

## Kristályos műszaki műanyagok: poliamidok (PA) és poli(butilén-tereftalát) PBT

A részben kristályos szerkezetű műszaki műanyagok közül a poli(butilén-tereftalát) és a poliamidok hosszú távú viselkedésének előrejelzése a villamosipari és az autóipari alkalmazások szempontjából egyaránt fontos.

*Tárgyszavak: műszaki műanyagok; részben kristályos műanyagok; szerkezet; hibrid szerkezetek; autóipar; hibrid meghajtás; elektronika.*

### Részben kristályos műszaki műanyagok

A tömegműanyagoknál kisebb, de még mindig jelentős mennyiségben előállított ún. műszaki műanyagok (akárcsak a többi műanyag) két alcsoportra oszlanak: az amorf (hosszú távú rendet nélkülöző) és részben kristályos (azaz amorf és kristályos fázist tartalmazó) műanyagokra. Az utóbbiak két relaxációs átmenetet mutatnak: az amorf fázis az üvegesedési átmenetet, a kristályos az olvadást. Az amorf műanyagok csak egyetlen átmenetet mutatnak, az üvegesedést. A részben kristályos műanyagok üvegesedési hőmérséklete alacsonyabb, mint a kristályos olvadáspont, ezért meglágyulásuk fokozatos az üvegesedési hőmérséklet fölött, igazán az olvadáspont felett gyorsul fel, addig az anyag szívós, kicsit bőrszerű állapotban van, ami sok esetben hasznos.

A részben kristályos műanyagok hőállósága (hasonló üvegesedési hőmérsékletet feltételezve) ezért általában jobb, mint az amorf műanyagoké, de kétségtelenül megnehezíti a velük való bánást az a tény, hogy a termék tulajdonságait befolyásolják a kristályosodás és átkristályosodás körülményei. *A részben kristályos műszaki műanyagok két legfontosabb csoportja a (lineáris) poliészterek és a poliamidok.* Az elsőt tartozik a PET [poli(etilén-tereftalát)], a PBT [poli(butilén-tereftalát)] és néhány más, ritkább homo- és kopolimer, a poliamidok közül legjobban ismert a PA6, a PA66 és számos ritkább homo- és kopolimer.

A villamosan szigetelő PBT jelentős szerepet játszik a jelfeldolgozásban és a teljesítményelektronikában. Gyakran használják nyomtatott áramkörök rögzítésére és különféle sokpólusú csatlakozók készítésére, valamint különböző átvezetések és elektronikai házak készítésére. *Az alkalmazások kiterjednek a telekommunikációra, világításra, automatizálásra, elektronikára, energetikára, autógyártásra és háztartási gépekre.* A poliészterekre az egyik veszélyt a víz (és a vízgőz) jelenti, amely hidrolízis révén csökkentheti a műanyag átlagos molekulatömegét és így annak fizikai jellemzőit is. A műanyag alkatrészek az említett alkalmazásokban a legkülönbözőbb környezeti

hatásoknak vannak kitéve. Van, ahol a meleg, van, ahol a hideg és van, ahol a nedveség a legkritikusabb körülmény.

## „Természetes” öregítés?

A hidrolízisállóságot többnyire ún. gyorsított öregítési tesztekben vizsgálják. Az egyik ilyen gyorsított vizsgálat a *DIN EN 50548 (VDE 0126-5)*, amelyben 85 °C-on, 85% relatív páratartalom (85% RH) mellett 1000 óráig öregítik a mechanikai és villamos vizsgálati mintákat. A „kuktás” öregítést (*DIN EN 60749-33*) rendszerint elektronikai alkatrészekenél írják elő, ahol 168 órán keresztül 121 °C-on, 100% relatív páratartalom mellett öregítik a mintákat 202 kPa nyomáson. Ezek olyan extrém körülmények, ahol valóban megindul a PBT hidrolitikus lebomlása. Más vizsgálatokban, pl. az *UL 746 B* (ún. temperature index) szerint a nedvességtartalom nem a legfontosabb öregítő tényező. Itt zárt térben melegítik a mintákat, kb. 50% relatív páratartalomról indulva – mivel azonban az abszolút páratartalom állandó és a telítési érték folyamatosan nő, a relatív páratartalom a hőmérséklet emelésével csökken. A gyorsított vizsgálatok sokszor semmilyen természetes öregítési körülménynek nem felelnek meg. Ugyanakkor tény, hogy a nem speciálisan stabilizált PBT-ből készült csatlakozások elektronikai berendezésekben sok esetben több mint 30 éve működnek meghibásodás nélkül.

## Vizsgálatok extrém, de természetes körülmények között

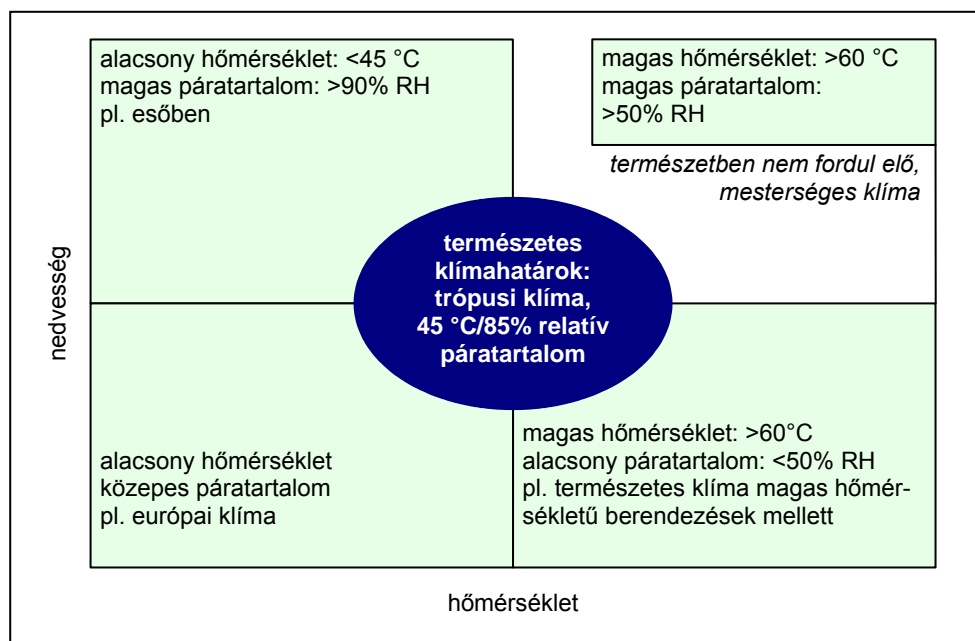
A **Weidmüller GmbH**, amely PBT-ből gyárt csatlakozókat a **Lanxess Deutschland GmbH-val** (a nyersanyaggyártóval) közösen olyan vizsgálat sorozatba kezdtek, amelyben 40 000 órán keresztül 40 °C-on, 85% relatív páratartalom mellett öregítettek aktuális alkatrészeket. Ezek a körülmények megfelelnek a trópusinak, ugyanakkor hidrolízis szempontjából extrém, de valós terhelést jelentenek a termékek számára. Az alkalmazott PBT, mint égésgátolt típus, különösen érzékeny a hidrolitikus támadásra – ezért a nem égésgátolt típusok ennél csak jobban viselkedhetnek.

A különböző természetes és mesterséges klímák főbb paramétereit az *1. ábra* hasonlítja össze. A természetes klímák felső határa hőmérséklet és páratartalom vonatkozásában a trópusi klíma, ami 45 °C-nak és 85% RH értéknek felel meg. A természetes klímahatárokat a hőmérséklet és a légnyomás határozza meg (*2. ábra*). A trópusokon 45 °C-on a környező levegő maximum 35,5 g/m<sup>3</sup> vizet képes felvenni, ezért ha az elektronikus készülék hőmérséklete mondjuk 60 °C-ra emelkedik, a relatív páratartalom szükségképpen csökken (50% alá). Ennél magasabb páratartalom csak mesterséges körülmények között, pl. folyamatos nedvesítéssel érhető el – sok gyorsított öregítési eljárás ilyen körülményeket alkalmaz.

### *Termék és anyagvizsgálatok*

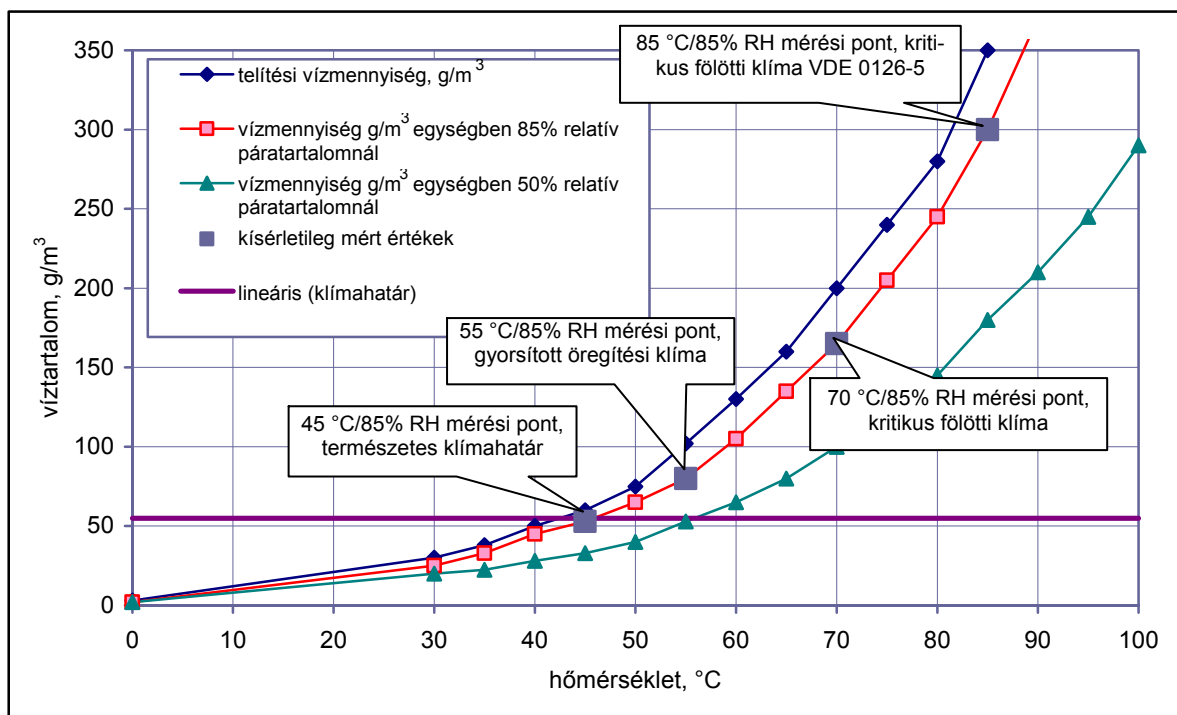
Vizsgálatokat végeztek hidrolitikusan nem stabilizált, égésgátolt PBT-ből készült csatlakozásokon és nyomtatott áramköri rögzítő elemeken. Vizsgálták a hőmérséklet, a

nedves klíma, az UV sugárzás, az oxidáció és különböző közegek hatását. Mérték a szigetelési ellenállást (*DIN EN 60512*), a villamos szilárdságot és a lököszilárdságot (*IEC 60947-7-1*). Az öregítési körülmények között szerepelt a normál, a trópusi, egy kritikus fölötti gyorsított öregítési klíma, valamint száraz, vákuumban történő öregítés (*1. táblázat*). A termékek villamos és mechanikai funkcionális jellemzői még extrém körülmények közti öregítés után is megmaradnak, egyedül az extrém körülmények között végzett öregítés utáni statikus mechanikai vizsgálatoknál merül fel probléma. Az anyagvizsgálatoknál 55, 70 és 85 °C-on végeztek öregítést, minden esetben 85% relatív páratartalom mellett. A PBT esetében 55 °C-on nem volt probléma, 70 °C-on már érzékelhető hidrolitikus támadás, 85 °C-on pedig jelentős mértékű lebomlás várható. Meg kell jegyezni, hogy a 85 °C-on öregített mintánál sem került a villamos átütési szilárdság az előírt határérték alá, noha a mechanikai jellemzők érzékelhetően romlottak. A mechanikai vizsgálatok kiterjedtek az ütésállóságra (*Izod IU*), a viszkozitásszámra, a szakító- és hajlítószilárdságra (*DIN EN ISO 527-2, ill. 178*). Az utóbbiak 70 °C-on, 85% RH mellett (ami kritikusnál agresszívebb klíma) sokáig állandóak maradnak. A csökkenés csak 1000 óra után válik megfigyelhetővé 70 °C-on 85% RH mellett, 55 °C-on és 85% RH mellett pedig még 10 000 óra után sem észlelhető változás.



1. ábra Különböző természetes és mesterséges öregítési klímák összehasonlítása

A hidrolízisre érzékenyebb paraméterek, pl. az ütésállóság vagy a viszkozitásszám már 70 °C-on, 85% RH mellett is láthatóan csökkenni kezdenek (*3. ábra*).

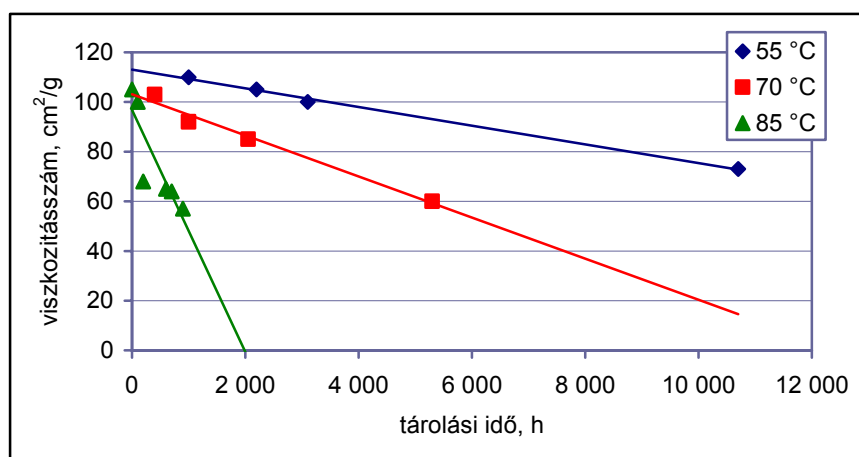
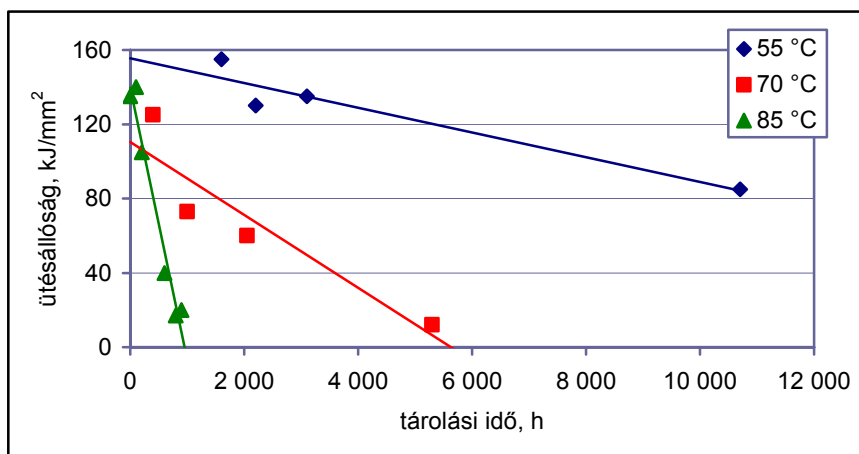


2. ábra A természetes trópusi klíma határát a 45 °C-os hőmérséklet és a 85%-os relatív páratartalom jelenti. Ha azonban a villamos berendezés hőmérsékletét 60 °C-ra emelik, a relatív páratartalom kb. 43%-ra csökken

1. táblázat

Különböző vizsgálati körülmények összefoglalása  
(RH = relatív páratartalom)

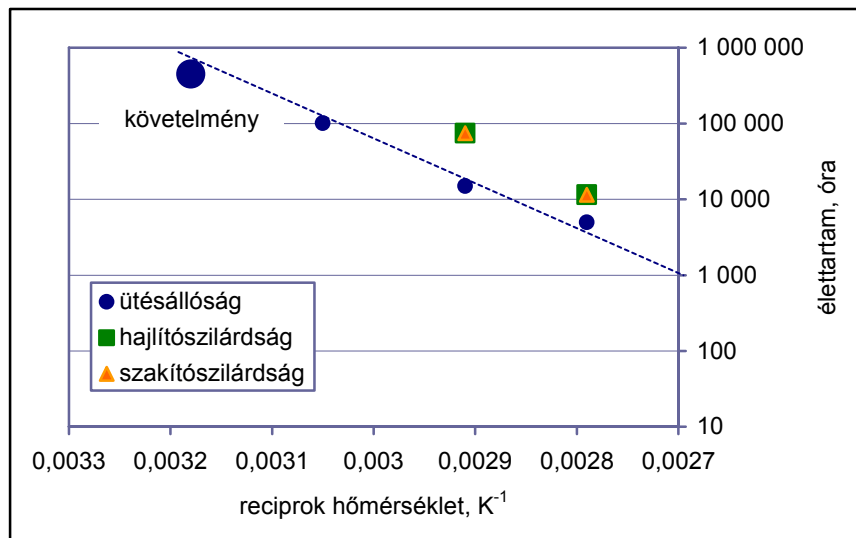
<p><b>Vizsgált termékjellemzők</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– szigetelési ellenállás</li> <li>– villamos szilárdság</li> <li>– villamos lökőszilárdság</li> <li>– kezelhetőségi vizsgálatok (tolhatóság, húzhatóság, vezető csatlakoztatása)</li> </ul>	<p><b>Vizsgált klímák jellemzői</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– 85 °C/85% RH, 1000 h (kritikus fölötti klíma)</li> <li>– 23 °C/50% RH, 48 h (normál klíma)</li> <li>– 40 °C/93% RH, 168 h (trópusi klíma)</li> <li>– 55 °C/85% RH, 10400 h (gyorsított öregítési klíma)</li> <li>– 80 °C 24 h vákuumszárítás</li> </ul>
<p><b>Vizsgált anyagjellemzők</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– villamos jellemzők</li> <li>– mechanikai jellemzők</li> </ul>	<p><b>Vizsgált klímák jellemzői</b></p> <p>Hosszú idejű mérés 10 400 h-ig</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– 85 °C/85% RH, (kritikus fölötti klíma)</li> <li>– 70 °C/85% RH, (kritikus fölötti klíma)</li> <li>– 55 °C/85% RH, (gyorsított öregítési klíma)</li> </ul>



3. ábra Erősítetlen, égésgátolt PBT ütésállóságának (Izod 1U) és viszkozitásának alakulása különböző hőmérsékleteken, 85% relatív légnedvességben. Ezek a jellemzők érzékenyebben reagálnak a hidrolízisre, mint a szilárdság

Az Izod ütésállóságot felhasználva *Arrhenius ábrázolással* meg lehet becsülni az aktiválási energiát, ill. a gyorsítási tényezőt is (4. ábra). Ha élettartamnak azt az időt tekintik, amely alatt a minta ütésállósága az adott hőmérsékleten mérhető kiindulási érték 50%-ára csökken, és ezt ábrázolják az inverz abszolút hőmérséklet ( $1/T$ ) függvényében (*DIN EN 60216-2* vagy *VDE 0304-22*), extrapolációval megállapítható a különböző (alacsonyabb) hőmérsékleteken várható élettartam. Szigorú értelemben az Arrhenius extrapoláció csak egyetlen elemi reakcióra lenne alkalmazható, és itt a helyzetet tovább bonyolítja, hogy a relatív páratartalom állandóan tartásához az abszolút páratartalmat folyamatosan változtatni kell (ez pedig befolyásolja a hidrolízises reakciót). Ez a kísérlet úgy fogható fel, mint „legrosszabb forgatókönyv”, amely biztonsági tartalékot is ad az élettartamra nézve. Ezt a megközelítést alkalmazva 40 °C-on, 85% RH mellett még akkor is bőven kijön a 40 000 órás várható élettartam, ha a legérzéke-

nyebb paramétert (az ütésállóságot) veszik alapul az élettartam-számításhoz. Ebből az derül ki (tekintetbe véve az előbb felsorolt összes biztonsági tényezőt), hogy még a hidrolízissal szemben nem stabilizált, égésgátolt PBT is minden szóba jöhető valós klímában ki fogja elégíteni az élettartammal szembeni elvárásokat.



4. ábra PBT élettartamának számítása az ütésállósági értékek alapján Arrhenius-összefüggés segítségével

Ha a normálisnál még szigorúbb körülmények fordulnak elő (pl. motortérben vagy offshore alkalmazásoknál), még mindig alkalmazhatók a hidrolízissal szemben stabilizált típusok, pl. *Pocan BF2204 HR*, amelynek viszkozitásszáma 85 °C-on 85% RH mellett 1000 óra alatt is csak minimálisan csökken.

### Részben kristályos műszaki műanyagok a könnyebb gépkocsikért

Mind környezetvédelmi, mind gazdaságossági okokból *egyre nagyobb az igény a hibrid és a villamos meghajtású autók iránt*. Az EU számításai szerint bevezetésükkel 2020-ra 40%-kal csökkenteni lehetne a CO<sub>2</sub> kibocsátást 2008-hoz képest. Egyre több város központjából tiltják ki a finom port kibocsátó gépkocsikat – ez is a villamos és hibrid hajtás elterjedését ösztönzi. Sok jel utal arra, hogy az olyan műanyagok, mint a PA6, PA66 és a PBT sok esetben lényegesen hozzájárulhatnak az új technológiák elterjedéséhez. Olyan anyagokra van szükség, amelyek nemcsak könnyűek, de jól feldolgozhatók és más anyagokkal könnyen összekapcsolhatók vagy kompozitokká alakíthatók. Szükség van nagy vezetőképességű és égésgátolt anyagokra is. A **Lanxess AG Durethan** márkanevű poliamidjaival és *Pocan* márkanevű PBT anyagaival próbál megfelelni ezeknek az igényeknek.

A villamos hajtású gépkocsiknak olyan könnyűeknek kell lenniük, hogy nehéz akkumulátorok nélkül is elég nagy távolságot tudjanak megtenni két töltés között. *Ehhez különböző könnyűszerkezetes építési koncepciókat kell kidolgozni, például szálerősítéssel műanyagokra vagy fém-műanyag hibridekre építve.* Az utóbbiakra főként a tartós és könnyű karosszériaelemek építéskor van szükség. Az eddig sorozatban gyártott műanyag/acél hibridekkel 10–50% súlycsökkenést lehetett elérni. A költségcsökkenés 10–40% volt. Közel 70 autótípus kb. 50 millió első ütköző (frontend) elemét állították elő acéllemez és üvegszál erősítésű *Durethan BKV 30 H.20 PA6*-ból hibridtechnológiával. Hibridtechnológiát használnak tetőszerkezetek, pedálok és egyéb elemek gyártásához. Ezek az elemek egyformán használhatók a hagyományos és a villamos meghajtású gépkocsikban is, de dolgoznak speciálisan hibrid és villamos gépkocsikra vonatkozó műanyagok kompozit megoldásokon is.

### **Akkumulátortartók, szálerősített lemezek**

A villamos meghajtású gépkocsi konstrukciójának egyik problémája a nehéz akkumulátorok elhelyezése. A *műanyag-fémlemez hibridekkel* azonos szilárdságot feltételezve ez könnyebben megoldható, mint tisztán acél tartóelemekkel. A gyártási költségek is csökkennek, mert kevesebb hegesztési lépésre van szükség, és elmaradnak bizonyos korrózióvédelmi lépések is. A műanyag-fém hibridek esetében a funkcionális integráció (pl. a cellák, kábelek elhelyezése) is könnyebben megoldható, nem is beszélve az ilyen szerkezetek ütközés során mutatott kitűnő energiaelnyelő képességéről. A könnyen folyó, 60% üvegszálat tartalmazó *Durethan DP BKV 60 EF H2.0* jól alkalmazható ilyen célokra. Hibridmegoldással készülhetnek olyan rögzítő szerkezetek, amelyek sokféle villamos és elektronikai modult magukba fogadhatnak. A hosszú szállal erősített PA6 alapon készülő „szerves bádóg” (*Organoblech*) elemek sűrűsége (1,4–1,8 g/cm<sup>3</sup>) még az alumíniumhoz képest is kedvezően alacsony, ezért az alumínium alapú hibridtechnikával készülő lemezekhez képest is további 10%-os súlycsökkenés várható. Ez a megoldás versenyképes lehet a folyamatos szénszállal erősített hőre keményedő mátrixú kompozitokhoz képest is. Lehetséges alkalmazások a frontend elemek, ülések, kereszterősítések, légzsáktartók, pedálok. Ezek az elemek mind nagy sorozatban gyárthatók. Hamarosan várható, hogy a szerves hibridlemezek alakítását rutinszerűen összekapcsolják a fröccsöntéssel. Ily módon egyetlen lépésben, egy számban előállíthatók bonyolultabb végtermékek. A Lanxess erre többek között azzal készül, hogy egyetlen szimulációs programmal mindkét elem feldolgozását követni tudja. Ehhez új anyagmodellt kell kidolgozni az anizotrop szerves lemezekre, és ki kell dolgozni a végtelen szállak orientációváltásának modelljét a lemez formázása során.

### **Hatékony égésgátlás**

A villamos meghajtású gépkocsi sok eleme közvetlen kapcsolatban van nagyobb feszültségű és/vagy teljesítményű fém alkatrészekkel. Erre példa a villamos meghajtásnál alkalmazott, PBT-ből készülő összekötő, amely nagy feszültségnek és

erős áramnak van kitéve. Itt olyan anyagra van szükség, amely tartósan elvisel 140 °C hőmérsékletet, időnként 180 °C-os csúcsokkal, nagy a villamos szilárdsága, felületi és térfogati ellenállása. Megkövetelik a 600 V-os *CTI (Comparative Tracking Index)* értéket, ami a kúszóáram-szilárdságra nézve nyújt információt. Az anyagnak színezhetőnek kell lennie, a színnek stabilnak kell maradnia és nem bocsáthat ki szerves gőzöket („fogging”). Követelmény az égésgátoltság, természetesen halogénmentes égésgátlókkal. A Lanxess sokféle jó folyóképességű PBT típust dolgozott ki halogéntartalmú vagy halogénmentes égésgátlókkal.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Maertin, C., Plutowski, U., Schäfer, M.: Beständig gegen Umwelteinflüsse = Kunststoffe, 101. k. 6. sz. 2011. p. 86–90.

Selig, J., Radeck, A.: Mehr Potenzial für Leichtbau = Kunststoffe, 102.k. 3. sz. 2012. p. 68–70.