

Poliamidok ellenállása az oldószerekkel szemben magas hőmérsékleten

A poliamidok jelentős szerepet játszanak az autóiparban. A motortérben hűtőfolyadékot szállító csövek anyagaként alkalmazzák, ahol magas és ingadozó hőmérsékleteken és különböző közegeknek kell ellenállniuk hosszú időn keresztül. A tulajdonságok ellenőrzésére kidolgoztak vállalati szabványokat, azonban a hosszú távú vizsgálatok kiegészítésre szorulnak.

Tárgyszavak: poliamid; autóipar; motortér; hűtőfolyadék; etilén-glikol; tulajdonságok előrejelzése; mechanikai tulajdonságok.

A poliamidok jelentős szerepet játszanak a motortéri alkalmazásokban, ahol magas és ingadozó hőmérsékleten különböző közegben kell megőrizni a tulajdonságaikat. A legfontosabb a hűtőfolyadékkal szembeni tartós ellenállás. Érthető, hogy a hűtőfolyadékot vezető rendszerekben alkalmazandó műanyagok kiválasztásánál a száraz állapotban mért tulajdonságok nem elegendőek.

A hűtőfolyadék feladata az üzemanyag elégetéséből származó energia nagyjából harmadának elvezetése. A hűtőfolyadéknak biztosítani kell a fagyás elleni védelmet és a nem szabad korrozívnak lennie a fém alkatrészekkel szemben. A jellemző hűtőfolyadék a fagyálló folyadék 50%-os vizes oldata. A fagyálló folyadék 90% etilén-glikolt, valamint 7% adalékanyagot és 3% vizet tartalmaz. A személygépkocsik hűtőkörében a hőmérséklet 100–136 °C között van 1,3–2,0 bar közötti nyomáson. Ráadásul a hűtőrendszerben használható anyagnak a fenti követelmények teljesítését a gépkocsi élettartama alatt megfelelő ideig biztosítani kell.

Ennek a tulajdonságnak az előre jelzésére és ellenőrzésére számos vállalati szabvány szolgál, amelyek általában csak kis részletekben térnek el egymástól. A méréseket az etilén-glikol forráspontja, 108 °C és 135 °C között végzik a hőmérséklethez tartozó gőznyomás mellett. Bár a hűtőközegben végbemenő folyamatok tanulmányozása érdekében rövidebb időtartamokkal is végeznek vizsgálatot, a gyakorlati körülményeket szimuláló, a fejlesztési munkához nélkülözhetetlen tesztek 504 és 3000 óra közöttiek.

A hűtőközegben bekövetkező duzzadás és szilárdságváltozás tanulmányozása

A magas hőmérsékleten valamilyen folyadékban bekövetkező öregedés lényegében fizikai és kémiai folyamatok együttes eredménye. A fizikai változás nem változtatja meg a mole-

kulyszerkezetet. A polimerláncok közé bediffundáló folyadék súlynövekedést okoz. A közeg és az amid csoportok között létrejövő hidrogénkötések csökkentik a poliamid láncok közötti erőket és ezáltal növelik a molekulaszegmensek mozgékonyosságát csökkentve ezáltal a szilárdságot és növelve a szakadási nyúlást. A kémiai változások már megváltoztatják a kémiai összetételt, a molekulák nagyságát is, és hidrolízis is végbemegy. Ezek következtében mind a szilárdság, mind a nyúlás jelentősen csökken.

A fizikai változás első eleme a folyadék bediffundálása a műanyagba, ami a tömeg növekedésével követhető. Két különböző összetételű (2:1, illetve 1:1 arányú etilén-glikol-víz) hűtőközegben és két, a gyakorlati szempontból releváns hőmérsékleten (135 és 150 °C) tartott mintáknál mérték a tömegnövekedést. A vizsgált hőmérsékleteken már 24 óra után egyértelmű volt a tömegnövekedés: 72 óra után 9–12%. A minták 135 °C-on már 72 óra, 150 °C-on 168 óra után érik el a telítettséget. Az eredményekből kitűnt, hogy 150 °C-on a tömegnövekedés 4%-kal nagyobb, mint 135 °C-on. Az összetételnek kisebb a hatása.

A fő cél természetesen a mechanikai tulajdonságok változásának vizsgálata. A forráspontot, 108 °C-ot nem meghaladó hőmérsékleten történő tárolás után alig találtak különbséget a vizsgált PA 66-GF 35 minta szilárdsági tulajdonságaiban 72 óra, illetve 504 óra után 50%-os etilén-glikolban. A motorban azonban lényegesen magasabb hőmérsékleteken kell a poliamidoknak megőrizni a tulajdonságaikat, ezért a vizsgálatokat magasabb hőmérsékleten, azaz nyomás alatt kell végezni. Az autoklávban elvégzett vizsgálatok sorozatában a mintákat különböző hőmérsékleten tartották 504 órán keresztül. Összehasonlításként a fröccs-száraz mintát és a vízben 80 °C-on tartott mintát vizsgálták. Megállapították, hogy már 130 °C-on romlanak a szilárdsági tulajdonságok, és 150 és 160 °C-on már egyértelmű a károsodás. A magas hőmérsékleten bekövetkező károsodást egyaránt okozza a forráspont felett erősebb hidrolízis és az etilén-glikollal való kölcsönhatás. A 150 és 160 °C-on 96 óráig tartó kezelés után a minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei is egyértelműen a mikrorepedések számának növekedését és a mátrix és az üvegszál közötti tapadás csökkenését mutatta.

Egy másik vizsgálat sorozatban a hajlítási szilárdság változását vizsgálták 135 és 150 °C-on történő tárolás után az idő függvényében a kiindulási értékhez viszonyítva. Megállapították, hogy 24 óra után mindkét hőmérsékleten az eredeti száraz állapotban mért érték felénél is kisebb a hajlítási feszültség. 150 °C-on nagyobb a csökkenés: ezen a hőmérsékleten 336 óra után a hajlítási feszültség az eredeti érték 10%-ára csökken. 135 °C-on 24 és 504 óra tárolás után 40-50% körül ingadozik az érték. Ezen a hőmérsékleten csak 1008 óra után mértek jelentős, csökkenést, de itt is csak 20%-ra esik az érték.

A fizikai és a kémiai változás szerepét a következő kísérletben vizsgálták: vízben, 100% etilén-glikolban és a kettő 50–50%-os keverékében tartottak üvegszál-as PA 66 mintákat (PA66-GF 35) 130 °C-on, és utána végezték el a méréseket különböző időtartamok után. A víz a keménység beállítása érdekében Na-szulfátot, Na-kloridot és Na-hidrokarbonátot tartalmazott. A vizsgálat során a tömegnövekedést, a duzzadást és a szakító szilárdságot mérték, és a szilárdságértékeket a tömegnövekedés függvényében ábrázolták. A diffúziós együtthatók is kiszámíthatók, amelyek alapján megállapítható, hogy a víz diffúziója az üvegszál-as poliamidban háromszor nagyobb, mint az etilén-glikolé. Mindazonáltal 504 óra után az etilén-glikol 4%-kal nagyobb tömegnövekedést okoz. A szakítási vizsgálatok azt mutatták, hogy 130 °C-on etilén-glikolban a szilárdságcsökkenés az első órákban a legnagyobb, 72 óra és az 504 óra között a szilárdság gyakorlatilag nem csökken tovább. Vízben hamarabb és erősebben csökken a szilárdság, ami a hidrolízissel magyarázható. A víz és az etilén-glikol görbéje közötti különb-

séget az magyarázza, hogy míg az etilén-glikolnál a fizikai változás zajlik, addig a víznel 24 óra után már a kémiai változás, a hidrolízis a meghatározó. Az 50–50%-os keverék esetén a degradációs görbe a fenti kettő közé esik. Ezen is megjelenik a kémiai változás 24 óra után, de a szilárdságsökkenés sokkal kisebb, mint a vízben.

A folyékony közegben bekövetkező degradáció függ a poliamid kémiai természetétől és az adalékoktól is. Ennek vizsgálatára PA 6 GF-35, PA 66 GF-35 mintákat hasonlítottak össze. A mintákat víz és etilén-glikol elegyében tartották 130 °C-on 504 órán át. Azt tapasztalták, hogy a PA6 GF-35 nagyobb tömegnövekedést és a szakadási nyúlás valamennyivel nagyobb csökkenését mutatta a PA 66 GF-35-tel összehasonlítva, ami a nagyobb hidrolízisre utal. Ezt a különbséget az elektronmikroszkópos felvételek is alátámasztották: a PA 6 GF-35-nél már felismerhető az üvegszálak elválása a mátrixtól, PA 66 esetén nem tapasztalták a felület változását.

Vizsgálták a hűtőközegben történő tartás hatását a reológiai tulajdonságokra is. Míg a mechanikai tulajdonságokat a hűtőközegben történt öregítés után közvetlenül mérték, a reológiai mérések előtt a mintákat ki kellett szárítani, mivel a mérés magas hőmérsékletén a minta által felvett folyadék – a víz és/vagy az etilén-glikol – további kémiai változást, hidrolízist, illetve alkoholízist indíthat el, ami befolyásolná az eredményt. A folyási tulajdonságok mérésére oszcillációs rotációs reométert használtak. A különböző előéletű minták folyási tulajdonságainak változása éppúgy az anyag károsodására utal, mint a mechanikai tulajdonságok változása. Mindazonáltal a két tulajdonság változása nincs egyértelmű összefüggésben. A kiindulási mintához viszonyított viszkozitásértékek a mechanikai tulajdonságokhoz hasonlóan, már a 24 óráig a víz-etilén-glikolban való tárolás után jelentősen kisebbek. Érdekes, hogy a 24 és 72 órás mintáknál a hűtőközeg összetétele a döntő: a tiszta etilén-glikolban tárolt minták egyértelműen kisebb viszkozitásértékeket adnak a hőmérséklettől függetlenül. 168 óra öregítés után viszont a hőmérséklet a meghatározó. 336 óra után a viszkozitásértékek minden mintánál az eredetinek 10%-ára csökkennek. 1008 óra után már csak a 135 °C-on a víz-etilén-glikol elegyben tárolt mintáknál tudták a viszkozitásmérést elvégezni.

A viszkozitásértékek változását a mechanikai tulajdonságok változásával összehasonlítva megállapítható, hogy az utóbbiak erősebb csökkenése csak hosszabb ideig történő öregítés után indul meg. Míg a mechanikai tulajdonságok változásánál gyakorlatilag azonos eredményt adnak a különböző etilén-glikol-tartalmú elegyben tartott minták, a viszkozitás értékeknél nagyobb volt a csökkenés a több etilén-glikolt tartalmazó közegben, vagyis előbb indul meg a molekulaláncok lebomlása az alkoholos közegben. Az etilén-glikol-víz elegyben az alkoholízis erőteljesebb, mint a hidrolízis.

A hosszú távú stabilitás előrejelzésének nehézségei

A különböző laboratóriumban végzett vizsgálatok célja általában az adott műanyag viselkedésének előrejelzése a gyakorlati használat feltételei mellett. A hűtőrendszerben használt műanyagoknál az előrejelzést nehezíti, hogy csak közelítőleg lehet szimulálni a tényleges feltételeket. Nagy különbség, hogy a vizsgálatok során a próbatestet bemelegítik a hűtőközegbe, a valóságban azonban a hűtővezetéknek csak egyik oldalát éri a folyadék. A cső külső oldalán a cső belsejétől teljesen különböző hőmérséklet uralkodik. A gyakorlatban hatással vannak a hűtőrendszerbe bekerülő szennyeződések is, például a kenőanyagok, vagy maga az üzemanyag. A hűtőkör ráadásul nem statikus, hanem dinamikus rendszer, amelyben folyamatosan

változnak a hűtési és a fűtési sebességek, és természetesen a hőmérsékletek és ezzel a nyomásértékek is.

Nehezíti a laboratóriumi mérések alapján a tartós használat hőmérsékletének (Dauergebrauchstemperatur) megadását az is, hogy a kapott eredmények nagymértékben függenek a vizsgálatokhoz használt próbatestek alakjától és előállításának módjától. Ennek vizsgálatára a hajlítási tesztek és a viszkozitásméréseket is háromféle próbatesttel végezték: 4 mm és 2 mm vastag fröccsöntött, valamint 2 mm vastag forgácsolt próbatestet használtak. Ennél a két tulajdonságnál felvették a mért értékek változását a bemerítés időtartamától függően négy hőmérsékleten. A vonatkozó *EN ISO 2578: 1998* számú (Műanyagok. Az idő-hőmérséklet határértékek meghatározása tartós hőhatás után) szabvány szerint meghatározták az egyes görbéknél azt az időt, amely után az adott tulajdonság az adott hőmérsékleten az eredetinek a felére csökkent. A tartós használat hőmérséklete a hőmérséklet és a fenti módon meghatározható idő függvényéből számítható.

A hajlítási és a reológiai vizsgálatoknál elvégezték a fenti számításokat, és a háromféle próbatestre az *1. táblázatban* feltüntetett tartós használati hőmérsékleteket kapták.

1. táblázat

Három különböző próbatest tartós használati hőmérséklete

Vizsgálat	4 mm fröccsöntött	2 mm fröccsöntött	2 mm forgácsolt
Hajlítási feszültség	113 °C	110 °C	108 °C
Komplex viszkozitás	80 °C	69 °C	40 °C

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Jarsen, L.: Kunststoff-Alterung im Kfz-Kühlkreislauf = Kunststoffe, 110. k. 3. sz. 2020. p. 60–63.
Heyn, J., Bonten, C.: Der ist doch (nicht) ganz dicht = Kunststoffe, 106. k. 11. sz. 2016. p. 92–95.