

Poliamid és PET habosítása

A poliamid és a PET nem tartozik a közismert habosítható polimerek közé. Előnyei miatt azonban kifejlesztettek egy speciális PA típust, amelyet fizikai eljárással habosítanak, a PET-ben pedig egy erre a célra alkalmas vegyi anyaggal hoznak létre habszerkezetet.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; fröccsöntés; extrudálás; habosítás; habosítószerkezetek; PA; PET.

A műanyag-feldolgozó ipar már hosszú évek óta alkalmazza termékeinek gyártásában azt az eljárást, amelynek során a termék belső része felhabosodik, külső rétegei viszont tömörek maradnak. Ezáltal anyagot takarítanak meg, a termék pedig könnyebbé válik. Ezt a technológiát eddig elsősorban a polisztirol és a poliolefin feldolgozásában alkalmazták, de megpróbálják kiterjeszteni a poliamidokra (PA) és a poli(etilén-tereftalát)-ra (PET) is.

A habosítást végezhetik fizikai vagy kémiai habosítószerekkel. Az előbbieket az ömledékbe injektált gázok vagy alacsony forráspontú folyadékok, amelyek a feldolgozás hőmérsékletén elpárolognak. A kémiai habosítószerkezetek pedig szerves vagy szervetlen szilárd vegyületek, amelyek a forró ömledékben elbomlanak, szilárd bomlástermékeik göcképzőként hatnak; rajtuk kívül nagy mennyiségű gáz is keletkezik. A gáznak vagy gőznek mindkét esetben egyenletesen kell az ömledékben eloszlani és abban feloldódni. Amikor az ömledék kilép a feldolgozó gép fúvókáján, az ömledéknyomás erőteljesen csökken, a göcképzőknél kialakult gázbuborékok a lehűlő ömledékben kitágulnak és cellákat (pórusokat) képeznek. Fröccsöntéskor az ömledék külső rétege a szerszám hideg falán gyorsan lehűl és megdermed, emiatt nincs ideje habosodni, ezért a fröccsöntött formadarabok külső felületén tömör polimerréteg, belsejében viszont habszerkezetű mag alakul ki. A különösen nehezen habosítható PET-ből lánchosszabbító adalékkal sikerült habosított belső réteggel rendelkező profilokat gyártani.

Fröccsöntött poliamidok habosítása fizikai habosítószerekkel

A fizikai habosítást kb. tíz éve alkalmazzák a fröccsöntésben. Az így készített formadarabok előnye a kisebb tömeg mellett a beszívódások megszűnése, a szerszámzáró erő csökkenése, a rövidebb ciklusidő. Hátrányuk, hogy mechanikai tulajdonságaik gyengébbek, mint a tömör formadaraboké és felületi minőségük is elmarad azokétól. A gyártók természetesen igyekeznek az előnyöket megtartva a hátrányokat csökkenteni

vagy megszüntetni, és ennek érdekében mind a feldolgozási folyamatokat, mind pedig a polimereket fejlesztik.

A motortérbe beépített poliamidelemekre nagy mechanikai terhelés hat, amelyet csak az üvegszálalás típusok képesek elviselni. Az ilyen anyagok anizotróp zsugorodása miatt a belőlük készített elemek könnyen vetemednek, ami a kis túréssal készített alkatrészek gyártásakor (hengerfejfedél, olajteknő) gyakori szerszámkorrekciót tesz szükségessé. A mag habosításával ezek a gondok megszűnhetnek, feltéve, hogy a habosítás miatt a mechanikai tulajdonságok csökkenése nem lép túl egy megengedhető mértéket.

A szerszámokban fellépő kisebb nyomás következtében a szerszámzáráshoz kisebb erőt, azaz kisebb fröccsgépet kell alkalmazni, ami az olyan nagy formadarabok gyártásakor, mint pl. a motorfedél, nem elhanyagolható szempont. A darabok felülete azonban legtöbbször nem elégíti ki a követelményeket. A würzburg-schweinfurti szakmai főiskola műanyag- és elasztomerteknikai kara (**Fakultät Kunststoff und Elastomertechnik der Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt**) és a **Laxness Deutschland GmbH** (Dormagen) fejlesztői elemezték a gyártási folyamatot és megvizsgálták az alapanyag módosításának lehetőségét. Kísérleteiket részben a Laxness cég technikumában, részben a *Mucell eljárás* licencforgalmazója, a **Trexel Inc.** partnerének, a **Plastec Kunststofftechnikum Oberberg GmbH**-nak a műszaki központjában végezték.

A gyártási folyamat elemzése

A kísérletek folyamán valamennyi fröccsöntött formadarabot úgy habosították, hogy eredeti tömege 7,5%-kal csökkenjen. A folyamatvizsgálásban a paraméterek, mindenekelőtt az ömledék-hőmérséklet változásának hatását vizsgálták a mechanikai tulajdonságokra és a felület minőségére. Kétféle próbatestet állítottak elő: a mechanikai tulajdonságok vizsgálatához a húzóvizsgálatoknál megszokott pálcákat kétfélszemes szerszámokban, a felületi minőség vizsgálatához lapot forrócsatornás, tübeömléses szerszámokban.

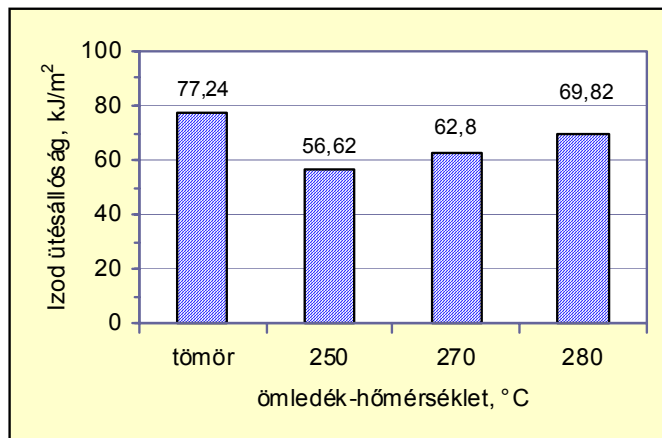
A mechanikai tulajdonságok közül az Izod ütésállóságot, a rugalmassági modult és a húzószilárdságot mérték. Referencianyagként a **Laxness** cég 35% üvegszálalatt tartalmazó, hőstabilizált PA 6-ját, a *Durethan BKV35 H2.0*-t alkalmazták.

Az egyfaktoros módszer elvének megfelelően az alapbeállításhoz képest egyszerre csak egy paramétert változtattak. Az ütésállóságot elsősorban a fröccsöntött darabok tömör külső rétege határozta meg. A rugalmassági modulus és a húzószilárdság ezzel szemben a pálca keresztmetszetének átlagos tulajdonságaitól függ, és mivel valamennyi próbatest tömegét 7,5%-kal csökkentették, ez a két mechanikai érték a paraméterek változásai ellenére közelítőleg konstans maradt.

A referenciaanyagból készített próbatestek ütésállóságát az ömledék-hőmérséklet függvényében az *1. ábra* mutatja. A kipróbált hőmérséklet-tartomány a poliamidokhoz ajánlott 260–280 °C volt. Látható, hogy a leggyakrabban alkalmazott 270 °C-os hő-

mérsékleten a habosított próbatetek ütésállósága 20%-kal, 280 °C-on már csak 10%-kal volt kisebb a tömör próbatesténél.

Az észlelt hatás okainak felderítésére a próbatetek törésfelületeit fénymikroszkóppal vizsgálták. Kiderült, hogy az ömledék-hőmérséklet növelésének hatására növekedett a külső tömör réteg vastagsága, a habosított magban pedig a cellasűrűség, azaz a felületegységre eső cellák száma.



1. ábra

Durethan BKV 35 H2.0 poliamidből fröccsöntött tömör és 7,5%-os tömegcsökkenéssel habosítva fröccsöntött próbapálcák Izod ütésállósága az ömledék-hőmérséklet függvényében

A külső réteg képződése során a folyási frontban van egy olyan tartomány, amelyben az oldott folyadékok nem érik el a telítési nyomást, ami megindítja a cellák növekedését. Ha a többi paraméter állandósága mellett az ömledék-hőmérséklet növekedik, a cellanövekedés tartománya a csökkenő nyomásgradiens miatt szélesedik. A folyási front felületén lévő „bőrréteg” eléri a szerszámfalat és ott megdermed. Magasabb hőmérsékleten a cellák a „bőrrétegben” nagyobbak, mert több idejük volt a növekedésre. A nagyobb cellák a „bőrréteg” nyúlásakor könnyebben pattannak el, és ezáltal tömör polimerréteget adnak. A szélső rétegekben bekövetkező gázvesztés kicsi, nem érzékelhető a darab tömegében. A befroccsentés sebességének csekély mértékű csökkentése hasonló módon hat a folyási front habosodási tartományára. Korábban más kísérletekben és észlelték, hogy a befroccsentési sebesség csökkenése növeli az ütésállóságot.

A magasabb ömledék-hőmérséklet és a nagyobb cellasűrűség a habosított magban azzal magyarázható, hogy magasabb hőmérsékleten csökken a viszkozitás, kisebb az ellenállás, ezért a cellaképző göcökön több növekedésre képes cella képződik. Feltehető, hogy a nagyobb cellasűrűség gátolja a repedésterjedést, ezért hozzájárul az ütésállóság növekedéséhez.

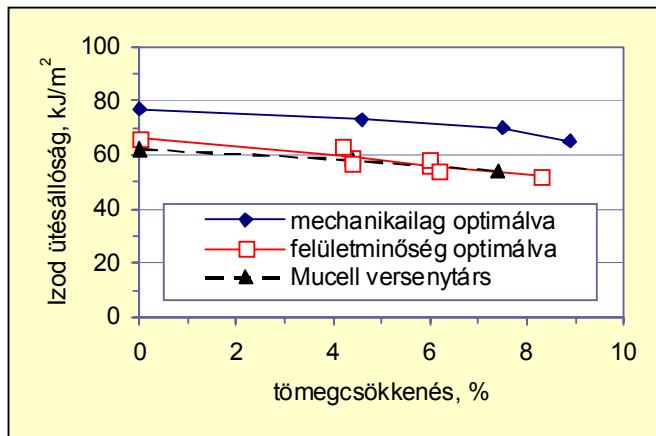
Anyagfejlesztés

Az anyagfejlesztésben a két kiindulási anyag a PA6-GF35 és a PA66-GF35 volt. Ezekbe adalékokat keverték, hogy segítsék a heterogén göcképzést. Habosításkor a cellák képződése ugyanis az „idegen” anyagokon, az üvegszálakon vagy a pigment-

szemcséken is megindulhat, sőt ez energetikailag kedvezőbb, mint a csak polimerhibákhoz kötődő homogén göcképződés.

Az anyagok módosítása különböző habszerkezeteket eredményezett, és jelentősen hatott mind a szélső rétegekre, amelyek vastagabbak lettek, mind pedig a habosított magra, amelyben jelentősen nőtt a cellasűrűség, és sokkal szebb felületet is eredményezett.

A mechanikai tulajdonságok optimalizálására kifejlesztett PA típus ütésállósága 7,5%-os tömegcsökkentés mellett 10%-kal volt kisebb a tömör anyagénál. A felület optimalizálására kifejlesztett és a *Mucell eljárással* készített és versenytársként vizsgált próbatest ütésállósága ezzel szemben 20%-kal csökkent (2. ábra). Ezeket az eredményeket szabványos fröccsöntött próbatesteken mérték. A fröccsöntött lapokból kivágott próbatestek jobb eredményt adtak. A felület optimalizálására készített próbatestből kivágott pálcá ütésállósága a tömör pálcáének 92%-a volt, és hasonlóan jó eredményeket kaptak más fröccsöntött formadarabokon is.



2. ábra

A két optimalizált poliamid és a *Mucell* technikával készített versenytárs ütésállósága a tömegcsökkenés függvényében

Bár a fizikai habosítás valamennyi részletét még nem ismerik, a PA6-GF35 és a PA66-GF35 módosításával sikerül két új *Durethan*-típust, az *AKV 35 CX H2.0*-t és a *BKV 35 CX H2.0*-t előállítani, amelyekből a korábbinál sokkal szebb felületű termékeket lehet fröccsönteni. Ezzel megnyílt az út, hogy optikailag igényesebb termékeket is készítsenek üvegszálal poliamidból habosított maggal. A mechanikai tulajdonságok csökkenése a tapasztalatok szerint a formától és a méretektől függ. Ennek előrebecsléséhez szimulációs programot kell kifejleszteni.

Az extrudált PET habosítása

A PET fő alkalmazási területe a csomagolástechnika. Elsősorban palackokat, mélyhúzással gyártott és más csomagolóeszközöket készítenek belőle tömör, átlátszó vagy színes kivitelben. Ez a polimer használat után nagyon könnyen újra feldolgozható; *a visszaforgatott PET aránya Németországban megközelíti a 100%-ot*, amelynek jelentős hányadát ismét csomagolóeszközökbe dolgozzák be. A csomagolóipar ennek

ellenére szeretné, ha habosított belső réteggel tovább csökkenthetnék a PET-fóliák tömegét és ezzel a felhasznált anyag mennyiségét is.

Kémiai habosítószer

A PET habosítása nagy kihívást jelent a fóliagyártók számára, mert alacsony a viszkozitása, érzékeny a hidrolízisre és eddig még nem jelent meg a piacon olyan kémiai habosítószer, amelyet hozzá lehetett volna keverni. A kémiai habosítószer néhány változatát az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Gyakran használt kémiai habosítószer és néhány tulajdonságuk

Habosítószer	Bomlási hőmérséklet, °C	Bomlástermékek	Habosítógáz
5-fenil-tetrazol (5-PT)	220–260	kritikus, NO _x lehetséges	N ₂
Azo-dikarbonamid	210–220	szemikarbazid, kellemetlen szag, ételiszterrel nem érintkezhet	N ₂ , CO ₂ , NH ₃ , CO
Citromsavszármazékok	200–220	ételiszterrel érintkezhet	CO ₂ , H ₂ O
4,4-oxi-bisz(benzo-szulfonil-hidrazid) (OBSH)	140–165	kénvegyületek, kellemetlen szag	N ₂ , H ₂ O
Nátrium-hidrogén-karbonát	120–150	ételiszterrel érintkezhet	CO ₂ , H ₂ O

Egy ideális kémiai habosítószerrel a következő tulajdonságokat várják el:

- bomlási hőmérséklete legyen a feldolgozási hőmérséklet tartományában,
- szemcsemérete következtében legyen könnyen adagolható és eloszlatható,
- termeljen sok gázt,
- rendelkezzen ételiszterekkel érintkezésre jogosító engedéllyel,
- ne korrodálja a csigát és a szerszámot,
- ne legyen hatással a mechanikai tulajdonságokra,
- ne okozzon elszíneződést vagy lerakódást,
- bomlástermékei ne lépjenek kölcsönhatásba a polimerrel.

Bár minden feldolgozási eljárásban szükség volna az összes felsorolt tulajdonságra, olyan kémiai habosítószer nincs, amely valamennyi követelménynek eleget tenné.

A kémiai habosítószer egy része (azodikarbonamid, OBSH, 5-PT) exoterm hatású, bomlás közben hőt termel; a nátrium-hidrogén-karbonát és a citromsavszármazékok endotermek, bomláskor hőt abszorbeálnak. Az exoterm habosítószer bomlás közben kellemetlen szagúak, és ez a terméken is érződik. Szilárd bomlástermékeik egészségre ártalmasak lehetnek, ezért Európában ételiszterrel érintkező anyagokban nem alkalmazhatók. Az endoterm vegyületek hajtóanyaga vízgőz és szén-dioxid, mindkettő képes a cellaképzésre. Szilárd maradékaik inert sók, amelyek a polimerben inert anyagként vannak jelen. A vízgőz magas feldolgozási hőmérsékleten reakcióba léphet a polimerrel.

Kémiai habosítószer standard műanyagokhoz (PP, PE-HD, PE-LD, PS, ABS, PVC) műszaki műanyagokhoz (PET, PBT, PA, PC, TPE) is alkalmazhatók, de gondosan össze kell őket hangolni a polimerrel és a feldolgozási eljárással. Különösen figyelni kell arra, hogy

- a habosítószer bomlási hőmérséklete és a kívánt habminőség szerint kell kiválasztani,
- a hordozóanyagának a célpolimerrel jól össze kell férnie.

A hajtóanyagot tartalmazó mesterkeverék hordozóanyaga csak ritkán azonos a célpolimerrel. A hordozó kiválasztása ezért gyakran kompromisszummal jár, és emiatt igen nagy a habosító mesterkeverékek választéka.

Habosítás az extrúziós folyamatban

Extrúziós habosítással fóliákat (élelmiszeripari csomagolófóliákhoz, tömítésekhez, díszítoszalagokhoz), lemezeket (PVC kijelzőkhöz, készülékházakhoz, építőipari elemekhez), csöveket és profilokat (képkeretekhez, tömítésekhez, habosított magvú csöveket) gyártanak.

2. táblázat

Néhány polimer extrúziós habosítás utáni sűrűsége és alkalmazási területei

Jellemző	PP	PS	PET	PE-LD
Sűrűség (kg/m³)				
Tömör anyag	900	1050	1350	914–928
Kémiai habosítással	350–700	500–700	800–1100	500–700
Fizikai habosítással	30–100	35–50	–	15–100
Alkalmazási példák				
Kémiai habosítással	díszítő szalagok, díszcsomagolás	hústálcák, joghurt-poharak, szigetelő-fóliák	menütálak	hűtőtáskák, geofóliák
Fizikai habosítással	gyümölcs-csomagolás	hústálcák, tálcavédő betét	lemezek	védőfóliák, tömítések

Élelmiszerrel érintkezhető habosítóanyagokra példa a **Clariant** cég (Ahrensburg) *Hydrocerol* márkanevű sorozata. *Hydrocerol-PEX* jelzésű termékeit kifejezetten extrudáláshoz fejlesztette ki. A velük kapott habszerkezet nagyon finom cellás, és mélyhúzásnál jó mechanikai tulajdonságot ad a formadarabnak. A felület sima és nyomtatható. Az elérhető tömegcsökkenés 10–30%.

Az extrúziós habosítás előtt mesterkeverék vagy por formájában adagolják a habosítószer a polimerhez. A plasztikálás után megindul a habosítószer bomlása, a gáz alakú bomlástermékek az ömledék nyomása alatt oldott állapotban maradnak a polimerben. Amikor a túltelített ömledék kilép az extruderszerszámból, a nyomás a környezeti nyomásra csökken, gázbuborékok képződnek, amelyek felfúvódnak.

A legtöbb szokásos extruder alkalmas habszerkezetű termék gyártására, ha eleget tesz a következő feltételeknek:

- az ömledék-hőmérséklet elég magas, hogy a habosítószer tökéletesen elbomoljék,
- elég nagy az ömledék nyomása ahhoz, hogy a hajtógázt oldott állapotban tartsa, nehogy beinduljon az előhabosodás.

A legjobb habminőséget akkor lehet kapni, ha a buborékképződés csak a fűvókát elhagyva indul meg.

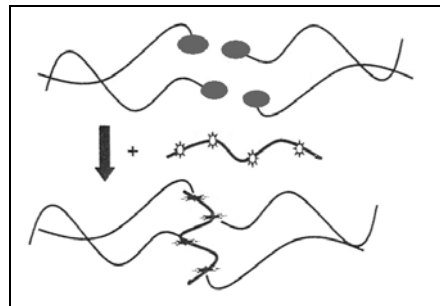
Koextrudálásban legtöbbször a belső réteget habosítják. A külső, tömör réteg adja meg a termék formáját és mechanikai tulajdonságait. A belső habosított réteg hajlamos arra, hogy „előresiessen”. A polimerek kiválasztáskor és a rétegek megtervezésekor erre tekintettel kell lenni. A szűk „feldolgozási ablakkal” feldolgozható PET feldolgozási körülményeit, mindenekelőtt a hőmérséklet szabályozását nagyon gondosan meg kell tervezni ahhoz, hogy a feldolgozási folyamat kellőképpen stabil legyen.

Az alkalmas habosítószer

Az endoterm habosítószer, pl. a citromsavszármazékok nem illenek bele a PET feldolgozási ablakába, mert már 200 °C körül megindul a bomlásuk, a PET ömledék-hőmérséklete pedig legalább 260 °C, a habosodás tehát túl korán indulna meg, a citromsavból felszabaduló víz pedig hidrolízist okozna.

A **Clariant** cég *Hydrocerol PEX 5048* típusú habosítórendszere kiküszöböli ezeket a jelenségeket, és nagyon finom szerkezetű habot ad. Ezt a rendszer egyik összetevője, a *Cesa-extend NCA0025531* jelzésű adalék szabályozott lánchosszabbító hatásával.

A habosítás előtt a PET-et ki kell szárítani, különben hidrolízis miatt belső viszkozitása gyorsan csökken. Ugyanez következik be, ha az ömledék a feldolgozás alatt nedvességgel érintkezik. Ilyenkor a fűvóka előtt nem alakul ki a kellő nyomás, csökken az ömledékstabilitás, a habbuborékok nem képesek egyenletesen eloszolni és ennek következtében kontrollálatlanul növekszenek. A nagy buborékok felszakadnak, a felület rendkívül durva lesz. A kis viszkozitás törékennyé teszi a fóliát, amely csak korlátozottan mélyhúzható. Az erősen leépült, rövid PET-láncok könnyen lerakódásokat képeznek, cseppek kerülnek a kifolyásnál a fóliafelületre, amelyet ki is lyukaszthatnak.



3. ábra A lánchosszabbító adalék működésének vázlatos rajza

A lánchosszabbító adalék megelőzi ezeket a kellemetlen jelenségeket. Újra összeköti a megrövidült polimerláncokat, ezáltal növeli a viszkozitást. A PET funkciós csoportjaihoz kötődő adalékmolekulák lineárisan vagy elágazásokkal, ill. keresztkötésekkel is növelhetik a polimermolekulák hosszát (3. ábra). A *Cesa-extend* sorozatnak ennek megfelelően vannak lánchosszabbító és elágazást létrehozó típusai. Reaktivitásuk függ a nedvességtartalomtól, a reakcióidőtől, az ömledék tartózkodási idejétől az extruderben, a hőmérséklettől. A beállítandó paramétereket a teljes extrudersor paramétereivel kell összehangolni.

Az endoterm habosítószerekkel együtt alkalmazott lánchosszabbító adalékok multifunkcionális akrilátok, mert ezek kevésbé érzékenyek a nedvességre. Ha vízzel érintkezve túl gyors lenne a reakciójuk, nem maradna funkciós csoportjuk, hogy kötést képezzenek a PET-tel.

Egycsigás extruderekben egy idő óta sikeresen habosítanak előszárított PET-et, újabban kétszigás extruderben is jó eredményeket kaptak előzetes vákuumszárítással. Az utóbbiban azonban különös gondossággal kell a habosítószert, a lánchosszabbítót és a hőmérsékletprogramot összeállítani, hogy a vákuumozáskor ne szívják el a hajtógázt.

Összeállította: Pál Károlyné

Jaeger, A.; Musialek, M.; Schulte, M.: Maßgeschneiderte Polyamide für das physikalische Schäumen = Kunststoffe, 100. k. 10. sz. 2010. p. 227–231.

Wegner, J.-E.; Gröseling, M.: PET stabil schäumen = Kunststoffe, 100. k. 9. sz. 2010. p. 197–200.