

ניסוי כפיפה של פולימרים*)

1. מטרת הניסוי

- 1.1 הכרת ניסוי כפיפה של פולימרים.
- 1.2 קביעת מאפיינים של חוזק ומשיכות בניסוי כפיפה בעל שלוש נקודות.
- 1.3 לימוד ההתנהגות המכאנית של פולימרים כתלות בטמפרטורה.

2. פולימרים: מבנה, אפיון והתנהגות מכאנית

הפולימרים, כמשפחת החומרים ההנדסיים, עמדו לרשות האדם עוד מימי קדם. השימוש המוקדם בחומרים אלה הוא תוצאה מן השפע הרב בו הם מצויים בטבע כחומרי גלם: עץ לבנין, סיבים לחבלים ובדים, עורות, פרוות, שרפים שונים וכו'. הדרישה לפולימרים מלאכותיים גדלה במהירות עצומה והיום תעשיית הפולימרים היא מהגדולות בעולם.

2.1 המבנה הכימי ופולימריזציה של פולימרים

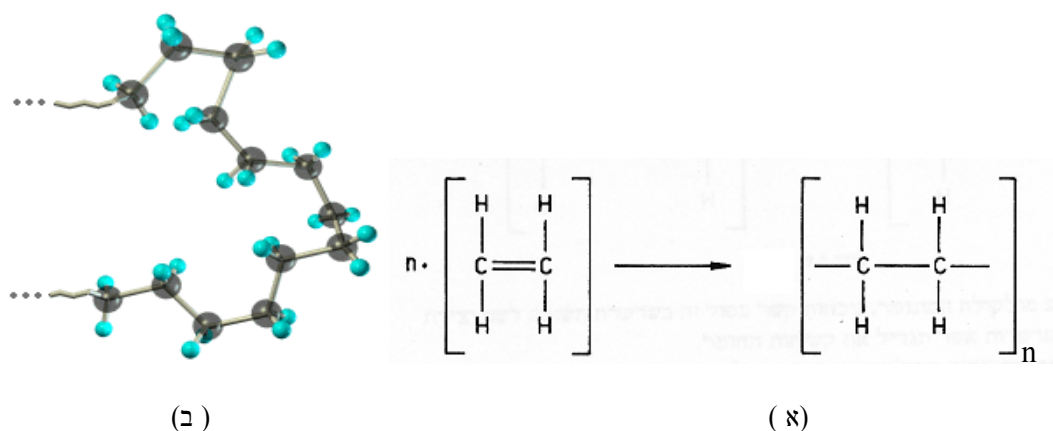
הפולימרים בנויים ממולקולות ענק המורכבות מיחידות יסודיות החוזרות על עצמן בצורת שרשרת. השם "פולימר" נגזר משתי מילים יווניות: "פולי" שפרושו "הרבה" ו-"מרוס" שפרושו "חלקיק". החוליה הבודדת בשרשרת קרויה **מונומר**. המשקל המולקולארי של פולימרים הוא עצום וכמה פולימרים מגיעים למיליוני יחידות משקל אטומי (a.m.u.). עבור חומרים אורגאניים פשוטים כגון סוכר או נפט, משקל מולקולארי שנע בין 50 ל-500 יחידות משקל. על פי ההשוואה של הפולימר לשרשרת ארוכה, ברור שעל היחידה הבסיסית – המונומר, להיות מצוידת לפחות בשני קשרים חופשיים אשר יאפשרו התקשרות בשרשרת בינה ובין יחידות נוספות. מבחינה זאת **הפחמן** בעל ארבעת הקשרים החופשיים מהווה בסיס נוח מאוד למולקולות הענק ולכן, לא פלא שהטבע בחר בו כאחד מהחומרי היסוד לקיום החיים. פולימרים על בסיס פחמן קרויים פולימרים אורגנים. בנוסף לפחמן גם לצורן ארבעה קשרים חופשיים והוא יכול לשמש כבסיס לפולימרים אנאורגאניים.

נוח מאוד לסווג את הפולימרים על פי אופן היצור שלהם. באופן בסיסי אפשר לחלק את הפולימרים לשתי קטגוריות: יצור על ידי **חיבור** (addition) ויצור על ידי **עיצובי** (condensation).

ייצור על ידי חיבור – נדרש להשתמש במונומר עם לפחות קשר כפול אחד. הדוגמה הפשוטה ביותר היא יצור הפוליאמילן. המונומר ממנו תורכב השרשרת הוא האתילן (איור 1). הריאקציה שיוצרת את הפולימר שוברת את הקשר הכפול בין פחמני האתילן לשני קשרים בודדים בכל פחמן. מונומר כזה המכיל קשר כפול אחד, נקרא **מונומר ביפונקציונלי** (bi-functional) ובעת הריאקציה הוא יצור שרשרת רוויה אשר אינה יכולה ליצור קשרים עם שרשרות אחרות. מונומרים המאפשרים שלושה או ארבעה אתרי

*) הפרק הוכן ע"י ד"ר יעקב אוניגובסקי

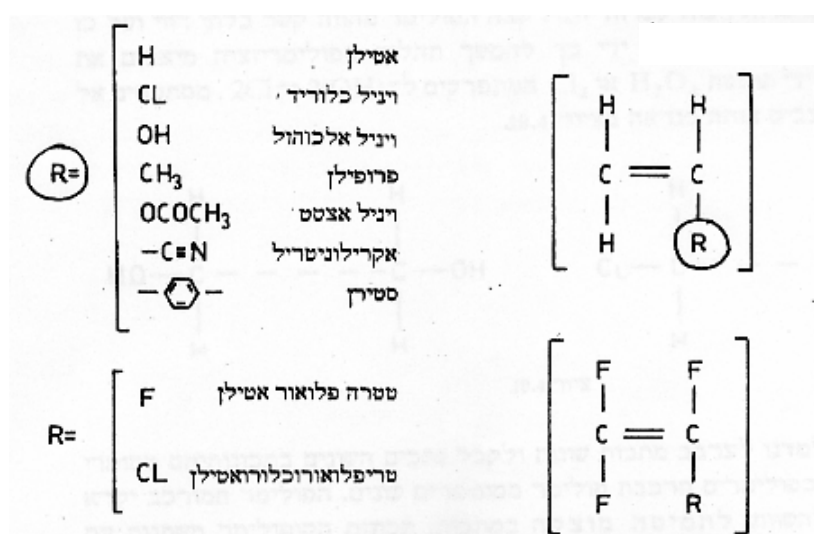
ריאקציה יקראו מונומרים טריפונקציונליים (three-functional) וטטרהפונקציונליים (tetra-functional).
ריאקציה מטיפוס הפוליאטילן מאפשרת יצור השרשרת ללא קבלת תוצרי לוואי. קיימות עוד ריאקציות רבות מאותו סוג על בסיס מונומרים הדומים במבנה לאטילן (איור 2).



איור 1. יצור הפולימר על ידי חיבור: א' - פולימריזציה האטילן, ב' - מולקולת פוליאטילן תלת-ממדית.

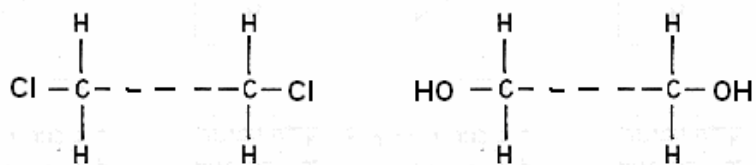
על מנת להתחיל את ריאקציה הפולימריזציה אין די להפגיש את המונומרים, אלא דרוש להניע את הריאקציה על ידי תוספת התחלתית של אנרגיה באמצעות חום, לחץ או על ידי קטליזאטור. שבירת קשר פחמני כפול דורשת השקעה של 610 kJ/mole וזאת אנרגיה גבוהה מאוד יחסית. אולם יצירת שני קשרים בודדים משחררת 694 kJ/mole ועל כן אין צורך להשקיע כמויות גדולות של אנרגיה בעת הריאקציה.

קצה הפולימר מהווה קשר בלתי רווי ועל כך בלתי יציב. כדי שלא תגרם הפרעה על ידי כך להמשך תהליך הפולימריזציה מייצבים את קצוות השרשרת על ידי תוספת H_2O_2 או Cl_2 המתפרקים ל- $2(OH)^-$ או $2Cl^-$ נספחים על ידי קצוות השרשרת ומייצבים אותה (איור 3).

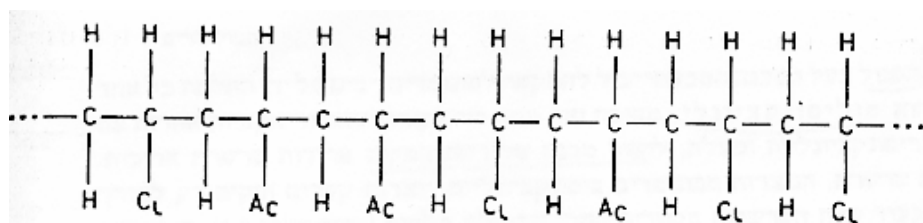


איור 2. מונומרים של ויניל כלוריד, פרופילן, ויניל אצטט, טטרה פלואור אטילן ופולימרים אחרים על בסיס מולקולת האטילן.

קו-פולימרים. ניתן להרכיב פולימר ממונומרים שונים. הפולימר המורכב יקרא קו-פולימר וניתן להשוותו לתמיסה מוצקה במתכות. התכונות שלו משתנות עם שינוי האחוז המשקלי של כל אחד מן המונומרים המרכיבים אותו. באיור 4 אפשר לראות לדוגמה את המבנה של קו-פולימר ויניל-כלוריד-ויניל-אצטט (vinyl-chloride-vinyl-acetate).



איור 3. אניונים OH^- ו- Cl^- נספחים על ידי קצוות השרשרת ומיצבים אותם.

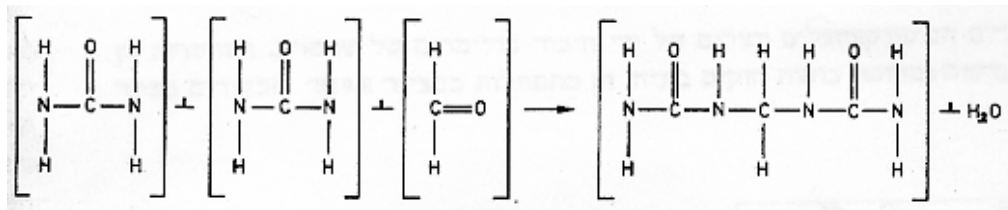


איור 4. המבנה של קו-פולימר ויניל-כלוריד-ויניל-אצטט (vinyl-chloride-vinyl-acetate)

לקו-פולימריזציה חשיבות רבה ביצור של גומי מלאכותי וכדאי להזכיר את ה- Buna-S , שהוא קו-פולימר של בוטדיאן וסטירן, אשר זכה לשימוש נפוץ בעת מלחמת העולם השנייה כשמרבית המדינות נותקו ממקורות אספקת הגומי הטבעי שלהן.

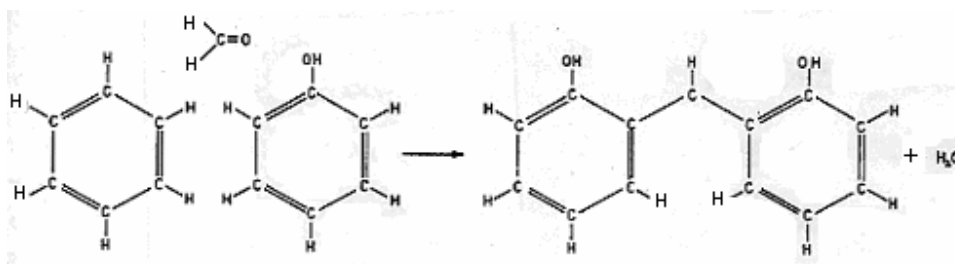
ייצור על ידי התעבות. פולימריזציה על ידי התעבות (condensation) מתרחשת כאשר נוצר בריאקציה, בנוסף לקשר השרשרת, גם תוצר לוואי. על פי רוב תוצר הלוואי הוא מולקולה פשוטה של H_2O , HCl או CH_3OH . באיור 5 אפשר לראות דוגמה לחיבור של שתי מולקולות שיתנן (urea) ומולקולה אחת של פורמלדהיד (formaldehyde) הנותנות מולקולה אחת ארוכה בתוספת מולקולת מים. כמובן שהשרשרת כוללת הרבה יותר מולקולות של מונומרים (אוריאה ופורמלדהיד). בריאקציה זאת לא דרושים קשרים כפולים כפי שדרוש היה ביצור על ידי חיבור. מסיבה זאת האוריאה יכולה להתחבר אל מונומר אחר במקום כל אחד מארבעת המימנים שלה ועל כן היא טטראפונקציונלית (tetra-functional). דוגמה ידועה עוד יותר היא פולימריזציה על ידי עיבוי של פנול ופורמלדהיד (איור 6). הפולימר המתקבל ידוע בשמו המסחרי בקליט (bakelite). הפנול בעל המבנה הטבעי יכול להתחבר למונומרים רבים על ידי החלפת כל אחד ממימניו ולכן הוא פוליפונקציונלי (polyfunctional). מסיבה זאת, ריאקציות עם מולקולות טריפונקציונליות ומעלה יוצרות מבנה של רשת במקום מולקולות שרשרות ארוכות.

מולקולות שרשרת, הנוצרות ממנומרים ביפונקציונלים יוצרות קשרים חזקים רק לאורך השרשרת בעוד שאת השרשראות מקשרים קשרי ון-דר-ולץ (Van der Waals) חלשים. פולימרים בעלי מבנה כזה קרויים **טרמופלסטיים**. הם מתרככים עם עליית הטמפרטורה ואז ניתן בקלות לשנות את צורתם. לעומתם חומרים מסוג הבקליט יוצרים **קשרים מצולבים** בין השרשרות. קשרים אלו הם קשרים קוולנטים חזקים או קשרים מימנים היוצרים מבנה של רשת תלת ממדית. חומר כזה לא מתרכך עם עליית הטמפרטורה ואי אפשר ליצור בו עיבור פלסטי. פולימרים בעלי מבנה כזה קרויים **טרמוסטים**.



פורמאלדהיד שיתנן (אוריאה)

איור 5. פולימריזציה על ידי התעבות נוצרת מולקולת מים כתוצר לוואי.

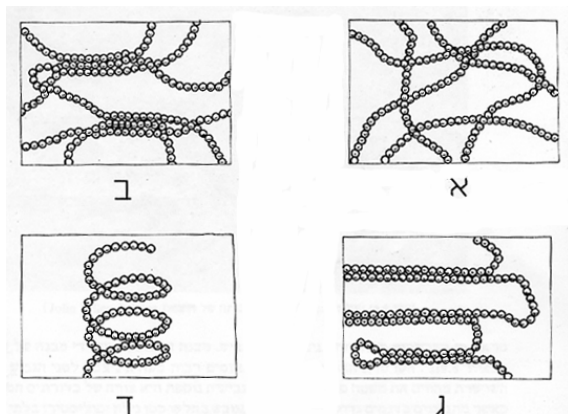


פנול

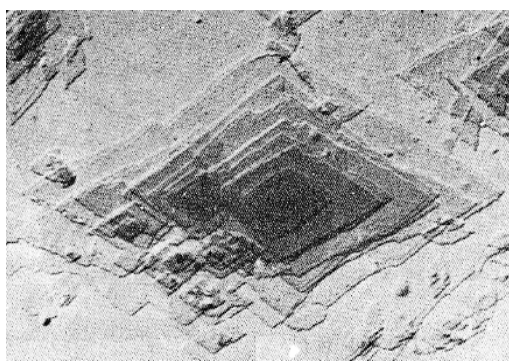
איור 6. פולימריזציה על ידי עיבוי של פנול ופורמלדהיד (השרשרת של בקליט).

2.2. מבנה ומורפולוגיה של פולימרים

שרשראות הפולימרים הביפונקציונלים הן ארוכות וגמישות ומחוסר כוחות חזקים ביניהן הן מתפתלות כבאיור 7א'. הכדורים באיור מייצגים את יחידת היסוד של הפולימר. אולם אם הפולימר נתון להשפעת כוח חיצוני בכיוון מסוים, (כמו כוח מתיחה) נוטות השרשרות להתיישר ולהסתדר בצורה מקבילה וליצור מבנה של גבישוניים. הכוחות המחברים את השרשרות המקבילות אינם גדולים, אך מספרם הגדול, המרווח והקבוע ביניהם מקנים לחומר קשיחות ניכרת. אפילו הפוליאיתילן בעל קשרי ון-דר-ולס חלשים בין השרשרות, מגלה אחרי גיבוש כזה עליית נכרת בקשיחות, בעמידה בפני שחיקה ובנקודת ההיתוך. אבל מבנה החומר אינו גבישי לחלוטין ויש בו אזורים מסודרים ואזורים אמורפיים (איור 7ב'). התגבשות יכולה להיות לא רק בין שרשרות שונות אלא גם על ידי קיפול שרשרת בודדה (איור 7ג') או בצורת סליל כבאיור 7ד'.

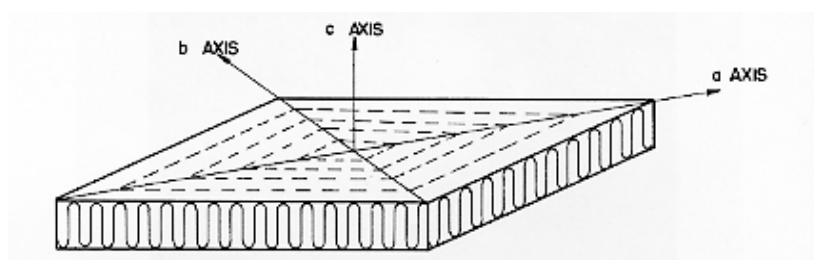


איור 7. מבנה של פולימרים:
 א'. שרשרות ארוכות וגמישות ללא כוחות חזקים (מצב אמורפי).
 ב'. מבנה עם אזורים מסודרים ואזורים אמורפיים.
 ג'. קיפול שרשרת בודדה (folding mode).
 ד'. שרשרת בצורת סליל.



איור 8. גבישים של פוליאטילן בצורתם שכבות

החלשים. למשל שרשרת פוליאטילן היא בעלת כוחות אלה חלשים ביותר מאחר שהיא סימטרית באורכה (איור 1). מולקולת פולי-ויניל-כלוריד (איור 2) היא בעלת דרגה גבוהה של פולריזציה היוצרת קשרי ון-דר-ולס חזקים. כתוצאה מכך פולי-ויניל-כלוריד הוא חומר קשיח מאוד בהשוואה לפוליאטילן. הפולימרים אחרים על בסיס אתילן עם טבעות של סטירן (styrene, איור 2) הם בעלי קשיחות גדולה יותר.



איור 9. קיפול של מולקולות הפולימר בלוחית (lamella) של גביש הפוליאטילן. מישורי הקיפול הם 110.

בתנאים מסוימים ובקירור איטי יכול פוליאטילן להתמצק בצורת גבישים יחידים. הגבישים הראשונים מופיעים בצורת שכבות מעוינות בעלות עובי אחיד כ-100Å בעוד שהשרשרות הארוכות פי כמה (איור 8). בדיקת קרני-X מראה כי השרשרות מסודרות בניצב לפני הגביש. מבנה זה מוסבר על ידי מבנה של קיפולים (איור 7ג'). השרשרת הארוכה מתקפלת פעמים רבות, כשהיא ניצבת לפני הגביש (איור 9).

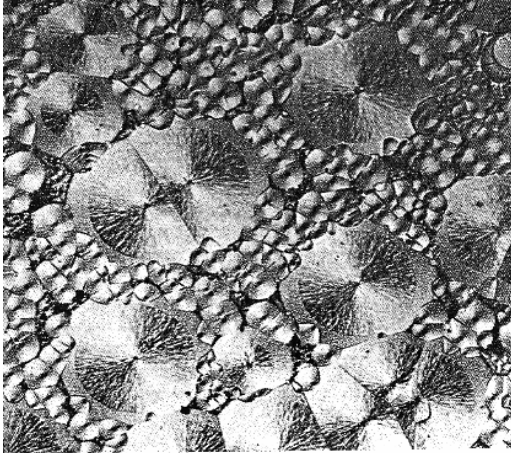
צורה גבישית נוספת היא צורה של **כדורונים** (spherulites) המתקבלת כאשר מתבוננים בדגמים גדולים של פולימר מגובש בחלקו (כמו ניילון ופוליסטירן בלתי משיכים) באמצעות **אור מקוטב** (איור 10). מוצאים שהם ניתן לראות כי הם מורכבים מרצועות מגובשות המתפרשות החוצה באופן רדיאלי ממרכזי הסימטריה הכדוריים. בדרך כלל, שרשרות הפולימר משיקות לכדורונים.

הנטייה להתגבשות של פולימרים וחוזק הקשר הגבישי תלויים במידה רבה במבנה ובהרכב השרשרת המשפיעים על כוחות ון-דר-ולס

2.3. מבוא לחומרים מרוכבים

חומר מרוכב ניתן להגדרה כצירוף מאקרוסקופי של שניים או יותר חומרים נפרדים, כאשר ביניהם מימשק (גבול) הניתן להבחנה. עם זאת, מכיוון שחומרים מרוכבים משמשים בד"כ בזכות תכונותיהם המבניות, ניתן

להגביל את הגדרתם לכלול רק חומרים המכילים חומר מחזק (כגון סיבים או חלקיקים) הנתמך ע"י חומר מקשר (מטריצה). חומרים מרוכבים הם בד"כ בעלי פאזה בלתי רציפה של סיבים או חלקיקים יותר מפאזה המטריצה הרציפה.



איור 10. כדורונים של פוליאטילן באור מקוטב.

2.3.1. סיווג חומרים מרוכבים

חומרים מרוכבים ניתנים לסיווג במספר אופנים. סיווג ראשוני הוא עפ"י צורת החומר המחזק (איור 11):

- חומר מרוכב המחזק ע"י חלקיקים –

particulate composites

- חומר מרוכב המחזק ע"י סיבים – **fibrous composites**

- חומרים העשויים משכבות של חומרים שונים – **laminated composites**

Particulate composites

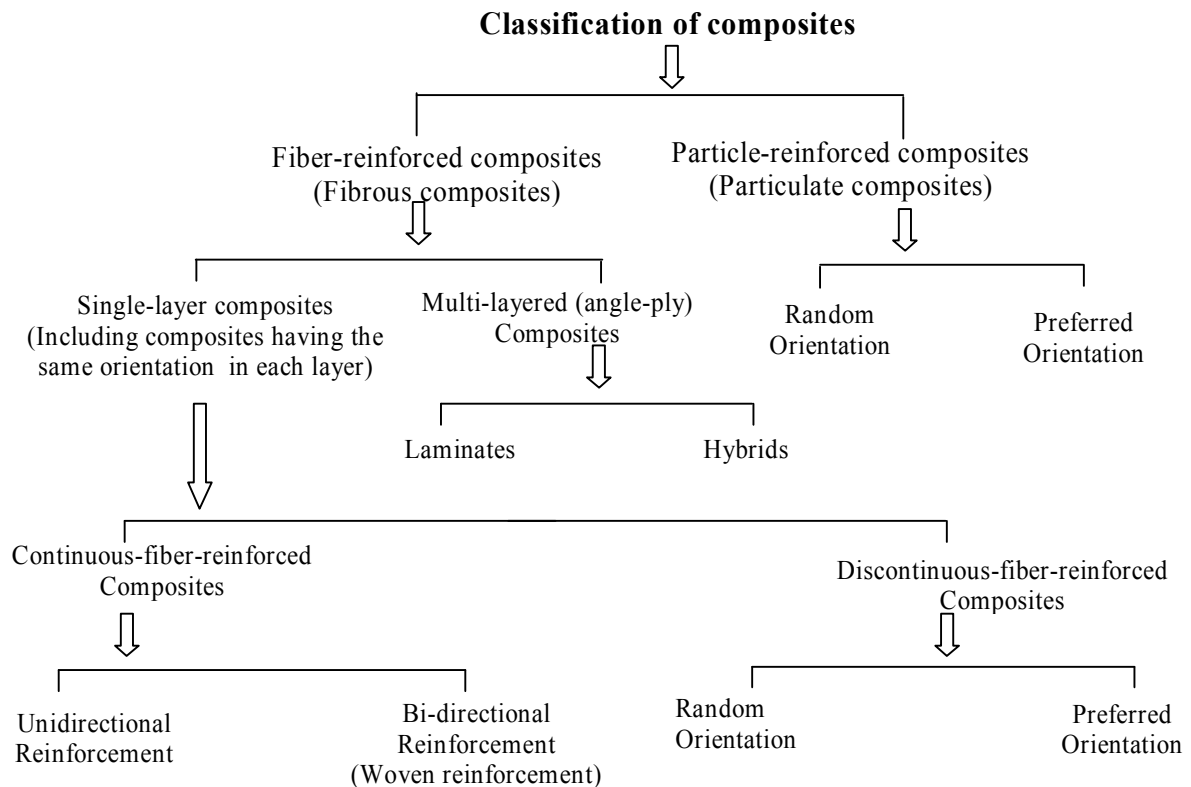
חומרים מרוכבים המחזקים ע"י חלקיקים כוללים את אלו המחזקים ע"י כדורים, מוטות, פתיתים וצורות רבות אחרות שהן בערך שוות-צירים. החלקיקים הקשים יעילים בהעלאת הקושי של החומר המרוכב, אך אינם מהווים פוטנציאל לחזק רב, בשל ריכוז המאמצים הגבוה בחומר המטריצה הסמוך.

ישנם חומרים המכילים חלקיקים כ"מילוי". מטרת חלקיקי המילוי יכולה להיות לדוגמא הפחתת העלות. בשונה מאשר חיזוק. כאשר פתיתים דקים מונחים באופן מקביל, הם יכולים להיארז בצפיפות מרובה ועל-כן עשויים לגרום לחיזוק יעיל יותר (מאשר חלקיקים כדוריים לדוגמא). לכן חשובה ההבחנה בין חלקיקים בעלי כיווניות אקראית לבעלי כיווניות מועדפת.

חומרי החלקיקים (particulate composites) חלקיקי המילוי יכולים להיות כל שילוב שהוא של חומרים מתכתיים ואל-מתכתיים, לדוגמא: *cermets* (קרמיקה + מתכת), סיבים אנאורגאניים + חומרים פולימריים וכדומה.

Fibrous composites

החומרים המרוכבים הסיביים תפסו את מקומם כסוג החשוב ביותר של חומרים מרוכבים, מאחר והם בעלי יכולת להשגת חוזק גבוה מאוד, וזאת בשל החוזק הגבוה הנוצר לאורך הסיבים או החוטים הדקים. חומרים מרוכבים המחוזקים ע"י סיבים, מכילים חומרים מחוזקים בעלי מימד אורך הגדול בכמה סדרי גודל מאשר ממדי חתך הרוחב שלהם.



איור 11: סיווג חומרים המרוכבים

מלאנים (fillers) משמשים להפחתת המחיר ולשיפור תהליך הייצור והיציבות המימדית. הסיבים חזקים יותר מהחומרים הנפחיים בגלל האוריינטציה המועדפת של המולקולות לאורך כיוון הסיב והמספר המופחת של הפגמים הנוכחים בסיב לעומת חומר נפחי. למשל, מודול נפחי של זכוכית הוא נמוך (1.5-5.8 GPa), אך אותו החומר בצורת סיב מגיע ל-72.3 GPa.

שימוש בסיבים רציפים עבור יישומים מבניים הוא הסיבה העיקרית לשיפור משמעותי של התכונות המכאניות. לכן, לדוגמא, תכונות זחילה או הרפיית מאמצים בחומרים מחוזקים עם סיבים חתוכים (whiskers, chopped fibers) או חלקיקים הן ירודות יחסית גם בטמפרטורת החדר.

Single layer composites

חומר מרוכב המכיל מס' שכבות נפרדות בעלות אותה כיווניות ואותן התכונות, המחוברות יחדיו (ע"י אותו חומר מטריצה).

בחומרים מרוכבים חד-שכבתיים ניתן להבחין בין חומרים רציפים ובלתי רציפים, כאשר חומר מרוכב נחשב כחומר מרוכב המחוזק ע"י סיבים בלתי רציפים או קצרים אם תכונותיו משתנות כשמשנים את אורך הסיבים. הוא יכול להיות בעל כיווניות מועדפת או כיווניות אקראית. מצד שני, אם אורך הסיב הנו כזה שכל הגדלה נוספת באורך אינה מגדילה את מודול האלסטיות של החומר המרוכב, למשל, החומר המרוכב נחשב כחומר מרוכב המחוזק ע"י סיבים רציפים או ארוכים.

לא ניתן לשלוט בקלות בכיווניות של הסיבים הקצרים או הבלתי רציפים בחומר מרוכב (ברוב המקרים כיווניות אקראית של סיבים קצוצים *chopped fibers*). לכן רוב החומרים המרוכבים בעלי סיבים רציפים (או החוטים הרציפים) מכילים סיבים דומים באורכם לממדיו הכוללים של החלק המרוכב.

חומר מרוכב המחוזק ע"י סיבים רציפים יכול להיות:

- חד-כיווני (*unidirectional*).
- דו-כיווני (*bi-directional*): woven, stitched mat.
- אקראי (*random*): continuous strand mat.

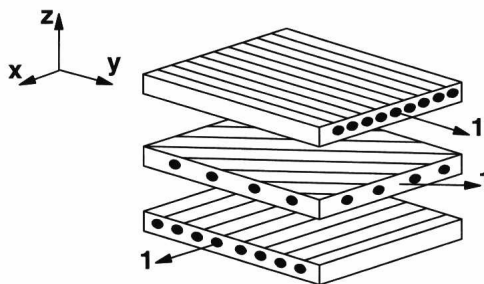
חומר מרוכב חד-שכבתי בעל כוון אחיד (*unidirectional*) ניתן לייצור ע"י הנחת הסיבים הארוכים מקבילים והרווייתם בחומר מטריצה שרפי (לדוגמא שרף פוליאסטר או אפוקסי). צורה זו של סיבים pre-impregnated נקראים בקיצור *prepregs*. ה- *prepregs* מחוברים יחדיו בכיוונית שונה ליצירת השכבות. חיזוק רציף ניתן לקבל גם בכיוון שני כדי לספק תכונות מאוזנות יותר (*bi-directional reinforcement*).

המאפיינים המרכזיים של חומר מרוכב בעל אוריינטציה של סיבים הם יחס גבוה של חוזק למשקל שליטה באנאיזוטרופיות- כי ניתן לשנות בקלות את היחס בין התכונות בכיוונים השונים.

Multiplay (angle-ply) composites

הם חומרים מרוכבים רבי-שכבתיים (*laminates*). כל שכבה

או lamina הינה חומר מרוכב חד-שכבתי, אך הכיווניות של השכבות משתנה. אם הזווית בין השכבות שווה ל- 90° , החומר המרוכב נקרא: cross-ply composite. ע"מ לעמוד בכל העומסים המיושמים מוסיפים שכבות באוריינטציות שונות (איור 12).



איור 12 : הרכבת laminate משלוש שכבות

החוזק והקשיחות ליחידת משקל של החומר רב-שכבתי בכיוון נתון הינם נמוכים מהערכים המרביים בחומר מרוכב בעל כיוון אחיד (unidirectional). מבנה השכבות יכול להיות מבנה פשוט - simple laminate - שבו השכבות השונות עשויות מחומר זהה, או - hybrid laminate - בו השכבות השונות עשויות מחומרים שונים (לדוגמא, חיזוק ע"י תערובת של סיבי בורון ופחמן). ההכלאה הנפוצה ביותר הנה מבנה **סנדביץ'**. ליבה קלת משקל כגון מבנה ספוגי או כוורת, המונחת בין שתי פאות חזקות וקשיחות. הליבה מפרידה בין שתי פאות, כך שמומנט ההתמד של הפאות גדול והתוצאה הנה קשיחות גבוהה לכפיפה, בעוד הליבה מקטינה את המשקל והמחיר של התוצר.

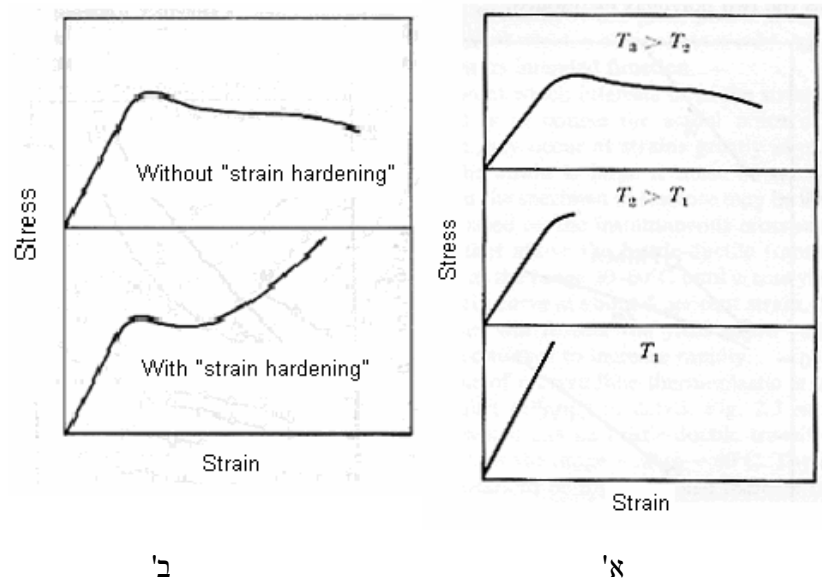
Non-fibrous laminate composites

חומרים אלו המורכבים משתי שכבות או יותר, כאשר שניים ממימדיהן גדולים הרבה יותר מאשר השלישי. דוגמאות לחומרים מרוכבים שכבתיים הן:

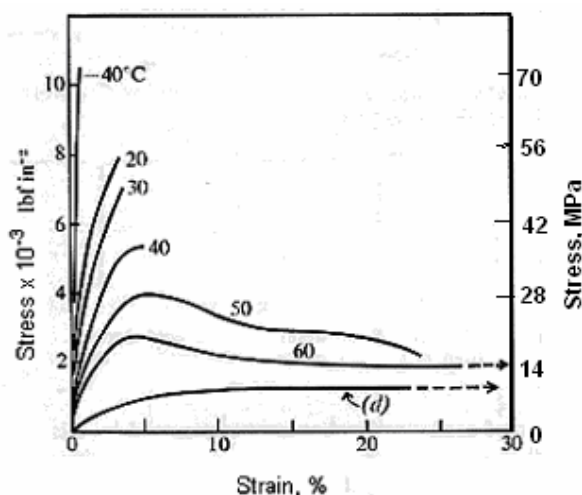
- Bimetals (לדוגמא חיישן של תרמוסטט).
- Clad metals (לדוגמא הגנה בפני קורוזיה).
- Laminated glass (זכוכית + פלסטיק).
- Plastic-based laminates (לדוגמא, מערך של זכוכית או ניילון עם שרפים שונים להשגת חומר מרוכב קל משקל) .

2.4. התנהגות מכאנית של פולימרים

ההתנהגות המכאנית של פולימרים תלויה באופן משמעותי בטמפרטורה. תחום הטמפרטורות בו משמשים מרבית הפולימרים אינו גדול והוא נע בין כמה מעלות מתחת לאפס ועד ל- $200-250^{\circ}\text{C}$. עליית הטמפרטורה גורמת לשינוי בצורת עקומת המאמץ-עיבור לטרמופלסט פריך (איור 13'). עיבור פלסטי גדל במידה רבה עם עליית הטמפרטורה, מ- 1-2 % במצב פריך עד 100% – 500 באזור המשיך. שבר פריך ניצב בדרך כלל לכוון המאמץ. אם מתרחש עיבור פלסטי, פני השבר מראים גם שבר גזירה נטוי לכוון המאמץ. השינוי משבר פריך לשבר משיך נקרא **מעבר פריך-משיך**. בטבלה 1 ניתן לראות כי טמפרטורת המעבר הזכוכית וטמפרטורת המעבר פריך-משיך (brittle-ductile transition) עבור פולימרים בקצב מתיחה רגיל. לאחר נקודת הכניעה יכול הפולימר להתנהג בשתי צורות: ללא עליית המאמץ (איור 13'ב' עליון) או להציג הקשיית עיבורים (איור 13'ב' תחתון) ואז נקודת הכניעה היא פרמטר פחות חשוב. שני סוגי התנהגות אלה תלויים בקצב ההעמסה ובטמפרטורה ויכולים להתגלות באותו פולימר. את השפעת הטמפרטורה על מאמץ הכניעה, החוזק וההתארכות לשבר (עקומות מאמץ-עיבור) בניסוי מתיחה של פולימתיל-מטאקרילט (PMMA) מצולב ניתן לראות באיור 14. מעל לטמפרטורת המעבר הזכוכית החומר הוא "דמוי גומי" והתנהגותו מתוארת בעקומה d.



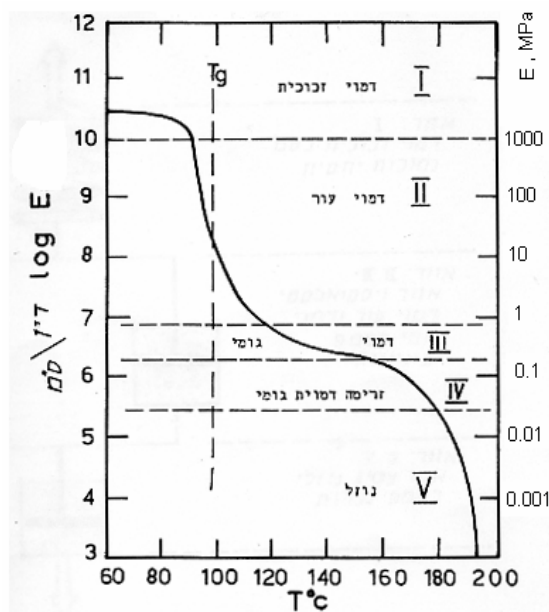
איור 13. (א) עקומות מאמץ-עיבור של חומר לטרמופלסטי פריך בטמפרטורות שונות (ב) אותן עקומות של פולימר משיך ללא הקשיית עיבורים ועם הקשיית עיבורים.



איור 14. עקומות מאמץ-עיבור של PMMA בטמפרטורות שונות. עקומת d מראה התנהגות דמויית גומי של חומר טרמופלסטי מצולב מעל T_g .

טבלה 1. טמפרטורת מעבר זכוכיתי T_g (glass transition) וטמפרטורת מעבר פריך-משיך T_b (brittle-ductile transition) מתאימות לקצב מתיחה רגיל בכמה פולימרים

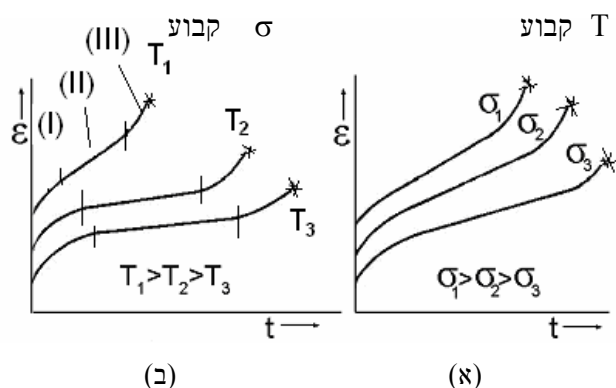
	T_g °C	T_b °C
PMMA	105	45
Polycarbonate of bisphenol A	150	-200
Rigid PVC	74	-20
Natural Rubber	-70	-65
Polystyrene	100	90
Polyisobutylene	-70	-60



איור 15. מודול אלסטיות E של פוליסטרן כתלות בטמפרטורה.
אזורי ההתנהגות: I – דמוי זכוכית, II – דמוי עור, III – דמוי גומי, IV – זרימה דמוית גומי, V – נוזל.

איור 15 מראה את שינוי מודול האלסטיות של פוליסטרן כתלות בטמפרטורה. עקומה זו טיפוסית לכל החומרים הטרימופלסטים. בעזרת מערכת של קפיצים ובוכנות (אנלוגיה מכאנית) ניתן להבין את ההתנהגות המכאנית של פולימרים (איור 15). הקפיצים מאפשרים עיבור אלסטי הפיך והבוכנות מאפשרות תנועה צמיגה של חומר ניוטוני (Newtonian). בטמפרטורה נמוכה החומר הוא קשה, חזק, ופריך ויש לו בקירוב הראשון רק עיבור אלסטי (אזור I דמוי זכוכית). המעוות נוצר כתוצאה ממתחת הקשרים בשרשרות ואילו השרשרות עצמן אינן יכולות לנוע זו על גבי זו לשם קבלת עיבורים גדולים יותר. המאמץ משתנה לפי החוק הוק (Hookean material).

אזור II דמוי העור ו-III דמוי הגומי הם אזורים של דפורמציה ויסקואלסטית, בהם ישנה ירידה תלולה במודול אלסטיות עם עליית הטמפרטורה (אזור II). התכונות הויסקואלסטיות של חומרים, אותן מודדים בדרך כלל במשך זמן ארוך יחסית הן זחילה (creep) ושיחרור מאמצים (stress relaxation). בניסוי זחילה מתרחש עיבור פלסטי של חומר תחת מאמץ קבוע.

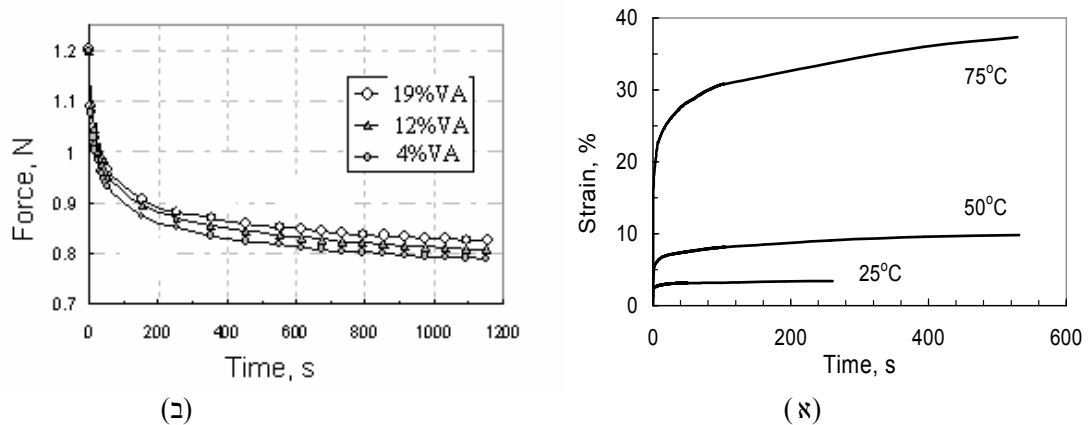


איור 16. השפעת המאמץ (א) והטמפרטורה (ב) על עקומות זחילה.

בדרך כלל קיימים שלושה שלבים של זחילה: I - (primary creep) - כאשר קצב הזחילה $\dot{\epsilon}$ יורד בהתחלת הניסוי, II - (secondary creep) - כאשר $\dot{\epsilon}$ נשאר בערך קבוע, ו-III - (tertiary creep) - כאשר $\dot{\epsilon}$ גדל באופן משמעותי עד לשבר (איור 16).

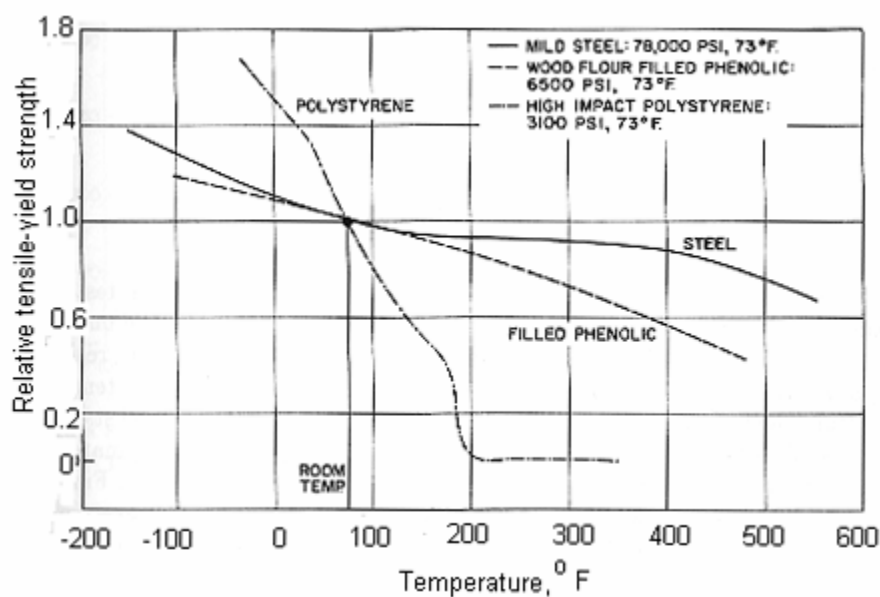
דוגמה להתנהגות של דגם שטוח של פוליאטילן לא מצולב בעל עובי 0.4 מ"מ מתוארת בציור 17א'. בניסוי זחילה במאמץ קבוע העיבור הכללי גדל בצורה דרסטית עם עליית הטמפרטורה. ניסוי שיחרור מאמצים

עושים בעיבור כללי קבוע (בתחילה העיבור הוא אלסטי, מתאים למאמץ הנמוך ממאמץ הכניעה) ובהמשך הניסוי חלה ירידה במאמץ הקשורה לדפורמציה פלסטית של החומר. באיור 17 ניתן לראות ירידה משמעותית בכוח המופעל על יריעות המכילות קו-פולימר אתילן-וויניל-אצטט (EVA) בעלות ריכוז שונה של וויניל-אצטט (VA): במשך 100 שניות הכוח ירד ב-25%.



איור 17. התנהגות ויסקואלסטית של פוליאיתילן בניסויי זחילה (א) והרפיית מאמצים (ב)
 (א) פוליאיתילן בעובי 0.4 מ"מ ללא אוריינטציה $\sigma = 3.8 \text{ MPa}$.
 (ב) יריעה בעובי 0.015 מ"מ וריכוז שונה של VA. $(25^\circ\text{C}, \sigma_0 = 16 \text{ MPa} = 0.6 \text{ of YP})$.

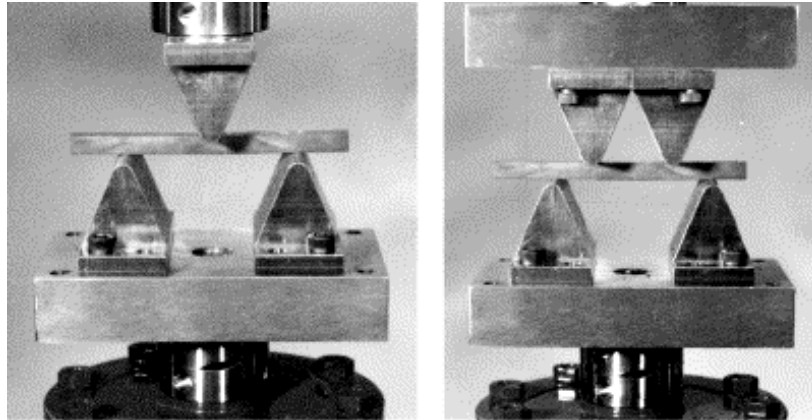
הוא התלות החזקה של התכונות המכאניות בטמפרטורה היא אחד מהחסרונות של פולימרים. למשל החוזק היחסי של פלדה רכה כמעט לא משתנה עם עליית טמפרטורה אבל החוזק היחסי של פוליסטירן יורד בצורה דרסטית. שרף פנולי (phenolic) הממולא בקמח עץ מראה יציבות הרבה יותר גבוהה לעליית טמפרטורה (איור 18).



איור 18. השפעת הטמפרטורה על המאמץ הגבולי יחסי של חומרי מבנה.

2.5. עקרונות של ניסוי כפיפה (flexural or bending test)

אחד המאפיינים הבסיסיים של ניסוי כפיפה הוא אי-הומוגניות של העיבור (ציור 19). לכן בדגם כפיפה העיבור והמאמץ תלויים במקום לאורך הדגם ויחסית לציר הניטרלי של שטח החתך.



3-point bend

4-point bend

איור 19. ניסוי כפיפה בעלי שלוש וארבע נקודות

2.5.1. כפיפה אלסטית

בתורת החוזק של קורה פשוטה (simple-beam theory) יש שלוש הנחות בסיסיות לכפיפה אלסטית טהורה (בהיעדר כוחות גזירה):

א' - שטחי החתך של הדגם שהיו שטוחים ואנכים לצירי הקורה לפני הכפיפה הם כולם נשארים שטוחים ואנכים לצירי הקורה בעת הניסוי,

ב' - כל ה"סיבים" האורכיים כפופים בצורת קשתות מעגליות קונצנטריות,

ג' - מצב המאמצים הוא חד-ממדי ומקיים יחס קבוע בין העיבור למאמץ. ההנחה הראשונה נותנת התפלגות ליניארית של מתיחה ולחיצה של הסיבים (איור 20a).

$$e_x = \ln\left(1 - \frac{y}{R_n}\right) \quad e_x = -\frac{y}{R_n} \quad \text{הם בהתאמה:}$$

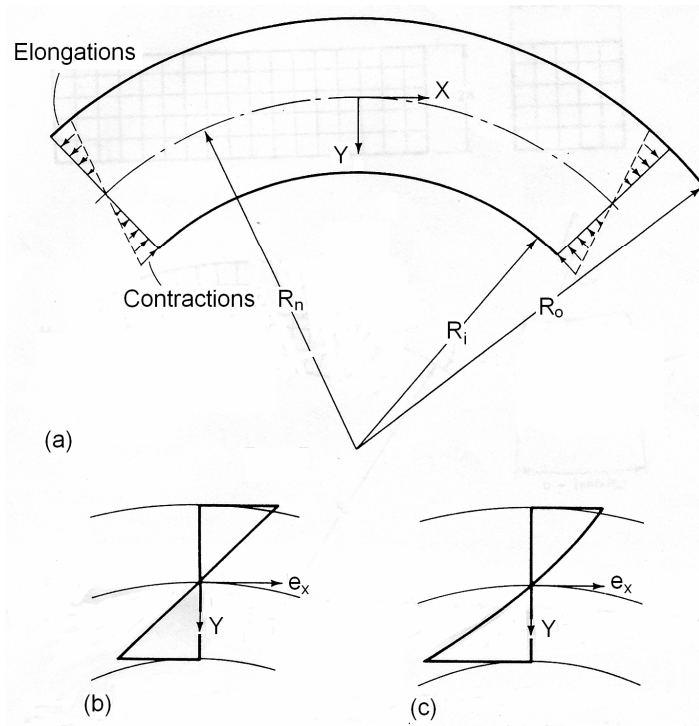
R_n הוא רדיוס העקמומיות של הציר הניטרלי. במקרה שעיבור הכפיפה קטן מ-0.1, ההבדל בין מאמץ הנדסי למאמץ האמיתי הוא פחות מ-5 אחוז. לכן אפשר להשתמש בניסוח ההנדסי של חוק הוק לחומר אלסטי ליניארי:

$$e_x = 1/E [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

E הוא מודול אלסטיות ו- ν הוא מקדם של פואסון (Poisson). מן ההנחה השלישית $\sigma_z = \sigma_y = 0$ ואז

$$\sigma_x = -E \frac{y}{R_n}$$

הציר הניטרלי הוא הקו שבו מתאפס לאורך כל הקורה המכופפת: $\int_A \sigma_x dA = 0$



איור 20. התפלגות ליניארית של מאמצי מתיחה ולחיצה בסיבים (a), התפלגות של עיבור הנדסי (b), התפלגות של עיבור אמיתי (c). R_n, R_i, R_o הם רדיוסי הציר הניטרלי, פנימי והחיצוני בהתאמה.

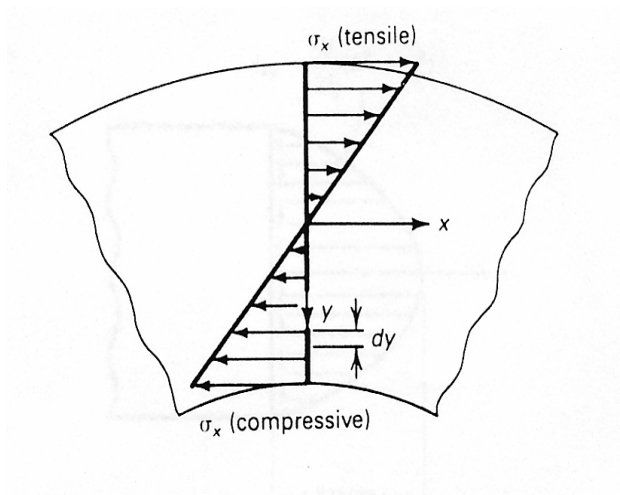
המומנט הראשון של המאמצים בשטח החתך יחסית לציר הניטרלי הוא מומנט הכפיפה M :

$$M = - \int_A (\sigma_x dA) y$$

רדיוס העקמומיות של הקורה הוא:

$$R_n = - \frac{E}{M} I_z \quad (\text{איור 21})$$

I_z הוא מומנט האינרציה של שטח החתך יחסית לציר המרכזי Z .



איור 21. התפלגות המאמץ הליניארית בקורה

2.5.2. כפיפה אלסטית - פלסטית

$$\sigma_{yp} \text{ הסיב } \frac{h}{R_n} = \frac{\sigma_{yp}}{E} \cdot (e_x)_{\max}$$

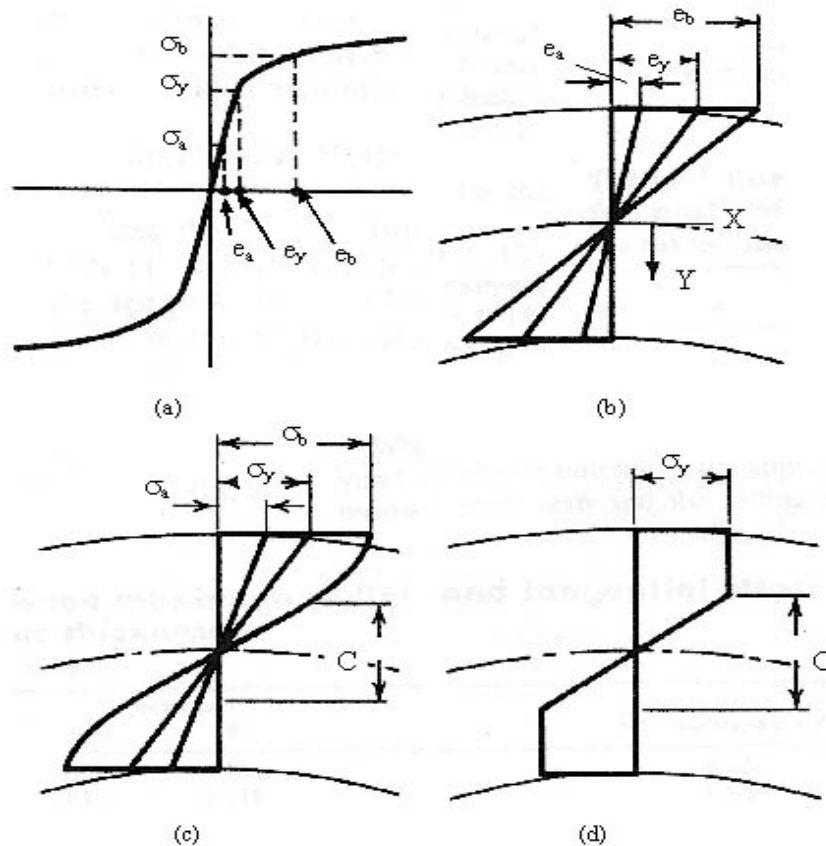
פה $h = y_{\max}$ הוא חצי עובי הדגם ו- σ_{yp} הוא מאמץ הכניעה. במאמץ כפיפה מעל σ_{yp} הקורה כוללת ליבה (core) אלסטית: $C = 2R_n(\sigma_y/E)$ ושני אזורים חיצוניים בהם חל עיבור פלסטי. לניתוח מדויק של כפיפה אלסטית-פלסטית צריך לקחת בחשבון את תזוזה של הציר הניטרלי לעומת הציר המרכזי וגם מאמצים רדיאליים.

אבל בקירוב הראשון אנו יכולים להשתמש בהנחות של תיאורית הקורה הפשוטה. אזי מיקומו של הציר הניטרלי תואם עם מיקום הציר המרכזי וכו'.

עבור קורה בעלת עקומת מאמץ-מעוות אשר מוצגת באיור 22א' ניתן לראות פיתוח של עיבור אורכי ומאמץ אורכי בשלבי הכפיפה שונים (באיורים 22ב' ו-22ג').

משוואה כללית עבור הקשר בין M ו- R_n בכפיפה אלסטית-פלסטית לא קיימת, אך לחומר אלסטי-פלסטי אידאלי בו התפלגות המאמצים מוצגת באיור 22ד' התקבלה המשוואה הבאה (ישימה עבור $C/2h \leq 0.02$)

$$R_n = \frac{E}{\sigma_y} \left[3 \left(\frac{\sigma_{yp} b h^2 - M}{b \sigma_{yp}} \right) \right]^{0.5}$$



איור 22. התפלגות העיבור ומאמץ בקורה. (a): עקומת מאמץ-עיבור, (b): התפלגות ליניארית של העיבור (c): התפלגות המאמץ, (d): התפלגות המאמץ בחומר אלסטי-פלסטי אידאלי.

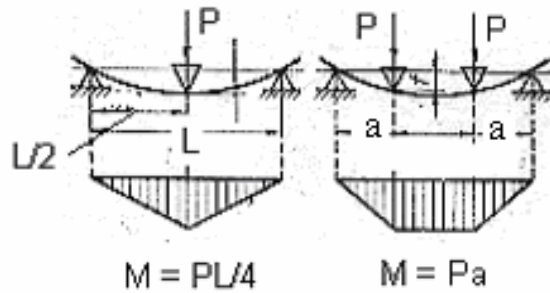
2.5.3. ניסויי כפיפה ב- 3 ו- 4 נקודות (כפיפה מרוכזת וכפיפה טהורה)

בדרך כלל משתמשים בניסוי כפיפה בעל שלוש נקודות (איורים א19, א23), אך במקרים רבים עדיף לעשות ניסוי בעל 4 נק' (איור ב23) שמאפשר לבדוק את תכונות הכפיפה בכל התחום בין שתי נקודות מגע עם החוטמים (אזור של כפיפה טהורה).

בסכימה א23, $M_{max} = PL/4$, בסכימה ב23

$M_{max} = Pa$ הוא מרחק בין התמוכות

(support span). a הוא המרחק בין התמוכה לנקודות הפעלת הכוח.



(א) (ב)

איור 23. סכימת מומנטי כפיפה בניסוי שלוש נקודות (כפיפה מרוכזת). ובניסוי ארבע נקודות (כפיפה טהורה) עם נוסחות למומנט המקסימלי

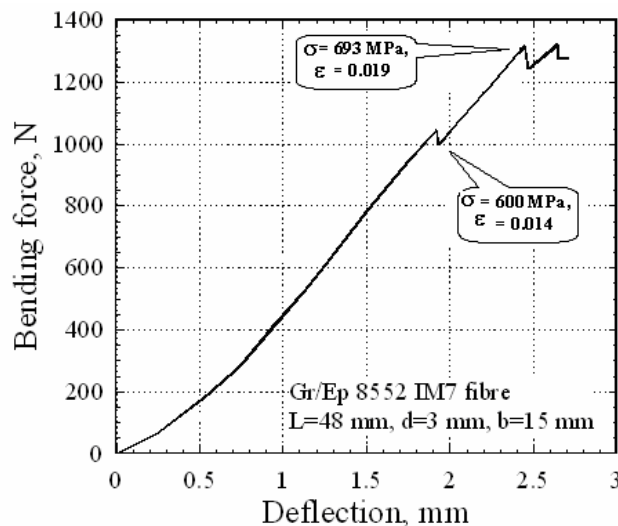


Fig. 24. Load-deflection curve for a 3-point bending test of the graphite/epoxy laminate 8552 (IM7 fiber)

בניסויי הכפיפה לחומרים פריכים (פלדות כלי עבודה אחרי חיסום, פולימרים על בסיס אפוקסי, PMMA בטמפ' החדר ופחות וכו') יותר קל להעריך את התנגדות החומר לשבר. במקרה זה מוצאים את המאמץ הגבולי על פי

הנוסחה: $\sigma_{max} = M_{max}/W$.

W הוא מומנט ההתנגדות של שטח החתך

וערכו $W = \pi D^3/32$ ו- $W = bh^2/6$

לדגמים שטוחים ועגולים בהתאמה.

b הוא הרוחב, h הגובה, D הוא הקוטר,

M_{max} הוא מומנט הכפיפה.

3. מדידות ועיבוד התוצאות

טבלה 2 מפרטת את התכונות הפיזיקאליות והמכניות של פולימרים שונים. לפי הטבלה, למשל, אפשר למצוא עיבור אלסטי מקסימאלי אם ידוע מודול האלסטיות ומאמץ הכניעה. לפוליאיתילן לדוגמה

$e_{e,max} = \sigma_y/E = 22/780 = 0.028$. לחומר מרוכב PA66 GF30 (אוקולון 66 עם סיבי זכוכית)

$e_{e,max}$ שווה 0.025. להשוואה פלדה 1020 מורפה היא בעלת $e_{e,max} = 0.0013$.

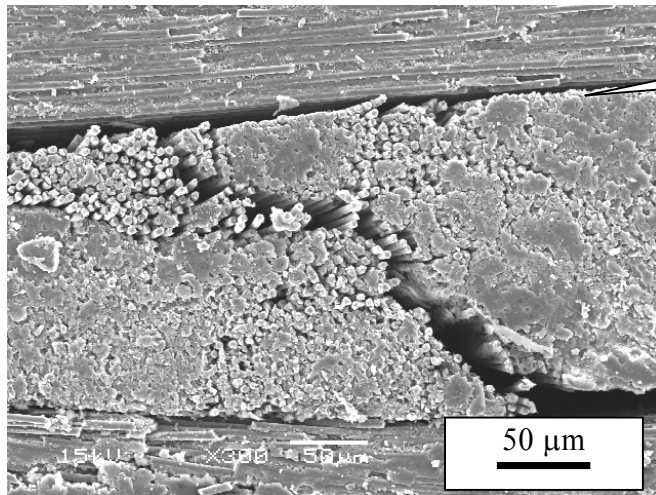
טבלה 2. תכונות של פולימרים

נתונים טכניים	PE 1000 פוליאאתילן	PMMA [פרספקס]	PP Poly- propylene	PVC Polyvinyl- chloride	Phenolic- Cotton - Laminate	PTFE טפלון®	Polyamide אוקולון 66 עם סיבי זכוכית 30%
צפיפות, g/cm ³	0.94	1.18	0.93	1.4	1.4	2.18	1.3
חוזק כניעה MPa, TYS	22	65	35	55	100	20	100
התארכות לשבר, %	200		600	20		500	20
מודול יאנג, MPa	780	2,900	1,100	2,600	8,000	700	4,000
חוזק נגיפה חריץ, kJ/m ²	80	12	7	4	35	14	10
חוזק לחיצה ע"י כדורית פלדה, MPa	40	110	75	75	250	30	170
קשיות Rockwell hardness	R60	20 Brinell	R64	M97	34 Brinell	D53	M95
מקדם חיכוך מול פלדה	0.32		0.35	0		0.1	0.5
נקודת היתוך, °C	130	140 ^{*)}	160	80		325	220
מקדם הולכת חום, W/Km	0.4	0.15	0.4	0.15	0.25	0.24	0.25
מקדם התפשטות, 10 ⁻⁶ /K	200	85-135	150	80	33-41	14	50
טמפ' מקסימ' לשימוש קבוע, °C	80	60-90	90	60	60	250	105
טמפ' שימוש לזמן קצר בלי עומס, °C	100	90	110	65	125	260	170
טמפ' מינימלית לשימוש, °C	-50		-10	-5		-200	-30
מקדם דיאלקטרי ב-1 MHz	2.3	3.2-3.6	2.2	3.0		2.1	7
חוזק דיאלקטרי, kV/mm	45	18	100	50	>5	11	25
התנגדות סגולית, Ohm.cm	10 ¹⁷	10 ¹²	10 ¹⁷	10 ¹⁵	10 ¹⁰	10 ¹⁵	10 ¹²

^{*)} טמפ' הריכוך

עקומת עיבור - מאמץ של חומר מרוכב גרפיט/אפוקסי בעל 16 שכבות בניסוי כפיפה מראה כשל של השכבה החיצונית במאמץ 600MPa ועיבור של 0.014 ואחריה השכבה הבאה במאמץ 693MPa ועיבור של 0.019 (איור 24). חישוב העיבורים והמאמצים נעשה לפי התקן [5].

איור 25 הוא תמונת SEM של השבר של אחת מהשכבות חיצוניות.



Delamination

איור 25. דהלאמינציה ושבר שכבתי בחומר מרוכב גרפיט/אפוקסי אחרי עיבור כפיפה פלסטי

4. שאלות לדו"ח מכיין

- 4.1. תאר את תהליכי הייצור של פולימרים.
- 4.2. מהו קיפול של מולקולות הפולימר?
- 4.3. מהן ההנחות בתורת החוזק של קורה פשוטה?
- 4.4. מהם היתרונות והחסרונות בניסויי כפיפה מרוכזת וכפיפה טהורה?

5. מהלך הניסוי

חומרים לניסויי כפיפה הם:

Common Brand Name	Product Type
Perspex	Polymethyl Methacrylate -PMMA (thermoplastic)
Tufnol (Novotex)	Phenolic-Cotton – Laminate (thermoset)
Akulon 66	Polyamide -30% עם סיבי זכוכית (thermoplastic) (Nylon)

במעבדה תבצע ניסוי כפיפה בטמפרטורות שונות ובחן את פני השבר במיקרוסקופ אור.

6. הנהגות לדו"ח מסכם.

6.1 מעקומות הכוח כפונקציה של השקיעה הסק את מאמץ הכניעה והחוזק הגבולי. סכם את התוצאות בטבלה :

Product Type	Temperature, °C	Yield stress, MPa	UTS, MPa	Elongation-to-fracture, %
PMMA				
	25			
Phenolic-Cotton Laminate				
	25			
Polyamide (Nylon)				
	25			

6.2 נתח את תצפיותך במיקרוסקופ אור.

6.3 סכם את מסקנותיך על השפעת הטמפרטורה על התכונות המכאניות של פולימרים מסוג תרמוסטי ותרמופלסטי. השווה התנהגות של PMMA בטמפ' שונות לאיור 14 ולטבלה 1.

6.4 חשב את R_n מקסימאלי ומודול יאנג של חומרים לפי נוסחאות של קורה פשוטה.

ספרות

1. *Engineering design for plastics*, E. Baer (Ed.), Reinhold Publ. Corp., N.Y., 1964, p. 1202.
2. מבוא להנדסת חומרים, מאת דניאל אלון ואחרים, "מכלול", טכניון, חיפה, 1974 עמוד 410.
3. P. Dadras, Stress-strain relationships in bending, *Metals Handbook*, v.8, ASM, pp.118-124.
4. E.H. Andrews, *Fracture in polymers*, Amer. Elsevier., N.Y., 1968. 204 p.
5. ASTM, D790-03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Book of Standards, Vol. 08.01, 1995.
6. T J. Reinhart, L. Clements, in: *Engineered Materials Handbook*, vol.1, "Composites", Materials Park, OH: ASM International, 1995, pp. 27-34.
7. E.M Gutman, *Composite materials* (the course, Ben-Gurion University of the Negev).
8. E. J. Barbero, *Introduction to composite materials design*, Philadelphia, PA: Taylor & Francis, 1999, p. 336