

# MŰANYAGOK FELDOLGOZÁSA, ADDITÍV TECHNOLÓGIÁK

## Az amorf és a részben kristályos polimerek temperálása

A műanyagok legtermékenyebb feldolgozása a fröccsöntés. A rövid ciklusidő érdekében a feldolgozók a szerszámba fröccsentett meleg ömledéket a lehető leggyorsabban igyekeznek lehűteni, de emiatt a megszilárdult formadarab nem éri el az elméletileg maximális minőséget. Az amorf műanyagokban belső feszültségek maradnak vissza, a részlegesen kristályos műanyagokban a kristályossági fok az optimális értéknek legfeljebb 90%-a körül lesz. Utólagos hőkezeléssel, ún. temperálással meg lehet közelíteni az ideális állapotot. Egy amerikai tanácsadó cég tulajdonosa, Michael Sepe, a *Plastics Technology* című szaklapban megjelentetett cikksorozatában tárja fel a különböző műanyagok temperálásának titkait. A következőkben ebből a legnagyobb mennyiségben feldolgozott kommersz (amorf és részlegesen kristályos) műanyagok temperálására ajánlott tanácsait ismertetjük.

*Tárgyszavak: fröccsöntés; temperálás; hőre lágyuló műanyagok; amorf; kristályos műanyagok; feszültségrepedezés; belső feszültség; kristályszerkezet.*

Ha egy műanyag terméket formázás után túl gyorsan hűtenek le, belső feszültségek maradhatnak benne, ami az alkalmazás során gondokat okozhat. A temperálás nem ismeretlen eljárás az anyagok feldolgozásakor, már akkor is használták, amikor a műanyagok nem is léteztek. A fémiparban, különösen az acélgégyártásban tudták, hogy ha az acélból formázott terméket szabályozott módon felmelegítik, majd lehűtik, anyaga veszít keménységéből, szívósabb, tartósabb lesz, és a terméken belül csökken a belső feszültség. A temperálás hatására ugyanis megváltozik az acél mikroszerkezete. Hasonló átalakulás következik be a réz és a bronz szerkezetében is.

*A műanyagok feldolgozásakor többnyire nem alkalmaznak temperálást. De merev rudak, vastag falú csövek vagy lemezek mechanikai megmunkálása előtt előkezelésként használják ezt az eljárást, mert általa stabilizálódik a megmunkálandó félkész termék anyagának szerkezete, és csökken a benne lévő feszültség. Minden ömledékből gyártott termékben a viszonylag gyors hűtés következtében visszamarad valamennyi feszültség, és anyaga elmozdul az egyensúlyi állapotból. Ennek a feszültségnek a kivédése és a stabil állapot megteremtése a feldolgozási folyamatban nem lehetséges.*

Hogy célszerű-e a terméket temperálni, az elsősorban annak anyagától függ. Az amorf polimereknél ezt akkor érdemes megtenni, ha csökkenteni kell a belső feszültséget. Az ilyen polimerekben, ha jól beállított paraméterekkel állították elő, és a hűtés sebességét is megfelelően állították be, 7 MPa alatti belső feszültségek alakulnak ki; de ha túl gyorsan hűtötték, a

feszültség ennél kétszer, háromszor is nagyobb lehet. Minél nagyobb egy darabban a belső feszültség, annál könnyebben fog eltörni, ha valamilyen külső terhelés is hat rá. De ha nem éri külső mechanikai terhelés, akkor is sokkal érzékenyebb lesz környezeti hatásokra bekövetkező feszültségrepedezésre (ESC, environmental stress cracking). Az amorf polimerek különösen érzékenyek bizonyos vegyi anyagokra (oldószerekre, lágyítókra, tisztítószerekre, rozsdagátlókra, ragasztókra stb.), Ilyen anyagokkal tartósan érintkezve az amorf polimerekben óhatatlanul megindul a feszültségrepedezés, amely idővel töréshez vezet.

*A részlegesen kristályos polimerekben a temperálás egészen más hatásokat vált ki. A kristályos polimerekre jellemző a nagyobb szilárdság és hőállóság, amelynek mértéke a kristályosság fokától függ. Ez határozza meg a szilárdságot, a merevséget (modulust), a mechanikai tulajdonságok megtartásának részarányát az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) felett; de ettől függ a vegyszerállóság, a dinamikus igénybevétellel (fárasztással) és a kúszással szembeni ellenállás, sőt a tribológiai tulajdonságok is. Míg az amorf műanyagokban a lassúbb hűtés csökkenti a belső feszültséget, a részlegesen kristályos műanyagokban ugyanez növeli a kristályossági fokot. De bármilyen módon hűtik az utóbbiakat, 90%-nál nagyobb értéket nem érnek el, de a hiányzó 10% kiegészíthető temperálással. A kristályosodás az olvadáspont ( $T_m$ ) alatti és a  $T_g$  feletti hőmérséklet-tartományban („ablakban”) megy végbe. Ebből következik, hogy a temperálás hőmérsékletének az üvegesedési hőmérséklet felett kell lennie. A kristályosodás optimális sebessége általában az olvadáspont és az üvegesedési hőmérséklet közötti tartomány középértékén alakul ki. A PA66  $T_g$  értéke  $60\text{ }^\circ\text{C}$  körül van, olvadáspontja pedig  $260\text{ }^\circ\text{C}$ ; temperálása tehát  $160\text{ }^\circ\text{C}$  körül a leghatásosabb.*



1. ábra A Grieve Corp. egyik temperáló kemencéje

keket is ilyen módon készítenek el. A „utósütést” befejező műveleteként bizonyos elasztomerek formázásában is használják.

A részlegesen kristályos hőre lágyuló polimerek és a térhálósítható gyanták temperálásakor nem a belső feszültség csökkentése a cél, hanem a belső szerkezet átalakítása és stabilizálása, aminek eredménye a mechanikai és termikus tulajdonságok javulása. Ez az eljárás nagyon eredményes a termoplasztikus elasztomerek, pl. a termoplasztikus poliuretán és a szilikongumi feldolgozásakor is, különösen akkor, ha a terméket magasabb hőmérsékleten, hosszabb alkalmazásra szánják.

*A térhálósított polimerekben a temperálás hatása a részlegesen kristályos polimerekére hasonlít; ezekben nem a kristályosság fokát, hanem a térhálóság mértékét lehet vele fokozni. Mivel a formázáskor megnövelt térhálósítási idő megnyújtaná a ciklusidőt, a feldolgozók a gazdaságosság szem előtt tartása miatt nem is törekszenek a teljes térhálósításra, ehelyett utólagos hőkezelést alkalmaznak, amikor egy kemencében nagyszámú félkész terméket tudnak egyszerre „utósütni” (1. ábra). Ezt az eljárást elsősorban fenolgyantákból vagy polimidből gyártott termékekhez alkalmazzák, de újabban telítetlen poliésztergyantából, epoxigyantából, szilikongyantából készített termé-*

Az utólagos temperálás vagy hőkezelés csak akkor lesz sikeres, ha az optimális paraméterekkel – megfelelő hőmérséklettel és időtartammal – végzik. A felmelegítés és a lehűtés jól megválasztott sebessége egyformán fontos. A siker elmaradásának oka gyakran a nem kellő gondossággal vezetett hűtés.

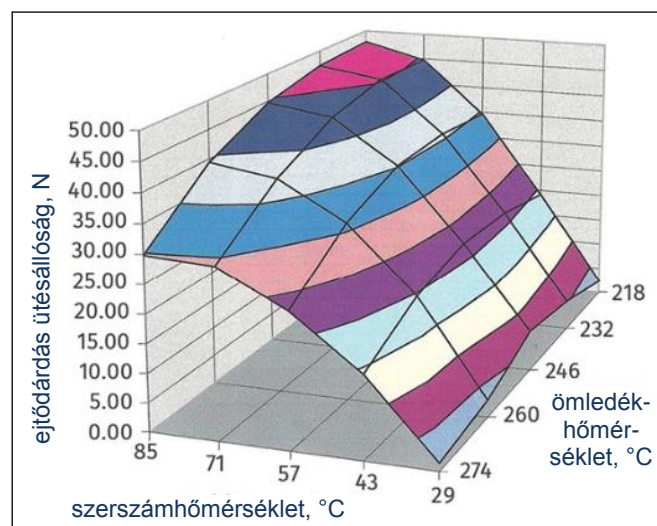
A továbbiakban az amorf és a részlegesen kristályos polimerek temperálására vonatkozó tanácsokat ismertetjük.

## Az amorf polimerek temperálása

A bevezetésben a szerző már utalt arra, hogy fröccsöntéskor az amorf polimerekben olyan belső feszültségek képződnek, amelyeket a feldolgozás során nem lehet kiküszöbölni, de utólagos temperálással nagymértékben csökkenthetők. A temperáláskor alkalmazott paraméterekre azonban oda kell figyelni, hogy el lehessen érni a várt eredményt.

Szó esett arról is, hogy az amorf műanyagok érzékenyek a környezeti körülményekre. A legkisebb hiba környékén (fém- vagy szénrészecske, karc, túl éles sarok vagy a falvastagság hirtelen változása) feszültségócok alakulnak ki. Túl gyors hűtéskor a feszültség igen magas értékeket érhet el. Az amorf műanyagok sokféle vegyi anyag hatására a feszültség alatti részekben meglágyulhatnak, anyagukban mikrorepedések képződnek, amelyek egy idő múlva töréshez vezethetnek.

A túl gyors hűtés negatív hatást gyakorol az amorf műanyagok rövid távú tulajdonságaira is, pl. az alakíthatóságra, a rugalmasságra, a nyújthatóságra. Ez gondot okoz az olyan műanyagok esetében, amelyeket bizonyos alkalmazásokra főképpen nagy keménységük, szilárdságuk, állóképességük miatt választanak ki (ilyen pl. az ABC és a PC), és amelyekből nagy méretű darabokat is gyártanak. A 2. ábrán látható, hogy az ömledék-hőmérséklet és a szerszámhőmérséklet milyen drasztikus mértékben hat az ABS ütészállóságára. Egy indokolatlanul alacsony szerszámhőmérséklettel gyártott formadarab már egészen kis energia hatására is eltörhet; a szerszámhőmérséklet emelése után viszont látványos az ütészállóság növekedése.

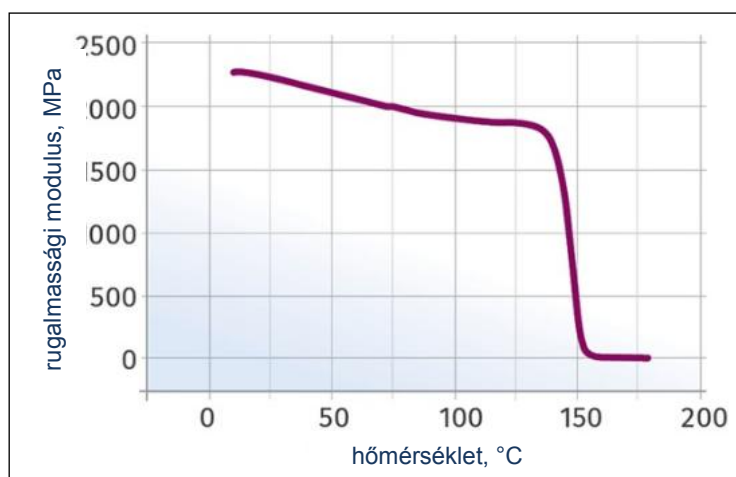


2. ábra A szerszámhőmérséklet és az ömledék-hőmérséklet hatása az ABS ejtődárdás ütészállóságára

De a magas szerszámhőmérséklet miatt nagyon gyors (150–300 °C/min) lehet a hűtés sebessége. Ilyen magas hűtési sebesség mellett elkerülhetetlen a nagy belső feszültség kialakulása, bizonyos vegyi anyagok jelenlétében megjelenhetnek a feszültségrepedések, ami meleg környezetben, hosszabb időre szánt alkalmazáskor nem várt meghibásodást okozhat.

Az amorf polimerekben ezért temperálással az átlagos fröccsöntéskor kialakult feszültség szintjére kell csökkenteni a belső feszültséget. Van néhány olyan paraméter, amelyek beállításával ezt el lehet érni. A temperálás hőmérsékletét pl. az üvegesedési hőmérséklet figyelembevételével kell meghatározni. A  $T_g$  értéke könnyen mérhető differenciál pásztázó kalori-méterrel (DSC) vagy dinamikus mechanikai analízissel (DMA). Az utóbbi előnye, hogy ez a polimer fizikai jellemzőit is méri, ami által az is érzékelhető, hogy milyen mértékben csökkent a feszültség a vizsgált műanyagban.

A 3. ábra egy átlagos PC rugalmassági modulusának változását mutatja a hőmérséklet függvényében. A polimer rendkívül szűk hőmérséklet-tartományban (140–155 °C között) kerül üvegszerű állapotba, ami a modulus hirtelen megnövekedéssel jár. A polikarbonát temperálásához ajánlott hőmérséklet-tartomány 121–135 °C; amely elég közel van a  $T_g$  értékéhez, de elég messze is attól, hogy a megdermedés kezdete rohamszerű legyen, és a kezelt darabok deformálódjanak vagy méretváltozást szenvedjenek.



3. ábra Egy polikarbonát rugalmassági modulusának változása a hőmérséklet függvényében

A második fontos paraméter a temperálás időtartama, amelyet a kezelt formadarab vastagságával kell összehangolni. A műanyagok viszonylag rossz hővezetők, és temperáláskor el kell érni, hogy teljes tömegükben azonos legyen a hőmérséklet. A hozzáértők általában legalább 30 percre becsülik ezt az időtartamot, amelyhez hozzá kell adni a formadarab vastagságától függően 5 °C-t milliméterenként. Ha egy darabban 6 mm-nél vastagabb részek is vannak, a temperálás időtartamát meg kell duplázni. A rosszul megválasztott időtartam és a ki-egyenlítettlen hőmérséklet nem csökkenti, hanem akár meg is növelheti a darab belső feszültségét.

A legfontosabb tényező azonban a hőmérséklet-változás sebessége, különösen a hűtés szakaszában. Ideális esetben 50 °C/h sebességgel melegítik szobahőmérsékletről a temperálás hőmérsékletéig a formadarabokat. A temperálás folyamatának azonban a hűtés a legfontosabb szakasza.

Általános szabály, hogy a hűtés sebessége ne legyen gyorsabb 25 °C/h-nál, amíg a darab el nem éri a 60–65 °C hőmérsékletet, de vannak olyan polimerek, amelyek hűtését 5 °C/h sebességgel kell végezni. A legtöbb hibát a gyors hűtéssel lehet elkövetni. Előfordul, hogy az előírt temperálási idő végén a darabokat kiveszik a kemencéből, amelyek rövid idő alatt szobahőmérsékletre hűlnek le, és ezzel teljesen hatástalanná teszik az egész temperálást.

Az amorf polimerek temperálásának legfőbb célja, hogy csökkentsék érzékenységüket a környezeti hatásokra bekövetkező feszültségrepedezésre. Minden polimerre vonatkozóan ismeretes olyan vegyület vagy vegyianyag-keverék, amellyel meghatározható a polimerben lévő belső feszültség. A legtöbbjük két komponenst tartalmaz. Az egyik inert anyag, a másik váltja ki a feszültségrepedezést. Arányuk változtatásával és a repedezést kiváltó határkoncentrációval mérni lehet a belső feszültség mértékét.

Az ABS-nél az etil-acetát az aktív, az etanol az inaktív komponens. Minél nagyobb etil-acetát koncentrációjú oldószerkeverék kell a feszültségrepedezés megindulásához, annál kisebb a polimerben a belső feszültség. Polikarbonáthoz n-propanol és toluol elegyét alkalmazzák a vizsgálathoz. A vizsgálandó darabokat előírt ideig az oldatba merítve tartják, majd leöblítés után felületüket vizsgálják. A megjelenő mikrorepedések jelzik a darabon azokat a helyeket, ahol belső feszültség alakult ki.

A vizsgálat egy másik változatában egyetlen reagenst használnak, és azt az időt mérik, amely szükséges a mikrorepedések megjelenéséhez. A polikarbonáthoz erre a célra pl. propilén-karbonátot alkalmaznak. Bármelyik módszerrel ellenőrizhető a temperálás hatásfoka.

## **A részlegesen kristályos polimerek temperálása**

Míg az amorf polimerekben a belső feszültséget kell temperálással csökkenteni, a részlegesen kristályos polimerekben ugyanilyen hőkezeléssel a kristályossági fokot kell növelni, amelynek maximumát a fröccsöntés során nem lehet elérni. A kristályosodás mértéke a polimerlánc kémiai szerkezetétől függ. A nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) hosszú, lineáris láncai könnyen képeznek kristályokat, ezért a belőle fröccsöntött formadarabok kristályossági foka magas, a poli(éter-éter-keton) (PEEK) a leggondosabban kiválasztott paraméterekkel is csak mérsékelten kristályosodik.

Ha a kristályosodásra képes polimerekben eléri az optimális kristályossági fokot, ennek pozitív hatása van a szilárdságra, a modulusra, a kúszással és fárasztással szembeni ellenállásra és a dimenzióstabilitásra. Az utóbbi tulajdonság különösen fontos az olyan termékek-nél, amelyekre nagyon kis mérettűrést írnak elő, vagy amelyeket magas hőmérsékleten alkalmaznak. A kristályosodást erősen meghatározza a hűtés sebessége, amely fröccsöntéskor meglehetősen nagy. Optimális kristályszerkezet csak akkor alakulhat ki, ha az ömledék megfelelő ideig tartózkodhat a polimer üvegesedési hőmérséklete fölött, mert a polimermolekulák csak ebben a hőmérséklet-tartományban elég mozgékonyak ahhoz, hogy beépüljenek a kristályszerkezetbe.

A kristályosodás a polimer kristályos olvadáspontja ( $T_m$ ) alatti és az üvegesedési hőmérséklete ( $T_g$ ) feletti tartományban lévő „ablakban” megy végbe. A poli(fenilén-szulfid) (PPS) olvadáspontja 280 °C,  $T_g$  értéke 130 °C. Ezért a fröccsöntő szerszám hőmérsékletének minimuma 135 °C, a gyakorlatban 135–150 °C körül van. De bármilyen gondosan is állítják be a paramétereket, a viszonylag gyors hűtés miatt a formázott termékben az elméletileg lehetséges kristályosági foknak legfeljebb 90%-a érhető el.

A kristályképződés sebessége  $T_m$  és  $T_g$  között nem állandó. A legtöbb polimer a két hőmérséklet határ közepértéke körül kristályosodik a leggyorsabban. Ezért az ajánlható szerszámhőmérséklet 205 °C volna. Mivel azonban az alacsonyabb és a magasabb szerszámhőmérséklettel gyártott termékek mechanikai tulajdonságai között kicsi a különbség, a legtöbb feldolgozó kevésbé fűti fel a szerszámot.

Ha 200 °C-os szerszámba fröccsöntötték volna be az ömledéket, magasabb kristályosági fokú terméket kaptak volna. Ismeretes, hogy a kristályosodás zsugorodással jár. Ha a gyengébben felfűtött szerszámban készült darab tartósan meleg környezetbe kerül, utólag tovább kristályosodik, méretei változhatnak, ami funkcionális problémákat okozhat. Ez temperálással kivédhető.

Az amorf polimerek temperálása akkor hatékonyabb, ha közel van a  $T_g$  értékhez. A kristályos polimereket célszerű magasabb hőmérsékleten utólagosan hőkezelné. Itt is függ a kezelés időtartama a falvastagságtól, de más szempontokat is figyelembe kell venni.

Az ajánlott hőmérséklet az olvadáspont és az üvegesedési hőmérséklet közötti közepérték. De figyelembe kell venni azt is, hogy milyen hőmérsékletű környezetben fogják a fröccsöntött terméket használni. Ha 200 °C-on temperálták, de 205 °C-on kell tartósan alkalmazni, újabb kristályosodás indul meg benne, méretei változnak, a termék meghibásodhat. Ezért a temperálás hőmérséklete legyen kicsit magasabb a majdani alkalmazási környezet hőmérsékleténél. Természetesen nem haladhatja meg a polimer kristályos olvadáspontját.

A temperálás időtartama függ a kezelendő formadarab geometriájától, és ezt ajánlatos kísérletek segítségével meghatározni. Míg az amorf polimerek hőkezelésének optimális időtartamát az oldószeres eljárással mért belső feszültség alapján lehet kijelölni, a részlegesen kristályos polimereket a méretstabilitás alapján kell kiválasztani. A megfelelő paraméterekkel temperált kristályos polimereknek a majdani alkalmazási terület legrosszabb környezeti körülményei között is meg kell őrizniük eredeti méreteiket. Példa erre egy olyan formadarab, amelyet kétféle polimerből szereltek össze, és 85 °C hőmérsékletű térben 8 órás ciklusos alkalmazásra szántak. A darabokat 70 °C-on 1 óra hosszat temperálták. Ezek használat közben könnyen meghibásodtak. Amikor a temperálás hőmérsékletét 110 °C-ra növelték, de időtartama 1 óra maradt, a meghibásodások megszűntek.

Van még egy ok, amely indokolja, hogy a temperálást a tervezett alkalmazás folyamán előforduló maximális hőmérséklet feletti hőmérsékletén végezzék. A szilárd állapotban képződő kristályok mérete ugyanis kisebb, és szerkezetük nem olyan szabályos, mint az ömledék lassú hűtésekor kialakulóké, és emiatt nem járulnak hozzá a polimer tulajdonságainak a javításához, mint a teljesen ép kristályok.

Mivel a részlegesen kristályos polimerek zsugorodása a temperálás hatására elkerülhetetlen, a fröccsöntött darabnak a végső méreteknél kicsit nagyobboknak kell lennie. Ezért fontos, hogy a tervező ismerje a frissen fröccsöntött és a temperálás után várható méretek arányát.

Többféle részlegesen kristályos polimer temperálási hőmérséklete elég magas ahhoz, hogy ennek negatív hatásai is legyenek. A PA66  $T_g$  és  $T_m$  értéke közötti középhőmérséklet pl. 160 °C, ahol ez a poliamid gyorsan oxidálódhat, amitől elváltozhat a színe, és mechanikai tulajdonságai, elsősorban szívóssága gyengülhet. Az ilyen polimereket ezért ajánlatos inert atmoszférában vagy olyan folyadékban temperálni, amely megvédi őket az oxidációtól. A PA66-ból készített formadarabokhoz jól bevált az ásványolaj, amelynek jó a hőátadása, és mivel nem poláros anyag, a PA nem képes felvenni; nem kell tartani attól, hogy lágyítóként hat rá.

Az optimális körülmények között fröccsöntött kristályos polimereket azért temperálják, hogy kialakuljon bennük a legjobb tulajdonságokat adó kristályszerkezet. A feldolgozók a nagy teljesítményű műszaki műanyagok fröccsöntése után azonban néha azért alkalmazzák a temperálást, hogy ne kelljen a fröccsszerszámot olyan magas hőmérsékletre felfűteni, amelyről hűtve kialakulhat a kívánt kristályszerkezet. Ilyen polimer a PPS, a PEEK és a poliftálamid (PPA).

Összeállította: Pál Károlyné

Sepe, M.: Materials: What annealing can do for your process. Part 1= Plastics Technology, 2020. ápr.

Blog 4/2/2020. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)

Sepe, M.: Materials: Annealing tips for amorphous polymers, Part 2. = Plastics Technology, 2020. máj.

Blog 5/11/2020. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)

Sepe, M.: Materials: Annealing tips for semicrystalline polymers, Part 3 = Plastics Technology, 2020.

jún. Blog 6/8/2020. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)