

Sokoldalú műanyaghabok

A műanyaghabok remek hőszigetelők és nagyszerű csomagolóanyagok. De számos más jó tulajdonságuk is van – ilyen pl. néhány fajtájuk fajlagos merevsége, jó energiaelnyelő képessége, dinamikus terheléssel szemben mutatott ellenállása – amelyek alkalmassá teszik őket műszaki feladatok megoldására is. Kifejlesztettek pl. olyan speciális hibrid habokat, amelyek képesek elnyelni az erős ütés energiáját, ezért balesetkor fokozottan védhetik a gépkocsik utasainak biztonságát. A futócipők tartósságának, sportolókat segítő tulajdonságainak megőrzésének érdekében pedig széles körű vizsgálatokat végeztek, amelyek alapján eldönthető, hogy a térhálós poliolefinhabok közül melyik szolgálja legjobban ezt a célt.

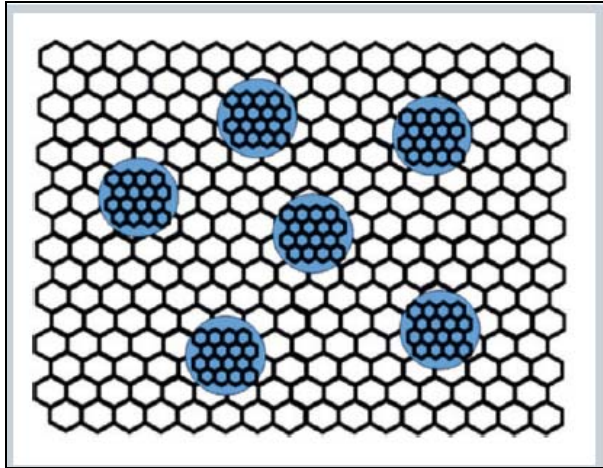
Tárgyszavak: műanyaghabok; hibrid habok; autógyártás; sportcipők; térhálós poliolefinhabok; fárasztóvizsgálatok.

Műanyaghabok társítása habosított fém- vagy kerámiarészecskékkel

A Fraunhofer Társaságnak 57 kutatóintézete van világszerte (és az EU-hoz később csatlakozó országok közül elsőként Magyarországon tervezi egy újabb intézet létesítését). A németországi intézetek közül a kémiai technológiával foglalkozó **Fraunhofer Institut für Chemische Technology (ICT, Pfinztal)** egy kutatási projekt keretében az alkalmazott anyagtudományi, az anyagmechanikai, a szilikátkutatási és a kerámiatechnológiai Fraunhofer Intézettel együttműködve (**F.I.f. Angewandte Materialforschung, IFAM, Brema; F.I.f. Werkstoffmechanik, WM, Freiburg; F.I.f. Silikatforschung, ISC, Würzburg; F.I.f. Keramische Technologien und Systeme IKTS, Drezda**) dolgozik *ún. hibrid habok kifejlesztésén*, amelyekkel széles körben lehetne a habok alkalmazási területeit kiterjeszteni. Előhabosított részecskékből előállított, fémekből és kerámiából felépülő egymásba hatoló hibrid habok már léteznek. A kutatócsoport célja, hogy előhabosított szerves műanyag részecskékből és előhabosított szervetlen részecskékből állítson elő olyan habszerkezetű rendszereket, amelyek különböző energiaszinteken elégitik ki a plasztikus és rugalmas alakváltozással kapcsolatos igényeket. Egy ilyen rendszer vázlatos képe látható az *1. ábrán*.

Előhabosított polisztirol (EPS) és polipropilén (EPP) gyöngyöt önmagában nagy mennyiségben használnak épületszigetelő habok vagy (védősisakokhoz, gépkocsik-ütközőkhöz, csomagolóeszközökhöz) ütés csillapító elemek gyártására. Ezekből a gyöngyökből nagyon könnyű bármilyen alakú formatestet készíteni. Ehhez megfelelő mennyiségű gyöngyöt zárt szerszámba töltenek, a szerszámba vízgőzt vezetnek; ennek hatására a gyöngyökbe zárt gáz kitágul, a gyöngyök felfúvódnak; mivel faluk a gőz

hőmérsékletén meglágyul, összetapadnak és zárt cellás habot képeznek, amely felveszi a szerszámfészek alakját. Az ilyen habokra jellemző a nagyon kis sűrűség, a jó fajlagos mechanikai tulajdonságok, a jó szigetelő és energiaelnyelő képesség. Ezeknek a haboknak a tulajdonságait (mechanikai szilárdság, energiaelnyelés, hőállóság) akarja az ICT partnerei közreműködésével habszerkezetű fém- és kerámiarészecskékkel kombinálva olyan mértékben fokozni – a műanyaghabok jó tulajdonságait megtartva –, amilyen mértékben azt önmagában egyetlen anyaggal sem lehetne elérni.



1. ábra Habosítható (előhabosított) polipropilényöngyből (EPP) és pórusos fémrészecskékből (advanced pore morphology, APM) készített hibrid hab szerkezete

A hibrid habok előállítás

A hibrid habok előállításához felhasznált EPP gyöngyök átmérője ~ 3 mm, rázó-tömege $65\text{--}75$ kg/m³ volt. A pórusos alumíniumrészecskéket (AlSi7) az IFAM állította elő, ezek átmérője ~ 7 mm (max 10 mm), rázó-tömege $350\text{--}370$ kg/m³

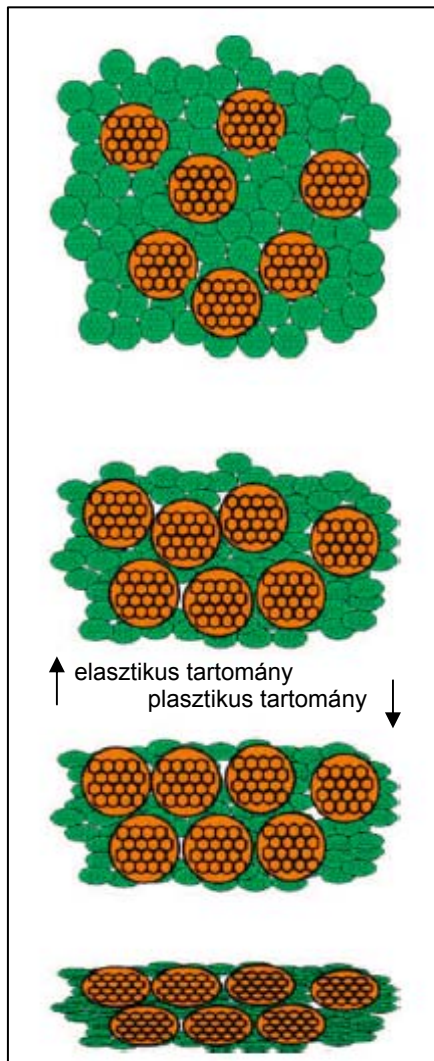
A formadarabok előállítása előtt a műanyag gyöngyöket és a pórusos fémrészecskéket külön silóban tárolták, és csak közvetlenül a szerszámba töltés előtt keverték össze őket. Itt gondoskodni kellett arról, hogy mindkét anyag egyenletesen haladjon töltés közben, meg kellett akadályozni a két erősen különböző rázó-tömegű anyag szétválását a szerszámüregben, el kellett kerülni a merev fémrészecskék beboltozódását és a töltőberendezésre gyakorolt koptató hatását, biztosítani kellett a műanyag és a fém közötti tapadást.

A formázó automatát az **Erlenbach GmbH** (Lautert) készítette el, amellyel a műanyag és a fémrészecskék homogén keverékét az előre meghatározott arányban megbízhatóan lehetett a szerszámba tölteni. A feldolgozási próbák során meg kellett határozni azokat a paramétereket, amelyekkel a formadarabok belsejében kialakítható a kívánt mechanikai és fizikai tulajdonságokat adó morfológia. Az ütközések hatását a 2. ábrán látható csonkakúp alakú formadarabokon vizsgálták, amelyeket fröccsöntött sapkákkal fedtek le.

A fémrészecskék és a műanyaghab közötti tapadást egy új eljárással a fémfelületre felvitt polimer kapcsolóanyaggal növelték meg. Ez nemcsak a formadarabok szilárdságát növelte, hanem megkönnyítette a részecskekeverék formázását is.



2. ábra Az ütközési próbákhoz alkalmazott próbatesttartó a fröccsöntött sapkákkal fedett próbatestekkel. A középső, sapka nélküli próbatest az ütközéskor széttört



3. ábra Deformáció a hibrid részecskehabok rugalmas és plasztikus tartományában

A hibrid habok tulajdonságainak előrejelzése szimulációval

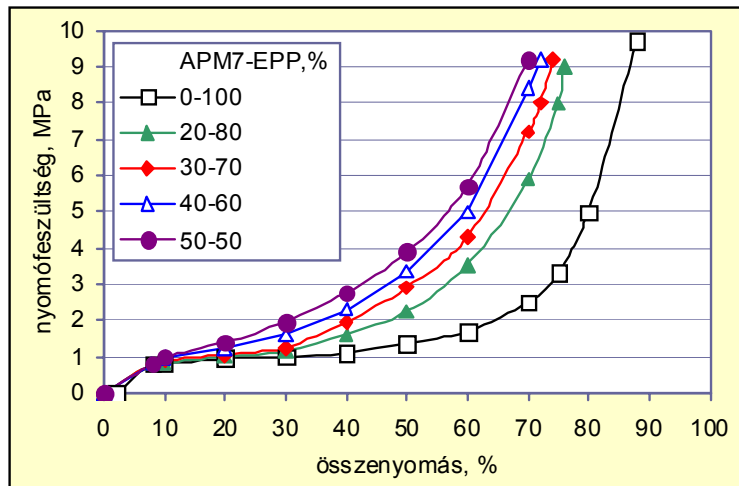
A gépkocsigyártásban elvárják, hogy egy új anyag bevezetése előtt szimulációs programmal tudják ellenőrizni az anyag várható viselkedését. Az együttműködő partnerek ezért a homogén habok szimulációs programjára támaszkodva és a különböző arányban kevert műanyag és alumíniumrészecskékből előállított integrált habok vizsgálati eredményeiből elkészítettek egy új szimulációs szoftvert, amelyet a számított és mért eredmények összehasonlításával ellenőriztek.

Multifunkcionális ütközőelemek alkalmazása

Az új gyártási eljárással és az elvégzett kísérletek eredményeinek felhasználásával sikerült a fémrészecskékből és a műanyag gyöngyökből homogén eloszlású magelemeket készíteni az ütközési próbákhoz. A különböző erővel végzett próbák után megvizsgálták ezeknek az elemeknek a maradó alakváltozását (3. ábra). Kis erejű ütközéskor csak az EPP részecskék deformálódnak (a 3. ábra felső része), és ez a deformáció is nagyrészt reverzibilis. Nagy energiájú ütközéskor a műanyaghab erős deformációja miatt a fémrészecskék is érintkezésbe kerülnek egymással. Mivel a fémrészecskék nem tudnak kitérni egymás elől, összenyomódnak. (3. ábra alsó része) Ez a plasztikus deformáció

irreverzibilis. A formadarabok széttörését csak a védősapkák gátolják meg; amint az a 2. ábra, középső, sapka nélküli próbatestjén látható.

A 4. ábra mutatja, hogy kismértékű összenyomáskor a fémrészecskék nélküli referenciahab és a különböző arányban fémrészecskéket tartalmazó habok összenyomás-feszültség görbéi nagyon hasonlóak. A feszültség akkor kezd meredeken növekedni, amikor a deformáció elérte a tiszta EPP teljes összenyomhatóságának 50%-át, az 50% APM-et tartalmazó habok görbéjén azonban már 40%-nál indul a meredek szakasz.



4. ábra

Különböző APM-tartalmú hibrid habok nyomóvizsgálatban mért összenyomás-feszültség görbéi

Ha az összenyomást tovább folytatják, az ehhez szükséges erő exponenciálisan növekszik. Itt ugyanis már plasztikus deformáció lép fel, amely rendkívül energiaigényes. Az 50% fémrészecskét tartalmazó ütközőelem 60%-os összdeformációjához kb. hatszor akkora erő szükséges, mint a tiszta EPP habéhoz. 20%-os deformációnál a szorzófaktor csak 1,4, ami a hibrid habok többlépcsős energiaelnyelésének köszönhető.

A bemutatott hibrid habok teljesen új alkalmazási területeket nyithatnak meg a habok számára. A társított anyagok összetételének variálásával széles határok között állítható be a deformálhatóság. A műanyag/fém összetételű hibrid habok segítségével megvalósíthatók lesznek az intelligens, többfokozatú energiaelnyelő gépkocsiütközők, amelyek az eddigieknél sokkal nagyobb védelmet nyújtanak a gépkocsiknak és a benne ülőknek.

Térhálós poliolefinhabok dinamikus tulajdonságai

Sportcipők talpszerkezetében jól beváltak a térhálós poliolefinhabok (gyűjtőnéven XL-ek). Az ilyen cipők nagyon erős igénybevételnek vannak kitéve, egy cipőnek több ezer hirtelen nagy erőhatásból és annak megszűnéséből álló ciklust kell elviselnie úgy, hogy rugalmassága ne változzék, és mindezt nagyon különböző hőmérsékleteken.

Ha egy futóatléta hetenként háromszor fut 10 km-t, 7 hét alatt cipőjét 100 000 ciklussal terheli. Egy átlagos futó félévente cseréli futócipőjét. Ennek megfelelően egy

laboratóriumban 500 000 ciklikus terheléssel végzett próba megfelelhet a cipőkbe szánt anyagok alkalmasságának vizsgálatára.

A **Dow Chemical Company** laboratóriumában két kísérletsorozatban vizsgálták térhálósított poliolefinalapú etilén/vinil-acetát (EVA), térhálósított poliolefin-elasztomer (POE) és olefin bók-kopolimer (OBC) habok dinamikus tulajdonságait. Az első kísérletsorozatban 100 000 ciklus, a másodikban 500 000 ciklus alatt mérték a habok tulajdonságváltozását.

A vizsgálatban alkalmazott anyagok felsorolását és a belőlük készített habok összetételét az *1. táblázat* tartalmazza.

1. táblázat

A kísérletekben felhasznált térhálós poliolefinhabok anyagai és összetételük

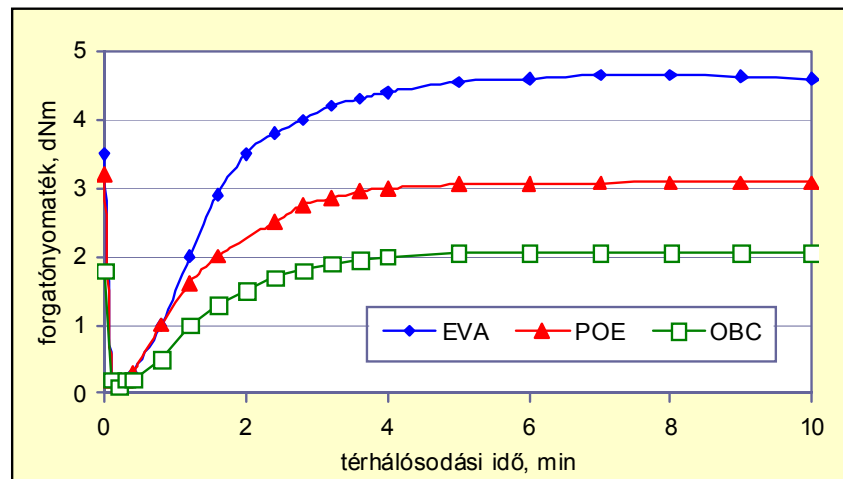
Anyagok	Sűrűség	MFI	Gyártó	1. kísérletsorozat			2. kísérletsorozat		
	g/cm ³	g/10 min		EVA	POE	OBC	EVA	POE	OBC
Elvax 265, 28% VA	0,960	2,5	DuPont	100	–	–	100	–	–
Infuse 9500	0,877	5	Dow	–	100	–	–	100	–
Engage 8200	0,870	5	Dow			100	–	–	100
Luperox DC40P SP2	–	–	Arkema	4,4	4,4	4,4	2,0	3,5	3,0
Celogen AZ 130	–	–	Lion Cop.	4	3	3	2,5	2,5	3,0
Zn-oxid	–	–	Zink Corp	0,4	0,3	0,5	0,25	0,25	0,30
Zn-sztearát	–	–	Fisher				0,25	0,25	0,30
CaCO ₃	–	–	Imerys	5	5	5	5	5	5

Az 1. kísérletsorozat eredményei

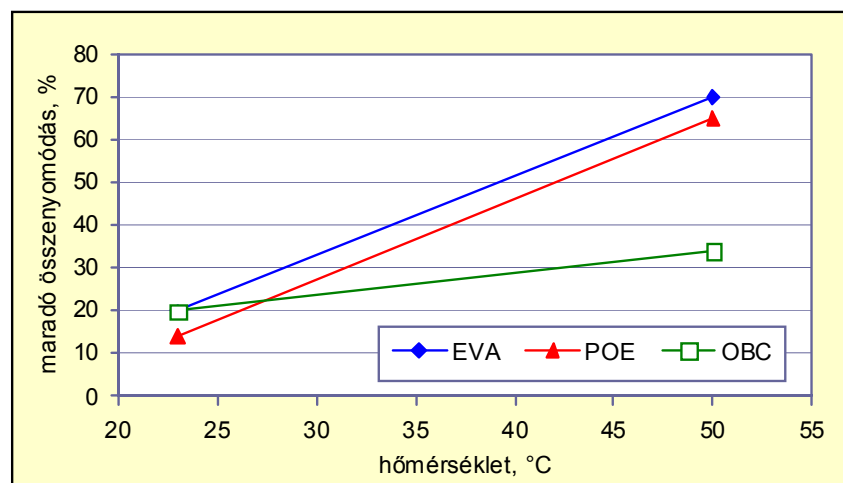
A habgyártáshoz előkészített *keverékek térhálósodását Moving Die* típusú reométerben mérték 180 °C-on 10 percig. A kapott görbék az *5. ábrán* láthatók. Az OBC térhálósági foka (forgatónyomatéka) kisebb az EVA-énál és a POE-énél, bár a végső felhabosodás mértéke és az XL habok sűrűsége hasonló volt. A különbség oka az alappolimerekben lévő α -olefin komonomer koncentrációjának (a rövid oldalláncok számának) eltérése okozhatta, ami befolyásolja a térhálósodást. Minél magasabb a komonomer koncentrációja, annál kisebb a hab sűrűsége és a végső térhálósági fok.

A tömör felső réteggel („bőrréteggel”) fedett habminták *maradó összenyomódását* szobahőmérsékleten és 50 °C-on a *6. ábra* mutatja. A mérést ASTM D395 szabvány B módszere szerint, 25%-os összenyomással, szobahőmérsékleten 22 órás, 50 °C-on 6 órás összenyomás után végezték. Szobahőmérsékleten az OBC hab és az EVA

maradó összenyomódása valamivel magasabb volt, mint a POE-é, ami eltérő térhálósági fokukból következhet. 50 °C-on azonban az OBC sokkal jobb eredményt adott, mint a két másik hab. Ennek oka, hogy ezen a hőmérsékleten az EVA és a POE kristályos fázisának egy része már megolvadt, ez pedig csökkentette a keresztkötések sűrűségét, Az OBC magasabb olvadáspontja miatt ott ez a hatás nem érvényesült.



5. ábra A három habkeverék térhálósodása 180 °C-on

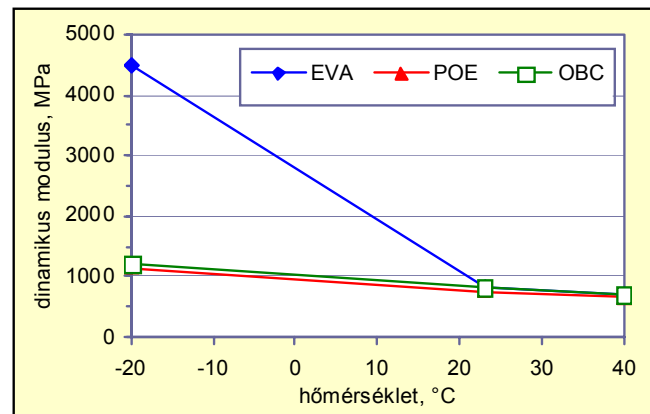


6. ábra A habminták maradó összenyomódása 23 és 50 °C-on

A habok keménységét Shore A keménységmérővel határozták meg 23, 8, -5 és -10 °C-on. A mért értékek: EVA 32, 39, 46, 59,5 fok; POE 27, 30, 32, 38 fok; OBC 31, 36, 39 fok. Az OBC keményedett a legkisebb mértékben, és ennek volt a legjobb a méretállandósága is. 100 °C-os kemencében 24 órát öregítve az OBC eredeti 180 g/cm³-es sűrűsége gyakorlatilag nem változott, az EVA-é 780 g/cm³-re, a POE-é 900 g/cm³-re nőtt.

A habok *fárasztási vizsgálatait* hiszterézismódszerrel végezték, mert ebből többféle tulajdonságot (feszültség, deformáció, amplitúdó, merevség, tárolási és veszteségi energia, csillapítás, kúszás) lehet szimultán meghatározni. A hiszterézisgörbét szervohidraulikus *MTS 8100* típusú digitális gépen vették fel, amelynek szoftverje a görbéből automatikusan elvégezte a szükséges számításokat. A habokból 3,81 x 3,81 cm-es (1,5 x 1,5 inch) próbatesteket vágtak ki, ezeket 2 Hz frekvenciával 0,352–5,273 kp/cm² (5–75 psi) között szinuszosan változó nyomással ciklikusan terheltek. Ez hasonló egy 80 kg testtömegű ember cipőjének terheléséhez. A vizsgálatokat –20, 23 és 40 °C-on végezték. A habok dinamikus modulusának változását a hőmérséklet függvényében a 7. ábra mutatja. Látható, hogy az EVA dinamikus modulusa erősen hőmérsékletfüggő, ami magasabb üvegesedési hőmérsékletéből adódik.

Az első kísérletben a próbatesteket csak 100 000 ciklusig fárasztották, mert a minták alakja és modulusa ez után változni kezdett, és a berendezés instabillá vált. Zavaró volt az is, hogy a különböző habok térhálósági foka eltért egymástól.



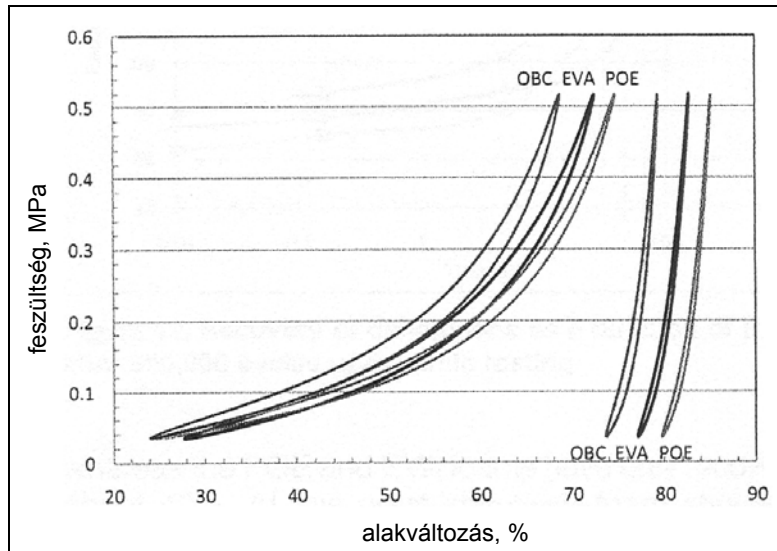
7. ábra Az első 5000 ciklus után számított dinamikus modulusok a hőmérséklet függvényében

A 2. kísérlet eredményei

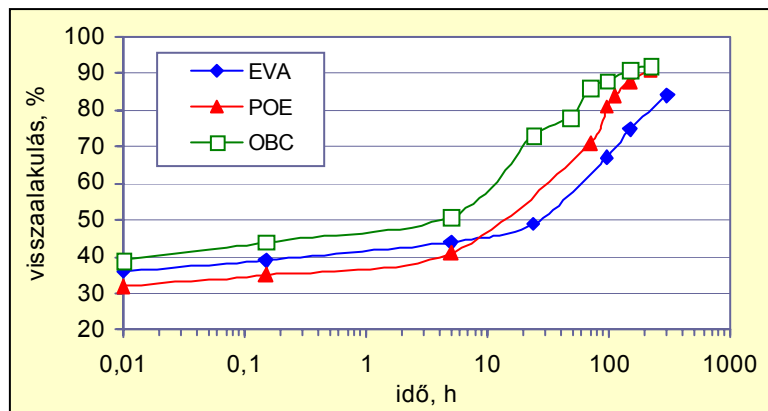
A második kísérletsorozatban a módosított összetételű háromféle habminta torziós vizsgálatban mért forgatónyomatéka (amely arányos a térhálósági fokkal) egyformán 2,8 dNm, a habminták sűrűsége 23 °C-on a bőrszerű felületi réteggel együtt, ill. anélkül a következő volt: EVA 130, ill. 180 kg/m³; POE 159, ill. 169 kg/m³, OBC 157, ill. 173 kg/m³.

A módosított összetételű habokat némileg módosított paraméterekkel fárasztva el tudták érni az 500 000 ciklust. A ciklusok számának növekedésével a habok hiszterézisgörbéi fokozatosan eltolódtak a nagyobb alakváltozás irányába. A 8. ábra a szobahőmérsékleten mért hiszterézisgörbéket mutatja 100 ciklus és 500 000 ciklus után. Az ábrából következik, hogy a ciklusok növekedésével növekszik a dinamikus

modulus, azaz a habok keményednek. Ennek az az oka, hogy a ciklusokban bekövetkező terhelés nélküli szakaszban a visszaalakulás nem teljes, emiatt a minták térfogatcsökkenése ciklusról-ciklusra növekszik, ami megváltoztatja a moduluszt. A változás a POE-ben a legnagyobb, ezt az EVA követi, és az OBC-ben a legkisebb. A jelenség oka az OBC blokkszerű molekulaszerkezete, amely pótlólagos keresztköteket (és nagyobb kristályokat) képez, emiatt ez a hab rugalmasabb, a ciklusok alatt jobban vissza tud alakulni.



8. ábra Az EVA, POE és OBC hab szobahőmérsékleten mért hiszterézisgörbéje 100 ciklus után (balra) és 500 000 ciklus után (jobbra)



9. ábra A habminták visszaalakulása az idő függvényében az 500 000 dinamikus terhelési ciklus után

Ezt igazolja a 9. ábra is, amely a szobahőmérsékleten felvett 500 000 hiszterézisciklus utáni visszaalakulást mutatja az idő függvényében. Az OBC hab ala-

kult vissza a leggyorsabban és a legnagyobb mértékben, 5 óra után eredeti méretének 51 %-át nyerte vissza, az EVA és a POE csak kb. 40%-át. A POE visszaalakulása ezután felgyorsult, 24 óra után már az OBC és a POE is 70% körül tartott, az EVA csak 50%-ot ért el. 200 óra körül az előző két hab 90%-ban, az EVA 80%-ban nyerte vissza eredeti formáját.

Következtetések

A kutatók a kísérletek eredményeiből megállapították, hogy

- mindhárom vizsgált hab hiszterézisgörbéi szerint a fárasztási ciklusok számának növelése során növekszik a habok dinamikus modulusa, ami azt jelzi, hogy a ciklusok között a teljes visszaalakulás nem következik be,
- az OBC rugalmasabb, mint a másik két hab, amit a hosszú dinamikus terhelés utáni gyorsabb visszaalakulás is alátámaszt,
- az OBC nagyobb rugalmassága a polimer blokk szerkezetének köszönhető,
- a rövid elágazó láncok gyorsabb visszaalakulást tesznek lehetővé, mint a hosszú oldalláncok (amilyenek az EVA szerkezetében találhatóak).

Összeállította: Pál Károlyné

Rapp, F.; Diemert, J.: Multifunktionale Hybridschäume = Kunststoffe, 102. k. 7. sz. 2012. p. 60–63.

Rapp, F.; Diemert, J.: Multifunctional hybrid foams = Kunststoffe international, 7. sz. 2012. p. 41–44., www.ict.fraunhofer.de

Kummer, K. G.; Rego, J. M.; Shaofu Wu: Dynamic properties of crosslinked polyolefin foams = *Plastics Engineering*, 69. k. 2. sz. 2013. p. 14–22.

Röviden...

Folyékony színezékek előnyei

A műanyag-feldolgozók számára az egyik spórolási lehetőség, ha a színezékeket gazdaságosan tudják adagolni.

A **Color Plastic Chemie** (Remscheid) egy olyan folyékony színezékcsaláddal jelentkezett, amelyet az építőiparban alkalmazott „csináld magad” festékekhez hasonló, egyszerű módon lehet adagolni a műanyagokhoz. A folyékony színezékekkel a színváltás gyorsan véghezvihető, és különösen a kisszériás termékeknél jelentős mértékű megtakarításokhoz vezet a mesterkeverékekhez képest.

O. S.

Plastverarbeiter, 6. sz. 2013. p. 50.

www.quattroplast.hu