

Csökkentett éghetőségű és időjárásálló PC/ABS ötvözetek

A műszaki műanyagok előnyös tulajdonságait adalékolással, más polimerekkel való ötvözéssel tovább lehet javítani. A feladat azonban nem egyszerű, mert egyes tulajdonságok jobbítása másokat rossz irányba befolyásol. Ásványi töltőanyaggal és speciális szilikon kopolimerekkel sikerült az autóipar, az orvostechnika és az irodai eszközök anyagválasztékát tovább bővíteni.

Tárgyszavak: PC/ABS ötvözetek; műszaki műanyagok; ütésállóság; éghetőség; időjárás-állóság; fejlesztés.

Nagy modulusú, fokozottan ütésálló PC/ABS ötvözetek

A modern autóipari és irodai elektronikai alkalmazásokban szükség van olyan nagy modulusú műanyagokra, amelyek egyszersmind ütésállóak is. Mindezzel egyidejűleg kedvező, ha a kifejlesztett anyag hőtágulása kicsi és folyóképessége nagy, tehát belátható, hogy komplex fejlesztési feladatról van szó. Az említett tulajdonságegyüttes azonban PC/ABS ötvözetekkel elérhető, ha megfelelő, korszerű *ásványi anyagokat* alkalmaznak. Az anyagkombináció nagy előnye, hogy a felületi energiák értéke miatt nincs szükség külön kompatibilizáló adalékokra.

A polikarbonát (PC) és az akrilnitril-butadién-sztirol (ABS) kopolimerekből készült ötvözetek egy sor előnyös, mondhatni egyedülálló tulajdonsággal rendelkeznek. Ilyen a PC részéről a jó ütésállóság, a színtartósság, az ultraibolya (UV) fényvel és egyéb környezeti behatásokkal szembeni stabilitás, az ABS részéről pedig a jó vegyszerállóság, feldolgozhatóság és az alacsony hőmérsékleten is megmaradó szívósság (duktilitás). A két anyag kombinációjára jellemző a jó mérettartás, a minimális zsugorodás, a jó időjárás-állóság.

Az autóipar a belső alkatrészek, spoilerok és karosszériaelemek gyártásánál igényt tart az olyan korszerű műanyagokra, mint a PC/ABS ötvözetek. A gépkocsigyártók olyan megoldásokat várnak, amelyek nemcsak nagyobb tervezői szabadságot biztosítanak, hanem jó megjelenést és alacsonyabb költségeket is. Egyes műanyagok alkalmasak ugyan a fém alkatrészek kiváltására, de esztétikai szempontból nem versenyezhetnek a fémekkel. Ennek egyik oka, hogy a nagy hőtágulás és a fémeknél kisebb merevség és mérettartás miatt a szomszédos alkatrészek között hézagok alakulnak ki. A **SABIC Innovative Plastics** saját szellemi tulajdonát képező, speciális ásványi töltőanyagokkal olyan *új PC/ABS ötvözeteket* fejlesztett ki, amelyek nagy mo-

dulussal, ugyanakkor kiváló ütésállósággal rendelkeznek. A kis hőtágulás hézagmentes illeszkedést biztosít, a felület esztétikus.

Az utóbbi időben egyre nőtt az igény olyan műszaki műanyagok iránt, amelyek a szívósság és a csökkentett éghetőség megtartása mellett nagyobb merevséget érnek el. Ezekre különösen nagy szükség van a hordozható számítógépek és a vetítőgépek piacán. A tervezői divat az egyre vékonyabb falú berendezések irányába mutat, a szerkezet azonban nem veszíthet ütésállóságból. Az új PC/ABS ötvözetek speciális ásványi töltőanyag-tartalmuknak köszönhetően megfelelnek ezeknek a komplex elvárásoknak, méghozzá úgy, hogy folyóképességük sem romlik jelentősen.

Különböző modulusú PC/ABS típusok és alkalmazásuk

Az 1. táblázat összehasonlítja a kis, közepes és nagy modulusú PC/ABS ötvözeteket azzal az újonnan fejlesztett nagy modulusú típussal, amelyik egyszersmind megtartja nagy ütésállóságát is. A „kis modulus” kifejezés természetesen a speciális, újonnan kifejlesztett típushoz képest értendő. Nagy modulusról akkor beszélünk, ha a húzómodulus meghaladja a 4,6 GPa, a hajlítómodulus pedig a 4,4 GPa értéket. A közepes modulusú típus jó egyensúlyt tart fenn a merevség, az ütésállóság és a nagyméretű termékek előállításához szükséges folyóképesség között. A kis modulusú típus kitűnő ütésállóságot és még mindig elfogadható mértékű merevséget kínál. A nagy modulusú és ütésálló típus úgy ér el jó ütésállóságot, hogy ennek árát nem kell megfizetni a modulus csökkenésével.

1. táblázat

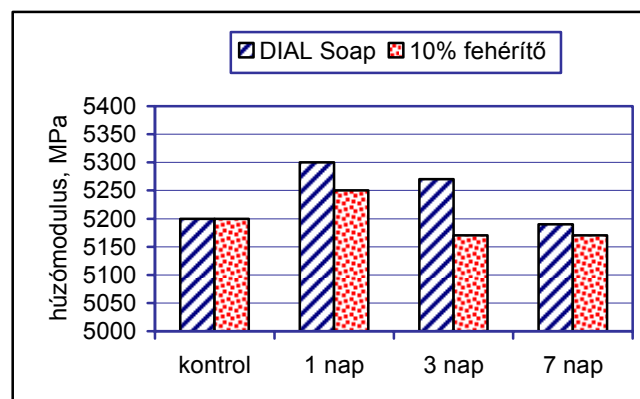
Különböző ismert és újonnan fejlesztett PC/ABS ötvözetek főbb jellemzőinek összehasonlítása

| Minta/Tulajdonság | Módszer | Kis modulus | Közepes modulus | Nagy modulus | Nagy modulus, ütésálló |
|--|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Húzómodulus, MPa (5 mm/min.) | ISO 527 | 3100 | 4400 | 4700 | 4600 |
| Hajlítómodulus, MPa | ISO 178 | 3050 | 4200 | 4450 | 4400 |
| Izod ütésállóság, kJ/m ² (23 °C) | ISO 180 | 45 | 15 | 10 | 15 |
| HDT*, °C (1,8 MPa) | ISO 75/Af | 120 | 121 | 122 | 122 |
| Hőtágulás, 1/°C (-40 és +40 °C között) | ISO 11359-2 | 6,0x10 ⁻⁵ | 4,3x10 ⁻⁵ | 4,3x10 ⁻⁵ | 3,3x10 ⁻⁵ |
| Térfogati folyási index (MVR), cm ³ /10 min. (260 °C, 5 kg) | ISO 1133 | 9 | 10 | 6 | 9 |

* Terhelés alatti behajlási hőmérséklet.

Az autóiparban nagy szükség van a nagy modulusra és a mérettartásra – különösen külső alkalmazásokban, ahol igen pontos illeszkedésre és kitűnő külső megjelenésre van szükség. A közepes és nagy modulusú termékek lineáris hőtágulási tényezője – 40 és +40 °C között (ami lényegében a kültéri alkalmazások tipikus tartománya) 4×10^{-5} 1/cm. Ez az érték – kombinálva az ötvözetek teljesen amorf jellegével – biztosítja, hogy minimális mértékű vetemedés és zsugorodás lép fel. Egy nagyobb méretű gépkocsipanel szimulációs vizsgálata jól mutatja az amorf anyag előnyeit az ásványi anyaggal töltött részben kristályos, és még inkább az ásványi anyagot nem tartalmazó, részben kristályos műanyagokkal szemben. Az alacsony hőmérsékleten végzett dárdás törési tesztek egyértelműen kimutatták a szívósságukat megőrző típusok előnyét azokkal a változatokkal szemben, amelyek alacsony hőmérsékleten rideggé válnak. A rideg anyagok sokkal nagyobb méretű meghibásodást mutatnak azonos körülmények között, és a meghibásodás széle élesen törött.

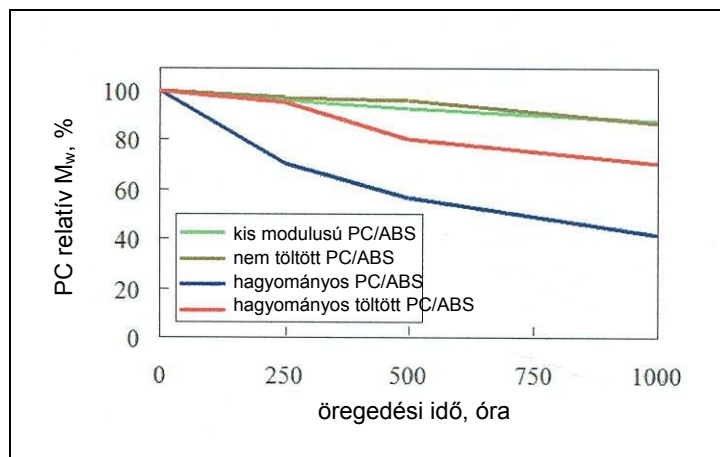
Az ásványi anyaggal töltött PC/ABS típusok egyik tipikus alkalmazási területe a hőformázással alakított készülékházak gyártása, elsősorban az orvostechnikai berendezésekhez. Ezekben az alkalmazásokban alapvető követelmény a sokszor agresszív tisztítószerrel szemben mutatott ellenálló képesség. A vegyszerállóság vizsgálatára 10%-os fehérítő és egy *Dial Soap* nevű detergens oldatába áztatták az nagy modulusú ütésálló PC/ABS keveréket, majd az ISO 527 szerint mérték a szakítómodulust (1. ábra). A csökkenés statisztikailag nem szignifikáns (a 95%-os konfidencia-intervallumok nagyobbak a mért változásnál).



1. ábra Egy nagy modulusú, nagy ütésállóságú PC/ABS ötvözet húzómodulusa vegyszeres áztatás után

A kültéri alkalmazásokban fontos szerepet játszik a hidrolitikus stabilitás, aminek vizsgálatára sokféle módszer áll rendelkezésre. A PC/ABS ötvözet fizikai tulajdonságainak megmaradása szempontjából kritikus az átlagos molekulatömeg stabilitása. A 2. ábrán kis modulusú PC/ABS ötvözet átlagos relatív molekulatömegének alakulása látható az öregítési idő függvényében, 90 °C-on, 95%-os relatív nedvességtartalom

mellett. Ezek a körülmények rendkívül durva hidrolitikus behatásnak tekinthetők. Látható, hogy az új, modern technológiai megoldással készült ötvözetek sokkal jobban teljesítenek a hagyományos megoldásoknál. A gyorsított teszt eredményei alapján várható, hogy az ásványi anyaggal töltött, új ötvözetek igen jól fognak teljesíteni kültéri körülmények között is.



2. ábra A polikarbonát komponens tömegátlag molekulatömegének (\overline{M}_w) alakulása hidrolitikus öregítés (90 °C, 95%-os relatív páratartalom) során, különböző PC/ABS ötvözetek esetében

A PC/ABS ötvözetek másik fontos alkalmazási területe az irodai elektronika, ahol a csökkentett éghetőség fontos kritérium. A gazdaságosság szempontjából fontosak a vékony falak és így a jó folyóképesség is. A nagy modulusra itt is az esztétikai és pontos illeszkedési követelmények miatt van szükség. A 2. táblázatban egy nagy modulusú, ütésálló, égésgátolt PC/ABS tulajdonságai láthatók. Az adott ötvözetben halogént (klórt, brómot) nem tartalmazó égésgátlóval érték el a csökkentett éghetőséget. Ez az égésgátolt verzió jó egyensúlyt kínál a folyóképesség és az égésgátlás között (V0 0,8 mm, 5VB 1,5 mm vastagság mellett).

A vegyszerekkel szembeni stabilitás egyik mérőszáma a környezeti feszültségrepedés-állóság (ESCR), amelynek vizsgálati eredményeit a 3. táblázat foglalja össze egy égésgátolt, nagy modulusú PC/ABS ötvözetre. A vizsgálat során különböző mértékben deformált szakítópróbatesteket tettek ki különböző vegyszerek hatásának úgy, hogy a minták felületéhez naponta cserélt, adott vegyszerrel átitatott adszorbensszövetet szorítottak. A vegyszer hatásának kitett mintákat aztán az ASTM D638 szabvány szerint elszakították, és azt vizsgálták, hogy a feszültségrepedéssel terhelt minták eredeti folyáshatárához tartozó feszültség hány %-a marad meg. Az eredmények szerint az ABS/PC ötvözetek jól szerepeltek ebben a vizsgálatban is.

2. táblázat

Egy csökkentett éghetőségű, nagy modulusú PC/ABS ötvözet tipikus jellemzői

| Tulajdonság | Vizsgálati módszer | Érték |
|---|--------------------|----------------------|
| Ömledékindeks, g/10 min (260 °C/2,16 kg) | ASTM D 1238 | 16,5 |
| Húzómodulus, MPa | ASTM D 638 | 4350 |
| Hőtágulási tényező, 1/°C (-40 és + 40 °C között) | ISO 11359-2 | 4,9x10 ⁻⁵ |
| V0 besorolás, mm | UL | 0,8 |
| 5VB besorolás, mm | UL | 1,5 |

3. táblázat

Nagy modulusú, égésgátló PC/ABS ötvözet ASTM D638 szabvány szerint mért környezeti feszültségrepedezés-állósága

| Közeg | Igénybevétel | Folyáshatárhoz tartozó feszültség megmaradó %-a | | |
|-------------|--------------|---|--------------|------------|
| | | 0% nyújtás | 0,5% nyújtás | 1% nyújtás |
| Aceton | 23 °C/3 nap | 77 | 77 | – |
| Lítiumzsír* | 70 °C/3 nap | 101 | 100 | 99 |
| Etanol | 23 °C/3 nap | 96 | 85 | 82 |

* Lítiumvegyületet tartalmazó kenőanyag.

Foszfáttartalmú és egyéb égésgátlók

PC/ABS ötvözetek csökkentett éghetősége elérhető halogénmentes égésgátló adalékokkal, ami ma már alapkövetelmény a villamos és elektronikai ipar részéről. Az ABS-t korábban többnyire halogéntartalmú (leginkább brómozott) adalékokkal tették lángállóvá. A polikarbonát égésgátlása valamivel egyszerűbb, mert hajlamos a szenesedésre. Az utóbbi időben sokat kísérleteztek egyéb (pl. foszfortartalmú) égésgátlókkal is PC/ABS ötvözetekben. A trifenil-foszfát hatékony égésgátlónak bizonyult, de hátránya, hogy kis molekulatömege miatt kimigrál a termék felszínére és ez szükségessé teszi a szerszámok gyakori tisztítását, ami csökkenti a termelés hatékonyságát. Az olyan aromás difoszfátok, mint a rezorcin-difoszfát (RDP) vagy a biszfenol-A-difoszfát (BPADP) csökkentették a migrációval kapcsolatos problémákat. A vizsgálatok szerint az oligofoszfátok mind a kondenzált fázisban (elősegítve a szenesedést), mind a gázfázisban (gyökfogóként megszakítva a láncreakciókat) működnek. A felületi szenesedő réteg hőszigetelést és diffúziós gátat is jelent a gáz alakú, éghető reakciótermékekkel szemben. Az oligofoszfátok lágyító hatásuk miatt javítják a feldolgozhatóságot, de növelik a szívós/rideg viselkedés közötti átmenet hőmérsékletét, azaz ront-

ják a hideg ütésállóságot. Az oligofoszfátokból esetlegesen képződő savas bomlástermékek rontják a PC hidrolízisállóságát. Mindennek tudatában tovább folyik a megfelelő, égésgátlást javító adalékok keresése a PC/ABS ötvözetekhez.

Megfelelően kialakított *szilikon-polikarbonát kopolimerekkel* sikerült jó szívóságot elérni alacsony hőmérsékleten, ami egyidejűleg javítja a feldolgozhatóságot, a hegedési varratszilárdságot, a hidrolitikus stabilitást, a gyógyászatban használt tisztítószerekkel szembeni ellenálló képességet; kisebb falvastagságnál csökkentik az éghetőséget és a füstképződést.

PC/ABS ötvözetek időjárás-állóságának javítása szilikonadalékkal

A PC/ABS ötvözeteket egyre többször használják hordozható számítógépek házaként és a szórakoztatóiparban használt különböző konzolokban. Ezek az alkalmazások sokszor extravagáns színezést követelnek, még hozzá időjárás-állósággal kombinálva. Ezt korábban többnyire szürke és fekete színezéssel „fedték el” (pl. a hordozható számítógépek házainál). Az időjárás-állóságot gyakran 500 órás (vagy rövidebb) xenon-lámpás vagy fluoreszcens lámpás megvilágítással és a színkülönbség mérésével ellenőrzik és „igen/nem” típusú választ keresnek, hogy az adott anyagösszetétel megfelelő-e. A stabilitást többnyire kereskedelmileg elérhető UV abszorberek hozzáadásával javítják, de próbálkoznak egyéb megoldásokkal is, pl. *speciális szilikon kopolimerekkel*. Az ilyen ötvözetek tipikus összetevőit és azok rövidítését a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Szilikonkopolimerekkel adalékolt PC/ABS ötvözetek komponensei

| Komponens | Leírás |
|---------------------------------|---|
| PC | Biszfenol-A polikarbonát |
| Ütésállóságot javító elasztomer | BABS: tömb-polimerizált ABS (akrilnitril – butadién – sztírol kopolimer) SiCP: polikarbonát – szilikon kopolimer |
| SAN | Sztírol – akrilnitril kopolimer |
| FR | Foszfor alapú égésgátló |
| Adalék | Primer és szekunder antioxidánsok keveréke, csepegésgátló, formaleválasztó és UV stabilizátor |

A 4. táblázatban szereplő komponenseket egy 25 mm-s szembeforgó kétcsigás extruderrel, 260 °C-on, 40 kg/h kihozattal és 500 1/min fordulattal, vákuum alkalmazása mellett keverték össze. A granulátumokat 80 °C-on 4 órán át szárították, majd 245 °C-on fröccsöntötték a mechanikai, termikus és éghetőségi vizsgálatokhoz. Mérték a szakító- és hajlítószilárdságot, az Izod ütésállóságot, a hőállóságot (HDT = terhelés

alatti behajlási hőmérséklet és Vicat), a folyási (ömledékindeks, spirál folyóképesség) és az éghetőségi (UL94, V0/V1/V2), valamint az UL 746 B szerinti hőmérsékleti index (RTI) értékeket. A színeltérést (DE) ASTM D2244 szerint vizsgálták, az UV öregítést az ASTM D4459, ASTM D4674 és az ISO 4892-2B szabványok előírásai szerint végezték. Az értékeket az 5. táblázat foglalja össze.

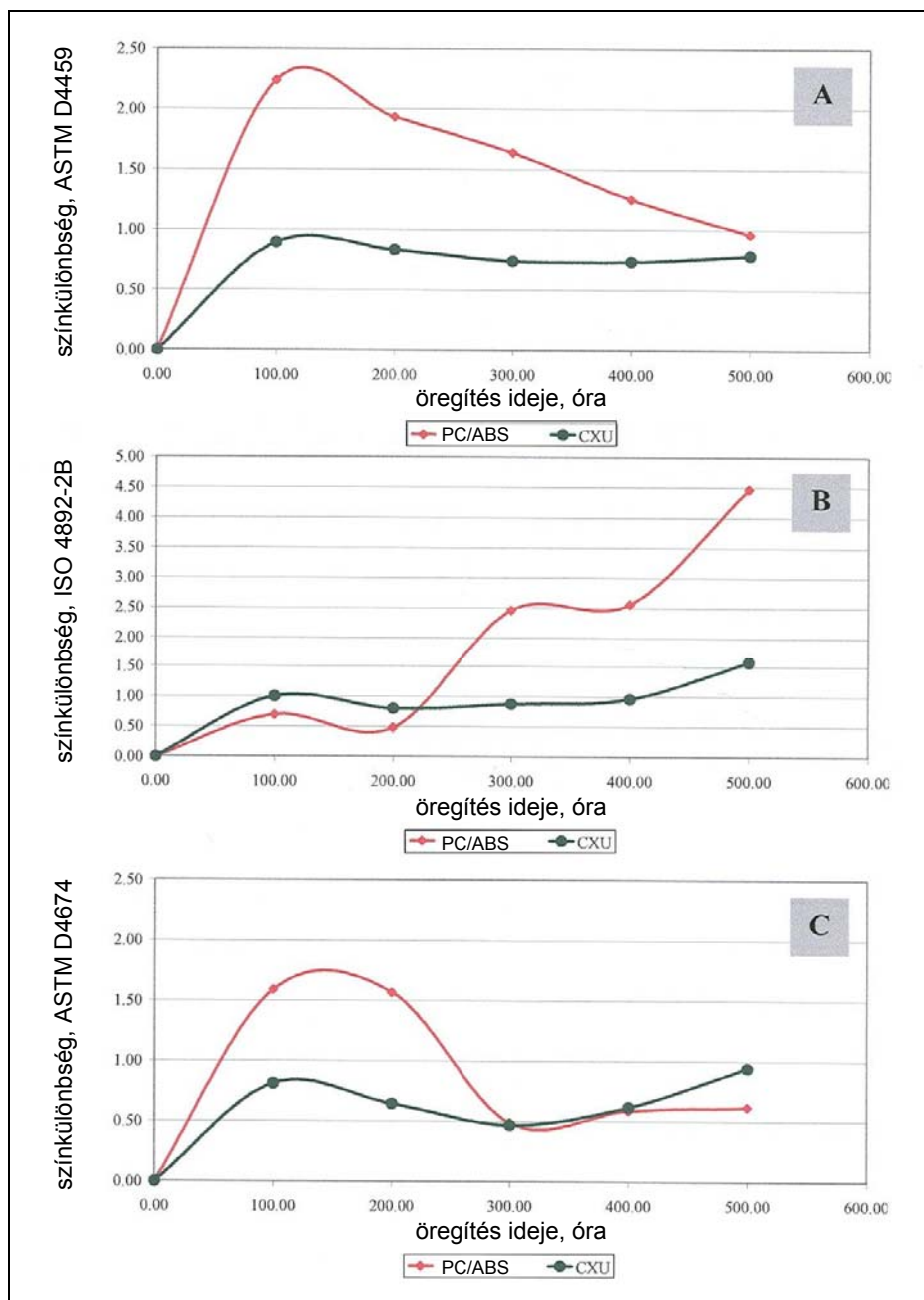
5. táblázat

Az általános célú égésgátolt PC/ABS és a szilikonkopolimert (is) tartalmazó *Cycology CX74240U* (CXU) jellemzőinek összehasonlítása

| Jellemzők | Szabvány | Egység | PC/ABS | CXU |
|--|------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Elasztomertartalom | | % | 3 | 3 |
| Elasztomertípus | | | BABS ¹ | BABS ¹ +SiCP ² |
| Fizikai tulajdonságok | | | | |
| Spirálfolyás, 2,3 mm szerszám | GE | mm | 290 | 381 |
| Ömledékindeks, 260 °C, 2,16 kg | ASTM D1238 | g/10 min | 20 | 18 |
| Sűrűség | ISO 1183 | g/cm ³ | 1,2 | 1,2 |
| Vízfelvétel (23 °C, telítés) | ISO 62 | % | 0,2 | 0,2 |
| Mechanikai tulajdonságok | | | | |
| Szakítószilárdság (50 mm/min) | ASTM D638 | MPa | 63 | 65 |
| Szakadási nyúlás (50 mm/min) | ASTM D638 | % | 80 | 100 |
| Húzómodulus (50 mm/min) | ASTM D638 | MPa | 2950 | 2950 |
| Hajlítószilárdság (1,3 mm/min, 50 mm alátámasztás) | ASTM D790 | MPa | 94 | 104 |
| Hajlítómodulus (1,3 mm/min, 50 mm alátámasztás) | ASTM D790 | MPa | 2620 | 2650 |
| Ütésállóság (Izod, hornyolt, 23 °C) | ASTM D256 | J/m | 530 | 600 |
| Többtengelyű ütésállóság (23 °C) | ATD D3763 | J | 51 | 65 |
| Termikus tulajdonságok | | | | |
| Vicat lágyuláspont (B/50) | ASTM D1525 | °C | 99 | 108 |
| HDT (1,82 MPa, 3,2 mm, nem hőkezelt) | ASTM D648 | °C | 83 | 89 |
| HDT (0,45 MPa, 3,2 mm, nem hőkezelt) | ASTM D648 | °C | 90 | 100 |
| Relatív termikus index, villamos | UL 746B | °C | 80 | 90 |
| Relatív termikus index, mechanikai, ütés nélkül | UL 746B | °C | 80 | 90 |
| Relatív termikus index, mechanikai, ütéssel | UL 746B | °C | 70 | 90 |
| Éghetőség | | | | |
| UL 94 V-2 osztály | UL94 | mm | 0,75 | 0,4 |
| UL 94 V-1 osztály | UL94 | mm | | 0,6 |
| UL 94 V-0 osztály | UL94 | mm | 1,5 | 0,75 |
| UL94 5VB osztály | UL94 | mm | 2 | 1,5 |
| UL94 5VA osztály | UL94 | mm | 3,4 | 3 |

¹ BABS: tömpolimerizációval készült ABS.

² SiCP: szilikon-polikarbonát kopolimer.



3. ábra A különböző öregítési előírások mellett végzett időjárás-állósági vizsgálat eredményei (színkülönbség, A: ASTM D4459, B: ISO 4892-2B, C: ASTM D4674)

Az összehasonlítás érdekében egy szilikonkopolimert (is) tartalmazó *Cycloy CX7420U (CXU)* és egy általános célú égésgátolt PC/ABS jellemzőit mérték, azonos UV stabilizátor tartalom mellett és a teljes elasztomermennyiséget is állandóan tartották a mintákban. A minták sűrűsége és vízfelvevő képessége hasonló. A nyírásfüggő folyás miatt a CXU típus jobb folyási jellemzőket mutat a spirál módszer szerint, noha a két típus (kis nyírósebesség mellett mért) ömledékindexe hasonló. A mechanikai tu-

lajdonságok (különösen az ütésállóság) tekintetében az új *CXU* típus kiemelkedően jó tulajdonságokat mutat és javul a hőállóság is (mind a terhelés alatti behajlás, mind az RTI által mért maximális terhelhetőségi hőmérséklet viszonylatában). A *CXU* éghetősége vékony falú termékekben is kitűnő. Ami az időjárás-állóságot illeti (3. ábra) a *CXU* típus előnye az általános célú PC/ABS ötvözetrel szemben nyilvánvaló – függetlenül az alkalmazott öregítési protokolltól, amelyek közül a legszigorúbb az ISO 4892-2B.

Az ismertetett példák is mutatják, hogy a PC/ABS ötvözetek területén is folyamatos a fejlesztés, a Sabic Innovative Plastics folyamatosan újabb és jobb termékekkel akarja ellátni a piacot.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Kulkarni, A. S.; Agarwal, P. stb. Impact modified high modulus PC/ABS blends: automotive and non-automotive applications = ANTEC, 2781. 2009. p. 1–6.

Siripurapu, S.; Loehr, T.: Improved weathering performance in flame resistant PC/ABS blends via addition of tailored silicone copolymers = ANTEC, 1007. 2009. p. 1–5.