

Új lehetőségek a besugárzással térhálósított hőre lágyuló műanyagok számára

A poliamid nem tartozik a térhálósított vagy a besugárzott hőre lágyuló műanyagok közé. Egy nürnbergi egyetemi kutatócsoport azonban erre irányuló kísérleteket végzett, amelyek eredményeit az elektronikában akarják hasznosítani. Háromdimenziós integrált műanyagokat és fémelemeket tartalmazó kapcsolórendszerek (3D-MID) gyártásához üvegszál-erősítésű PA 6 típusokat sugárzással térhálósítottak.

Tárgyszavak: polietilén; poliamid; térhálósítás; besugárzás; besugárzó berendezések; tulajdonságok; polietiléncsövek; orvosi eszközök; MID kapcsolók; morfológia; forraszthatóság.

Elektronsugárzással és gamma-sugárzással már több évtizede térhálósítanak polietilént, és a térhálós polietilén a csőgyártás és a kábelgyártás teljesen „közönséges” termékének számít. Ezeknek a termékeknek a jó fizikai és termikus tulajdonságai mellett nagy előnyük, hogy *a térhálósítást a formaadás után, attól akár helyileg elkülönítve is el lehet végezni. Ezért a térhálósításra nem kell a műanyag-feldolgozónak berendezkednie, hanem azt egy erre a tevékenységre vállalkozó üzemben végeztetheti el.*

Ilyen cég Németországban a **BGS Beta-Gamma Service GmbH**, amely három telephelyén többféle elektronenergiájú berendezésével a legkülönbözőbb méretű polietiléncsöveket térhálósítja *(1. táblázat)*. Korábban maximálisan 32 mm külső átmérőjű csövek térhálósítását tudták elvégezni. *A cég azonban 1992-ben felállította a világ legnagyobb besugárzó berendezését, amellyel 63 mm átmérőjű SDR 11 típusú csöveket is lehet feltekeresztelt állapotban térhálósítani. Emellett speciális, 12x1,6 m alapterületű kazettákban egyenes csőszakaszokat is besugározhatnak vele, ilyen módon 110 mm külső átmérőjű vagy akár ennél nagyobb térhálós PE-HD csövek gyártására is vállalkozhatnak.*

A műanyagok besugárzását az orvosi gyakorlatban is kedvelik. Itt elsősorban nem a térhálósítás, hanem a besugárzás sterilizáló hatásának érvényesítése a cél. Polisztirol, polietilén, PE-UHMW, polipropilén, polikarbonát, ABS, ciklikus olefin kopolimer (COC), PET, PBT besugárzással végzett sterilizálása egyaránt előfordul. *De pl. az E/VAC-ból készített csöveket azért sugározzák be, hogy térhálósodásuk révén jobban ellenálljanak a forró gőzzel végzett sterilizálásnak.*

A poliamid nem tartozik a térhálósított vagy a besugárzott hőre lágyuló műanyagok közé. Egy nürnbergi egyetemi kutatócsoport azonban erre irányuló kísérleteket végzett, amelynek eredményeit az elektronikában akarják hasznosítani.

1. táblázat

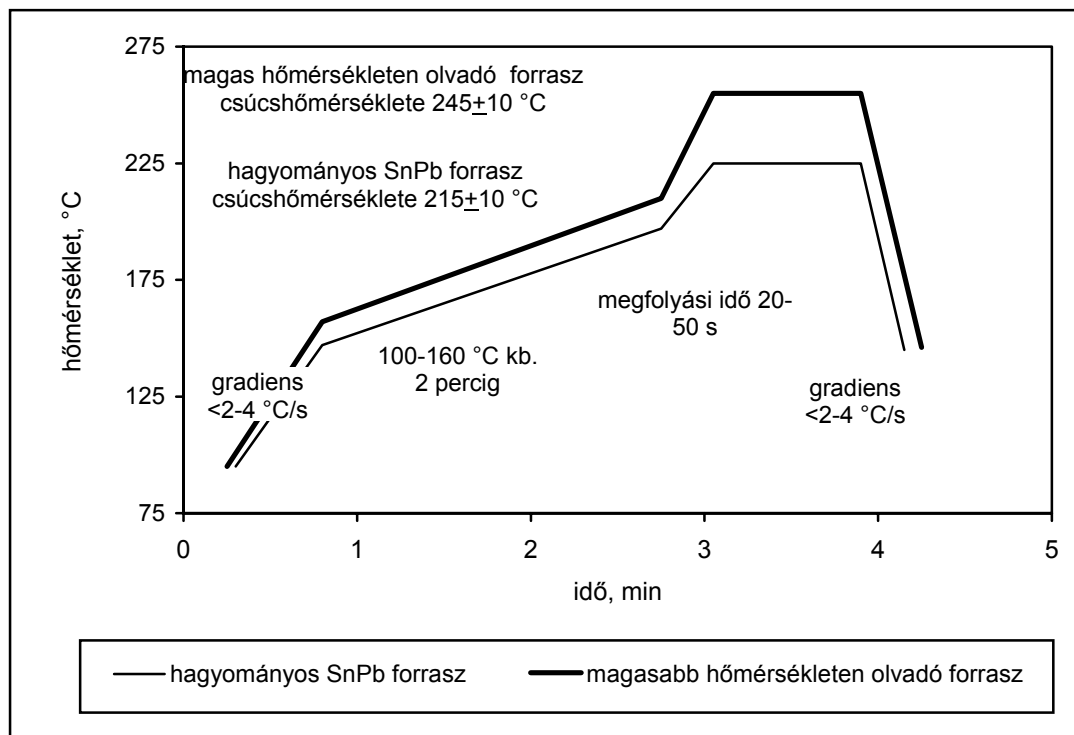
A BGS GmbH besugárzó berendezéseinek jellemzői

Elektronenergia, MeV	0,3–0,6	0,8–1,5	1,5–2,5	1,5–2,8	2,5–4,5	5–10	10
Teljesítmény, kW	11	75	80	100	150	200	150
Telephely	Wiehl	Wiehl	Wiehl	Wiehl	Bruchsal	Bruchsal	Saal
Szállítási forma	dobra csévélt cső	dobra csévélt cső	dobra csévélt cső	dobra csévélt cső	dobra csévélt cső kötegelt rudak	dobra csévélt cső kötegelt rudak	
Max. falvastagság, mm	0,7	1,4	2,5	2,8	6	30	3
A cséve peremének max. átmérője, mm	1000	1000	2400	2000	2800	3200	
max. szélesség, mm	800	800	1500	146	1500	2600	
A szállítórendszer max. alapfelülete, mm						kazetta 12000x 1600	kazetta 1200x 800

A poliamid térhálósítása MID kapcsolók céljára

Az úgynevezett *MID-technológiában* (molded interconnected devices = háromdimenziós, integrált műanyag és fémelemeket tartalmazó kapcsolórendszerek) a mechanikai és villamos funkciókat egyesítik, és viszonylag egyszerű kapcsolási funkciók kialakítását teszik lehetővé. A szabadabb tervezés hozzájárul ahhoz, hogy a hagyományos nyomtatott áramkörökhöz képest kisebb és egyszerűbb szerkezeteket állítsanak elő. A 3D-MID szerkezetekben vagy fém-műanyag, vagy műanyag-műanyag elemek találhatók. *A feldolgozás és továbbfeldolgozás alatt a termék különféle termikus és vegyi hatásoknak van kitéve, amelyek közül a legdurvább a forrasztás.* Az ún. *reflow forrasztási eljárásban* használt hőmérsékletprogramokat az 1. ábra mutatja. Különösen nagy igénybevételt jelentenek az ólommentes forrasztóanyagok (pl. cink/ezüst vagy cink/ezüst/réz ötvözetek), amelyek használatát 2006-tól törvény írja elő. *Az ezzel együtt járó nagyobb termikus igénybevételt eddig csak az igen drága hőálló műszaki műanyagok viselték el. Az olcsóbb műszaki műanyagok (pl. PA 6) rövid időtartamú hőállóságát javítani lehet sugárzásos (pl. elektronsugárzásos) térhálósítással.* A térhálósításkor a molekulaláncok egymással kémiaiailag összekapcsolódnak, ami csökkenti

magasabb hőmérsékleten a deformálódást, megszünteti a folyást és javítja a hőtágulási jellemzőket. A térhálósítás növeli a tapadást is a fémekhez. Ezzel megbízhatóbbá válnak a MID-kapcsolók, és javulnak használati tulajdonságaik is.



1. ábra A konvekciós reflow forrasztási eljárásra jellemző hőmérséklet-idő profilok

Konkrét alkalmazásként banki nyomtatóautomaták szenzorának tartója említhető, amelyet eredetileg folyadékkristályos polimerből és ennek Pd-vel adalékolt (dópolt) változatából készítettek. A drága alapanyag mellett részben annak jó folyóképessége, részben a berendezésben levő LED forraszthatósága miatt döntöttek. Később áttértek térhálósított PBT-re, ill. ennek vassal dópolt változatára az eredeti anyagpár helyett, és így sikerült mind a hőállósági, mind a gazdaságossági követelményt kielégíteni.

A továbbiakban az üvegszál-erősítésű PA 6 ilyen jellegű alkalmazásával kapcsolatos adatokat, kísérleteket mutatjuk be. A magas hőmérsékleten végzett forrasztáshoz a PA 66 hasonló típusai már nem alkalmasak. A PA 6 jobban tapad a fémekhez is, kisebb az elválás veszélye.

Térhálósítási lehetőségek

A térhálósítás egyik módja a besugárzásos térhálósítás, amelyet nagy energiájú gamma-sugarakkal vagy elektronsugárral végeznek. A nagy (10^5 – 10^8 rad/min) dózisteljesítményű elektronsugarak behatoli mélysége csekély (2 MeV gyorsítóteljesítmény

mellett kb. 10 mm), ezért eddig ezt a technológiát inkább vékony falú termékek, fóliák és bevonatok térhálósítására használták. A gamma-sugárforrásokra viszont a nagy behatolás, de a kisebb dózisteljesítmény (10^3 – 10^5 rad/min) jellemző, tehát itt többórás besugárzásra is szükség lehet, hogy a kellő térhálósági fokot elérjék. Ezt az eljárást leginkább bonyolult alakú termékekhez célszerű alkalmazni.

A sugárzás hatására a legtöbb műanyagból atomok (elsősorban hidrogén) és/vagy atomcsoportok válnak le, gyökök képződnek, és ezek egymással rekombinálódva hozták létre a keresztkötéseket. A poliamidokban sugárzás hatására nem csak térhálósodás zajlik le, ezzel párhuzamosan fragmentáció, oxidáció, diszproporcionálódás is bekövetkezik. *Annak érdekében, hogy a térhálósodás legyen a döntő folyamat, és hogy rövidíteni lehessen a besugárzás időtartamát, a PA 6-hoz speciális adalékokat kell hozzákeverni.* Tekintettel arra, hogy az amorf részekben jóval nagyobb a molekulalán-cok mozgékonyasága, a részben kristályos polimerek besugárzásakor a térhálósodás elsősorban az amorf részekben következik be. Ennek során csökken az amorf részek mozgékonyasága, és nő az üvegesedési hőmérséklet. A kristályos fázisban viszont a kis mozgékonyaság miatt kevesebb a lehetőség a keresztkötések kialakulására, az itt becsapódó elektronok vagy gamma-fotonok inkább hibahelyeket képeznek, vagyis a növekvő dózissal csökken a kristályosság és az olvadáspont.

A tulajdonságok változása a besugárzás hatására

Az elektronsugárzás több szinten is megváltoztatja a részben kristályos poliamid morfológiáját:

- keresztkötések alakulnak ki, nő a térhálósági fok,
- emelkedik az üvegesedési hőmérséklet,
- csökken a kristályosodási hőmérséklet és az olvadáshő,
- nő a műanyagfelület polaritása.

Ez többféle módon is befolyásolja a műanyag használati jellemzőit pl. a forrasztás során; az eredmény:

- jobb hőállóság,
- kisebb hőtágulás,
- nagyobb szilárdság, kisebb kúszás,
- nagyobb adhézió.

A 2. táblázat foglalja össze a különböző dózissal térhálósított, 30% üvegszállal erősített PA 6 néhány jellemzőjét. A 3. táblázat azokat a vizsgálatokat mutatja, amelyeket a térhálósodási folyamat jellemzésére használtak. A gyakorlathoz legközelebbi minősítő vizsgálat egy forrasztási próba volt a reflow-berendezésben. Itt kipróbálták mind a hagyományos (225 °C) és a magas hőmérsékleten (255 °C) olvadó forraszt. A felületi jellemzők változásai miatt külön vizsgálták a fém és műanyag közötti tapadószilárdságot.

A különböző dózisu sugárással térhálósított, 30% üvegszállal erősített PA 6
(Durethan BKV 30) minták^{1/} néhány fizikai jellemzője

Jellemző	Egység	Dózis				
Sugárzási dózis ^{2/}	kGy	0	33	66	99	165
Térhálósági fok	%	0	62	63,7	65	67
Üvegesedési hőmérséklet	°C	77	98	101	105	107
Olvadási hőmérséklet	°C	220	208	206	202	201
Térhálósító szer ^{3/}	%(m/m)	–	4	4	4	4

^{1/} Próbatest 60x60x2 mm-es Campus lemez; ömledék-hőmérséklet 270 °C; szerszámhőmérséklet 80 °C; ^{2/}elektronsugárzás, 4,5 MeV energia; ^{3/}térhálósító szer: Betalink-IC/W65PA6 natúr.

Morfológiai és szerkezeti változások

Amint a 2. táblázat adataiból látszik, 33 kGy dózis után már elég nagy, 62%-os gélyhányad (térhálósági fok) alakul ki, amely a továbbiakban nem nő jelentősen. Az üvegesedési hőmérséklet (az ún. α -relaxációs tartomány) 20–30 °C-kal nő, az üvegesedési hőmérséklet alatt másodlagos (β) átmenet viszont valamivel alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik, ami az amidcsoportok lokális környezetének átalakulására utal. A hidrogénatomok leszakadása részben térhálópontokat, részben telítetlen kötések eredményez, ami a műanyag kismértékű elszíneződéséhez vezet (natúr színről halvány sárgára). A részben kristályos polimerek különböző mértékben tökéletes és különböző méretű krisztallitokat tartalmaznak, amelyeknek eloszlását a differenciál pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével követni lehet. A besugárzás után a kristályos olvadáspont (endoterm csúcs) alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik, ami a kristályos szerkezet részbeni tönkremenetelét mutatja. Eltűnik a PA 6-ra jellemző kettős csúcs és csökken a DSC csúcs integrálásával kiszámítható olvadáshő (a kristályosság mértéke) is. A térhálópontok megjelenése rontja az ömledékkristályosodás feltételeit is, és az ömledékviszkozitás növekedése miatt alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik a kristályosodás. A besugárzás hatására nő a felület polaritása, amit csepp-kontaktszögmérésekkel lehet igazolni, és ami javítja a tapadási jellemzőket. A poláris karbonilcsoportok megjelenését IR spektroszkópiával is igazolták (1720 cm^{-1} -nél).

A gyakorlat szempontjából jelentős paraméterek megváltozása

A torziós dinamikus mechanikai görbe (dinamikus modulus) alapján egészen kb. 40 °C-ig a be nem sugárzott referenciaminta merevebbnek mutatkozik, mint a besu-

A térhálósodási folyamat jellemzésére használt eljárások

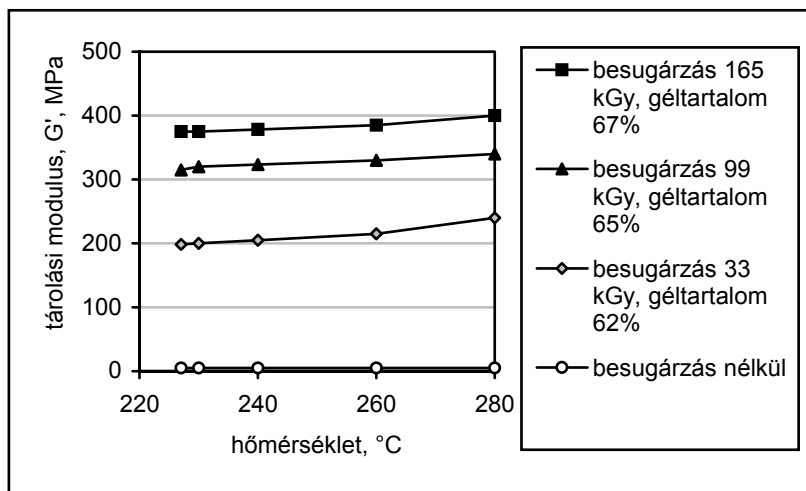
Vizsgálati módszer	Morfológia					Felhasználással kapcsolatos jellemzők					
	Térhálósági fok	üvegesedési hőmérséklet	Ömledék kristályosodása	Polaritás	Kémiai változások	Hőállóság	Hőtágulás	Szilárdság	Szál-mátrix kapcsolata	Fém-műanyag adhéziója	Műanyag-műanyag tapadása
Géltartalom (DIN 16892)	X										
Dinamikus mechanikai analízis (torziós), T_g		X	X			X		0			
DSC, második felfűtés, hűtés			X								
Felületi feszültség (csepp kontaktszöge)				X	X						
Infravörös (IR) spektroszkópia				X	X						
Reometria						X		0			
Termomechanikai analízis						X	X				
Szakítóvizsgálat (ISO 527-1)								X	X		X
SEM (pásztázó elektronmikroszkópia)									X		
Lefejtő vizsgálat										X	

Megjegyzés:

X: közvetlen adat.

0: közvetett adat.

gárázott anyag. A magasabb üvegesedési hőmérséklet miatt azonban kb. 50 °C-tól a besugárázott anyagnak nagyobb a modulusa, és az üvegesedési hőmérséklet felett sem kezd el folyni, hanem gumirugalmas tulajdonságokat mutat, ami nagyobb maradék szilárdságot jelent. Ahhoz, hogy a forrasztás szempontjából fontos tartományt (>220 °C) vizsgálni lehessen, a DMA módszert a PA 6 megfolyása miatt reometriára kell cserélni. A lényegében viszkózus folyadékként viselkedő nem térhálós anyaggal szemben a besugárázott minták komoly tárolási modulust jeleznek, amely nő a besugárázás fokával (2. ábra). (A hőmérséklettel növekvő tárolási modulus a készülékben tovább folyó termikus térhálósodásra utal). A termikus mechanikai analízissel (TMA) mérhető hőtágulási adatok (amelyek kismértékben irányfüggőek) arról tanúskodnak, hogy a besugárázás valamelyest csökkenti a hőtágulást.



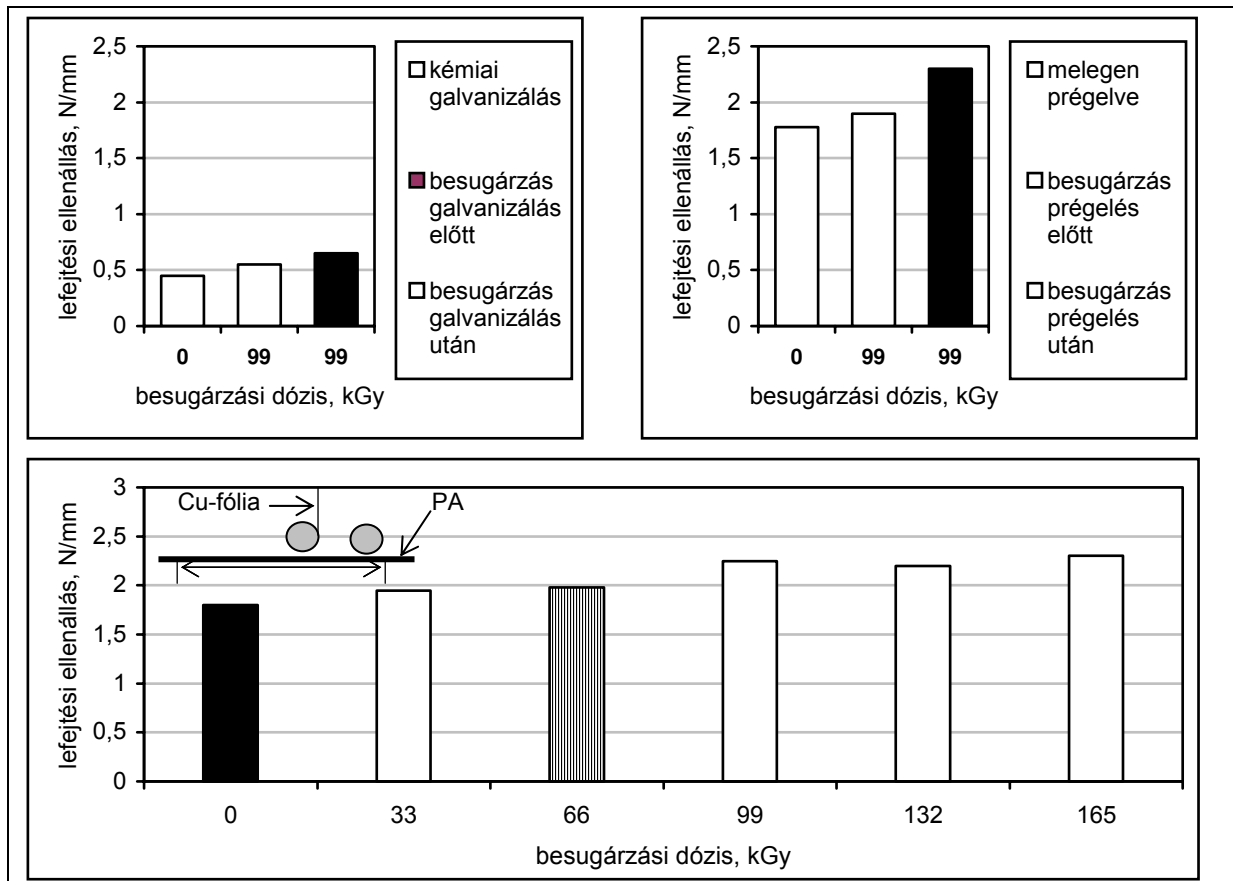
2. ábra

A besugárázott és a be nem sugárázott PA 6 GF30 minták viszkozimetriásan mért tárolási modulusa a hőmérséklet függvényében

A mechanikai tulajdonságok változását a szálirányban (fröccsírányban) kivágott kis húzópróbatesteken vizsgálták. A mérésekből az derült ki, hogy a sugárázás hatására szobahőmérsékleten a szívósság (a szakadási görbe alatti terület) kismértékben csökkent, a szilárdság azonban csekély mértékben megnőtt. Ez a merevebb szerkezet arra vezethető vissza, hogy a besugárázott mintákban a polimermátrix erősebben tapad az üvegszálakhoz, amit a törésfelületek SEM (pásztázó elektronmikroszkópos) vizsgálata is igazolt.

A fémekhez való tapadást melegen ráprégelt, Pb/Sn bevonattal ellátott rézfóliákkal és galvanizált felületekkel is vizsgálták, a tapadás jóságát pedig a lefejtési szilárdsággal mérték. Az eredményeket a 3. ábra foglalja össze. A fém felvitele utáni besugárázás előnyösebbnek tűnik, mint ha előtte végeznék a besugárázást, és a dózis növelése 99 kGy-ig növeli a tapadás jóságát is. A műanyag-műanyag tapadást PA 6 GF30 és PA 66 GF30 szembe-fröccsöntésével készült lapokból kivágott próbatesteken vizsgálták úgy, hogy a homlokkötés volt leginkább kitéve a mechanikai terhelésnek. A két komponens fröccsöntési sorrendjétől függő eredmény született. Ha először a PA 66-ot fröccsöntötték és utána a PA 6-ot, akkor a nem térhálósított mintánál gyakorlatilag nem volt szilárdsága a kötésnek, a besugárázott mintán viszont 13–17 MPa szilárdságot

mérték. A termikus szempontból kedvezőbb esetben, amikor a PA 6-ot fröccsöntötték először és utána PA 66-ot, besugárzás nélkül is 20 MPa körüli szilárdság adódott, ami azonban besugárzás hatására tovább emelkedett 29 MPa körüli értékre. Ez azzal magyarázható, hogy a két műanyag határfelületén is keresztkötések képződtek, ami kémiai kötést jelent a két anyag között. A műanyag-műanyag tapadás a MID technológiában azért fontos, mert esetenként kétkomponensű fröccsöntést használnak, és gondolni kell a tömítéseknél használt műanyagokhoz való tapadásra is.



3. ábra A besugárzás műveleti sorrendjének (felső két kép) és dózisának (alsó kép) hatása a fémbevonat lefejtési szilárdságára PA 6 GF30 alapon. (A galvanizált réteg vastagsága 35–40 μm , a prégelőfólia vastagsága ugyancsak 35 μm .)

Az alkalmazás szempontjából egyik legfontosabb vizsgálat a forraszthatóság volt. A nem térhálós PA 6 GF30 a folyás miatt nem alkalmas a forrasztásra, a besugárzott minták azonban már 66 kGy dózistól elviselték a 255 °C-os forrasztást is. A melegen prégelt fóliák lefejtési szilárdsága ugyan csökkent valamelyest a reflow forrasztás után, de ez a csökkenés a besugárzott mintáknál viszonylag csekély maradt, és még mindig magasabb volt, mint a nem besugárzott mintákon mért alapérték.

A mérések igazolták, hogy a sugárzással térhálósított, üvegszállal erősített PA 6 minden tekintetben alkalmas a 3D-MID struktúrák gyártására.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Rausch, J.: Strahlenvernetzung macht PE-Rohre stark. Weltweit größte Anlage in Bruchsal sterilisiert auch Produkte mit großen Durchmessern. = Kunststoff und Kautschuk Zeitung (K-Zeitung), 15. sz. 2004. aug. 5. p. 21–22.

Tatje, J.: Zertifiziert zum Kunden. Strahlensterilisation und -vernetzung. = MedPLAST (Sonderheft Plastverarbeiter), 2005. ápr. p. 64–65.

Brocka, Z.; Ehrenstein, G.W.: = Strahlenvernetztes PA6 für Schaltungsträger. = Kunststoffe, 94. k. 11. sz. 2004. p. 88–94.