

A poliamidok tulajdonságai a feldolgozási körülmények és a kondicionálás függvényében

Tárgyszavak: műszaki műanyag; poliamidok; feldolgozási paraméterek; mechanikai tulajdonságok; kondicionálás; módszerek; hatásuk a tulajdonságokra; egyensúlyi állapot.

A poliamidok részlegesen kristályos, nagy teljesítményű hőre lágyuló műanyagok, és mind kémiai felépítésüket tekintve, mind pedig a hozzájuk kevert töltő-, erősítő és módosító anyagokat tekintve számos változatuk kapható. Vonzó fizikai és mechanikai tulajdonságaik lehetővé teszik széles körű alkalmazásukat az ipar számos területén.

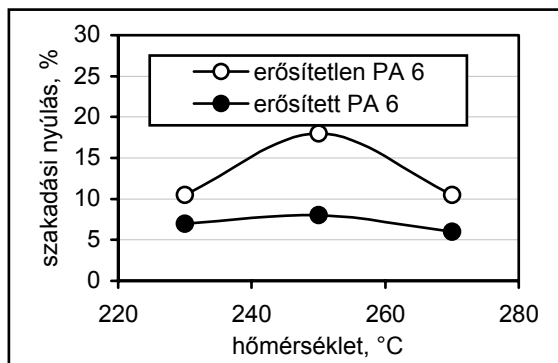
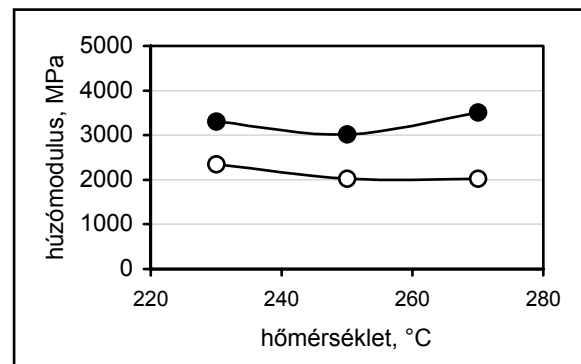
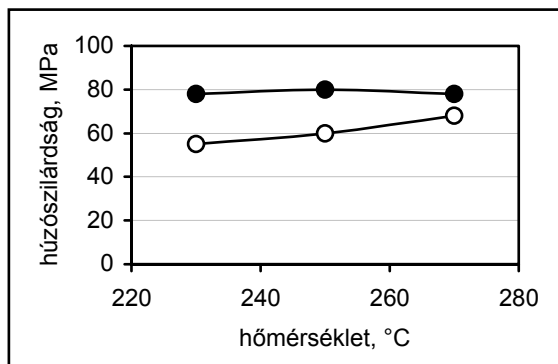
A hőre lágyuló műanyagok és kompozitok felhasználásának éves növekedése 2000-ben világviszonylatban 5–6% (Észak-Amerikában 4%) volt, ezen belül a poliamidok felhasználása világszerte 8–9%-al növekedett. Ez a gyors növekedés leginkább az autóiparnak köszönhető, ahol fokozatosan poliamid alkatrészekkel helyettesítik a fémből (acélból, valamint alumínium- és magnéziumalapú könnyű ötvözetekből), továbbá egyes esetekben a drága műszaki műanyagokból vagy a hőre keményedő műanyagokból gyártott alkatrészeket.

A poliamidok feldolgozása szakértelmet és tapasztalatot igényel. Az autógyártásban alkalmazott üvegszálalás poliamidokból gyakran sajtolással készítenek alkatrészeket. Egy törökországi egyetemen (Middle East Technical University, Ankara) vizsgálták a legáltalánosabban használt poliamid, a PA 6 mechanikai tulajdonságait a sajtolási paraméterek függvényében.

A poliamidok valamennyi típusa higroszkópos, vagyis nedvességet vesz fel a környezetből, amit figyelembe kell venni az anyag kiválasztáskor, az alkatrész tervezésekor, valamint a mechanikai teljesítőképesség előrejelzésekor és az optimalizálásakor. A poliamidok nedvességtartalma befolyásolja a feldolgozást (polimerizáció, kompondálás, fröccsöntés, hegesztés stb.) és a késztermék tulajdonságait (mechanikai tulajdonságok, mérettartás, felületi minőség stb.). A polimerben megkötött víz úgy viselkedik, mint egy lágyító, amely hatással van pl. a szilárdságra, a merevségre, a szívósságra. A víztartalom rontja az anyag elektromos tulajdonságait. *A nedvességtartalom és a különböző kondicionálási eljárások hatását ugyancsak PA 6-on az USA-ban tanulmányozták.*

Poliamidok mechanikai és termikus tulajdonságai a feldolgozási paraméterek függvényében

A vizsgált poliamid az olaszországi Radici cég Radilon S27 típusú PA 6-ja volt, amelyből előszárítás után erősítőanyag nélkül, ill. 1–3 réteg üvegszövettel 150x150 mm-es, 1,8 mm vastag lapokat sajtoltak különböző hőmérsékleten, ill. különböző idővel. A lapokból kimunkált próbatesteken húzóvizsgálatokat végeztek. A hőmérséklet hatását a húzóvizsgálatokból kapott jellemzőkre az 1. ábra, a sajtolási idő hatását a 2. ábra mutatja. Látható, hogy sem a hőmérsékletváltozás, sem a sajtolási idő változása nem eredményezett egyirányú változást a tulajdonságokban. Az ábrákon szereplő erősített PA egy üvegszövetréteget tartalmazott. Vizsgálták az üvegszál mennyiségének hatását is 0, 17, 28 és 39% üvegszállal. A húzószilárdság fokozatosan nőtt, a nyúlás csökkent az üvegszáltartalom növekedésével, a húzómodulus azonban 28% üvegtartalomnál maximumot adott.



1. ábra

Különböző hőmérsékleten sajtolt PA lapokból kivágott próbatestek húzóvizsgálatokkor mért jellemzői

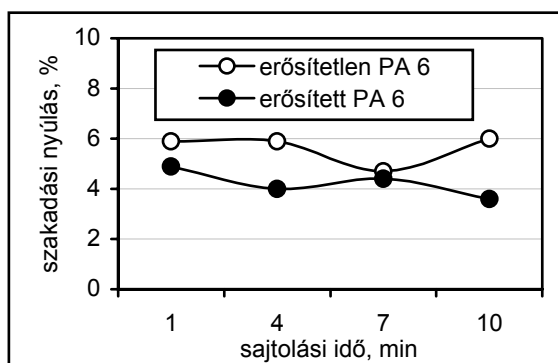
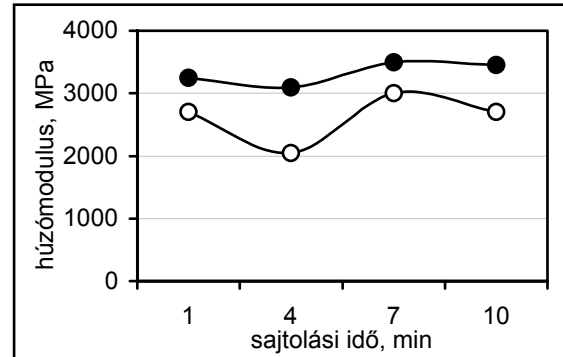
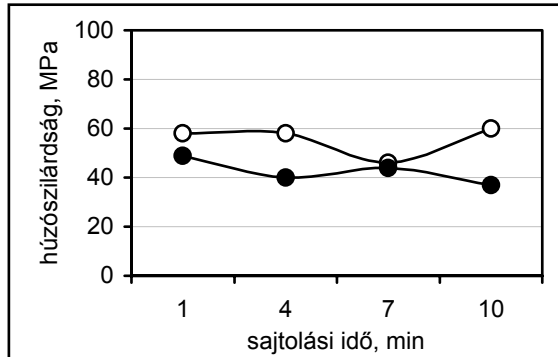
Mérték a sajtolt lapok olvadáspontját (T_m), olvadáshőjét (ΔH_m) és kristályossági fokát (X). Ezek az erősítetlen PA 6-ban 230, 250 és 270 °C-on préselve a következők voltak: T_m 223, 221, 224 °C; ΔH_m 37, 41, 54 J/g; X 19, 22, 28%. A sajtolás időtartama az 1, 4, 7 és 10 perces sajtolás sorrendjében a kö-

vetkező termikus jellemzőket eredményezte: T_m 222, 221, 226, 223 °C; ΔH_m 40, 41, 54, 65 J/g; X 21, 22, 28, 27%.

A kondicionálás hatása a fröccsöntött PA 6 mechanikai tulajdonságaira

A különböző poliamid típusok (pl. PA 6, PA 66 és PA 46) 23 °C-on és 50%-os relatív páratartalom mellett kialakuló egyensúlyi nedvességtartalma széles határok – 1,2–3,8 %(m/m) – között változhat. Míg számos tanulmány, kutatási program és publikáció célja olyan műszaki adatbázisok létrehozása, amelyek a műanyag alkatrészek tervezéséhez szükségesek a felhasználás körülményeinek figyelembevételével, csak kevés tanulmány foglalkozik a kondicionálással, nevezetesen

- a különböző szabványok és eljárások szerint kondicionált anyagok és fröccsöntött alkatrészek mechanikai teljesítőképességének összehasonlításával,
- a különböző kondicionálási eljárások hatásával olyan értelemben, hogy kialakult-e az egyensúlyi állapot, és mennyi idő alatt,
- olyan új kondicionálási eljárások fejlesztésével, amelyek lehetővé teszik, hogy a nedvességtartalom az anyagban ésszerű idő alatt elérje a kívánt egyensúlyi szintet.



2. ábra
250 °C-on különböző ideig sajtolt PA lapokból kivágott próbatestek húzóvizsgálatakor mért jellemzői

A diffúzió és a nedvességfelvétel elméleti alapjai homogén hőre lágyuló műanyagokban

A diffúzió anizotróp folyadékokra érvényes alaptörvényei már régóta ismertek. Az 1970-es évek elején, a polimerek felhasználásának gyors növekedésekor kezdtek nagyobb figyelmet szentelni a polimerek vízfelvételének.

A nedvességfelvétel mértékét adott idő alatt a műanyag/kompozit egyes összetevőinek diffúziós tényezői határozzák meg. A szálerősítésű kompozitok diffúziós tényezője három dologtól függ:

- a száltartalom nagyságától,
- a polimermátrix diffúziós tényezőjétől,
- a hőmérséklettől.

Az anyagban lévő inhomogenitások (üregek, mikroporozitás és az anyag termomechanikai előélete során meglévő feszültségek okozta sérülések) befolyásolhatják a diffúziós tényező értékét. A következőkben ismertetett eredmények töltetlen, homogén poliamid 6 nedvességfelvételére vonatkoznak.

Az abszorpció fő hajtóereje a nedvességkoncentráció gradiense. *Homogén anyagokban a nedvességdifúzió a Flick törvény szerint megy végbe.* Megfigyelték, hogy a Flick törvény a szálerősítésű műanyagokban végbemenő nedvességfelvételt is nagyon jól leírja. A nedvesség áramlását *Flick első törvénye* írja le:

$$J_i = -D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j},$$

ahol J_i a nedvességáram, D_{ij} a tömegdiffúziós tenzor, C a nedvességtartalom tömegrészben kifejezve, x_i pedig térbeli koordináta. Ha a fenti egyenletben a nedvességtartalom változását (C) az idővel deriválják, megkapják *Flick második diffúziós egyenletét*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right\}$$

Az egy irányba rendezett szálakkal erősített kompozitok diffúziós koefficiense anizotrop, és a szálorientációtól függ (hosszirányú – L , keresztirányú – T). Ezek a koefficiensek a szál és a mátrix diffúziós koefficienséből határozhatók meg a keverési törvény alapján, hasonlóan a hővezető képességhez:

$$D_L = v_f D_f + D_m (1 - v_f)$$

$$D_T = D_m f(v_f, D_f, D_m)$$

ahol az indexben lévő f és m a szálat és a mátrixot jelöli. Az üveg- és szénszálak esetében D_f elhanyagolható D_m -hez képest, így az egyenletek a következőképpen egyszerűsíthetők:

$$D_L = D_m (1 - v_f)$$

$$D_T = \left[1 - 2(v_f / \pi)^{0.5} \right]$$

A poliamid nedvességfelvételének mérése

A vizsgálatokhoz *Capron 8202 HS* típusú hőstabilizált, töltetlen poliamid 6-ot használtak. Az alapanyagból *ISO 3167* szabvány szerinti 4 mm vastag piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttek. A fröccsöntött próbatesteket speciális zsákokban tárolták, hogy megőrizzék a fröccsöntés során kialakult alacsony, kb. 0,2 %-os nedvességtartalmat.

A kondicionálást alapvetően kétféle módon szokták végezni:

- a próbatesteket szobahőmérsékletű és forrásban levő (100 °C-os) vízbe merítik,
- a próbatesteket 23–70 °C közötti hőmérsékletű, 50–100% relatív páratartalmú (RH) légtérben tárolják. Az *ISO 1110* szabvány 70 °C-os, 62% relatív páratartalmú teret, az *ASTM D618*-as szabvány 23 °C-os, 50% páratartalmú teret ír elő a kondicionáláshoz.

A kísérletekben mindkét eljárást alkalmazták. A levegőben végzett kondicionáláshoz alapmódszerként az *ISO 1110* szabványban előírt körülményeket választották, amellyel meg lehet gyorsítani a nedvességfelvételt. Ezzel azonban könnyen „túlkondicionálhatják” a polimereket. Ezért a kondicionálást befejezték, amikor az ilyen körülmények között tárolt próbatestek nedvességfelvétele elérte a 23 °C-on kondicionált próbatestek egyensúlyi nedvességtartalmát.

Valamennyi próbatest nedvességfelvételét tömegváltozással mérték, de néhány próbatest nedvességtartalmát Karl-Fischer nedvességmérő készülékkel is meghatározták. A próbatesteket ezután légmentesen záró, a nedvességet megtartó zsákokban tárolták a vizsgálatok elvégzéséig. Mérték a próbatestek húzó- és hajlítófeszültségét és modulusát.

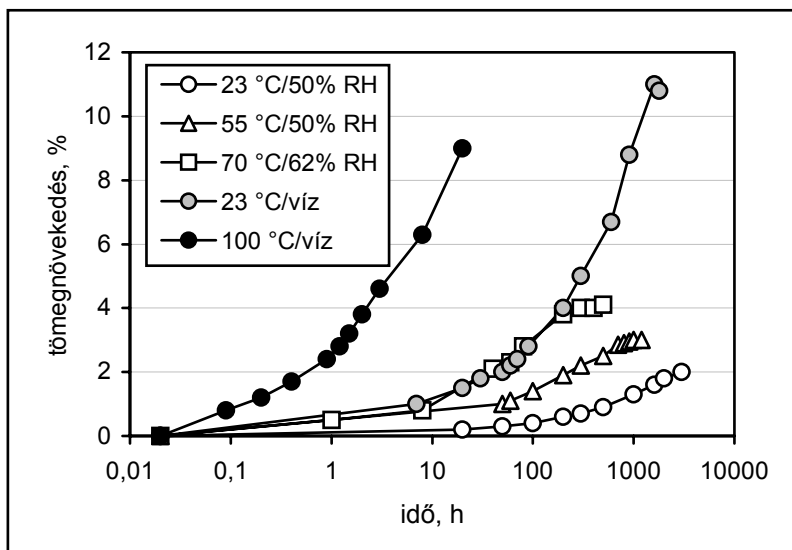
A vizsgálati eredmények

A próbatestek *nedvességfelvételét* különböző kondicionálási módszereket alkalmazva az idő függvényében a 3. ábra mutatja. A Karl-Fischer módszerrel gyakorlatilag ugyanolyan értékeket kaptak, mint a tömegméréssel; jelentősebb eltérést csak annál a próbatestnél észleltek, amelyet hosszú ideig forró vízben tartottak: a tömegmérés 9%-os vízfelvételével szemben Karl-Fischer módszerrel csak 7%-ot tudtak kimutatni.

A poliamid 6 tulajdonságait és viselkedését nagymértékben befolyásolja a nedvességtartalom, ami fontossá teszi az anyag tulajdonságainak vizsgálatát különböző nedvességtartalom mellett. A nedvességtartalom hatása döntő tényező lehet olyan termékekben, amelyek különböző környezeti hatásoknak vannak kitéve az évszakok vagy a földrajzi hely változása miatt.

A nedvességtartalom hatását akkor lehet helyesen meghatározni, ha az elérte az egyensúlyi állapotot, és egyenletesen szétoszlott az anyagban. Valójában azonban az egyensúlyi helyzetet nehéz elérni, mert

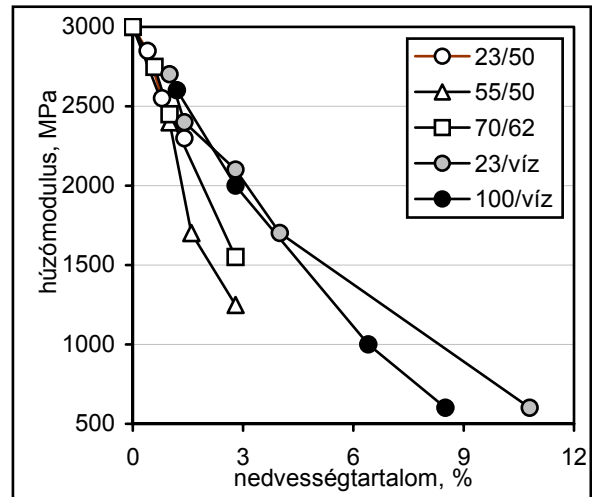
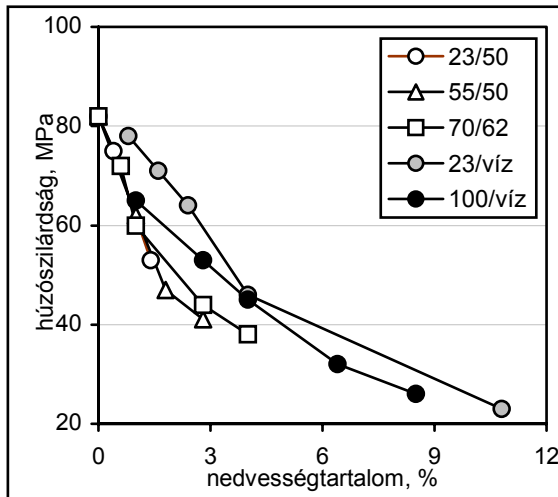
- az ASTM szabvány szerint javasolt kondicionálási körülmények között a poliamid nedvességfelvételének sebessége igen kicsi. Az egyensúlyi helyzetet több mint egy év múlva éri el az anyag, így az anyag vizsgálata és minősítése megvalósíthatatlan,
- az egyensúlyi nedvességtartalom erősen függ a hőmérséklettől és a relatív páratartalomtól. Ebből kifolyólag két különböző kondicionálási eljárással kapott nedvességtartalom értékei nem vethetők össze egymással,
- a gyakran alkalmazott vízbemerítéses módszerrel a nedvességtartalom gyorsan növekszik, ami nem kívánt változásokat okozhat a poliamid szerkezetében.



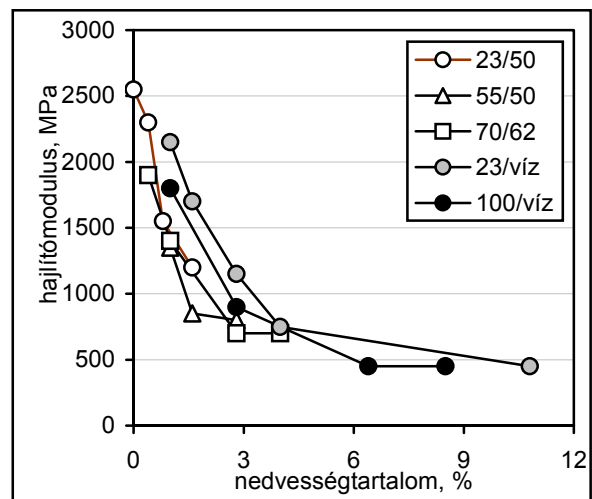
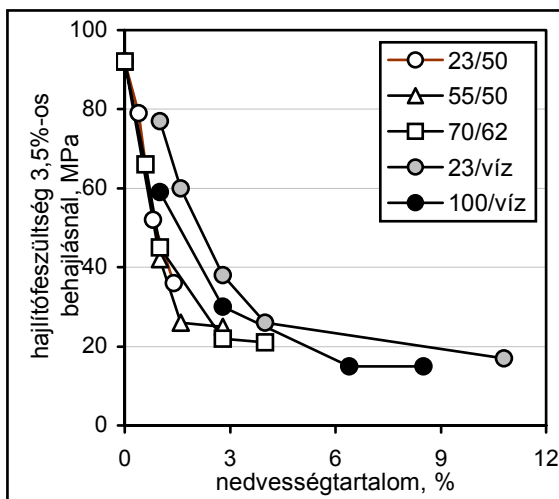
3. ábra
A próbatestek nedvességfelvétele az idő függvényében különböző kondicionálási körülmények között

A különböző eljárásokkal kondicionált próbatestek húzó- és hajlítótulajdonságait a 4.–5. ábra mutatja. Probléma adódik akkor is, ha az anyagokat ugyanakkora nedvességtartalomra kondicionálják különböző eljárásokkal. Ilyen esetben gyakran különböznek a két eltérő módszerrel kondicionált anyag tulajdonságai (pl. a hajlítófeszültség a 6. ábrán), valószínűleg azért, mert a nedvességeloszlás nem egyenletes a próbatest vastagsága mentén.

Szükséges lenne kifejleszteni egy olyan gyorsított kondicionálási eljárást, amellyel a mérnökök sokkal rövidebb idő alatt el tudnák érni a poliamid kívánt nedvességtartalmát anélkül, hogy lényegesen megváltoznának az anyag tulajdonságai a 23 °C-on tárolt darabokéhoz képest. Ebben a kísérletben alkalmazott több hőmérséklet (55 és 70 °C) és relatív páratartalom (62 és 50%) kombinációjával kaptak a tulajdonságok vizsgálata során egymáshoz nagyon közeli értékeket. Ez lehetővé teszi a gyakorlatban, hogy olyan kondicionáló körülményeket válasszanak ki, amelyekkel rövidebb idő alatt elérhető egy adott nedvességtartalom, és így felgyorsul a kondicionálási folyamat.



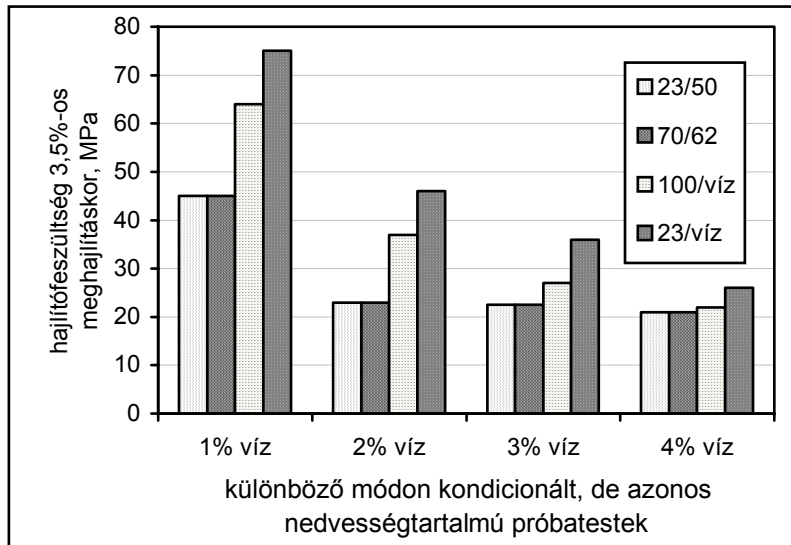
4. ábra A próbatestek húzószilárdsága és húzómodulusa a kondicionálás alatt felvett nedvességtartalom függvényében



5. ábra A próbatestek hajlítófeszültsége és hajlítómodulusa a kondicionálás alatt felvett nedvességtartalom függvényében

A nedvességfelvétel megváltoztatja a *termikus tulajdonságokat* is. Az 1. táblázat azt mutatja, hogyan változik az *üvegesedési hőmérséglet* (T_g) a nedvesség hatására. A nedvességtartalom 0,15%-ról (ez megfelel a fröccsöntés utáni állapotnak) 1,36 %-ra növekedése közben a T_g 47 °C-ról 8 °C-ra csökken.

A későbbiekben további kísérleteket kell végezni annak tisztázására, hogy hogyan hatnak a különböző kondicionálási módszerek a kristályosságra (típus, méret, eloszlás) és a mikroszerkezetben bekövetkező esetleges változásokra.



6. ábra
Különböző módon kondicionált, de azonos nedvességtartalmú próbatetek hajlítófeszültségének összehasonlítása

1. táblázat
Az üvegesedési hőmérséklet függése a nedvességtartalomtól

H ₂ O, %	T _g , °C	Hőmérséklet/relatív páratartalom, °C/RH%
0,15	47	23/50
0,26	37	23/50
0,74	25	23/50
1,36	8	23/50

Kovács Levente

Wassim Akkaoui; Goknur Bayram: Effects of processing parameters on mechanical and thermal properties of glass mat reinforced Nylon 6 composites. = Journal of Reinforced Plastics and Composites, 23. k. 8. sz. 2004. p. 881–892.

Nanying Jia; Fraenkel, H. A.; Kaga, V. A.: Effects of moisture conditioning methods on mechanical properties of injection molded poliamid 6. = Journal of Reinforced Plastics and Composites, 23. k. 7. sz. 2004. p. 729–737.

EGYÉB IRODALOM

Türkische Kunststoffindustrie im Aufwärtstrend. Starke Wachstumschancen bei Kunststoffen prognostiziert. (Felfelé ível a török műanyagipar.) = K-Zeitung, 16. sz. 2004. aug. 19. p. 2.