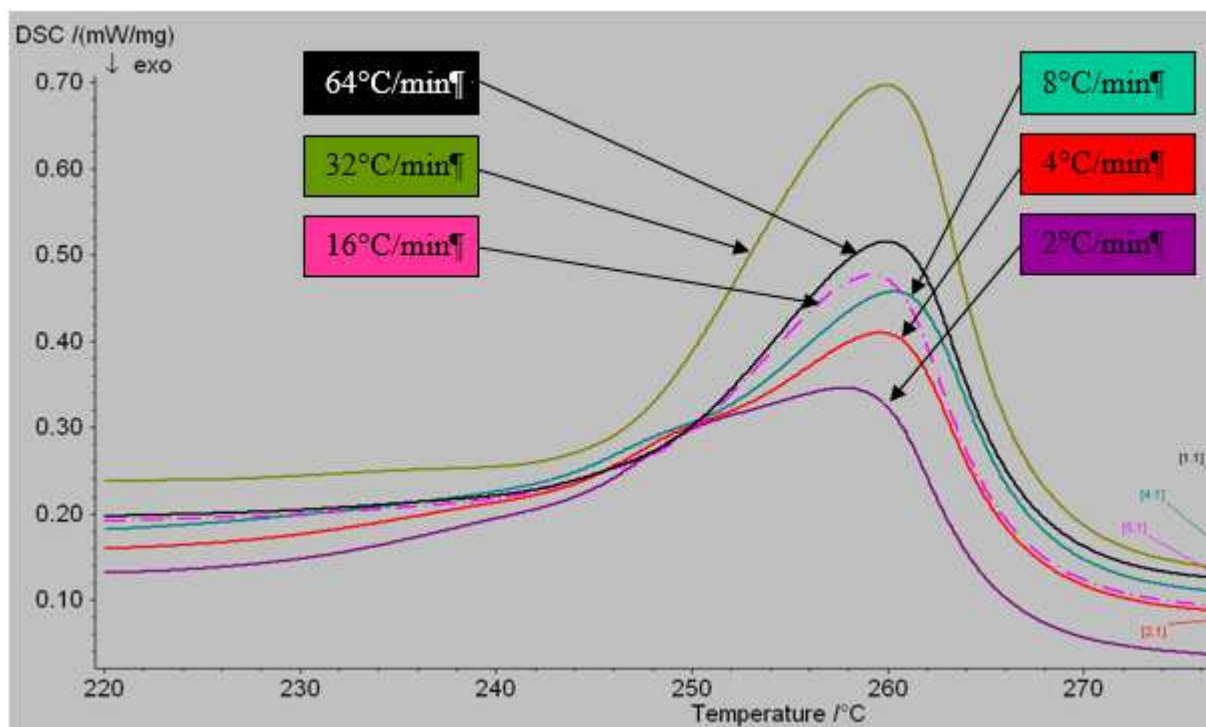
U jednotlivých vzorků s různým tepelným zpracováním můžeme předpokládat, že se zvyšující se rychlostí ochlazení, dojde dříve k vytvoření krystalické fáze. Tento předpoklad je potvrzen výzkumem provedeným na univerzitě Sun Yat-Sen, kde se zabývali podobnou problematikou u kopolymeru PBPSu (*poly(butylene succinate-co-propylene succinate)*). Na obrázku 5 je vyobrazeno šest různých režimů ochlazení kopolymeru. Z tohoto obrázku vyplývá, že čím rychleji budeme ochlazovat, tím dříve dosáhneme určitého procenta krystalinity. Například v případě, že budeme tento kopolymer ochlazovat rychlostí 10°C min⁻¹, dosáhneme již za 2 minuty téměř stoprocentní krystalickou strukturu. Ale při ochlazovací rychlosti 1°C za minutu dosáhne struktura za stejný čas krystalinity okolo 5% (5).



Obrázek 5: Relativní krystalinita jako funkce času, materiál PBPSu 95/5 pro různé rychlosti ochlazení (5).

Největší naměřená entalpie byla u vzorku s rychlostí ochlazení při tepelném zpracování 32°C.min⁻¹. Což neodpovídá původní hypotéze, kde byl předpoklad postupně narůstající krystalinity se zvyšující se rychlostí ochlazení. Není úplně zřejmé z jakých důvodů

se rychlost ochlazování $32^{\circ}\text{C min}^{-1}$ odchyluje od předpokládaného trendu, jelikož ostatní rychlosti ochlazování se chovají dle předpokladů. Pozitivním výstupem je, že se na DSC křivce neprokázala dodatečná dokrystalizace z důvodu rychlého ochlazení při tepelném zpracování.



Obrázek 6: Termogramy získané pomocí termické analýzy vyhodnocené pomocí softwaru firmy NETZSCH.

Tabulka 2: Analýza dat z DSC zařízení.

Tepelné zpracování	Analýza DSC		
Rychlost ochlazování [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	Entalpie [J/g]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	DSC [mW/mg]
2	34,39	258,0	0,2772
4	34,43	259,7	0,3006
8	35,50	260,5	0,3269
16	34,49	259,4	0,3534
32	47,88	259,9	0,5297
64	34,81	260,1	0,3688

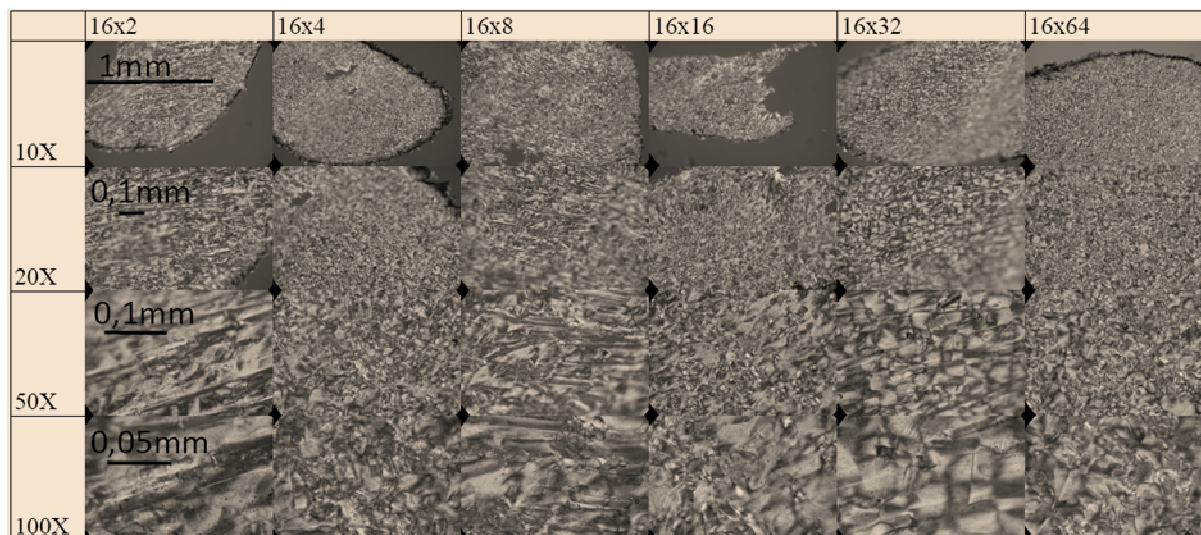
Tabulka 2 znázorňuje vzrůstající trend hodnoty entalpie s rostoucí rychlostí ochlazování při tepelném zpracování, což potvrzuje teorii dle výzkumu na univerzitě Sun Yat-Sen. Vzorek, který byl ochlazován pomaleji, má nižší krystalinitu než vzorek, který byl ochlazován rychle. V posledním sloupci tabulky je znázorněna hodnota označená jako DSC, představující příkon potřebný pro natavení 1 mg vzorku v okamžiku odečítané hodnoty teploty tání. S rostoucí rychlostí ochlazování roste také hodnota DSC, jedinou výjimkou je pouze hodnota

režimu ochlazování rychlostí $32^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Příčiny odchylek naměřených hodnot u vzorků po tepelném zpracování rychlostí ochlazování $32^{\circ}\text{C min}^{-1}$ od ostatních teplot budou předmětem dalšího zkoumání.

4.2 Polarizační mikroskopie

Současně s DSC analýzou probíhala také příprava fólií pro vyhodnocení jednotlivých struktur na polarizačním mikroskopu. Porovnání snímků jednotlivých struktur je vidět na obrázku 7. Na snímcích je zobrazena postupná změna struktury v závislosti na změně rychlosti ochlazování vzorků. V řádku je vypsána rychlost ohřevu [$^{\circ}\text{C min}^{-1}$] x rychlost ochlazování [$^{\circ}\text{C min}^{-1}$]. Ve sloupci jsou pak použité velikosti objektivů mikroskopu v řadě 10x, 20x, 50x a 100x

Stejně tak jako v DSC analýze i zde se vyčleňuje vzorek upravovaný teplem režimem s rychlostí ochlazování $32^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Jednoznačně vykazuje strukturu s nejvyšší krystalinitou a dobře viditelnými sférolity. Z ostatních snímků struktury není na první pohled patrná změna velikosti sférolitů se změnou rychlosti ochlazování. Jistá změna struktury jde vidět při porovnání rychlosti 64 s rychlostí 2°C za minutu.



Obrázek 7: Polarizovaná struktura PA66-GF30 přes polarizační mikroskop

Při přípravě vzorků je třeba dát pozor na orientaci skelných vláken. Folie pro rychlosti 2 a 8°C za minutu jsou nařezány ve směru natočení skelných vláken, což zhoršuje viditelnost sférolitů mikroskopem.

5 Předpoklady pro mechanické zkoušky

Nedílnou součástí této práce budou zkoušky mechanických vlastností, z nichž je třeba stanovit vliv míry kondicionace a krystalinity na změnu mechanických vlastností daného materiálu.

Dle výzkumu provedeného na univerzitě v Michigan má podstatný vliv na změnu mechanických vlastností míra kondicionace plastových výrobků (6). Podobným výzkumem

se zabývali také ve firmě BASF, kde zjišťovali závislost mechanických vlastností na různé koncentrace vlhkosti prostředí. (7)

Důležitým faktorem je také krystalická struktura. Polymery s většími sférolity mají nižší rázovou houževnatost než polymery se stejným procentem krystalinity, ale podstatně menšími sférolity. Také je vyzkoumáno, že polymery s menšími průměry sférolitů mají vyšší mez kluzu, vyšší teplotu křehkého porušení, menší protažení při přetržení a vyšší tendenci k lomům při tažení za studena než polymery, které mají sférolity větších průměrů. Vliv velikosti sférolitů na pevnost polymerů se vysvětluje analogicky jako efekt velikosti zrna na vlastnosti kovových materiálů. Toto vysvětlení předpokládá, že dislokace na hranicích zrn a na rozhraních jsou četnější v materiálech obsahujících malé sférolity. Je zapotřebí většího tlaku, aby došlo ke smyku. Toto vysvětlení může být částečně pravdivé, ale určitě není vhodné. Lomy ve sférolitických polymerech občas probíhají po hranicích sférolitů a občas probíhají skrze samotné sférolity. (2)

Tato práce se bude dále zabývat vlivem absorpce vlhkosti materiálu na změny mechanických vlastností. Mezi zkoumané veličiny budou patřit hodnoty meze pevnosti, tažnosti a rázové houževnatosti materiálu.

6 Závěr

Polyamidy jsou skupinou nejpoužívanějších semikrystalických polymerů v automobilovém průmyslu. Má spoustu vhodných fyzikálních a mechanických vlastností, které jsou do značné míry limitovány silnou afinitou polyamidů k vodě. Dosáhnout vhodné (tím i požadované) vlhkosti ve struktuře výrobku je klíčovým faktorem pro jeho bezpečné použití s ohledem na změny ročních období, nebo geografickou oblast, kde bude výrobek používán. Je proto důležité analyzovat změny vlastností v závislosti na změně vlhkosti prostředí.

V první části práce byl řešen problém skladování a kondicionace vrtulí ventilátoru u chladicího modulu motoru. Bylo potřeba prokázat vztah a míru ovlivnění absorpce vlhkosti ve struktuře na změny deformace po vylisování vrtule. Provedeny byly celkem tři zkoušky prokazující vysokou závislost velikosti deformace (čelního házení) vrtule na vlhkost okolního vzduchu v prvních dvou dnech po vylisování. Důležitým zjištěním byla celkově malá změna deformace, která nemůže ovlivnit kvalitu výrobku. Není potřeba využívat mezisklad pro temperaci výlisků, čímž můžeme snížit náklady až o 73 915 Kč za rok vzhledem k úspoře prostoru ve výrobě v závodě BEHR.

Druhá část se zabývá otázkou vlivu rychlosti ochlazování na změnu krystalinity výrobků. Krystalinita je jedním z faktorů ovlivňující kvalitu a mechanické vlastnosti plastových výlisků. Z provedeného výzkumu zatím nelze vyvozovat žádné konkrétní závěry. Dílčí dosažené výsledky budou předmětem dalšího zkoumání společně s výzkumem vlivu vlhkosti na změnu mechanických vlastností.

7 Seznam použitých zkratk

<i>DSC</i>	Differential scanning calorimetry (diferencialni skenovací kalorimetrie)	
<i>PA66-GF30</i>	Polyamid 6,6 s 30% skelných vláken	
<i>PBPSu</i>	Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)	
<i>PCL</i>	Polycaprolactone	
<i>PPF/PCL</i>	Polypropylene Fumarate/Polycaprolactone	
T_m	Teplota tavení	(°C)

8 Citovaná literatura

1. **Rhodia.** TECHNYL A 218 V30 BLACK 34 NG. *Solvay Group*. [Online] 14. 10 2011. [Citace: 22. 3 2013.]
http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_details.tcm?productCode=90027766&productName=TECHNYL+A+218+V30+BLACK+34+NG.
2. **L., MILLER M.** *The Structure of Polymers*. New York : Reinhold publishing corporation, 1968. 66-24452.
3. **Kan Wang, Stephen Jesse , Shanfeng Wang.** Banded Spherulitic Morphology in Blends of Poly. *Macromolecular Journals*. 12, 2012, Sv. 213, 1239–1250.
4. **BĚHÁLEK, Luboš.** *VLASTNOSTI A INŽENÝRSKÉ APLIKACE PLASTŮ*. Liberec : TUL – FS, Katedra strojírenské technologie, 2012.
5. **Shih-Fu, Ming Chen, You-Cheng Shih, Chi he Chen.** Nonisothermal crystallization kinetics of biodegradable Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. *Wiley InterScience*. 2010.
6. **George S. Springer, Chi-Hung Shen.** *MOISTURE ABSORPTION AND DESORPTION OF*. Michigan : THE UNIVERSITY OF MICHIGAN, 1976. AFML-TR-76 102.
7. **BASF Corporation.** *EFFECTS OF MOISTURE CONDITIONING METHODS ON MECHANICAL PROPERTIES OF INJECTION MOLDED NYLON 6*. Mount Olive, New Jersey : BASF, 2003. [Citace: 22. 3 2013.]
<http://www2.basf.us//PLASTICSWEB/displayanyfile?id=0901a5e18000488a>