

## HDT érték – és ami mögötte van

A műanyagok jellemzésének egyik elterjedt mérési módszere a HDT érték meghatározása. A rövidítés az angol heat deflection temperature kifejezésből ered, ami magyarul a terhelés alatti deformáció hőmérsékletét jelenti. Használják még a DTUL rövidítést is, (deflection temperature under load – terhelés alatti deformáció hőmérséklete). Az alábbiakban a HDT mérés kiterjesztéséről és más jellemzőkkel való összefüggéseiről esik szó.

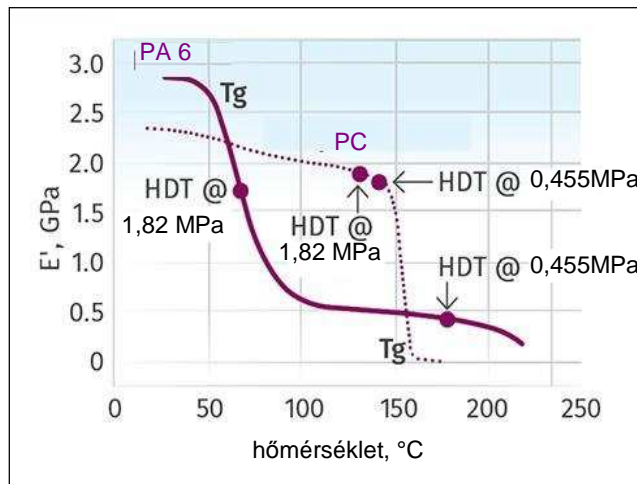
*Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; műanyag-alkalmazás; mérés technika; szabványok; HDT; hőállóság; rugalmassági modulus; PC; PA; PBT; PEI.*

## Rugalmassági modulus- hőmérséklet összefüggés vizsgálata

A műanyagiparban az egyes alapanyagok felhasználói eldönthetik, hogy megelegednek-e a HDT (terhelés alatti deformáció hőmérsékletfüggése) mérési görbéinek egyes pontjaival, vagy pedig a teljes hőmérséklet-deformáció görbét kívánják figyelembe venni.

Michael Takemori szerint (SPE-ANTEC publikáció, 1978.) a HDT (high deflection temperature) az a hőmérséklet, amelyen egy adott deformáció jön létre a próbatesten egy meghatározott terhelés hatására. Miután a feszültség osztva a deformációval a modulus adja meg, a HDT vizsgálatok meghatározzák azt a hőmérsékletet, amelyen egy adott modulus mérnek. Figyelembe véve az ASTM próbatestek geometriáját Takemori 0,455, illetve 1,82 MPa feszültséget alkalmazott, ez 108,3 illetve 108,9 Pa modulus jelent a kétféle feszültségértéknél. Kérdés, hogy ezek az önkényesen választott modulusértékek mennyire alkalmasak a döntéshozó műszaki szakember számára, hogy egy adott alapanyag magasabb hőmérsékleten várható viselkedését becsülni tudja.

A legmegbízhatóbb eredmény akkor kapható, ha a modulus-hőmérséklet diagram teljes lefutását vizsgálják, ilyen például az *1. ábrán* látható PC és PA alapanyagok HDT vizsgálata. A PC jól mutatja az amorf polimerek tulajdonságait, ezeknél a modulus eléggé konzisztens a szobahőmérséklet és a  $T_g - 30$  °C tartományban. Ennél magasabb hőmérsékleten a modulus meredek zuhanásba kezd, amint az üvegesedési hőmérsékletet eléri, már 99%-os modulusesés tapasztalható. Végző következtetésként elmondható, hogy *amorf polimerek HDT és  $T_g$  értéke igen közel esik egymáshoz. A  $T_g$  hőmérséklet felett az amorf polimereknek nincs értékelhető mechanikai szilárdsága.*



1. ábra PA 6 és PC modulus-hőmérséklet görbéje

A PA 6 típusú polimer szemikristályos szerkezetű, és modellként hordozza az ilyen anyagok tulajdonságait. A bemutatott esetben a PA 6 a  $T_g$  környékén sokat veszít szobahőmérsékleten mért mechanikai szilárdsági értékeiből, de nem következik be teljes „összeomlás”, mint az amorf polimereknél. A  $T_g$  közeli modulus a szobahőmérsékleten mért értéknek kb. a 20%-a. Látható tehát, hogy a szemikristályos polimerek HDT és  $T_g$  értékei távol esnek egymástól.

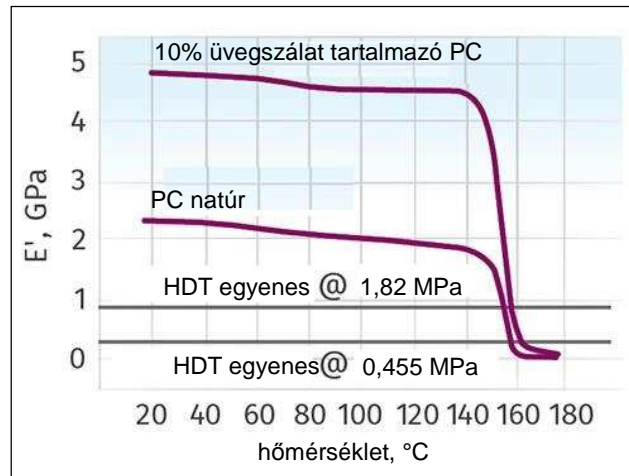
A tapasztalatok szerint az adott polimer alkalmazása előtt célszerű a teljes modulus-hőmérséklet görbét megismerni, mivel jelentős eltérések vannak az egyes szemikristályos anyagok viselkedése között.

Amennyiben csupán a HDT értékeket határozzák meg, a polimerekhez adagolt töltő- vagy erősítőanyagok képesek elfedni a bekövetkezett változás valódi okait. Amorf anyagokban a fenti adalékolás minimálisan hat a HDT értékre, szemikristályos polimerekben viszont szignifikáns változás tapasztalható. A töltő-és erősítőanyagok hozzáadása növeli a modulus értékét bármely hőmérsékleten végezzék is a mérést, viszont a  $T_g$  vagy az olvadáspont nem változik.

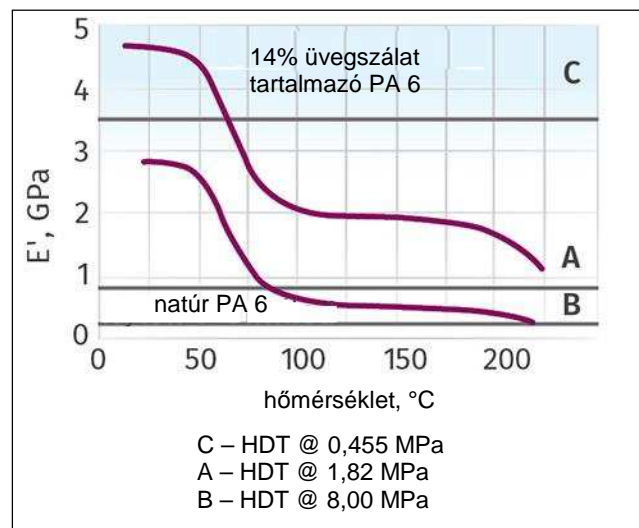
A 2. ábrán látható egy natúr és egy 10% üvegszállal erősített PC modulus-hőmérséklet görbéje. Az erősített PC modulusának emelkedése jól látható, de mivel a két anyag üvegesedési hőmérséklet azonos, a DTUL értékének emelkedése igen csekély marad. A vízszintes vonalak (görbék) a Takemori által kalkulált modulusértékeket mutatják az 1,82 és a 0,455 MPa-lal mért DTUL vizsgálat során.

A 3. ábrán a natúr PA 6 és 14% üvegszál tartalmú PA 6 kompaund nyomató-hőmérséklet görbéinek lefutása látható. Ebben az esetben az üvegszál adalékolása annyira megemeli a modulusprofil lefutását, hogy a kritikus modulusértékek közel kerülnek a PA anyagok olvadáspont értékéhez. Ez a HDT értékek drámai emelkedéséhez vezet. Az A és B jelölések az ISO tesztek feszültség szintjeit jelölik. A vízszintes C vonal az ISO szabványnál alkalmazott 8 MPa-s feszültség, ennek nincs ASTM megfelelője. A modulus, amely ehhez a feszültséghez tartozik 3520 MPa. Magasabb feszültségértéknél és a hozzátartozó magasabb modulusnál a mért HDT érték alacsonyabb

lesz, ebben az esetben 70 °C az üvegszállal erősített PA 6 mintánál. Ez jelentős változás ahhoz képest, hogy a szakemberek 200 °C feletti értéket várnának, amikor az 1,82 MPa feszültség szinten vizsgálnak. Nem véletlen, hogy az alapanyaggyártók nemigen óhajtják népszerűsíteni a magasabb feszültségértékű vizsgálatot, amely az ISO protokoll része. Látható, hogy a HDT értékek egyszerű vízszintes vonalak, kiindulva egy adott modulusértékből egészen addig a pontig, ahol a vonal metszi a modulus – hőmérséklet görbét.



2. ábra Natúr és 10% üvegszállal erősített PC modulus-hőmérséklet görbéje



3. ábra Natúr PA és 14% üvegszállal erősített PA 6 modulus-hőmérséklet görbéje

Az egyes alapanyagok felhasználói két lehetőség közül választhatnak: a HDT teszt egyes pontjait veszik alapul (nem ismerve a teljes görbét), vagy ragaszkodnak a

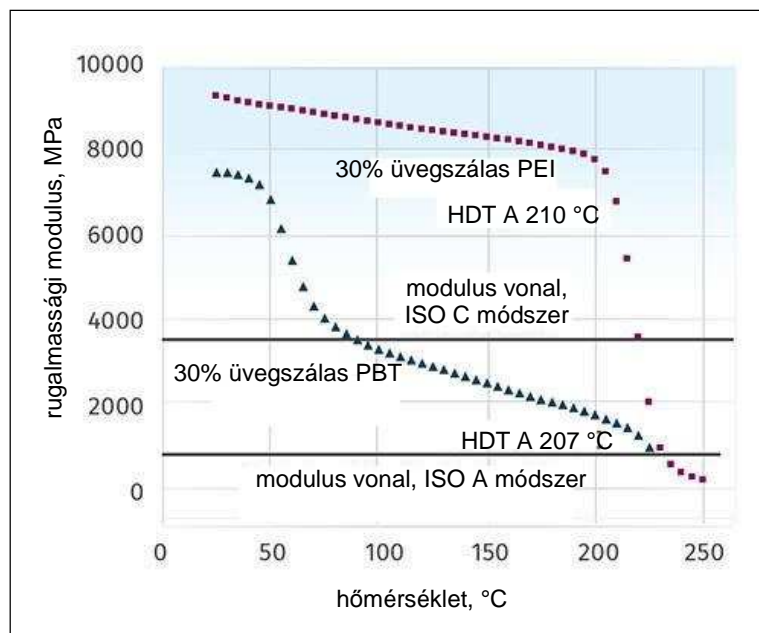
teljes diagram ismeretéhez. Sokak számára meglepő lehet, hogy a komplett görbe felvétele kevesebb időt igényel, mint több feszültségértéken a HDT teszt kivitelezése. Alaposan elmélyülve a részletekben megállapítható, hogy a modulusok és a hozzájuk kapcsolódó HDT értékek nem követik a Takemori által számítottakat. Majdnem minden esetben a modulus, amelyen a HDT-t mérik, magasabb, mint Takemori értékei. Van egy fontosabb oka annak, hogy a HDT értékek kevésbé hasznosak, mint sokan gondolnák.

## **A kúszás szerepe a HDT mérésnél**

Takemori már 1978-as ANTEC cikkében rávilágított, hogy az általa kalkulált modulusértékek, amelyeket a vonatkozó HDT feszültségek alapján határozott meg, rendszerint nem egyeznek a műszaki adatlapokon szereplő számokkal. Más szavakkal: az anyag mért modulusa a HDT hőmérsékleten magasabb, mint a kalkulált érték. A fentiek magyarázata az, hogy a HDT vizsgálat során a próbatestre konstans feszültség hat. Az alapanyagtól függően a mérés 30 perctől 3 órán keresztül tarthat. A polimer szerkezete a reá ható konstans feszültség miatt bizonyos kúszási jelenséget mutat még akkor is, ha nem emelik a hőmérsékletet, azaz hidegfolyás lép fel. Így elég hosszú ideig vizsgálva a mintát, létrehozható egy hőmérséklet-emelés nélküli deformációval járó HDT teszt. Más szavakkal: *a HDT mérésnek van egy kúszás (hidegfolyás) komponense.* A kezdeti deformáció az anyag modulusának függvénye, míg a későbbi deformáció az emelkedő hőmérséklet és a folyamatos terhelés összességéből adódik. Nem lehetséges különválasztani a hőmérséklet-emelés és a konstans feszültség okozta hatást. A kúszásnak jórészt ellenálló anyagok, pl. a nagymértékben erősített PA 6 vagy PEI valószínűleg elsősorban a hőmérséklet-emelés hatására deformálódnak. De pl. PE vagy PP vizsgálatok az időfaktor jelentős szerepet játszhat. A HDT teszt kidolgozásakor feltételezték, hogy a deformáció létrejötte kizárólag a hőmérséklet-emelés eredménye. Ez a megközelítést könnyen cáfolható, hiszen megfelelően magas feszültség alkalmazásával (pl. az ISO szerinti 8 MPa-nál) szobahőmérsékleten is el lehet érni olyan deformációt, amely miatt azt az eredményt kapják, hogy a HDT érték egyenlő a szobahőmérséklettel. A legtöbb nem erősített polimernél ez az eset áll fenn, ha az ISO szabvány C módszerét alkalmazzák (8 MPa feszültség, 3520 MPa modulus). Nagyon kevés erősítetlen hőre lágyuló műanyag képes produkálni ezt a magas modulusértéket. Ha pl. egy natúr PC-t vizsgálnak ilyen feszültségen, számíthatnak a minta azonnali tönkremenetelére. Annak érdekében, hogy megfelelően elvégezhesék a mérést, a próbatestet először le kell hűteni, majd folyamatosan felmelegíteni a HDT eléréséig. Az eredmény szobahőmérséklet alatti érték lenne.

Számos alapanyag, így plasztomerek, elasztomerek, fluoropolimerek tartoznak a fenti viselkedési tartományba. Ezért ezeknél az anyagoknál nincs HDT érték megadva az adatlapokon. Alkalmazásuknál látszólagos ellentmondásként jelentkezik, hogy a hőállóságuk pl. TPE-nél 120 °C, PTFE-nél 230 °C, de a HDT értékük csupán 55 °C körüli, mert szilárdságuk már alacsony hőmérsékleten jelentősen csökken.

Egy adott célra megfelelő műanyagtípus kiválasztása nem csupán annyit jelent, hogy betáplálják egy adatbázisba pl. a szükséges HDT értéket, és utána a komputer kiadja a megfelelő tulajdonságú anyagokat. Például, ha HDT érték alapján akarnak egy 200 °C-on alkalmazható műanyagot találni, akkor a szóba jövő anyagok sora igen rövid, mivel a HDT csak rövid időtartamú vizsgálatot jelent, semmit nem mond egy tartós hőterhelés esetén fellépő jelenségekről. A tartós hőterhelés során olyan kúszási, relaxációs, illetve kémiai degradációs jelenségek léphetnek fel, amelyek rendkívül leshűkítik egyes alapanyagok alkalmazhatósági tartományát. A szűrőn fennakadnak például az alábbi polimer típusok: a PA 46, PA 66 erősített típusai, a részlegesen aromás poliamidok (PPA), PBT és PET poliészterek, poli(éter-szulfon) (PES), poli(fenil-szulfon) (PPSU) és poli(amid-imid) (PAI). Az 4. ábrán látható a fenti listából egy 30% üvegszállal erősített PBT és PEI alapanyag rugalmassági modulus-hőmérséklet diagramja. A táblázatok szerint mindkét anyag HDT értéke 200 °C felett van, az eltérés a két anyag között mindössze 3 °C. Mivel a két anyag görbéje teljesen más lefutású, várható, hogy az idő és a hőmérséklet függvényében egész más viselkedést mutatnak majd. A két görbe 225 °C-nál metszi egymást, ez szinte pontosan megfelel a Takemori által kalkulált értéknek. Az 1. ábra azt is bemutatja, hogy az ISO szabvány C mérési módszerének van létjogosultsága, ez egy ésszerű közelítést jelent.



4. ábra 30% üvegszállal erősített PBT és PEI rugalmassági modulus-hőmérséklet diagramja

Az ISO A mérési módszerrel járó feszültségen végzett vizsgálat azt mutatja, hogy kvázi ekvivalens anyagokról van szó, mivel egy szemikristályos polimer HDT értéke közel esik az olvadáspontjához, míg egy erősített amorf polimer HDT értéke közel van az üvegesedési pontjához. A fenti két polimernél ezek az átalakulások köze-

lítőleg azonos hőmérsékleten mennek végbe. A C módszer felemeli a sorompót, hogy a HDT értékét társítsák egy a PBT üvegesedési hőmérsékletéhez közeli hőmérséklet-hez, az A és C módszer szerinti vizsgálati eredmények közt.

A HDT mérés módszerét az 1940–50-es években dolgozták ki, azóta az ennél modernebb dinamikus mechanikai analízis (DMA) felhasználóbarát készülékei is már 30 éve rendelkezésünkre állnak. Ennek ellenére ideje újabb innovatív eszközöket, megoldásokat alkalmazva feltárni a műanyagipari fejlesztésekkel foglalkozó mérnökök számára a hőmérséklet-függés mellett az időfüggő folyamatok részleteit is.

Összeállította: Csutorka László

Sepe, M.: The problems with single-point data. Part 7. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com). 2015. december

Sepe, M.: The problems with single-point data. Part 8. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com). 2016. január