



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2017 30 stp.

Instituttet for matematiske realfag og teknologi

Atferd til polymerer ved lave temperaturer – Kartlegging av materialegenskaper

Behaviour of polymers in low temperatures –
Properties of materials

Arjun Sivapalan

Maskin, prosess- og produktutvikling

FORORD/PREFACE

Denne masteroppgaven er skrevet ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), for Instituttet for matematiske realfag og teknologi (IMT) høsten 2017. Oppgaven tar for seg atferden til polymerer ved lav temperatur.

Jeg vil rette en kjempestor takk til min kjære mor for maten som ble laget for lange dager med lesing og all støtten underveis. Jeg vil takke min storebror for å ha hjulpet meg med å behandle ekstremt mye data fra strekktestene

Jeg vil takke mine to veiledere, førsteamanuensis Johan Andersen og Aage Kollen fra Biobe AS for de korte, men informative samtalene.

Ås, September 19th 2017

Arjun Sivapalan

SAMMENDRAG

Det er mangel på data om egenskapene til polymerer ved lave temperaturer

Denne oppgaven tar for teorier som ligger til grunn for metodeutvikling og litt generell teori om polymerer og materialer i kulde.

Det vil bli gjennomført strekktester på noen utdelte polymertyper ved lave temperaturer ved å benytte standarden ASTM D638– 14 «Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics»

I tillegg gjennomføres en brenntest for å finne materialsammensetningen i fiberkompositter gjennom standarden ASTM D 2584-08 «Standard test method for ignition loss of cured reinforced resins»

Gjennomføring av strekktestene foregår på en lab i HiOA, mens brenntesten skjer på NMBU.

Det ble ikke funnet presise resultater på tester som ble utført etter utdelte standarder, men resultatene forklarer likevel den generelle oppførselen ved lave temperaturer. Det har blitt rettet et større fokus på selve testgjennomføringen og problemløsningen underveis.

Det viste seg at E-modulen til polymerer blir et gravis høyere ved lavere temperaturer så langt vi fikk testet.

Innholdsfortegnelse/Table of contents

Forord/Preface.....	2
Sammendrag	3
Innholdsfortegnelse/Table of contents	4
Liste over tabeller	6
1 Innledning	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Problemstillinger	1
1.3 Målsettinger og begrensninger	2
1.4 Løsningsverktøy	2
1.5 Kvalitetssikring	3
1.6 Symboler	3
1.7 Definisjoner/terminologi	3
2 Teori.....	4
2.1 Innledning.....	4
2.2 Materialeegenskaper i kulde	5
2.2.1 Mekaniske egenskaper	5
2.2.2 Testing av mekaniske egenskaper.....	6
2.2.3 Elastisitetsteori.....	7
2.2.4 Termiske materialeegenskaper	10
2.3 Polymerer	12
2.3.1 Polymerstruktur.....	12
2.3.2 Egenskaper til polymerer	15
2.4 Fiberforsterkede kompositter	19
2.5 Materialer i kulde	19
2.5.1 Brudd og deformasjoner	19

2.5.2	Eksisterende teori.....	20
3	METODER.....	22
3.1	Innledning og bakgrunn for metodeutvikling.....	22
3.2	Testmaterialer.....	23
3.3	Enaksiell strekktest.....	23
3.3.1	Mål og hypotese.....	23
3.3.2	Avvik fra standard.....	24
3.3.3	Testoppsett og krav.....	24
3.3.4	Fremgangsmetode.....	24
3.3.5	Problemer og tilpasninger.....	27
3.4	Brenntest.....	30
3.4.1	Mål og begrensninger.....	30
3.4.2	Fremgangsmetode og krav.....	30
3.4.3	Avvik fra stanadrd.....	32
3.4.4	Bestemmelse av fiberinnhold.....	32
3.4.5	Analyse av fiberstruktur.....	33
4	Resultater og analyse.....	34
4.1	Identifisering av fiberinnhold og struktur.....	34
4.1.1	Beregning av fiberinnhold.....	34
4.1.2	Analyse av fiberstruktur.....	35
4.2	Resultater fra strekktest.....	36
4.2.1	Prøvestavene.....	36
	37
4.2.2	Kraft – forlengelsesdiagram for prøvestavene.....	38
4.2.3	Teoretisk E-modul.....	41
5	Diskusjon.....	43
6	Konklusjon.....	43

7	Anbefalinger og videre arbeid	44
8	Referanser	45

LISTE OVER TABELLER

Tabell 1	Dimensjoner på opprinnelige teststykker	25
Tabell 2	matingshastighet	26
Tabell 3	Materielliste med dimensjoner for et skjøtestykke	28
Tabell 4	Oversikt over tverrsnitt, bruddplassering, temperatur og kjøletid for prøvestavene.	36

1 INNLEDNING

1.1 BAKGRUNN

De siste tiårene har det blitt utviklet materialer av blant annet plast, keramikk og kompositter.

[1] Utviklingen til plastmaterialer startet for flere tusen år siden ved å benytte naturlige materialer med plastiske egenskaper, som skjellakk. Senere ble det utviklet kjemisk modifiserte naturlige materialer som gummi. I løpet av 1900-tallet begynte utviklingen av det store utvalget med syntetisk fremstilte plastmaterialer som eksisterer i dag.

Det har blitt forsket mye på egenskapene til plast ved vanlige eller høye temperaturer, siden det er nyttig til mange formål. Men det ikke er funnet så mye om egenskapene til polymerer ved lave temperaturer. Data om polymerer ved lave temperaturer er nyttig ettersom plast både er billig og har store tilpasningsmuligheter. I følge naturvernforbundet er 25% av verdens kjente olje og – gassressurser i Arktis. [2] Dette er ett av bruksområdene hvor plast kan benyttes til flere komponenter under utbyggingen.

Metoden for å forsøke å finne et av de temperaturavhengige egenskapene til polymerer baseres på standarden «ASTM D638– 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics» [3].

1.2 PROBLEMSTILLINGER

- Hvordan er ulike polymerer av termoplast og herdeplast bygget opp?
- Hvordan påvirker lave temperaturer egenskaper til materialer?
- Hva er sammenhengen mellom oppbyggingen til forskjellige polymerer og materialeegenskapene ved lave temperaturer?
- Hvordan materialeegenskaper testes
- Hvordan kan materialeegenskaper til polymerer ved lave temperaturer bestemmes?

1.3 MÅLSETTINGER OG BEGRENSNINGER

Hovedmål: Finne en metode for å kartlegge temperaturavhengige egenskaper til polymerer ved lave temperaturer basert på eksisterende teori.

Delmål:

- Utrede kort om materialeegenskaper og lave temperaturer.
- Forklare teoriene som ligger til grunn for metodene som blir brukt
- Gjøre rede for generell teori om materialer, med fokus på polymerer
- Finne eksisterende litteratur om materialer ved lave temperaturer
- Benytte en metode for å teste E.modulen til plastmaterialer ved lave temperaturer.
- Gjennomføre brenntest
- Analysere resultatene ut i fra eksisterende teorier/litteratur og diskutere dem
- Komme frem til en konklusjon

Begrensninger:

I denne oppgaven er det satt en del begrensninger ettersom testene ikke ble gjennomført etter fremdriftsplanen på grunn av uforventede problemer under begge testene. Dermed er mye av arbeidet relatert til de gjennomførte testene blitt utført med en del begrensninger, problemer og feilkilder som blir nevnt underveis.

1.4 LØSNINGSVERKTØY

Microsoft Office: Word og Excel. Til skriving og behandling av data fra strekktester.

Adobe Photoshop: Bildebehandling

1.5 KVALITETSSIKRING

Rapport:

Rapporten settes opp med stiler, som sørger for at det meste av formateringen blir korrekt. Videre skal det lages ulike stiler tilpasset til innholdet i denne rapporten. Referenser og nummereringer er blitt kontrollert.

1.6 SYMBOLER

Symbol	Betydning	Enhet
A	Areal	mm ²
E	E-modul	MPa
F	Kraft	N
S _R	Ringstivhet	kN/m ²
σ	Spenning	N/ mm ²
C	Varmekapasitet	J/mol · K
T	Temperaturskala	°C
T _g	Glasstransisjonstemperatur	°C
T _m	Smeltetemperatur	°C
ε	Tøyning	-
α _l	Lengdeutvidelseskoeffisient	°C ⁻¹

1.7 DEFINISJONER/TERMINOLOGI

Uttrykk	Definisjon
ASTM	ASTM International
BS	British Standard
ISO	International Standard Organization
NS	Norsk Standard
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylklorid

2 TEORI

Teoriene som ligger til grunn for metodene som blir benyttet i denn oppgaven blir gjennomgått i dette kapitlet. Det vil også gjøres rede for materialeegenskaper og oppførselen til materialer, hovedsakelig polymerer, ved lave temperaturer.

2.1 INNLEDNING

Alle polymerer blir påvirket av været. Temperaturendringer, fuktighet og sollys er blant noen av faktorene som fører til egenskapsendringene. Resultatet av å utsette polymeriske materialer for disse betingelsene er blant annet dårligere mekaniske egenskaper. Det er utviklet polymerer som kan ha god motstandsdyktighet mot temperaturendringer. [4]

2.2 MATERIALEGENSKAPER I KULDE

2.2.1 MEKANISKE EGENSKAPER

De **mekaniske egenskapene** gir uttrykk for materialets reaksjon på ytre krefter. Disse ytre kreftene kan føre til en **deformasjon** som kan være **elastisk**, altså at materialet går tilbake til sin opprinnelige form. Eller **plastisk** deformasjon hvor materialet vil få en varig deformasjon, men det kan også oppstå deformasjoner som er en kombinasjon av begge.

Spenningen til et materiale er gitt ved formelen

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

hvor F er den påførte kraften fordelt på arealet A. Det kan oppstå strekk, trykk-, skjær- og vridningskraft. [12]

For å kunne forstå deformasjonen til et objekt må man den nominelle **tøyningen** ε som er gitt ved:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Hvor Δl er lengdeendringen til objektet og l_0 er den opprinnelige lengden [12]

Poisson forholdet sier noe om forholdet mellom elastisk forlengelse og tverrkontraksjonen som oppstår i et objekt utsatt for en strekkkraft.

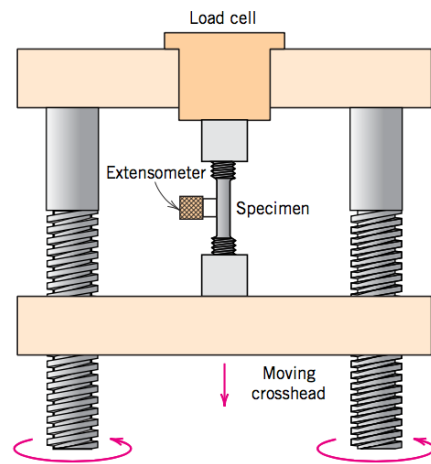
Slagfasthet sier noe om materialets evne til å absorbere energi ved deformasjon. Slagprøver brukes til å undersøke bestandigheten til materialer. Polymerernes motsand mot slagpåkjenninger avhenger av den molekylære oppbygningen til materialet, ettersom det er de intermolekylære kreftene bidrar til motstandsevnen.

Hardheten til et materiale påvirkes av en kompleks kombinasjon av deformasjon og den elastisk oppførsel. Hardheten kan måles med Vickers, Brinell eller Rockwell.

2.2.2 TESTING AV MEKANISKE EGENSKAPER

Strekktester er den mest brukte formen for spenning – tøyningstest, og som navnet tilsier blir den gjennomført med en strekkraft på materialet som testes.

Testeksemplarene er som oftest sirkulære eller rektangulære. Prøvestykket festes eller skrues fast i klemmer på maskinen. Under strekktest vil testmaterialet strekkes med en konstant forhåndsbestemt hastighet, slik at det blir langsomt deformert frem til brudd. På figur 1 ser vi en enkel skisse av hvordan dette ser ut.



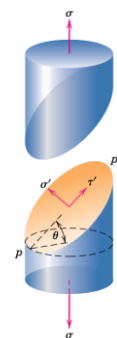
Figur 1 Maskin for strekktest[8]

Disse maskinene er ofte tilkoblet en datamaskin som registrerer påført strekkraft fra testen som en funksjon av prøvestavens forlengelse. For å kunne bruke denne dataen om materialet, og ikke bare teststykket, kan strekkraften omregnes til spenninger og forlengelse til tøyning. Disse verdiene kan plottes inn i et arbeidsdiagram eller spenning – tøyingsdiagram.

Trykktesten utføres på tilnærmet samme måte som strekktesten, bortsett fra at testmaterialet blir utsatt for en trykkraft her.

Under en skjærttest brukes en ren skjærkraft som vist i figur 2.

Får å finne skjærspenninge brukes formelen $\tau = \frac{F}{A}$



På torsjonstester er skjærspenningen τ en funksjon av påført vridningskraft T utføres vanligvis på sylindere og rør

Figur 2 Krefter som virker under en skjærttest [8]

2.2.3 ELASTISITETSTEORI

Elastisitetsteorien tar utgangspunkt i en viktig lov innenfor fasthetslære som den engelske filosofen Robert Hooke oppdaget i 1676. Loven kalles **Hookes lov** og uttrykkes:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (\text{N/mm}^2)$$

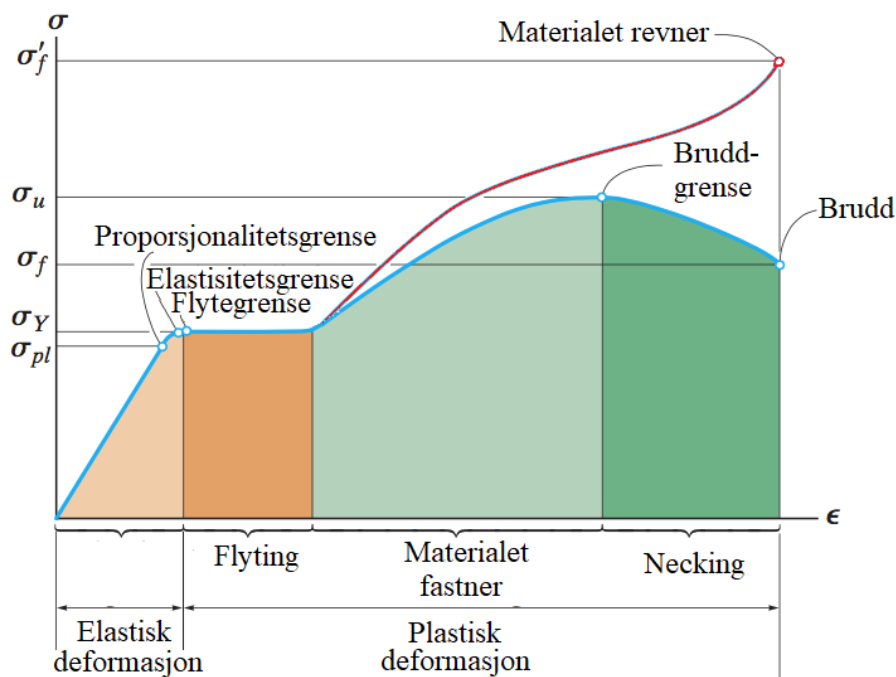
hvor σ er ingeniør spenningen, E er elastisitetsmodulen til materialet og ε er tøyningen eller deformasjonen. **Elastisitetsmodulen**, også kjent som Youngs modul, til et materiale viser sammenhengen mellom tøyning og deformasjon og påvirkes av blant annet atomenes pakkestruktur og interatomære bånd, altså primær- og sekundærbindingene, som blir.

Robert Hooke oppdaget at en spenningsøkning førte til en proporsjonal økning av tøyning ved elastisk deformasjon. Fra Hookes lov ser vi at en høy E -modul vil føre til et stivere materiale og dermed også en høyere motstandsevne mot elastisk deformasjon. Loven gjelder bare for isotrope materialer innenfor proporsjonalitetsområdet til objektet, altså under proporsjonalitetsgrensen til materialet.

Når et deformerbart materiale blir påført en strekkraft vil den ikke bare forlenges, men også oppleve en tverrkontraksjon. Den franske forskeren S. D. **Poisson** innså i de tidlige 1800-tallet at forholdene til disse tøyningene er konstante innenfor elastisitetsområdet ettersom deformasjonen er proporsjonal. [12]

Forholdet mellom spenning og tøyning til et bestemt materiale illustreres i et diagram for å se litt nærmere på den mekaniske oppførselen. **Spenning - tøyningkurven** for vanlig konstruksjonsstål kan vi se i figur 3. Dette viser også den generelle oppførselen til veldig mange andre metaller eller duktile materialer.

Duktile materialer opplever en elastisk oppførsel, før den går over til flyt og deretter plastisk deformasjon før bruddet oppstår. **Sprø** materialer, som for eksempel glass, opplever ingen plastisk deformasjon ettersom bruddet kommer plutselig mens deformasjonen fortsatt er elastisk. Rene elastiske deformasjoner har i motsetning en stor deformasjon ved lav spenning og er vanlig blant **gummiaktige** materialer.



Figur 3 Spenning - tøyingskurve for duktile materialer [8]

På arbeidsdiagrammet ser vi spenning (σ) langs y-aksen og tøyning (ϵ) på x-aksen. Når det kommer til forholdet mellom disse skiller det mellom lineær elastisitet og ikke-lineær elastisitet. Det er en lineær sammenheng mellom spenning og tøyning i området frem til proporsjonalitetsgrensen σ_{pl} på figuren. Dette kalles den **lineæreelasitske** delen til et materiale og det er i dette området materialet har en elastisk oppførsel og Hookes lov gjelder. Dersom spenningen økes over proporsjonalitetsgrensen vil kurven bøyes og flates ut frem til elasisitetsgrensen. For mange materialer, som for eksempel stål, er det vanskelig å se skillet mellom proporsjonalitetsgrensen og elastisitetsgrensen fordi de er ganske like.

Den plastiske deformasjonen starter når spenningen beveger seg over elastisitetsgrensen mot flytespenningen σ_Y . Når spenningen kommer over flytegrensen vil det oppstå **flyting**, altså en permanent deformasjon i materialet, og materialet vil begynne å oppføre seg plastisk. Her har deformasjonen både en plastisk og elastisk del.

Hvis vi følger den blå linjen på figur 3 over flytegrensen vil materialet fastnes før det når bruddgrensen. Når materialet belastes over denne **bruddgrensen** fører spenningene mellom molekylene til at de blir varig adskilt og det oppstår et brudd. Teorier er hentet fra Callister (2013 kap. 6) med mindre annet er spesifisert.

På denne blå linjen i figur 3 ser det ut som materialet blir svakere mot slutten av testen, men det er ikke helt riktig ettersom det oppstår en tverrsnittreduksjon på prøvestaven som ikke blir

regnet med. Denne tverrsnittreduksjon er opphavet til navnet «**necking**», som er en prosess hvor molekylstrukturen og styrken til materialet endres.

Dersom vi tar hensyn til tverrsnittreduksjonen vil kurven følge den røde linjen etter flyting, hvor materialet fastnes før det til slutt revner. Normalspenningen hvor materialet revner kalles strekkfastheten.

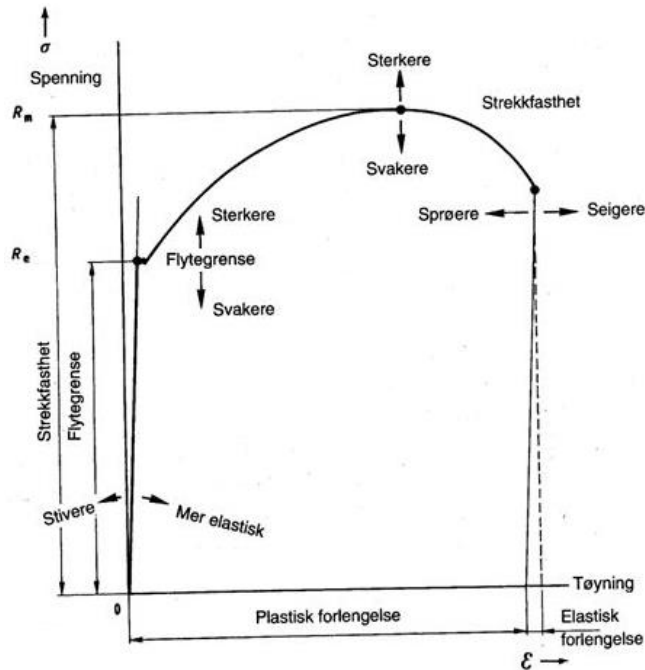


Figure 1 Forklaring av spenning - tøyningkurven [22]

Ved å se på spennings-tøyningkurven kan vi finne ut mye om materialet. I figuren ovenfor ser vi hvordan kurven kan tolkes for å forstå om materialet.

2.2.4 TERMISKE MATERIALEGENSKAPER

De termiske materialegenskapene gjengir hvordan materialet reagerer på påført varme og spiller en sentral rolle i hvordan det takler lave temperaturer. Teorier er hentet fra Callister 2013 kap. 19) med mindre annet er spesifisert.

Varme er energi som overføres som følge av en temperaturforskjell. **Varmeoverføringen** kan skje via konduksjon, konveksjon og stråling. For polymerer er det vanligvis ved konduksjon, hvor energien overføres gjennom interaksjoner mellom atomene eller molekylene og ikke ved å forflyttes.

Hastigheten til kulde- og varmetapet til et objekt kan avgjøres dersom man tar hensikt til faktorer som geometrien til objektet, omgivelsene og egenskaper som varmekapasitet og termisk konduktivitet. **Newtons kjølelov** sier en at kulde- og varmetapet til et objekt er tilnærmet proporsjonalt med temperaturforskjellen til et objektet og omgivelsene, gitt at denne temperaturforskjellen er relativt liten. Løsningen på Newtons kjølelov:

$$T(t) = T_a + (T_0 - T_a)e^{-kt}$$

Hvor $T(t)$ er temperaturen ved tiden t , T_a er omgivelsestemperaturen, T_0 er temperaturen til materialet og k er den termiske konduktivitet som ikke alltid er helt nøyaktig. [19]

Varmekapasiteten til et materiale forteller om evnen til å absorbere energi fra omgivelsene. Vanligvis er den oppgitt per mol av materialet, mens den spesifikke varmekapasiteten representerer varmekapasiteten per masseenhed. [19] Formelen for varmekapasiteten er:

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$$

Hvor dQ er energien som kreves for føre til en dT temperaturendring.

De fleste materialer utvides ved oppvarming og trekkes sammen ved nedkjøling, noe som fører til endring av volum. Denne tendensen kalles **termisk ekspansjon** og uttrykkes ved formelen:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

Hvor Δl er lengdeendringen og ΔT er temperaturendringen. α_l kalles for den lineære utvidelseskoeffisienten og gir uttrykk for hvorvidt et materiale utvides ved oppvarming.

Den **termiske konduktiviteten** forteller noe om evnen til å overføre varme fra et område til et annet. Varmen i et materiale fraktes både gjennom vibrasjonsbølger (fonon) og frie elektroner.

$$q = -k \frac{dT}{dx}$$

Hvor q er varmekraften, k er den termiske konduktiviteten som angir materialets evne til å lede varme, og dT/dx er temperaturgradienten. Minustegnet forteller at varmen går fra varmt til kaldt og enheten er $W/m \cdot K$. Denne formelen gjelder bare når varmekraften ikke endres med tid.

Termisk spenning oppstår ved temperaturendringer som fører til utvidelse og sammentrekning av materialet som påvirker spenningskonsentrasjonene i materialet. Disse spenningene kan føre til brudd eller uønsket plastisk deformasjon.

2.3 POLYMERER

2.3.1 POLYMERSTRUKTUR

For å forklare egenskapene til plast og hvordan de endrer seg under ulike omstendigheter, må vi kunne den helt elementære organiske kjemi. Plastmaterialenes egenskaper avhenger av molekylformen, molekylær vekt og atomtypene. Andre faktorer som spiller en stor rolle er størrelse på kreftene mellom atomer og de molekylære bindingskreftene. [20] Teorier er hentet fra Callister Kap. 14

2.3.1.1 Hydrokarbon molekyler.

Polymerer er bygget opp av monomere molekyler som gjennom polymerisering har bundet seg sammen i kjeder. Under **polymerings**prosessen vil molekylene binde seg sammen i en kjemisk reaksjon som danner langkjedete molekyler.

Polymerer er ofte organiske materialer fordi molekylkjeden hos polymerer legger karbonatomet til grunn. De fleste **organiske** materialer, inkludert polymerer, består både hydrogen og karbon slik at det dannes **hydrokarbon** molekyler. **Uorganiske** materialer har ikke karbon molekyler i strukturen sin.

2.3.1.2 Molekylstruktur

Molekylene i polymerer er enorme sammenlignet med hydrokarbonmolekylene som ble nevnt tidligere, derav navnet **makromolekyler**. Ved polymeriseringsprosessen vil ikke alle polymerkjedene være like lange. Lange kjedemolekyler i polymerene har en ganske høy **molekylær vekt** som blant annet fører til økt styrke i materialet.

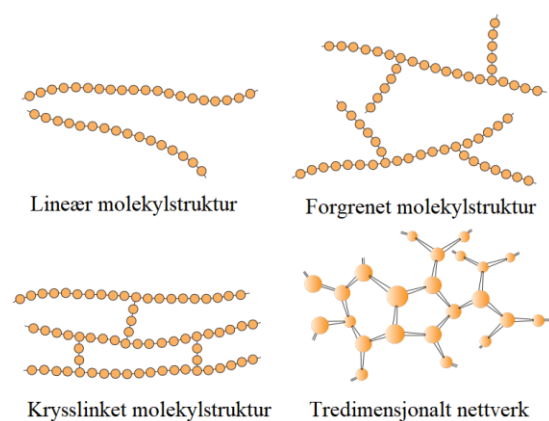


Figure 2 Molekylstrukturer [8]

Polymerer blir påvirket på molekylnivå ved temperaturendringer og **molekylstrukturen** forteller mye om hvordan materialegenskapene vil være. Strukturen kan være en lineær, forgrenet, krysslinket eller et tredimensjonalt nettverksstruktur.

I **lineære** polymerer kobles endene av kjedemolekylene sammen. Polymerer som danner en lineær molekylstruktur kan også være **forgrenet**. De fleste polymerer med lineære eller noe forgrenede molekylstruktur er termoplaster. Vanlige lineære polymerer er blant annet PE og PVC.

I **krysslinkede** polymerer er kjedemolekylene bundet til hverandre i forskjellige retninger ved kovalente bindinger, som vi kan se på figur 4. **Nettverkspolymerer** blir skapt ved at tre eller flere aktive kovalente bindinger danner en tredimensjonell struktur. Polymerer har ofte flere enn en bestemt molekylstruktur. I noen tilfeller kan et polymer som har veldig mye krysslinking kategoriseres som en nettverkspolymer. Herdeplaster er nettverkspolymerer som kan være krysslignet. Termoplaster og herdeplaster blir gjennomgått senere. [8]

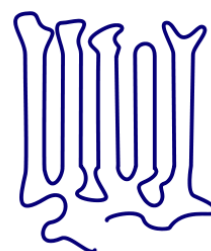
2.3.1.3 Krystallinitet

Graden av krystallinitet til polymerer kan bestemmes ved å se på enhetscellen, men dette er litt komplisert så den kan heller beskrives som hvordan molekylkjedene er ordnet. Det skilles mellom krystallinske, semi-krystallinske og amorfe eller ikke-krystallinske materialer.

De fysikalske egenskapene er forskjellig mellom de amorfe og krystallinske polymerer. Mange organiske polymerer er amorfe, altså at de har en uordnet struktur som vi kan se på figur



Amorfe
molekylkjeder



Semikrystallinske
molekylkjeder

Polymerer med en krystallinsk struktur

kjennetegnes av parallelle molekylkjeder og har en høyere smeltetemperatur enn amorfe.

Figur 4 Hvordan molekylkjeder er ordnet hos amorfe og semi-krystallinske polymerer

Smeltetemperatur blir forklart under «2.3.2.2 Termiske egenskaper».

Molekylære substanser med små molekyler er vanligvis enten helt krystallinske eller amorfe. Polymermaterialer har ofte krystallinske, eller semi-krystallinske områder, innenfor en amorf struktur på grunn av størrelsen og kompleksiteten til polymermolekylet. For å finne ut hvor mange prosent krystallinitet det er i en semi-krystallinsk polymer må vi vite om tettheten dens og tettheten til den helt krystallinske delen og den helt amorfe delen. Polymerer med en lineær struktur kan oppnå en høy krystallinitet.

2.3.1.4 *Polymermaterialer*

Polymerer deles opp i hovedgruppene termoplast og herdeplast. Det finnes også noe som heter elastometere som består av gummielastiske polymerer. For å undersøke forskjellen mellom disse må vi se på molekylstrukturen. Som nevnt tidligere har termoplaster lineære eller forgrenede molekylstrukturer, mens herdeplaster har ofte krysslinkket eller nettverksstruktur.

2.3.1.5 *Termoplaster*

Termoplast består av lineære molekykjeder som er bundet sammen av sekundærbindinger. Når termoplaster oppvarmes vil sekundærbindingene brytes, men disse bindingene vil gjenoppstå ved avkjøling

Termoplaster kjennetegnes blant annet ved at de kan smeltes og gjenbrukes og de er myke.

Termoplaster kan enten ha en Amorf eller semi-krystallinsk struktur, og har ikke en krysskoblet mikrostruktur. [20]

2.3.1.6 *Herdeplaster*

I 1909 utviklet doktor Leo Baekeland, som også kalles 'The Father of the Plastics Industry' plasten Bakelite som markerte begynnelsen på den moderne plastindustrien i dag. Dette var den første herdeplasten og førte til at plasten fikk mange nye bruksområder fra isolasjon av kjøkkenredskaper til å være en viktig del av våpnene som ble brukt under andre verdenskrig. [23]

Herdeplast er syntetiske materialer som ved en kjemisk reaksjon danner en tverrbundet nettverksstruktur. Ved oppvarming av denne typen plast vil primærbindingene brytes over en viss temperatur, det vil si at molekylene ikke kan smeltes eller formes på nytt etter oppvarming. Herdeplaster er som oftest mye hardere enn termoplast.

Elastomere er gummielastiske polymerer og består av oppviklede og infiltrerte kjeder

2.3.2 EGENSKAPER TIL POLYMERER

Polymerenes mekaniske egenskaper påvirkes ofte i større grad av faktorer som temperaturendringer i forhold til til metaller.

De mekaniske egenskapene til polymerer blir hovedsakelig styrt av **sekundærbindingene** og de **kovalente** bindingene mellom atomene.

Primærbindingene er kovalentbindinger og er den sterke typen av bindingen.

Sekundærbindingene mellom atomene er kjedemolekylene.

De **intermolekulære** bindingene, altså den kjemiske bindingen mellom atomer, er kovalente i et hydrokarbonatom.

Høy grad av krysslinking i polymerer, som for eksempel termoplaster, påvirker de mekaniske egenskapene i stor grad.

I tillegg har **krystalliniteten** til polymerer mye å si på hvordan de reagerer ettersom den påvirker de mekaniske egenskapene. Økt krystallinitet vil føre til en høyere E-modul og smeltetemperatur. E-modulen er temperaturavhengig og vil være høy når temperaturen synker under glasstransisjonstemperaturen. Dette vil også føre til en lav bruddforlengelse.

Indre friksjon (viskositet) i materialet ved deformasjon fører til noe som heter viskoelastiske egenskaper. Mange termoplaster har til en viss grad slike egenskaper, men i tillegg kan det oppstå flyt i dem. Slike materialer kalles også **elastoviskøse**. [13]

2.3.2.1 Termiske materialegenskaper

Teori er hentet fra Callister (2013 kap. 19)

Fordi polymerernes elastiske egenskaper hovedsakelig er dominert av sekundære bindingskrefter er *varmeutvidelsen* høy. De hardeste polymerene har lavest varmeutvidelse, mens de myke har høyest.

Termisk ekspansjon.

Lengdeutvidelseskoeffisienten til polymerer varierer sterkt mellom ulike typer polymerer og påvirkes sterkt av temperaturendringer. De høyeste α_l verdiene finner vi blant lineære og forgrenede polymerer ettersom de sekundære bindingene er relativt svake og krysslinkingen er minimal. Fiberforsterkede kompositter og polymerer med andre mineralske fyllstoffer, aramid eller karbon fører ofte til en langt lavere varmeutvidelseskoeffisient. De laveste koeffisientene finner vi blant herdeplaster, som for eksempel fenolplast (PF), hvor bindingene er tilnærmet fullstendig kovalente. [8] I tabellen nedenfor

Den **termiske konduktiviteten** til polymerer foregår ved vibrasjon og rotasjon av molekylkjedene. Polymerer blir ofte brukt som isolatorer på grunn av den lave termiske konduktiviteten, selv om dette ikke alltid er tilfellet.

.

Den termisk spenningen og kan føre til brudd eller uønsket plastisk deformasjon, avhengig av duktiliteten til materialet.

Smelting av polymerer kan foregå ved mange temperatur og avhenger i stor grad av det enkelte eksemplaret og temperaturen den har blitt krystallisert ved.

Krystalliseringstemperaturen avgjør tykkelsen på platene, tykkere plate fører til en økt smeltetemperatur.

Smeltetemperaturen T_m til en semi-krystallinsk polymer er punktet når den går fra fast til flytende eller smelter. Høyere smeltetemperatur fører til bedre termisk resistans til termoplasten. Varmesvningninger ved smeltetemperaturen fører til at sekundærbindingene glir i forhold til hverandre. Styrken på sekundærbindingene avgjør hvor høy smeltetemperatur som kreves.

Smeltetemperatur kan testes ved å benytte standarden ASTM D-3418 «Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry».

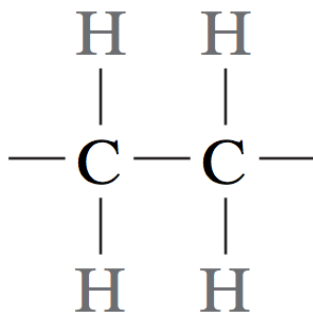
Glasstransisjonstemperaturen finner vi i amorfe og semi-krystallinske polymerer. Glasstrans. Temp. T_g til en amorf polymer er når molekylær bevegelighet fører til en betydelig endring i termiske egenskaper. I polymerer er dette når materialet går fra en gummiaktig til en fast tilstand. Glasstransisjonstemperatur kan testes ved å bruke standarden ASTM E-1356 «*Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry*». [4]

2.3.2.2 Kjemiske egenskaper

De aller fleste kjemiske reaksjoner går saktere når temperaturen stiger. [5] Fuktighet blir asorbent når materialet blir utsatt for vann eller fuktighet. Fuktighet angriper bindingene i polymermaterialer. Fuktighet regaerer også til visse tilsetningsstoffer som kan brukes på polymerer [4]

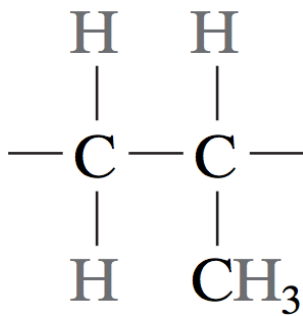
Graden av polymerisering påvirker den molekylære vekten til polymeret og en høyere grad av polymerisering fører til at materialet blir sterkere.

2.3.2.3 Termoplast typer og struktur



Polyetylen (PE)

Det finnes PE-HD og PE-LD som står for, High Density og Low Density.



Polypropylen (PP)

Redusert temperatur vil føre til at slagfastheten til PP materialet reduseres [4]

Glasstemperaturgrense til PP: - 18 °C

Smeltetemperatur til PP: -160 °C

Typer:

- PP-H:
- PP-B: Blokk kopolymerer
- PP-R: Tilfeldig kopolymerer

PP består også av lineære hydrokarbonkjeder

Polyvinylklorid (PVC)

Det finnes flere typer PVC. Noen av dem er:

- PVC-NI: Normal styrke (PVC-U)
- PVC-RI Økt styrke (PVC-U)
- PVC-C: Klorifisert
 - Modifisert ved klorifisering,. Det nye materialet vil få høyere varmeresistans.

Ved å inkludere myknere kan egenskapene endres etter forskjellige behov. Ved å tilsette myknere kan stivheten til polymerer som for eksempel PVC reduseres.

2.4 FIBERFORSTERKEDE KOMPOSITTER

Kompositter er et ortotropisk materiale. Det vil si at den har forskjellige mekaniske egenskaper i forskjellige retninger. Disse såkalte fasene ligger lagvis på kompositten og har forskjellige mønster. Ved å endre strukturen og materialene på fasene kan forskjellige egenskaper endres etter ønske.

Kompositter har også forskjellige typer matrisematerialer som kan være av metallegeringer, keramikk og polymerer.

Det finnes flere typer kompositter, men det har blitt valgt å fokusere på fiberforsterkede kompositter. Disse er laget ved en blanding av glassfiber og herdeplast, der man utnytter plastens formbarhet og glassets stivhet og styrke. Orientering på fibrene, fiberlengden og type forsterkning har mye å si for de endelige egenskapene til kompositter. Callister (2013 kap. 16)

2.5 MATERIALER I KULDE

2.5.1 BRUDD OG DEFORMASJONER

Dersom materialet opplever en tilstrekkelig stor kraft eller deformasjon kan det oppstå **brudd**. Når materialet belastes over denne **bruddgrensen** fører spenningene mellom molekylene til at de blir varig adskilt.

Vi skiller mellom **duktilt** og **sprøtt** brudd på materialer. Dersom det er mye plastisk deformasjon før bruddet inntreffer er det som oftest et **duktilt** brudd. I tillegg er sprekkdannelsen tregere enn ved et sprøtt brudd. [8]

Det er en stor risiko for at **sprøbrudd** kan oppstå ved bruk av materialer i kulde.

Forutsetningen for at et materiale kan klassifiseres som sprøtt er at bruddet ikke skal oppstå før det er oppnådd en deformasjon på 5% av opprinnelig lengde. Ved lavere temperaturer vil materialer få en høyere stivhet og dermed også en høyere E-modul, som fører gjør materialer utsatt for sprøbrudd. En stor ulempe ved sprøbrudd er at det ofte skjer uforventet, noe som fører til at det kreves en høyere sikkerhetsfaktor.

Ved gjentatte spenningsvariasjoner kan det oppstå **utmattingsbrudd**. For å teste dette kan det utføres dynamisk belastningstester i (DMA) [16].

2.5.2 EKSISTERENDE TEORI

2.5.2.1 Tidligere problemer

Fra gammel litteratur ser vi at det har vært problematisk å finne egenskaper til termoplaster ved lave temperaturer.

p. 7: "... but tests at temperatures below -25 to -50 C were not run because of problems caused by frost buildup, and some stickiness in the loading wedges which prevented attainment of reproducible displacements. (s. 7, J. J. Lohr, 1965) [21]

2.5.2.2 Simulert værhold

Mange testmetoder er blitt utviklet for å simulere ekstreme værforhold ved en akselerert hastighet for å forutsi hvordan polymeriske materialer vil reagere. Teststykke utsettes for ekstreme temperaturer over en kort periode for å se værrets langsiktige effekt. Men korte perioder med simulerte værhold tar ikke særlig hensyn til forvitring som vil utarte seg i virkelige situasjoner utendørs. [4]

Det er også blitt forsket på polymerer i ekstreme temperaturer som ikke blir dekket i denne oppgaven. [18]

2.5.2.3 Strekktester

Det har blitt utført en del strekktester ved lave temperaturer. På figuren nedenfor ser vi resultatet for noen PP og PVC typer fra produsenten Shimadzu [15]



Fig. 1: Test Status

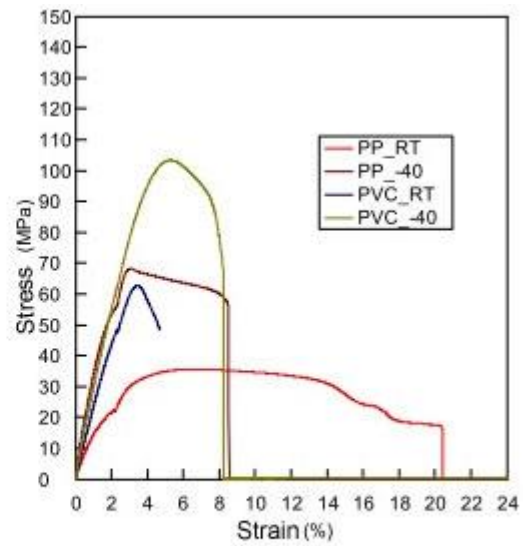


Fig. 2: Relationship Between Stress and Strain

Figur 5 Strekktest av polymerer ved -40 grader celsius [15]

3 METODER

I dette kapitlet gjøres det rede for materialene som blir benyttet, gjennomføring av testene i henhold til metoder som blir brukt under materialtestene og mulige avvik.

3.1 INNLEDNING OG BAKGRUNN FOR METODEUTVIKLING

Metodene som benyttes ble valgt etter samtale med veileder Johan Andersen og biveilder Aage Kollen. For å komme frem til hvilke metoder som er hensiktsmessig å benytte for å måle egenskaper til polymerer ved lave temperaturer måtte det settes noen rammebetingelser. Det ble lagt frem en del forslag til metoder for å kartlegge egenskaper til plast ved lave temperaturer.

E-modulen til de forskjellige materialene kartlegges ved å kjøre en strekktest i et frysekammer ved lave temperaturer .

Deretter skal fiberinnholdet i komposittene bestemmes ved å foreta brenntester i henhold til standarden ASTM D 2584-08 «Standard test method for ignition loss of cured reinforced resins» [9].

Det første forslaget gikk ut på å måle tøyningen til et plastrør med utgangspunkt i standarden BS EN ISO 1167 «Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids — Determination of the resistance to internal pressure» som vi fikk utdelt av biveileder. Metoden gikk ut på å feste strekkklapper på et lukket plastrør for å måle tøyning og spenning som oppstår av trykket ved lave temperaturer i et fryserom. Produsenten av strekkklappene som skulle benyttes, *HBM Norge*, bekreftet ovenfor hovedveileder at de hadde strekkklapper som taklet temperaturområdet og at de kunne forsikre seg at vi får heft på de utdelte plastrørene.

Denne metoden måtte utelukkes da trykket som oppstår i en lukket sylinder ved nedkjøling kan føre til en ukontrollert eksplosjon. Dette førte til at i fikk ikke tillatelse til å bruke fryserommet som vi opprinnelig skulle bruke av sikkerhetsmessige årsaker.

Det skulle også kartlegges ringstivhet ved hjelp av standarden BS EN ISO 9969:2016 «Thermoplastics pipes – Determination of ring stiffness» , men dette ble ikke utført grunnet tidsbegrensninger i labben på HiOA.

3.2 TESTMATERIALER

Testmaterialene som benyttes til testene er utdelt av biveilder Aage Kollen fra plastprodusenten *Biobe AS*. Det ble utdelt en svart termoplast av typen PE, og to kompositter i fargene gul og svart. Termoplasten er duktilt, i motsetning til komposittene som er relativt sprøtt.. Data om komposittene er ikke kjent, men en brenntest for å kartlegge fiberinnholdet/fiber og matrisematerialet og strukturen vil gjennomføres.



Figur 6 Bilde av de tre forskjellige teststykkene. Gul og svart kompositt øverst, mens termoplasten er nederst.

3.3 ENAKSIELL STREKKTEST

3.3.1 MÅL OG HYPOTESE

Hovedmålet med strekktesten er å finne E-modulen til de utdelte plastmaterialene ved lave temperaturer basert på standarden «ASTM D638– 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics» [3].

Testen hadde følgende hypoteser:

1. E-modul vil øke ved lavere temperaturer
2. Komposittene vil oppleve sprø brudd, mens det kan oppstå innsnevring på termoplasten

3.3.2 AVVIK FRA STANDARD

- Ikke testet like mange eksemplarer som standarden krever grunnet manglende testmaterialer.
- Tidsbegrensninger førte til at de siste teststykkene ikke fikk stått like lenge i kuldekammeret.
- Boret hull i hver ende av prøvestavene på grunn av fare for at et skjøtestykkene ikke klarer å holde teststykkene under høye laster ved strekktesten.
- Teststykkene ble slipt med båndsgag ved å bruke et teststykke som referanse. Prøvestavene av termoplast taklet ikke varmen som kom av friksjonen til båndsgagen. Dette førte til store variasjoner i tverrsnittene.

3.3.3 TESTOPPSETT OG KRAV

ASTM D638– 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

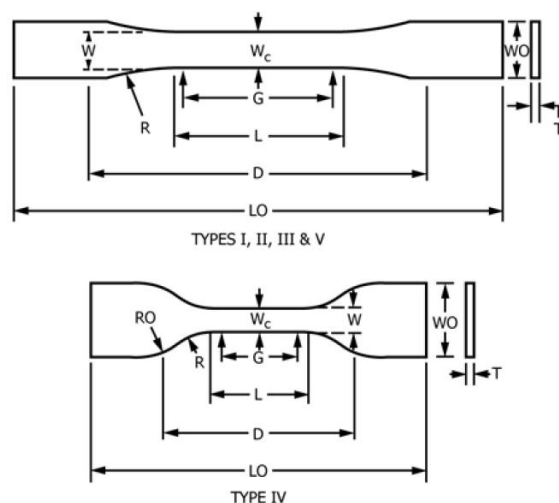
Standarden sier at det skal gjøres minst 5 tester på hvert materiale dersom det er isotropisk. Eller 5 normalt og parallelt til hovedaksen dersom det er et anisotropisk materiale.

Standarden sier at resultatet må forkastes og testen må gjøres på nytt dersom bruddet oppstår utenfor området med det smale tverrsnitt. Det blir også nevnt at resultatet kan inkluderes dersom dette er en variabel som vil bli tatt hensyn til. I dette tilfellet har det blitt valgt å ta med data fra teststykkene hvor bruddet oppstår utenfor det smale tverrsnittet ettersom det ikke har blitt kjørt tilstrekkelig med tester utenom disse.

3.3.4 FREMGANGSMETODE

1. Teststykkene blir dimensjonert etter standarden «ASTM D638– 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics»
2. De ferdigdimensjonerte prøvestavene ble plassert i kuldekammeret på en bestemt temperatur før de ble tatt ut en etter en.
3. Skjøtestykkene monteres på hver ende på prøvestaven som skal testes med rustfrie M6 stål bolter før den blir plassert i kuldekammeret.
4. Skjøtestykkene til prøvestaven festes i klemmene til utmattingsmaskinen og blir i kuldekammeret i minst 15 minutter.
5. Utmattingsmaskinen kjøres med en fastsatt hastighet frem til brudd og data blir lagret

Standarden stiller følgende krav til dimensjonering av prøvestavene avhengig av hvilken type du velger å dimensjonere etter.



Figur 7 Geometri til de forskjellige prøvetypene. [3]

I tabell 1 nedenfor ser vi dimensjonen som prøvestavene av gul kompositt, svart kompositt og termoplast burde ha i følge standarden inkludert toleransen.

Tabell 1 Dimensjoner på opprinnelige teststykker

Dimensjon	Gul kompositt	Svart kompositt	Termo	Toleranse
WO (Width overall)	19	19	19	+ 6.4 (+ 0.25)
W (narrow section)	9	9	5	$\pm 0.5 (\pm 0.02)^{B,C}$
LO	165	165	180	Ingen maks
L	57	57	57	$\pm 0.5 (\pm 0.02)^C$
G (Gage length)	50	50	50	$\pm 0.25 (\pm 0.010)^C$
D (Distanse mellom grips)	115	115	115	$\pm 5 (\pm 0.2)$
R (Fillet radius)	76	76	76	$\pm 1 (\pm 0.04)^C$
Tykkelse	6	7	5	Type 1: Helst mer enn 7mm

Den servohydrauliske utmattingsmaskinen fra Si – Plan som utfører strekktesten strekktesten blir styrt av en PC og Si-Plans' 879 digitale servostyrer og datainnsamlingsenhet.

TABLE 1 Designations for Speed of Testing^A

Classification ^B	Specimen Type	Speed of Testing, mm/min (in./min)	Nominal Strain ^C Rate at Start of Test, mm/mm·min (in./in·min)
Rigid and Semirigid	I, II, III rods and tubes	5 (0.2) ± 25 %	0.1
		50 (2) ± 10 %	1
		500 (20) ± 10 %	10
	IV	5 (0.2) ± 25 %	0.15
		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15
	V	1 (0.05) ± 25 %	0.1
		10 (0.5) ± 25 %	1
		100 (5) ± 25 %	10
	Nonrigid	III	50 (2) ± 10 %
500 (20) ± 10 %			10
IV		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15

Tabell 2 matingshastighet

Utmattingsmaskinen styres gjennom Si-Plan sitt eget PC program som heter Servo Logger. Her ble matingshastigheten satt på 0.08 mm/s, eller 4.6 mm/min, som er innenfor matingshastigheten standarden krever på 5 mm/min ± 25 % for teststykker av type I og II som vi ser på tabell 2. Fra tabell 2 ser vi at for Type I blir matingshastigheten 5 ± 25 % og nominell tøyningshastighet ved teststart mm/mm x min: 0,1.



Figur 8 Kuldekammer med innfestet prøvestav festet til skjøtestykkene

Kuldekammeret er fra produsenten Chart. Kammeret har temperaturområde fra 350 °C til – 170 °C, som er godt innenfor temperaturene vi bruker under testingen på henholdsvis -30 °C og -50 °C.

Kuldekammeret er koblet til sylinter med flytende nitrogen fra Chart Euro Cyl serie [16]. Det oppstod litt lekkasje, men i risikoanalyse til kuldekammerer kreves beskyttelsestiltak med godt sirkulasjonsanlegg og dette var i orden på labben. Temperaturen til kuldekammeret reguleres ved hjelp av en Eurotherm 2408 regulator. Vi valgte ingen hastighet på temperaturendring, men latt kjølingen gå til den forhåndsbestemte temperaturen ved normal hastighet grunnet tidsbegrensninger. Temperaturen på kuldekammeret holdes konstant på en bestemt temperatur i minst 15 minutter under hver strekktest.



Figur 9 Sylinter med flytende nitrogen

3.3.5 PROBLEMER OG TILPASNINGER

3.3.5.1 Teststykker

Problem: Ansatte på skoleverkstedet boret hull i teststykkene et annet sted enn anvist pga. usikkerheter knyttet til skissen de hadde fått av studieveileder. Under de første utmattingsprøvene ble det observert at bruddene på komposittene oppstod ved boltene, fordi tverrsnittet ved boltene var mindre enn tverrsnittet der bruddet skulle oppstå.

Løsning: Dette ble løst ved å bruke en båndslipe som var tilgjengelig ved HiOA til å slipe de gjenværende teststykkene langs sidene på det smale tverrsnittet ned fra 9mm til mellom 7 og 8 mm. De resterende teststykkene ble slippet etter øyemål grunnet tidsbegrensninger i labben. På det andre teststykket med redusert tverrsnitt på figur 10 har bruddet oppstått innenfor det smale tverrsnittet som starter og slutter hvor teststykket har blitt markert med svarte linjer.



Figur 10 På det øverste teststykket har bruddet oppstått ved boltene. Brudd skal oppstå innenfor svarte linjer på nederste teststykket

3.3.5.2 Skjøtestykket

Problem: Teststykkene ble dimensjonert etter standarden. Men det viste seg at prøvene ble for korte til å kunne bruke kuldekammeret med utmattingsmaskinen.

Løsning: Dette måtte løses ved å feste prøvestavene til skjøtestykker som ble laget etter anvisning på verkstedet i NMBU med hjelp fra Senioringeniør Gunnar Tenge og lærling Bjørn Tenge.

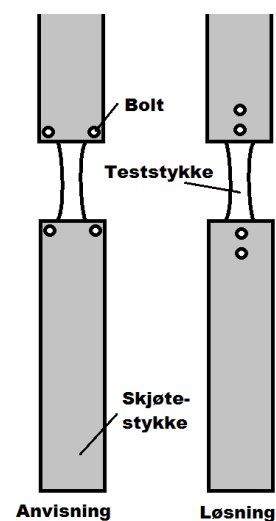
Skjøtestykkene ble laget ved å bruke flatstål og bolter av typen M6 rustfritt stål. Materialene ble valgt ettersom de tåler lave temperaturer og fordi begge er av rustfritt materiale. Flatstål ble kuttet i dimensjonene som er oppgitt i tabell 3. Deretter ble det boret hull til boltene.

Tabell 3 Materialliste med dimensjoner for et skjøtestykke

	Antall	Bredde (mm)	Lengde (mm)	Tykkelse (mm)
Flatstål	2	40	350	12,5
Festestykker	4	50	62,1	12,5
M6 rustfritt stål	4			

Teststykkene skulle plasseres mellom to plater med flatstål og strammes på på høyre og venstre side av hver ende av stykket uten å lage hull i teststykket. Det er laget en skisse av det anviste skjøtestykket som vi ser på figur 11.

Denne anvisningen ble ikke fulgt av verkstedet fordi det var en fare for at skjøtestykkene kunne gli ut av skjøtestykket under strekktesten dersom friksjonen fra flatstålet ikke klarte å holde igjen testmaterialene. Det var de harde komposittene som førte til mistanken, og etter litt diskusjon valgte verkstedet å gå for en ny løsning.



Figur 11 Boltplassering på anvist skjøtestykke og endelig løsning

Løsningen gikk ut på å bore hull i midten av hver ende av flatstykket og tilsvarende i flatstålet. Dette reduserte tverrsnittet til teststykkene i områdene der hullene ble boret, noe som førte til en det.

Flåtstålet ble deretter skrudd sammen og det ferdige skjøtestykket ser vi på Figur 12.



Figur 12 Tre skjøtestykker som er klare til bruk

3.3.5.3 Kuldekammer – Instron 406



Figur 13 Bøyde skjøtestykker fra uhell

Problem: Det var ikke mulig å plassere kuldekammeret i utmattingsmaskinen som den var ettersom maskinen ikke hadde noen høydejustering til kuldekammeret.

Dette fikk vi tilpasset ved at det ble sveiset to deler som kunne plasseres under kuldekammeret for en høydejustering. I tillegg ble en svart kompositt prøvestav og skjøtestykkene ødelagt fordi utmattingsmaskinen ble kjørt i feil retning. Toppen av kuldekammeret ble delvis ødelagt.

Løsning: Testingen fortsatte dagen etter fordi det bare var kosmetiske skader som hadde blitt rettet opp av personell i HiOA.

De bøyde skjøtestykkene ble rettet opp igjen ved hjelp av vanlig verkstedutstyr.



Figur 14 Høydejustering markert med rødt

3.4 BRENNTEST

3.4.1 MÅL OG BEGRENSNINGER

Målet med brenntesten er å regne ut vekttapet til matrisematerialer og undersøke fiberstrukturen.

Brenntesten ble ikke fullført som planlagt fordi ventilasjonen i rommet med den elektroniske muffleovnen ikke fungerte som den skulle. Dette førte til at testen måtte avsluttes umiddelbart noen minutter etter eksemplarene var plassert i ovnen på punkt 4 under 3.4.2 «Fremgangsmetode og krav».

3.4.2 FREMGANGSMETODE OG KRAV

Kravene og fremgangsmetoden for analyse av materialsammensetningen er basert på standarden «ASTM D 2584 – 08 Standard Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins» [9]

Ifølge standard skal romtemperaturen ligge på 23 ± 2 °C og 50 ± 5 % relativ fuktighet i minst 40 timer før test. Dette ble fulgt, selv om det ikke nødvendig dersom man kun er ute etter å finne fiberstruktur.

Den elektroniske muffleovnen skal ha stått i 500 til 600 °C i minst 10 minutter før eksemplarene kan settes inn. Den elektroniske muffleovnen skal klare å holde på en temperature rundt 565 ± 28 °C.

1. De resterende teststykkene fra strekktesten kuttes med en båndsgag og gjøres om til mindre eksemplarer. Det kreves minst 3 eksemplarer av hvert materiale. Eksemplarene skal være tørre og helst uten skader og kvadratiske. Dimensjonene kan være opptil 2.5 x 2.5 cm x tykkelse.
2. Eksemplarene skal veie rundt 5 g. Vekten må noteres med en nøyaktighet på 1.0 mg. Til dette ble det brukt en milligramsvekt som var tilgjengelig på NMBU.



Figur 15 Svart kompositt i milligramsvekt som ble benyttet

- Eksemplarene ble deretter plassert i porselen skåler. Skålene som skal brukes i muffleovnen må enten være laget av platina eller porselen som kan holde rundt 30 mL



Figur 16 To eksemplarer hver av både gul og svart kompositt

- Eksemplarene blir varmet i en elektronisk muffleovn som står på 565 °C frem til til de karbonholdige stoffene blir redusert til aske og matrise materialet er brent bort. Dette tar vanligvis ikke lang tid, men kan i noen tilfeller ta opp til 6 timer.



Figur 17 Elektronisk muffleovn

- Deretter avkjøles de til romtemperatur i en desikkator. Dette steget trengs ikke hvis man kun er ute etter fiberstrukturen. Det bør også silica gel i desikkatoren for å tiltrekke fukt.
- Etter avkjølingen skal eksemplarene veies på nytt og vekten noteres ned.

3.4.3 AVVIK FRA STANADRD

Standarden sier at eksemplarene bør være kvadratiske, men grunnet materialbegrensninger ble det laget eksemplarer ut av teststykkene med minst ytre skader og imperfeksjoner.

Ventilasjonen til rommet med muffelovnen fungerte ikke og resulterte i at muffelovnen måtte stanses midt i forsøket og at den ikke kunne åpnes for å ta ut eksemplarene.

Standarden sier at eksemplarene skal stå i muffelovnen til alt innholdet antennes og deretter kjøles ned i en eksikkator.

Eksemplarene fikk stått i muffelovnen til det meste av var antent, men eksemplarene ble kjølt ned ved å stå i

muffelovnen grunnet omstendighetene. Det ble dermed etterlatt litt mer rester på eksemplarene som vi ser tydelig på figur 18.



Figur 18 Rester på gul kompositt

Ventilasjonsproblemet er også grunnen til at det kun ble brukt to eksemplarer av hvert materiale istedenfor tre, som standarden krever.

3.4.4 BESTEMMELSE AV FIBERINNHold

Fiberinnholdet bestemmes ved å veie eksemplarene før og etter de har vært i ovnen og regne matrisetapet i vektprosent. Deretter regnes snittet av eksemplarene i samme materiale.

Matrisemengden kan finnes ved å trekke fra vekten til det tyngste eksemplaret med det letteste av et bestemt materiale.

3.4.5 ANALYSE AV FIBERSTRUKTUR

Fiberstrukturen blir studert ved å se på strukturen til komposittene etter avkjølingen. For å finne strukturen ser man på hvor lagene er lagt i forhold til hverandre.



Figur 19 Eksemplarene etter fullført brenntest

4 RESULTATER OG ANALYSE

4.1 IDENTIFISERING AV FIBERINNHold OG STRUKTUR

4.1.1 BEREGNING AV FIBERINNHold

Får å finne matrisevekten i vektprosent brukes formel oppgitt i standarden «ASTM D 2584 – 08» [9]:

$$\text{Matrise (vekt \%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

- W_1 = Prøve, g
- W_2 = Rester (fiber), g

Her vises utregningen og matrisevekten til de forskjellige materialene.

	Prøve (g) W_1	Fiber (g) W_2	Matrise (vekt %)
Gul1	4,803	1,530	68,14
Gul2	5,078	1,614	68,22
Svart1	5,002	1,442	71,17
Svart2	5,057	1,479	70,75

Fra tabellen ser vi at matrisevektene i % til både de gule og svarte komposittene stemmer godt overent med hverandre.

Snittet av matrisevekten avgjør den endelige matrisevekten til materialene. Den endelige matrisevekten for begge komposittene (Matrisevekt i %):

Gul kompositt = 68,18 %

Svart kompositt = 70,96 %

4.1.2 ANALYSE AV FIBERSTRUKTUR

Ettersom forsøket ble avsluttet uforventet og eksemplarene ble flyttet er det vanskelig å se strukturen helt klart. Men på figurene nedenfor ser vi at fibreene er plassert lagvis med varierende vinkler på både svart kompositt og gul kompositt.



Figur 20 Svart kompositt etter brenntest



Figur 21 Gul kompositt etter brenntest

4.2 RESULTATER FRA STREKKTEST

4.2.1 PRØVESTAVENE

Strekktestene hadde en del feilkilder og problemer som er blitt nevnt tidligere under delkapittel 3.3.5. Bruddene på flere av prøvestavene oppstod utenfor ønsket område, enten nærme hullet for boltene ved eller ved hullet. Årsaken til dette er at dimensjonene på prøvestavene ikke stemte helt, og som vi ser på tabell 4 nedenfor har tverrsnittet blitt redusert på flere av prøvestavene. I tillegg var det store variasjoner mellom tverrsnittene på termoplastene. Dette har blitt notert ned så godt det lar seg gjøre sammen med plasseringen til bruddene, i tillegg til temperaturene og tiden de har stått i kuldekammeret.

Tabell 4 Oversikt over tverrsnitt, bruddplassering, temperatur og kjøletid for prøvestavene.

Prøvestav	Temp (°C)	Tverrsnitt (mm)	Bruddplassering: (Riktig/forklaring)	Tid i kuldekammer (min)
Gul30_1	-30 °C	9	Brudd ved bolt	-
Gul30_2	-30 °C	7	Riktig	30 +
Gul30_3	-30 °C	8	Riktig	45
Gulc50_1	-50 °C	7	Riktig, tross brudd ved innsnevring	20
Gul50_2	-50 °C	7	Tidlig ufullstendig brudd	15
Svart30_1	-30 °C		Brudd ved bolt	30 + (hele pausen)
Svart30_2	-30 °C	7	Riktig	15
Svart50_1	-50 °C		Ødelagt	30+ (40min)
Svart50_2	-50 °C		Ødelagt	15
Termo30_1	-30 °C	3	Lite, 3mm	15
Termo30_2	-30 °C	4	4mm, ujevnt	15
Termo50_1	-50 °C	4	4mm, ujevnt	15
Termo50_2	-50 °C	5	5mm	15

Ettersom det er merkbare forskjeller mellom prøvestavene vil denne tabellen gjøre det lettere å forstå kraft – forlengelseskurvene fra strekktestene. I figuren nedenfor ser man i tillegg alle prøvestavene etter at de har blitt testet.



Figur 22 Alle prøvestavene etter at de har blitt testet.

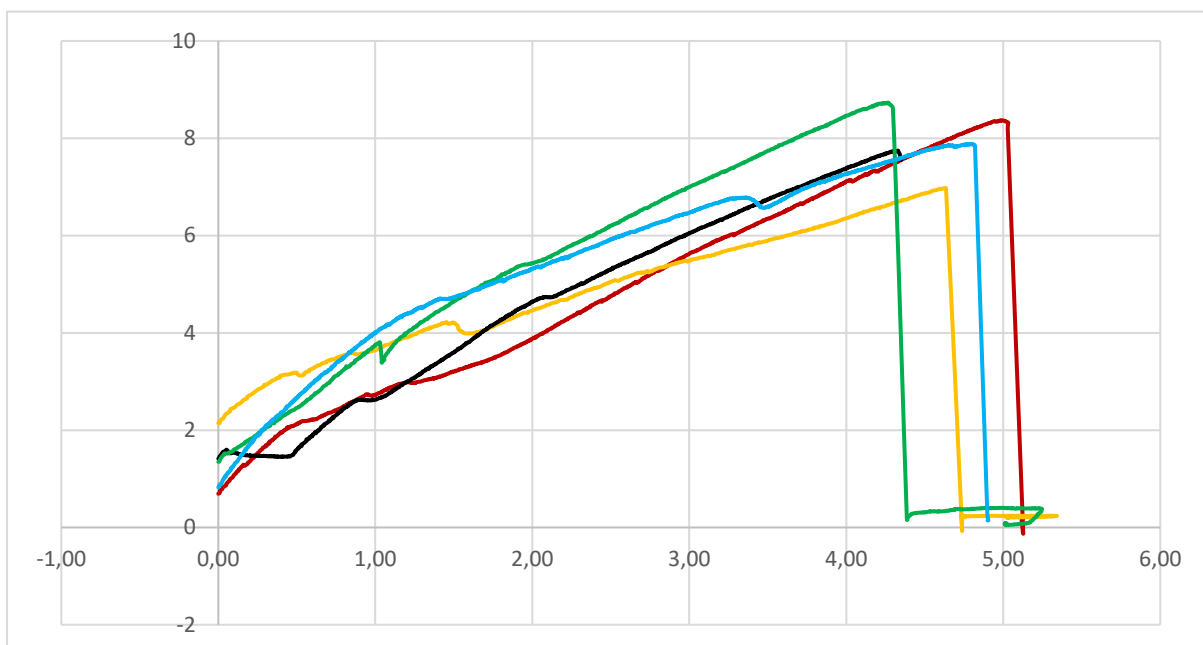
Fra figur 23 ser vi at hvor det har oppstått brudd eller innsnevring, men også de forskjellige tverrsnittene til teststykkene, spesielt termoplastene.

4.2.2 KRAFT – FORLENGELSESDIAGRAM FOR PRØVESTAVENE

I diagrammene nedenfor er representert fargene de følgende prøvestavene:

- **Rød:** Prøvestav 1 ved 30 °C
- **Oransje:** Prøvestav 2 ved 30 °C
- **Svart:** Prøvestav 3 ved 30 °C (Som for eksempel Gul30_3)
- **Blå:** Prøvestav 1 ved 50 °C
- **Grønn:** Prøvestav 2 ved 50 °C

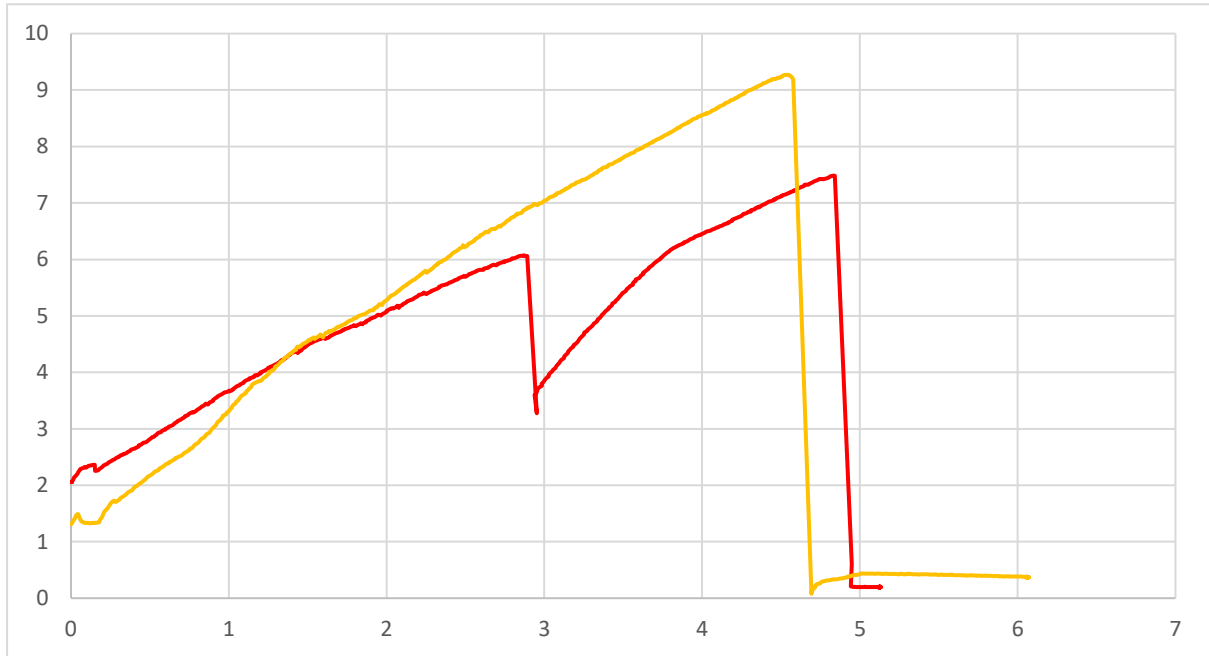
4.2.2.1 Gul kompositt



Figur 23 Kraft - forlengelsesdiagram for tre gule kompositter ved -30 °C og to ved -50 °C.

Kurvene til de gule komposittene stemmer greit overens med hverandre. Vi ser på figuren at noen av kurvene ikke er helt lineære. Dette ser vi tydelig på den grønne kurven som representerer prøvestaven Gul50_2. Bruddet kom ganske tidlig her fordi vi hadde strammet til skjøtestykkene litt for hardt, noe som førte til at materialet ble svekket der skjøtestykket var festet og som fra figur 23 kan vi bekrefte at denne faktisk har fått brudd der skjøtestykket var på sitt strammeste.

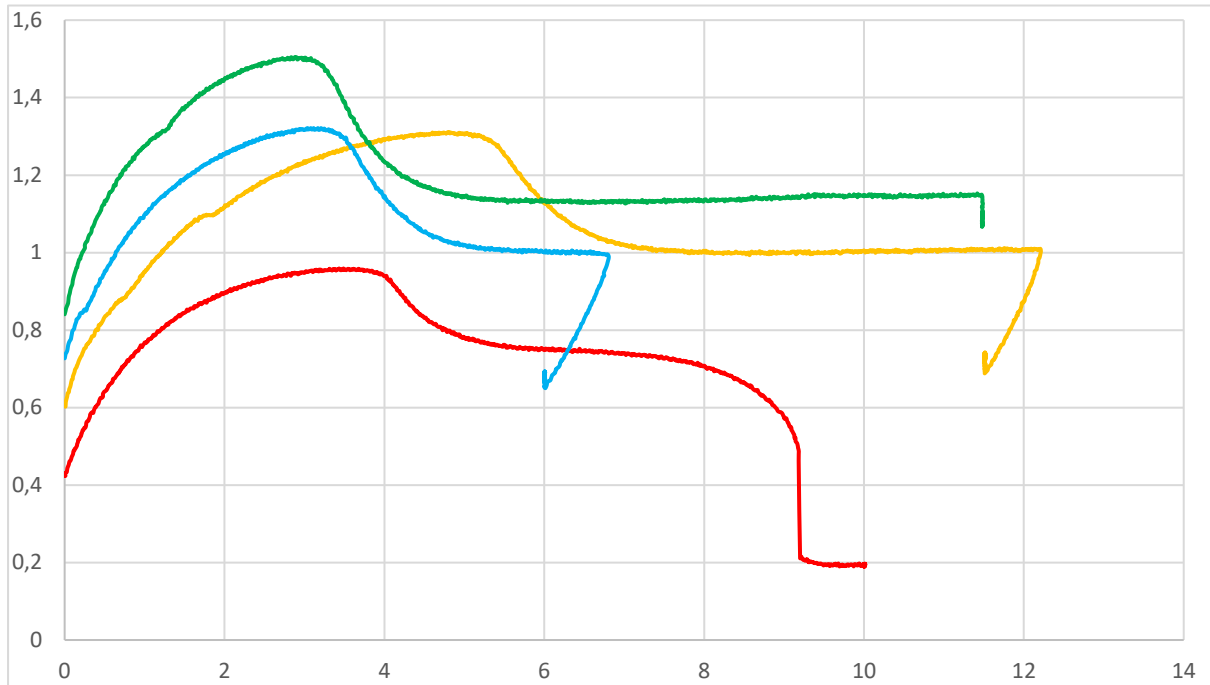
4.2.2.2 Svart kompositt



Figur 24 forlengelsesdiagram for to svarte kompositter ved -30 °C.

Fra diagrammet ser vi at den røde kurven som representerer prøvestaven Svart30_1 faller drastisk ved rundt 6 kN påført kraft. Grunnen til dette er at bruddet oppstod ved bolten, som vi ser i figur 23. Årsaken til at den fortsetter å øke er fordi friksjonen fra skjøtestykket klarte å holde prøvestaven helt til den glapp ut.

4.2.2.3 Termoplast



Figur 25 Kraft - forlengelsesdiagram for to termoplast polymerer ved -30 °C og to ved -50 °C.

Vi ser at kurvene til termoplastene er mye mer avrundede enn komposittene. Dette er på grunn av innsnevringen. Det fører til at det blir mindre tydelig når materialet svekkes. Det er også store variasjon mellom kurvene her grunnet variasjonene i tverrsnittet.

Vi ser også at både den grønne og blå kurven har en skarpere kurve. Disse kurvene representerer termoplastene som ble testet ved -50 °C og forteller oss at de opplevde en mindre innsnevring enn de øvrige prøvestavene av termoplast.

Ettersom termoplasten opplevde innsnevring i motsetning til komposittene skal man kun se på den retteste delen av linjen når man finner E-modul.

4.2.3 TEORETISK E-MODUL

E modulen finnes ved å utvide den lineære delen av kraft-tøyning kurven og dividere med endringen i spenning over et område hvor som helst på denne linjen med endring i tøyning i tilsvarende område.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

4.2.3.1 Tverrsnittsareal

Tverrsnittsareal for prøvestavene finner vi ved å se på tverrsnittet før ønsket prøvestav i tabell 4 og tykkelsen finnes på tabell 1 i delkapittel 3.3:

I dette tilfellet skal E-modulen til prøvestaven *Svart30_2* finnes. Fra tabellene ser vi at tverrsnittsarealet for svart kompositt er:

$$A_{\text{svart}} = 49\text{mm}^2$$

4.2.3.2 Kraft og forlengelse

Fra forsøkene ser vi på påført strekkraft som funksjon av prøvestavens forlengelse for å finne spenning og tøyning. På den lineære delen av grafen velger vi to forskjellige punkter og noterer ned kraft og forlengelse.

$$F_1 = 5275 \text{ N}, \quad l_{i1} = 2,000\text{mm}$$

$$F_2 = 6068 \text{ N}, \quad l_{i2} = 2,405\text{mm}$$

Disse verdiene blir brukt for å finne spenning og tøyning.

4.2.3.3 Spenning

Spenningen til teststykkene finner vi ved å ta påført kraft F dividert med tverrsnittsareal A for den bestemte prøvestaven.

Spenning:
$$\sigma_1 = \frac{F_1}{A_{\text{svart}}} = 107,653 \text{ N/mm}^2$$

$$\sigma_2 = \frac{F_2}{A_{\text{svart}}} = 123,143 \text{ N/mm}^2$$

4.2.3.4 Tøyning

Tøyningen finner vi ved å se på endring i forlengelsen til prøvestaven mellom de to punktene

$$\text{Tøyning} \quad \varepsilon_1 = \frac{l_{i1} - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = 0,0174$$

$$\varepsilon_2 = \frac{l_{i2} - l_0}{l_0} = 0,0219$$

4.2.3.5 Elastisitetsmodul

E-modulen kan regnes ved å bruke dividere spenningsendringen med tendringen av tøyningen mellom de to punktene.

E-modul:

$$\text{Svart30_2:} \quad E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \mathbf{4531,4 \text{ MPa}}$$

Samme prosedyre blir fulgt for de andre polymertypene. Det er valgt å kun se på E-modulen til prøvestavene som hadde minst feilkilder.

$$\text{Gul kompositt:} \quad A_{\text{gul}} = 42 \text{ mm}^2$$

$$\text{Termoplast:} \quad A_{\text{termo}} = 25 \text{ mm}^2$$

$$\text{Gul30_2:} \quad E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \mathbf{5520,8 \text{ Mpa}}$$

$$\text{Gul50_2:} \quad E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \mathbf{7935,2 \text{ MPa}}$$

$$\text{Termo30_2:} \quad E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \mathbf{1177,0 \text{ Mpa}}$$

Fra resultatene kan vi fastslå at E-modulen blir høyere for polymerer som har stått i $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ i forhold til polymerene som sto i $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. I tillegg til at termoplaster opplever mindre innsnevring ved lavere temperaturer.

5 DISKUSJON

Under strekktesten varierte noen av resultatene kraftig fra hverandre. Derfor er det vanskelig å sammenligne alle resultatene. Vi kan allikevel fastslå hvilke påvirkning temperaturene har på materialene. Som forventet økte E-modulen ved lavere temperatur på alle teststykkene. Det vil si at det krevdes mer kraft for å skape en lengdendring i materialet.

Alle komposittene som ble testet opplevde sprøbrudd dersom testene gikk som planlagt. Resultatene varierte en del fra hverandre, selv mellom samme materialer i samme temperatur. Men komposittene hadde klart høyest E-modul.

Termoplastene opplevde innsnevring, men i hvilken grad dette skjedde varierte mellom hvert enkelt testykke, siden flere av dem hadde veldig små tverrsnitt som kan se på figur 15 i forrige kapittel. Allikevel kan vi se at lavere temperaturer fører til mindre innsnevring.

Brenntestene gikk ikke helt som planlagt, men allikevel var resultatene fra denne testen akkurat som det burde vært. Det ser vi ut fra matrisevektene som ble funnet.

6 KONKLUSJON

Målet med denne gradsoppgaven var å finne en metode for å kartlegge temperaturavhengige egenskaper til polymerer ved lave temperaturer basert på eksisterende teori.

Det var vanskelig å finne relevant teori om polymerer ved lave temperaturer, selv om den utfordringen var et av grunnene til at valget landet på denne oppgaven. Resten av målene ble oppnådd så godt det lot seg gjøre. Materialeegenskaper og teorier om metoder og materialer som blir brukt inkludert den generelle teorien til polymerer har blitt gjennomgått.

Det oppstod en god del problemer under alle testene og samtidig var det mye tidspress grunnet tidsbegrensninger i labben som ble brukt. Allikevel stemmer den generelle delen av metodene som ble brukt, selv om det var vanskelig å gå mer i dybden og analysere resultatene.

7 ANBEFALINGER OG VIDERE ARBEID

Det anbefales å tilgang til tilstrekkelig med materialer og antall prøver til testene som skal gjennomføres. Dette fører til at kvalitetssikringen av resultatene også blir lettere, ettersom man har et bedre sammenligningsgrunnlag. Standarder bør forklares til labansvarlige, så de blir fulgt i størst mulig grad. Dette ville ført til mindre arbeid med å tilpasse standardene til labben som brukes.

8 REFERANSER

- [1] Ferguson, C. (2007). *Historical Introduction to the Development of Material Science and Engineering as a Teaching Discipline*, Liverpool: UK Centre for Materials Education.
- [2] Naturvernforbundet. *Olje og gass i Arktis*. Tilgjengelig fra: http://naturvernforbundet.no/olje-og-gass-i-arktisk/category2650.html#122_tile-1461534881949 (lest 25.02.2017).
- [3] ASTM D638– 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
- [4] Alfredo Campo, E. (2008). *Selection of Polymeric Materials: How to Select Design Properties from Different standards*. William Andrew Publishing. 350 s.
- [5] Meland, T. (1988), *Plastmaterialer: Oppbygging, egenskaper og bearbeiding*. 2. utg. Oslo: Universitetsforlaget. 232 s.
- [6] Ratnavel, S. (2016). *Metodeutvikling for kartlegging av elastisitetsmodulen i arktiske temperaturer på resirkulerte og kompositt polymerere*. Hovedoppgave. Ås: Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
- [7] Haug, S. S. (2016). *Termoplast ved lave temperaturer, en undersøkelse og metodeutvikling for testing av ringstivhet og E-modul*. Hovedoppgave. Ås: Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
- [8] Callister, W. D. Rethwisch, D. G. (2013). *Material Science and Engineering: An introduction*. 9. utg. John Wiley & Sons Pte Ltd. C (2013). 936 s.
- [9] ASTM D 2584 – 08 Standard Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins
- [10] Imperial Chemical Industries Ltd., Plastics Division (1962) - *Landmarks of the Plastics Industry*. England: Plastics Division Imperial Chemical Industries. s. 13–25.
- [11] UBC Mathematics Department – University of British Columbia. Tilgjengelig fra: <http://www.ugrad.math.ubc.ca/coursedoc/math100/notes/diffeqs/cool.html> (Lest 10.03.2017)
- [12] Hibbeler, R. C. (2013). *Mechanics of Materials*. 8. Utg. Prentice Hall (2010). 888 s.
- [13] *Store norske leksikon*. (2015). Viskoelasitet.
- [14] The Madison Group – Case Study Tilgjengelig fra: <https://www.madisongroup.com/case-studies-pvc-pipe.html> (lest 14.04.2017)

- [15] Shimadzu. *Tensile Tests of Plastic Materials at Low Temperatures (-40 °C)*.
Tilgjengelig fra:
<http://www.shimadzu.com/an/industry/petrochemicalchemical/n9j25k0000086ky8.html>
- [16] Plastics Technology, *The Effects of temperature*
<http://www.ptonline.com/columns/the-effects-of-temperature>
- [17] Chart, *Euro-Cyl Liquid Cylinders*. Tilgjengelig fra:
<http://www.chartindustries.com/Industry/Industry-Products/Packaged-Gases/Euro-Cyl-Liquid-Cylinders>
- [18] Kalia, S., Fu. S. (2013): *Polymers at Cryogenic temperatures*. Springer
- [19] Tipler, P. A. Mosca, G. 2008. *Physics for scientists and engineers, 6. utg.* W. H. Freeman and Company
- [20] Mathisen, K. (1979): *Plastmaterialer: Termoplaster, 2. utg.* Årnes: Universitetsforlaget. 214 s.
- [21] Lohr, J.J. (1965) - *Time-temperature-strain rate equivalence for various engineering thermoplastics*
<http://leiligheter.benalio.ru/nominell-tyning/>
- [23] Bowden, Mary Ellen (1997). "Leo Baekeland". *Chemical achievers : the human face of the chemical sciences*. Philadelphia, PA: Chemical Heritage Foundation. ISBN 9780941901123.



Norges miljø- og biovitenskapelig universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway