

A terhelés alatti hőállóság vizsgálata. HDT vagy DMA? 2. rész

A HDT a műanyagok terhelés alatti deformációjának kezdeti hőmérséklete, amelyet évtizedek óta alkalmaznak a műanyagok hőállóságának jellemzésére. Ez egy ún. egy pontos érték, amely csak a vizsgálat körülményei között érvényes. A műanyagok tulajdonságait mélyebben tanulmányozó kutatók már hosszú évek óta igyekeznek az ipari szakembereket meggyőzni arról, hogy helyette inkább a dinamikus mechanikai elemzést (DMA) kellene alkalmazni, a feldolgozó üzemek mérnökeinek többsége ezt az eljárást túl bonyolultnak tartja. Egy amerikai tanácsadó cég vezetője, M. Sepe cikksorozatában azt mutatja be, hogy a DMA görbékből bonyolult matematikai számítások nélkül is nagyon fontos információkat lehet kapni a műanyagok tulajdonságairól. Publikációnk előző számban megjelent 1. része azzal foglalkozott, hogy mennyivel többet árul el a DMA a vizsgált műanyag rugalmassági modulusáról, mint a HDT (amely lényegében az a hőmérséklet, amelynél a polimer rugalmassági modulusa hirtelen csökken); az ebben a számban megjelenő 2. rész pedig a DMA görbékből leolvasható további hasznos ismereteket tárja fel.

Tárgyszavak: műanyagok tulajdonságai; hőállóság; HDT; DMA; vizsgálati módszerek.

Miért ódzkodnak a műanyaggyártók a DMA-tól?

M. Sepe a 2018-as amerikai műanyag-kiállításon az NPE-n rövid előadást tartott „Soha többé ne alkalmazzuk a HDT-t” címmel, de inkább azt a címet kellett volna adnia neki, hogy „Soha többé senki ne mérjen HDT-t”. A HDT népszerűsége töretlen. Néha megjelenik egy-egy rövid vita a HDT vagy a DMA hasznosságáról, de ha megkérdezik a műanyagipar szakembereit, miért ragaszkodnak a HDT-hez, olyan válaszokat kapnak, hogy mert megszokták, mert ezek az adatok jelennek meg a termékismertetőben, mert ennek alapján tudják összehasonlítani a műanyagokat, mert ezt a mutatószámot érvényes szabványok írják elő. A DMA-ról keveset tudnak, bonyolultnak tűnik, komplikált berendezés kell hozzá, az általa felrajzolt görbék értékelése komolyabb hozzáértést igényel.

A HDT mérésének módszerét elsőként az ASTM D 648 szabványban írták le 1941-ben. Ekkortájt születtek meg a műanyagok húzó- és hajlítóvizsgálatára vagy a hornyolt próbatesten mért Izod ütésállóság elvégzésére vonatkozó szabványok is. De míg az utóbbiak a korábbi, fémekre vonatkozó elveken alapultak, a HDT mérésének nem volt semmiféle előzménye. Az ASTM D 648-as szabvány nemzetközi változata, az ISO 75 ma is hatályban van, és a mérési eljárásban az elmúlt 80 évben nem történt említésre méltó változtatás.

A dinamikus mechanikai analízissel a kutatók az 1960-as években kezdtek foglalkozni, bár az anyagok tulajdonságainak oszcillálás közbeni vizsgálata ötletként már 1909-ben felme-

rült. A DMA-t felhasználóbarát eszköznek szánták a különböző anyagok tulajdonságainak megismerésére. Ez a nagyon sokoldalú technika alkalmas folyadékok, olvadékok és szilárd halmazállapotú anyagok vizsgálatára is. 1980-ra már voltak olyan mérőeszközök, amelyekkel szilárd és nagyon kemény anyagokat is tudtak vizsgálni, és fel tudtak venni olyan görbéket, amilyen a PBT (1. részben megjelent) 3. ábrán látható modulusgörbéje. A DMA-nak azóta számos változata született.

M. Sepe ugyancsak az 1980-as években kezdett komolyabban foglalkozni a DMA-val, amely iránt akkor elsősorban a műanyagipar hőre keményedő műanyagokkal dolgozó szakemberei érdeklődtek. A HDT-t nem nagyon szerették, mert hőre keményedő műanyagaikon gyakran jóval alacsonyabb értékeket mértek, mint a nagy hőállóságú hőre lágyuló műanyagokon, annak ellenére, hogy az előbbiek a gyakorlatban jól teljesítettek. A DMA görbék reálisabb képet adtak. Amikor ilyen görbéket vetített hallgatóinak, megkérdezték, hogy honnan vette ezeket az adatokat. Az iparban ekkor a DMA-ról még kevesen hallottak.

Az akadémiai és a műanyagkutató laboratóriumokban természetesen már akkor is mindent tudtak a DMA-ról. De nem tudták kellően tudatosítani azt, hogy ennek mekkora haszna volna a mérnöki munkában. Belemélyedtek a polimerszerkezetek és a viszkoelasztikus tulajdonságok kutatásába. A DMA-ról szóló publikációk tele voltak bonyolult elméletekkel, ijesztő matematikával, amelyek nem voltak igazán vonzóak a termékek fejlesztésével foglalkozó tervezők és mérnökök számára, bár a viszkoelasztikus elmélet megalapozása révén az új felismeréseket hasznosítani tudták saját termékeikben is.

Sajnálatos, hogy a polimerek világában a kisebb csoportok egymástól elszigetelve dolgoznak, és tudomást sem vesznek egymásról. Ennek az elszigeteltségnek az áldozatává vált a DMA is, amely kutatási és fejlesztési eszköz maradt, olyankor, amikor a mérnököknek égető szükségük lett volna a polimerek tulajdonságait felmérő korszerű eszközökre, de ők szinte tudomást sem szereztek ezekről.

A sokoldalú DMA-tól elrettentette őket annak bonyolultsága, és mivel senki nem mutatta be nekik, hogy ez a módszer milyen hasznos lehet a gyakorlati munkában is, azok a szakemberek sem voltak hajlandók foglalkozni vele, akiknek a leginkább szükségük lett volna rá.

Talán elérkezett az az idő, amikor felismerik a DMA jelentőségét. A mérnöki gyakorlat számára a legértékesebb információ a modulus hőmérsékletfüggésének teljes görbéje lehet. Ha csak erre akarnák használni, akár holnaptól kezdve lehetne ezt tanulmányozni a HDT helyett. Ez a görbe jól illusztrálja az analógiát a terhelés alatti polimer modulusának az idő és a hőmérséklet hatására bekövetkező változásában.

De a DMA ennél sokkal többet tud, nagyon gazdag és részletes képet ad a polimerek tulajdonságairól, és ha valaki kellőképpen megismeri ezt a technológiát, megtudhat mindent egy műanyagról, amit tudni lehet és tudni kell róla. Erre a szintre nem könnyű eljutni, de nem is lehetetlen. Ha a műanyagipar komolyan gondolja, hogy műanyagokkal fémeket is lehet helyettesíteni, ezt nem lehet megvalósítani HDT-t használó tervezőkkel és mérnökökkel.

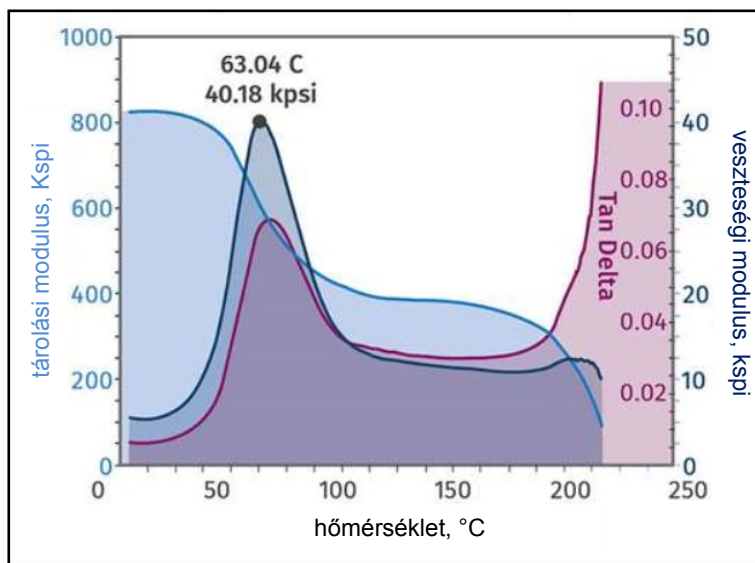
M. Sepe néhány hónapja részt vett egy webkonferencián, amelynek témája egy korábban fémből készített autóalkatrész helyettesítése volt üvegszálal poliamiddal. Szobahőmérsékleten a fém és a műanyag modulusa hasonló volt; az alkatrésznek -40 és 120 °C között kellett funkcióképesnek maradnia. Kiderült, hogy az üvegszálal PA modulusa szobahőmérséklet és 120 °C között 50%-kal csökkent; az alumíniumé változatlan maradt. Amikor a ter-

mék tervezője megkérdezte, hogy ezt honnan tudják, felsóhajtott, hogy ja, a DMA-hoz nehéz hozzáférni.

Kiderült, hogy nem is olyan nehéz hozzáférni. Számos anyagszállító, különösen azok, akik nagy teljesítményű polimereket kínálnak, évente kiadott kézikönyveikben már közölnek DMA adatokat, de jobb adatlapokban is lehet ilyeneket találni. Ezek azonban nem mindig mérnöki használatra készülnek, és nem könnyen értelmezhetők.

A DMA sokkal többet tud, mint a rugalmassági modulust mérni

A mai tervezőmérnökök néha nagyon idegesek lesznek olyankor, ha az anyagszállítótól vagy a megrendelőtől kapott adatbázisban DMA adatokat kapnak, és nem kevés erőfeszítésükbe kerül, hogy az adatokat értelmezni tudják. Ezen nem is lehet nagyon csodálkozni, ha rápillantunk egy üvegszálalás poliamid 6 termikus tulajdonságait tükröző teljes DMA grafikonra (4. ábra). A tárolási modulus lényegében azonos a rugalmassági modulussal, és gyakran összetévesztik a Young modulussal, amelyet egyirányú terheléssel, húzó- vagy nyomóvizsgálatkor bekövetkező nyúlásból vagy összenyomódásból számolnak ki, és a merevség jelzőszámának tekintik. A Young modulus mérésének elve még a műanyagok megjelenése előtt, a fémek vizsgálatára született, ahol a feszültség és a nyúlás a görbe egy bizonyos pontjáig lineárisan változik.



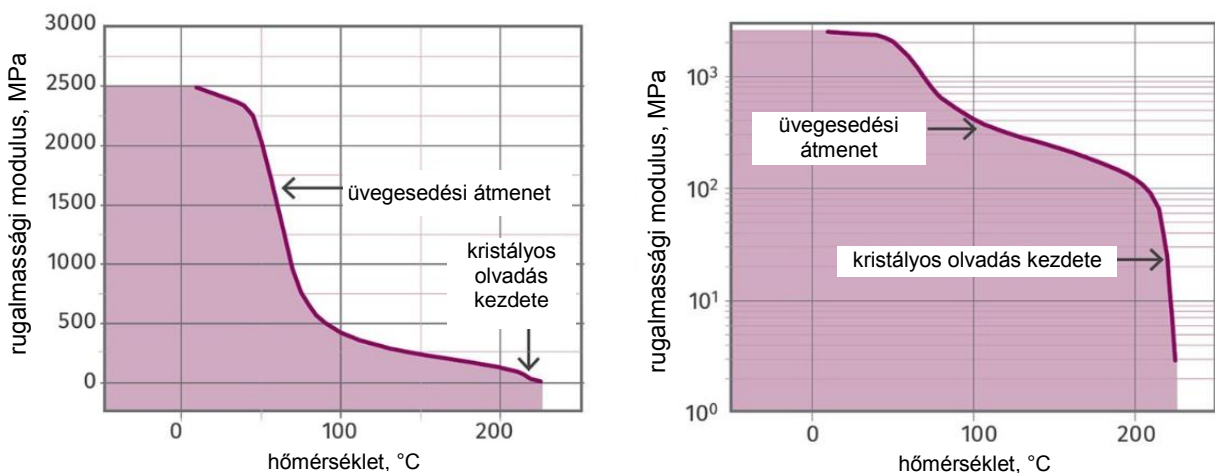
4. ábra Egy üvegszálalás PA 6 dinamikus mechanikai tulajdonságainak hőmérsékletfüggését tartalmazó DMA vizsgálat eredménye. A grafikonon három görbe látható: a tárolási modulus (amely lényegében azonos a rugalmassági modulussal), a veszteségi modulus és a tan deltáé. (1 kpsi = 6,89 MPa)

A Young modulus mérése ma is alkalmazható olyan anyagok vizsgálatára, amelyek feszültség-nyúlás görbéje kezdetben egyenletesen növekszik. A műanyagok többségében ez a linearitás már 0,25–0,5%-os nyúlás után megszűnik. Sőt, még az ún. lineáris zónában is van egy rejtett nem-lineáris komponens. A rugalmas komponens, feszültsége a terhelés megszűnése után elvileg teljes egészében visszanyerhető. Hosszabb ideig tartó terheléskor azonban a feszültség csökken, az polimer szerkezetében változások mennek végbe, ami hideg folyást vagy más néven kúszást eredményez. Ez a viszkózus folyás nagyon lassú, de emiatt alakul ki a nem lineáris deformáció.

Lényegében minden polimer viszkoelasztikus, azaz úgy viselkedik, mint egy rugalmas szilárd anyag és egy viszkózus folyadék keveréke. A rugalmas komponens adja a polimernek a szilárdságot, a merevséget és terhelés alatti deformáció visszaalakulásának képességét. A viszkózus komponens teszi a polimert alakíthatóvá, rezgéscsillapítóvá. Egy anyag viselkedését csak akkor lehet megérteni, ha meghatározható ennek a két komponensnek az aránya. A DMA képes szétválasztani a modulusnak a rugalmas/elasztikus és a viszkózus komponensét. Az előbbit rugalmassági vagy tárolási modulusnak, az utóbbit viszkózus vagy veszteségi modulusnak is nevezik. A harmadik adat, a tan delta, a viszkózus/veszteségi modulus és az rugalmas/tárolási modulus hányadosa.

A 4. ábrán látható, hogy ennek a három tulajdonságnak az értéke nagyon eltérő tartományokba esik. Az angol mértékegységekben ábrázolt grafikonon a rugalmassági moduluszt a bal oldali ordinátán 0–1000 kpsi tartományban ábrázolják (1 kpsi = 6,89 MPa). A rugalmassági modulus értékei 100–800 kpsi (700–5500 MPa) között változnak. A jobb oldali ordinátán ábrázolt tárolási modulus értékei beleférnek a 0–350 MPa tartományba, értékei 5–40 kpsi (34,5–175 MPa) közé esnek. A tan delta értékei csak ritkán haladják meg a 0,10-et. Ezek megjelenítésekor az adatközlő a háromféle tulajdonság értékeit gyakran egyetlen ordinátára viszi fel. Ilyenkor a rugalmassági modulus változásai jól értékelhetők, a másik két tulajdonság alacsony értékei azonban lapos lineáris görbét alkotnak, és eltűnik pl. a veszteségi modulus görbéjének csúcsa, amely az üvegesedési átmenet hőmérsékletéhez köthető (az ábrán 63,04 °C, a modulus értéke 40,18 kpsi, ill. 277 MPa).

További nehézségeket okozhat, ha az adatközlő az ordinátán logaritmikus léptéket használ, ami nem ritka a DMA-t alkalmazó kutatók között, és akik az ilyen módon ábrázolt értékek között otthonosan mozognak. Ez az ábrázolásmód hasznos lehet, ha az ábrázolandó értékek több nagyságrendben változnak, de a részlegesen vagy erősen merev anyagok vizsgálatakor a logaritmikus skálával megjelenített speciális értékeket nehezebben és pontatlanabban lehet leolvasni. Ez jól megfigyelhető a cikk 1. részében már bemutatott PBT rugalmassági/tárolási modulusának hőfüggését lineáris és logaritmikus ordinátával bemutatott görbéin (5. ábra).



5. ábra A PBT 1. részben már bemutatott rugalmassági modulusának hőmérséklet-függése (1. ábra) lineáris és logaritmikus ordinátával ábrázolva

A harmadik probléma az, hogy mit is jelentenek a DMA-val meghatározott modulusok. Már az eddigiekben is érezhető volt a modulusok körüli bizonytalanság, a többféle elnevezés. Az 1. és az 5. ábrán ábrázolt rugalmassági modulus, amelyet a DMA publikációkban E' -ként jelölnek, és tárolási modulusnak (is) neveznek, szobahőmérsékleten nagyon hasonló az adatlapokban közölt húzó- vagy hajlítómódulusok értékéhez, ha a DMA vizsgálati paramétereit ezek szabványos méréseinek megfelelően állították be. Csakhogy az adatlapokban közölt DMA értékeket nem ritkán nyíró igénybevétellel mérik, és ilyenkor a kapott rugalmassági modulusot G' -vel jelölik. Ennek oka, hogy a korai DMA berendezések torziós terheléssel dolgoztak, ezért a kapott értékeket meg kellett különböztetni a húzó igénybevétellel kapott értékektől. A húzó igénybevétellel mért veszteségi modulus jele E'' , a torziós berendezésen mértéké G'' . Az ilyen berendezésekkel felrajzolt görbéken többnyire logaritmikus ordinátát alkalmaznak.

A legtöbb alkalmazásban előforduló terhelés hatásának előrebecsléséhez elegendő a húzómodulus hőmérsékletfüggésének vizsgálata. A húzómodulus és a nyírómodulus közötti összefüggés egy viszonylag egyszerű képlettel kiszámítható, amelynek egyetlen változója a Poisson tényező, egy, a szilárd testek mechanikájában használt szám. Ez az egyirányú [feszültségi](#) állapotban lévő húzott vagy nyomott rúd keresztirányú és hosszirányú [alakváltozásának](#) hányadosa. A legtöbb polimer és elasztomer Poisson száma 0,3–0,45 között van, ami azt jelenti, hogy a torziós modulus a húzómodulus értékének 35–40%-a körül van. Ha egy mérnök nem igazodik el a DMA bonyolult világában, kezébe kerülhet egy olyan adatlap, amely jócskán alábecsüli egy polimer valódi merevségét. A már sokat emlegetett PBT nyíró rugalmassági modulusa pl. szobahőmérsékleten mindössze 875 MPa, húzó rugalmassági modulusa 2415 MPa.

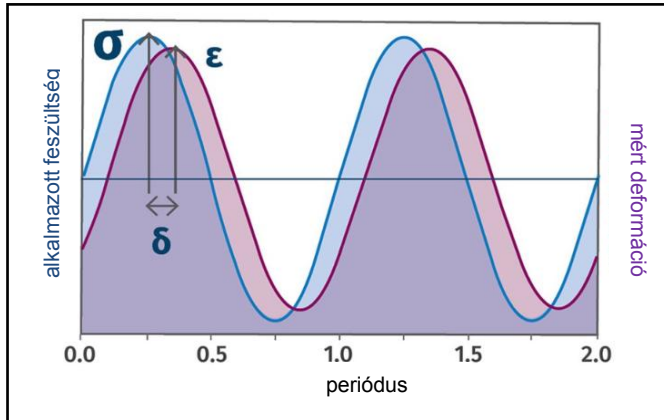
Bár a felsorolt nehézségek áthidalhatók volnának, sokan visszariadnak attól, hogy a polimerek tulajdonságainak hőmérsékletfüggését mérjék. Egy új eljárás és új szemlélet bevezetése és begyakorlása kétségtelenül kíván némi erőfeszítést és türelmet, és van, aki gyorsan visszafordul, ha nem ér el gyors sikereket. Pedig a DMA-val mérhető modulusok hőmérsékletfüggését bemutató görbék is óriási előrelépést jelentenek a HDT-hez képest, és a DMA további lehetőségei ennél is többet ígérnek.

A DMA további előnyei

A polimerek tulajdonságairól szóló könyvekben és publikációkban a DMA ismertetésekor az olvasó sok matematikával találkozik. Erre a műanyagiparban csak nagyon kevés szakembernek van szüksége, a feldolgozók többsége ugyanis nem tervez új termékeket, és nem kell eldöntenie, hogy azt milyen speciális műanyagból készítse el. Elég, ha alaposan megnézi pl. egy üvegszállal erősített PA 4. ábrán látható DMA görbéit. Itt a DMA lényegében két komponensre bontja a terhelés alatti polimer komplex „válaszát” – amelyet rugalmassági, ill. viszkózus modulusnak neveznek – a hőmérséklet függvényében. A mai DMA készülékek a polimert húzással, hajlítással, összenyomással, torzióval, nyírással is tudják terhelni, ezért a modulus értéke csak akkor árul el valamit a polimer tulajdonságairól, ha megadják hozzá a terhelés módját.

Persze a terhelés módjától függetlenül, a DMA mérési elve mindig ugyanaz. Egy motor periódikus szinuszos terhelést fejt ki a próbatestre, amelynek deformációját egy transzduktor – elektromos átalakító – folyamatosan méri. És ebben rejlik a DMA igazi előnye. Mert egy

viszkoelasztikus anyagban a terhelést az ezt követő deformáció némi késéssel követi. Ezt a fáziseltolódást jelzi a $\tan \delta$ értéke (6. ábra).

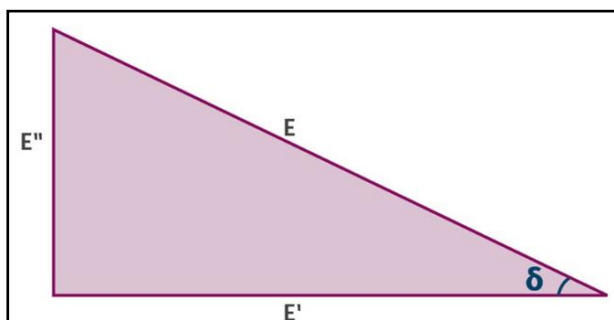


6. ábra A viszkoelasztikus műanyagokra jellemző DMA görbék. Itt a terhelés okozta feszültség (szigma, σ) hatására a deformáció (ipszilon, ϵ) némi időeltolódás után alakul ki. Ez az időeltolódás a $\tan \delta$ vagy $\tan \delta$.

A klasszikus feszültség-deformáció görbék alapján a modulus kiszámításakor a feszültség értékét a deformáció mértékével osztják. Az időeltolódás ismeretében a kétféle modulus a következő módon számítva választható szét:

$$\begin{aligned} \text{rugalmassági modulus, } E' &= (\text{szigma/ipszilon}) \cdot \cos \delta \\ \text{viszkózus modulus, } E'' &= (\text{szigma/ipszilon}) \cdot \sin \delta \end{aligned}$$

Pitagoras tétele szerint, ha egy derékszögű háromszög két oldalának négyzetét összeadják, megkapják az átfogó négyzetét ($a^2 + b^2 = c^2$). Ebből következik, hogy ha egy derékszögű háromszög kisebb oldalának hossza azonos E'' -vel, másik oldalának hossza E' -vel, ezek négyzetét összeadva fel lehet tételezni, hogy az átfogó hossza a komplexnek tekinthető Young modulus négyzetével azonos. Ennek négyzetgyökét meghatározva valóban az adatbankokban megadott értékek jönnek elő. Ezt illusztrálja a 7. ábra. A háromszög csúcsának szöge a δ időeltolódást képviseli. A két oldal, azaz $E''/E' = \tan \delta$ -val, vagyis $\tan \delta$ a viszkoelasztikus jelzőszámának is tekinthető.



7. ábra Ha egy olyan négyszöget rajzolnak fel, amely rövidebb oldalának hossza az E'' , hosszabb oldalának hossza az E' modulus értékét képviseli, a négyszög átlójának hossza – az ábrán látható háromszög átfogója – a komplex rugalmassági modulussal (Young-modulussal) lesz azonos. A háromszög csúcsa a $\tan \delta$ értékét jelzi.

Jó hír, hogy a legtöbb merev vagy részlegesen merev polimer $\tan \delta$ értéke $<0,02$. Ez az jelenti, hogy ha a bemutatott háromszög hosszabb oldala, E' 50 egység, a rövidebb oldal, E'' hossza 1 egység, az átfogó hossza 50,01 egység (MPa). Azaz a szobahőmérsékleten mért komplex modulus gyakorlatilag azonos a hagyományos módon meghatározott E' rugalmassá-

gi modulussal. A DMA-val mért rugalmassági/tárolási E' modulus értéke 25 °C körül 815 kpsi (5600 MPa), a viszkózus/veszteségi modulus, E'' -é 125 kpsi (710 MPa); a különbség majdnem 5000 MPa; a tan delta 0,07. Más hőmérsékleteken számítani kell a modulusok nem lineáris változásaira és a különbség megváltozására.

A 4. ábrán látható, hogy egy üvegszállal erősített PA rugalmassági modulusa 50 és 100 °C között kb. 50%-kal csökken. Ez jellemző a magas száltartalmú, részlegesen kristályos polimerekre. Ugyanebben a tartományban a viszkózus modulus csúcserőket ér el, a csúcsonál mért hőmérsékletet – itt a 63,04 °C-t – üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) tekintik. Meg kell azonban jegyezni, hogy az üvegesedési átmenetet egy konkrét hőmérséklettel jellemezni túlzott egyszerűsítés, mert ez egy relaxációs folyamat, amely egy nagyobb hőmérséklet-tartományra terjed ki.

A 4. ábrán azonban ez a folyamat követhető. Mivel a tan delta a két modulus hányadosa, logikus, hogy ezen a görbén is megjelenik egy csúcson 63 °C körül. A viszkózus modulus, 40 kpsi (275 MPa), a rugalmassági modulus (570 kpsi, 3927 MPa). A két modulus hányadosa itt is 0,07, de a köztük lévő különbség már csak 3600 MPa. Ennek a különbségnek a fontossága könnyen kiderül, ha a polimer kúszását vagy fárasztással szemben mutatott ellenállását mérik. Mindkettő jelentősen csökken magasabb hőmérsékleten.

Az üvegszálas PA-ról köztudott, hogy fröccsöntés után közvetlenül nagyon merev és törékeny. Bizonyos idő után azonban szívósabbá, rugalmasabbá válik, amit a levegőből felvett nedvességnek köszönhet. A nedvesség hatására üvegesedési hőmérséklete is csökken, szobahőmérsékletig vagy annál valamivel alacsonyabb hőmérsékletig. Ez azt jelenti, hogy a magasabb tan delta értéke a szobahőmérséklet irányába csökken. A műanyag szakemberek tudják, hogy emiatt az üvegszálas műanyagok szilárdsága és modulusa is veszít eredeti értékéből, de az meglepi őket, ha kiderül, hogy a fárasztásnak 200-szor rövidebb ideig állnak ellen. Ennek oka a polimer erőteljes viszkoelasztikussága, amit kevésbé vesznek figyelembe.

Köztudomású, hogy a modulus arra utal, hogy az anyag hogyan viselkedik a terhelés alatt. A szakemberek azt is tudják, hogy a DMA-val mért rugalmassági modulus értékei hasonlóak a hagyományos módon meghatározott modulusokéhoz. A viszkózus modulus kevésbé ismerős számukra; ez a modulus azt jelzi, hogy milyen gyorsan alakul vissza a deformálódott anyag, ha a terhelést leveszik róla. Ezt pedig alapvetően fontos tudni, hogy meg lehessen becsülni egy anyag várható viselkedését egy bármilyen reálisan elképzelhető terhelés alatt.

Ebben a publikációban be lehetett járni egy hosszú utat a HDT alkalmazásától a DMA legmélyebb „titkainak” megismeréséig. Itt lenne az ideje, hogy a DMA mérések széles körben hozzáférhetővé váljanak, és hogy az érintett szakembereknek ne okozzon gondot az általuk kapható információk felismerése, értékelése és felhasználása, továbbá, hogy el tudják felelni a semmire se jó HDT alkalmazását.

Összeállította: Pál Károlyné

Omnexus, the material selection platform: Heat Deflection Temperature of Plastics = <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/heat-deflection-temperature-of-plastics?>

Sepe, M.: Heat Deflection Temperature vs. Dynamic Mechanical Analysis, Part 1., 2. = Plastics Technology, 2019. jan., febr. www.ptonline.com

Sepe, M.: Heat Deflection Temperature vs. Dynamic Mechanical Analysis, Part 3., 4., 5. = Plastics Technology, 2019.márc., ápr., máj. www.ptonline.com