

A műanyagok kúszásának előrejelzése

A műanyagok alkalmazása szempontjából fontos ismerni az alapanyag kúszási tulajdonságait, a mechanikai jellemzők közül pedig a rugalmassági modulust. A vizsgálati hőmérséklet és a terhelés időtartama az a két paraméter, amelyek hatását érdemes görcső alá venni.

Tárgyszavak: műanyagok vizsgálata; dinamikus mechanikai analízis – DMA; HDT; kúszás; mechanikai tulajdonságok; PEEK; PEI; üvegszálalás polimerek.

Kúszási deformáció mérése DMA módszerrel

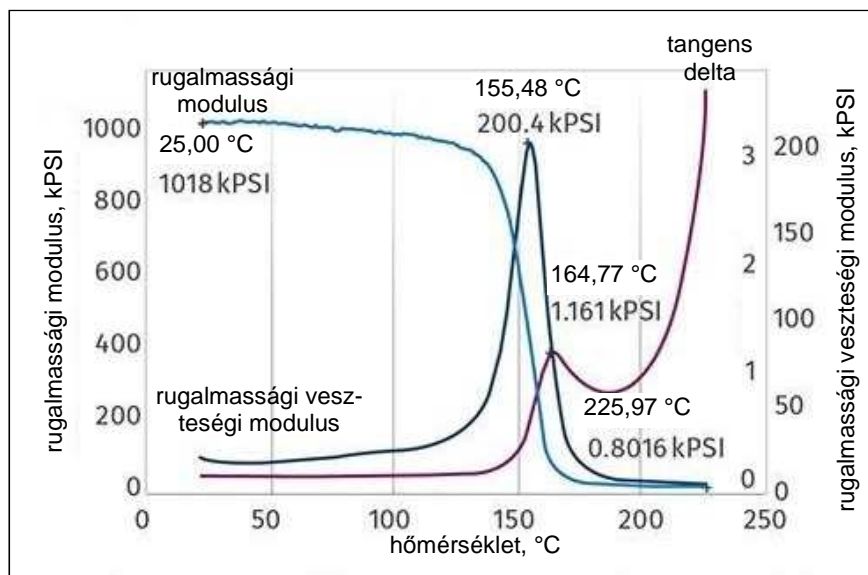
Korábbi cikkeinkben bemutattuk, hogy a DMA (dinamikus mechanikai analízis) igen kedvező mérési módszer különböző hőmérsékleteken végzett modulusértékek vizsgálatához. Azonban az időfaktor a másik igen fontos jellemző, amellyel számolni kell a kúszás vagy a látszólagos modulusértékek vizsgálatánál.

A modulus egy adott terhelés hatására létrejövő feszültség-deformáció viszonyt jellemez. Azonban ha a terhelés egy adott ideig folyamatosan hat, a deformáció értéke folyamatosan nő. Ezt az idővel fellépő deformációt nevezik kúszási deformációnak, és az időfüggő jelenség a kúszó- vagy látszólagos modulus mérésével írható le.

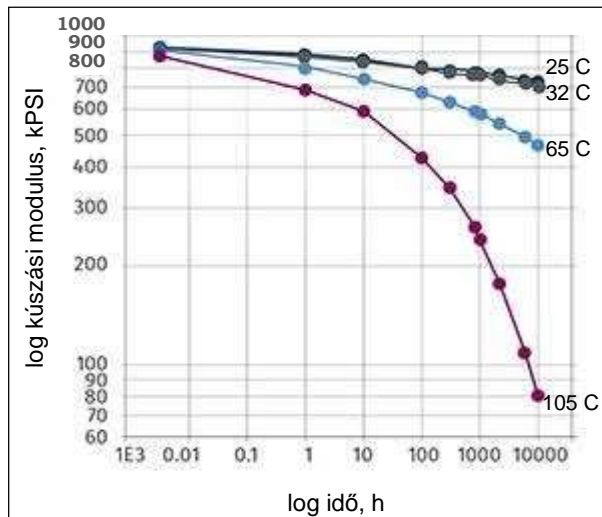
A kúszásvizsgálatnál a terhelés konstans, míg a deformáció folyamatosan nő. Mivel a modulus a terhelés és a deformáció hányadosa, úgy tűnik, hogy értéke az idő előrehaladtával folyamatosan csökken. Az anyag valódi merevségét a mérés nem érinti, a kúszási vagy látszólagos modulus csupán egy matematikai konstrukció, amely kifejezi a konstans terhelés és a bekövetkező folyamatos deformáció viszonyát. Ha értékét megadják az adatlapon, akkor célszerű egy vagy több adott időintervallumhoz rendelni azt, és ez az érték értelemszerűen csökken az idő növekedésével, amint a deformáció nő. Elegendő mérési pont esetében fel lehet venni a kúszási modulus – idő diagramot is.

Valaha az alapanyaggyártó cégek jórészt törekedtek megadni műanyagtípusaik terhelés alatti időfüggő tulajdonságait. Mivel ennek vizsgálata igen időigényes, a gyártók egyre ritkábban kívánják elvégezni ezeket a méréseket. Ugyanakkor a feldolgozók/végső felhasználók mechanikailag egyre magasabb szinten terhelhető alapanyagokat igényelnek. Ennek ismeretében felmerül a kérdés: mi a biztosíték, hogy egy adott anyag megfelelő lesz-e a szükséges szilárdságú termék előállítására, honnan kaphatnak a terméktervezők, műanyag-feldolgozók és -alkalmazók ehhez megfelelő információt?

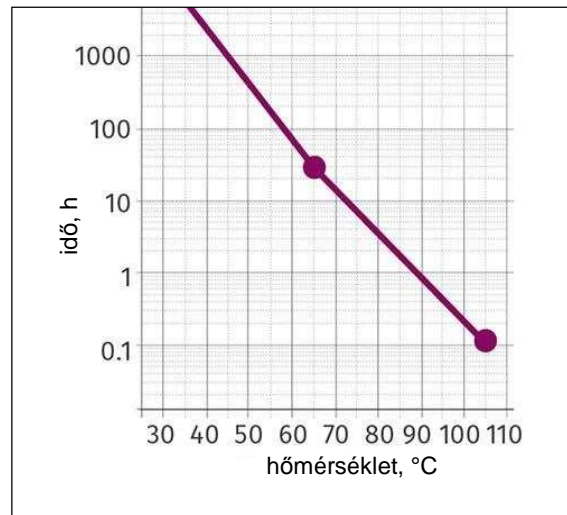
Szerencsére a polimerek viszkoelasztikus tulajdonsága miatt alapelv, hogy a vizsgálatok hőmérsékletének, illetve időtartamának azonos hatása van a bekövetkezett terhelés alatti deformációra. Ezért jó megközelítés kapható az anyag terhelés alatti deformációjára egy adott idejű terhelés során, ha az anyag hőterhelés alatti mechanikai tulajdonságváltozását vizsgálják. Az 1. ábra egy 30% üvegszállal erősített PPE tulajdonságait mutatja a hőmérséklet függvényében. A DMA három tulajdonságot mér, a legfontosabb a tervezők számára a rugalmassági modulus. Ez nem fedti teljes pontossággal a jól ismert Young modulust, azonban a két jellemző nagyon közel áll egymáshoz. A PPE amorf polimer, tulajdonságai ennek megfelelőek. Rugalmassági modulusa széles sávban (szobahőmérséklettől 125 °C-ig) közel konstans. 125 °C-nál a modulus csökken, és ekkor a viszkózus vagy veszteségi modulus növekedni kezd. Ez az üvegesedési átmenet kezdetét jelzi, azaz a molekulaszegmensek szabadabb mozgását a polimermátrixon belül, ami végül amorf polimereknél a kiindulási mechanikai szilárdság teljes elvesztéséhez vezet. Az átváltozás lényegében 125–175 °C között következik be. A Tg a veszteségi modulus görbe csúcsánál található, 155 °C-nál. Természetesen a fenti átmenet egy viszonylag széles hőmérséklet-tartományt jelent, és nem egy azonnali és hirtelen tulajdonságváltást, amely egyetlen hőmérsékleti ponthoz rendelhető. Mivel a szilárd-üvegesedés átmenet egy relaxációs folyamat, lefolyása hőmérséklet- és időfüggő, és ennek a két paraméternek a hatása felcserélhető. Más szavakkal: a rugalmassági modulus drámai csökkenése az emelkedő hőmérséklettel tükörképe annak, ahogyan katasztrofálisan csökken a kúszási modulus az idő függvényében bármely hőmérsékleten. Nagyon távol a Tg-től, mint pl. szobahőmérsékleten, a kúszási modulus jelentősebb változásához igen hosszú idő kell, a Tg közelében értelemszerűen lényegesen rövidebb ez az idő.



1. ábra 30% üvegszállal erősített PPE viszkoelasztikus tulajdonságai a hőmérséklet függvényében (DMA vizsgálat).
1 kPSI=6,895 kPa



2. ábra A kúszási modulus logaritmusértékei különböző hőmérsékleteken.
1 kPSI=6,895 kPa



3. ábra Egy adott kúszási modulusérték eléréséhez szükséges idő a hőmérséklet függvényében

A 2. ábra egy 30% üvegszállal erősített PPE kúszási modulus görbét mutatja az idő függvényében több hőmérsékleten. A kúszási modulus enyhe csökkenése 25 és 32 °C-on azt jelenti, hogy nagyon kis mértékű a bekövetkezett deformáció, ez nagyon stabil terhelés alatti viselkedést jelent. Amint a hőmérséklet emelkedik, a kúszás gyorsabbá válik, annak ellenére, hogy a kezdeti modulus értéke csak kevéssé változott. A 65 °C-on mért kúszási modulusok utalnak a T_g-hez való közeledés moduluscsökkentő hatására. 105 °C-on a kezdeti modulus még alig változott, amikor az időfüggő tulajdonságok világosan mutatják a T_g közelségét. 10 000 órás vizsgálat alatt a modulus a kiindulási érték tizedére esik vissza. Az adott polimer terhelés alatti vizsgálatánál aktuális kúszási adatok hiányában a modulus lefutása a hőmérséklet függvényében lényegében közel kvantitatív előrejelzést ad az időtartamfüggő vizsgálat várható eredményéről. Ha az anyagot állandó terhelés alatt, adott hőmérsékleten vizsgálják, egyszerűen meg kell keresni a kívánt alkalmazási hőmérsékletet a rugalmassági modulus görbéjén, és jobbra haladva meg kell nézni az emelt hőmérséklet hatását. Ha a görbe jelentős hőmérsékletváltozás esetében (az alkalmazási hőmérséklet felett) csak csekély változást mutat, akkor ez jelzi, hogy az alapanyagok jó a kúszási ellenállása. Ha közvetlenül az alkalmazási hőmérséklet felett jelentős mértékű a modulus változása, akkor lényeges kúszási deformáció várható. A deformáció pontos mértéke az alkalmazott terheléstől függ, illetve, hogy a deformáció a feszültség-deformáció görbe lineáris vagy nem lineáris szakaszára esik. A feszültség, hőmérséklet és időtartam az a három faktor, amely meghatározza egy anyag kúszási tulajdonságait. A 3. ábra egy fél logaritmusos görbén ábrázolja azt az időt, amely ahhoz szükséges, hogy elérjék egy adott kúszási modulus a hőmérséklet függvényében. Miután a kezdeti modulus kis mértékben változik az idő függvényében, az időtartamot – amelynél egy adott kúszási modu-

lust elérnek – módosítani kell az adott deformáció elérési időtartamával. Ez lehetőséget ad egy interpolációra az időtartam-hőmérséklet összefüggés vonalán, amelyet kísérleti úton határoztak meg. A fentiek rávilágítanak a kúszási folyamat erősödésének hőmérsékletfüggésére is.

A polimerek kúszási jelenségeinek alakulása a terhelés időtartamának és hőmérsékletének függvényében

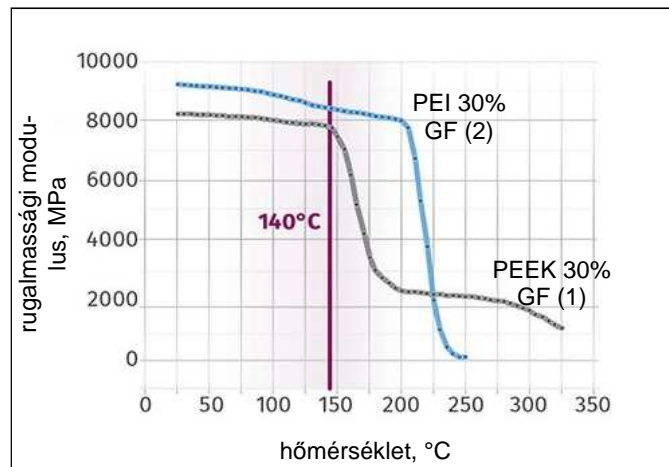
A polimerek vizsgálatakor a hőmérséklet, illetve a terhelés időtartama hasonló hatású. A rugalmassági modulus csökken a hőmérséklet emelésével, és ennek mértéke az adott anyag molekuláris szerkezetétől függ. Hasonlóképpen állandó terhelés és konstans hőmérséklet csökkenő kúszási modulust eredményez. A csökkenés lefutása hasonlít a hőmérsékletfüggésnél megfigyeltékhez.

Ha egy polimernél ismert az adatok hőmérséklettől való függése, akkor meg kell keresni a kívánt alkalmazási hőmérsékletet a rugalmassági modulus görbéjén és meg kell nézni a tulajdonságok változását ettől a ponttól indulva. A görbe jó előrejelzést fog szolgáltatni az időtartamfüggő tulajdonságokra. Az a görbe, amelyik kis változást mutat emelkedő hőmérsékletnél, az anyag jó kúszásállóságát jelzi. Ellenben ha az anyagnak a vizsgálati idő függvényében terhelés hatására növekszik a kúszási modulusa, annak várhatóan csökkenni fog a szilárdsága a hőmérséklet emelkedésével az alkalmazás során.

A fentiek nem helyettesítik az emelt időtartamú terhelési teszteket, viszont összehasonlító megközelítésekkel hasznos információkhoz lehet jutni. Példaként említhető egy valós eset, amikor 30% üvegszál-erősítésű PEEK-et választott a felhasználó egy 140 °C tartós használatra tervezett termékhez. Miután a fenti anyag HDT értéke 325 °C, meg voltak győződve arról, hogy jól választottak. Azonban a terhelési vizsgálatok során kiderült, hogy viszonylag rövid idő alatt jelentős a kúszás mértéke. Azt találták, hogy ha 30% üvegszál PEI-t alkalmaznak PEEK helyett, a kúszási probléma kiküszöbölhető annak ellenére, hogy a PEI HDT-értéke több mint 100 °C-kal alacsonyabb, mint a PEEK-é. A felhasználó nem tudta értelmezni a problémát, amelyre magyarázatot a rugalmassági modulus-hőmérséklet görbe felvétele adott. A 4. ábrán látható a két alapanyag rugalmassági modulusának hőmérséklettől való függése. A részlegesen kristályos PEEK polimer Tg-je 150 °C körül van, így ezen hőmérséklet közelében hirtelen és lényeges változások következnek be az anyag viszkoelasztikus állapotában: a rugalmassági modulus hirtelen csökken, a viszkózus modulus pedig emelkedik. Ezek a változások terhelés alatt jelentős mértékben kúszásra hajlamossá teszik a polimert.

A szóban forgó PEEK Tg előtti és utáni rugalmassági modulusa között kb. 75% csökkenés lép fel. Ennek tudatában megbecsülhető, hogy milyen kúszási értékeket fognak kapni 140 °C-os alkalmazás során. Ebben az esetben a felhasználó túl magasnak találta a kúszás mértékét, így egy magasabb Tg-jű részlegesen kristályos anyagot kellett alkalmaznia az adott termék gyártásához. A nagyobb különbség a Tg és az al-

kalmazási hőmérséklet között azt jelenti, hogy tartós terhelés alatt a kúszás kezdete időben jelentősen kitolódik.



4. ábra 30% üvegszállal erősített PEEK és PEI hőmérsékletfüggő szilárdsági tulajdonságainak összehasonlítása

Bár a PEEK típusú aromás poliketonok az igen magas hőállóságú kristályos polimerek közé tartoznak, a kitűzött cél eléréséhez egy 200 °C feletti Tg-jű anyagot kellett választani. Így a 217 °C Tg-jű, 30% üvegszálal erősített amorf PEI-t választva kapták meg a kívánt alkalmazási hőmérsékleten tartósan stabil szilárdságú alapanyagot.

Ez azonban nem jelenti azt, hogy a PEI anyagában „jobb” a PEEK-nél. Az alkalmazási hőmérséklet viszonya az átalakulási hőmérsékletéhez a kulcskérdés, hiszen a PEEK 100 °C körüli tartós használatnál nem túl sok megfontolást igényel. A PEI viszont 200 °C tartós igénybevétel környékén a jelentős kúszás (deformáció) jelenségét mutatja. A PEEK modulus-hőmérséklet diagramján a Tg-t elhagyva viszont egy ún. stabil plató látható, tehát alacsonyabb terheléseknél még mindig jó a kúszási ellenállása.

A két fenti polimer molekuláris szerkezetének különbözősége alapvető fontosságú a hosszan tartó terhelés alatti vizsgálatoknál. A PEI amorf anyag, és amint a Tg fölé melegítik, elveszíti rugalmassági modulusának 99%-át. Ez a moduluscsökkenés előre megmutatja a kúszási modulus változását az időben, és hogy a deformáció fordítottan arányos a kúszási modulussal, amint az alábbi egyenletből is látható:

$$E_a = \sigma_t / (\epsilon_0 + \epsilon_c),$$

ahol E_a a kúszási modulus, σ_t az alkalmazott konstans feszültség, ϵ_0 a kezdeti nyúlás, és ϵ_c a kúszási nyúlás, amely nő az idővel.

A PEEK moduluscsökkenése 75%-os, amint átlépi a Tg hőmérsékletét a polimer. Ha ezt a moduluscsökkenést alkalmazzák a fenti egyenletben, ez négyszeres deformációnövekedést jelent, ami jelentős mértékű, de kezelhető, ha a kezdeti deformáció viszonylag kicsi. Például egy 0,2% kezdeti deformáció 0,8 %-ra emelkedik a vizsgált időtartam végére.

Ha egy amorf polimer áthaladva a Tg tartományon elveszíti rugalmassági modulusa 99%-át, előre sejteti a várhatóan erős kúszást. Egy amorf polimer, amelyet a Tg tartományban terhelnek, gyors deformációnak van kitéve, amely megfelel a modulus hasonló mértékű csökkenésének. Ebben az esetben a deformáció százszor nagyobb, mint kiinduláskor, így a 0,2%-os deformáció igen gyorsan 20%-os lesz. Még ha lineáris tulajdonságváltozásokkal is kalkulálnak, ami nemigen reális ilyen magas deformációknál, tudható, hogy bármelyik üvegszál polimer törni fog, mielőtt elérné a 20% deformációt. Ez történik, amikor amorf polimerek HDT vizsgálatakor a Tg intervallum közelébe érnek, és ez az oka, hogy egy adott polimer terhelés alatti alkalmazása a HDT hőmérsékletén csak nagyon limitált időintervallumban lehetséges.

Összeállította: Csutorka László

Sepe M.: The problems with single point data: Part 9. Time – and not just temperature – governs the behavior of materials under load = www.ptonline.com 2016. február

Sepe M.: The problems with single point data: Part 10. Creep performance of a material overtime at a particular temperature = www.ptonline.com 2016. március