

## Fémes küllemű műanyagok

Legyen műanyagból, de fém benyomását keltse. Napjainkban egyes alkalmazási területeken, elsősorban az autóiparban egyre gyakrabban merülnek fel ilyen igények. Az utólagos festésnek, krómozásnak több hátránya van, ezért a fémpigmenteket tartalmazó kompaundok fejlesztése került előtérbe.

*Tárgyszavak: színezés; autóipar; poli(oxi-metilén) – POM; fémpigmentek; festés; krómozás; műszaki műanyagok.*

## Metálszínű felületek utólagos festés, krómozás nélkül

A gépkocsik belső terének kialakításában, különösen a felső- és a luxuskategóriában a tervezők nagy szerepet szánnak a fémeket utánzó színű alkatrészeknek, elemeknek. A kívánt fémszerű felületeket hagyományosan festéssel vagy krómozással érik el. A műveleteknek azonban magas a költsége és jelentősen terhelik a környezetet. A másodlagos festés vagy metallizálás (galvanizálással vagy nagy vákuumban porlasztással) költségei ugyanis messze nemcsak a kívánt felület eléréséhez szükséges anyagok költségéből adódik, ezekhez hozzáadódnak a rendszerint elő- és utókezelésekkel is járó bonyolult folyamat egyéb költségei is. Ez utóbbiba beleértendők a vegyi anyagok kezelésével (oldószer-visszanyerés, hulladéklerakás) kapcsolatos költségek is. További hátrány, hogy a felületkezelt alkatrészek újrafelhasználhatósága is csökken. Bizonyos esetekben az alapanyagot is lehet fémpigmentekkel keverni a fémes hatás elérése érdekében.

## Alapanyagok színezése

Fontos szempont a felület kialakításánál az UV-stabilitás, amely különösen az autók belső terében használt műanyag alkatrészeknél elsőrendű követelmény. Amennyiben a végső felületet anyagában színezett alapanyaggal érik el, a *legnagyobb UV-stabilitás akkor érhető el, ha mind az alapanyag, mind a színezék UV-stabilizált (1. táblázat)*. Az UV-stabilitást a SAE J2412 eljárás szerint 1240 kJ/m<sup>2</sup> intenzitású besugárzás utáni színváltozással mérték.

Nem mindegy az sem, hogy a színezéket a granulátumba a kompaundálás során viszik be, vagy csak a formázás – fröccsöntés, préselés – során adagolják. Az előbbi eljárás lényegesen nagyobb stabilitást eredményez. Egy kísérletsorozatban öt különböző színű színezéket vizsgáltak. Megállapították, hogy a besugárzás utáni színváltozás –

a préselés előtt bekeverthez képest – sokkal kisebb akkor, ha a színezéket már a granulátum gyártásánál adagolták. A csak a préselésnél adagolt színezésnél az UV-besugárzás hatására bekövetkező színváltozás mindegyik színnél nagyobb volt már a granulátum gyártásánál megszínezetthez képest: a legnagyobbat, 173%-ot a barna színnél, a legkisebbet, 111%-ot a szürke színnél mérték.

1. táblázat

Poli(oxi-metilén) – POM kopolimer UV-stabilitása a stabilizátor bekeverési helyétől függően

UV-stabilizálás		Színváltozás a besugárzás után
Alapanyagban	Színezékben	
Nincs	van	23,80
Van	nincs	8,23
Van	van	0,46
Célérték		<3,0

## Felületi fényesség

A szín mellett szigorúak az elvárások a *felület fényessége* tekintetében is. Az autó belsejében általában a kevésbé fényes, matt felületeket igénylik, amelynek az elérésére általában három módszert alkalmaznak:

- a szerszám belső felületének módosítása, pl. homokfúvással,
- festés vagy más fényességet csökkentő szekunder folyamat,
- eredendően is alacsony fényességet adó alapanyag használata.

Homokfúvással a legtöbb műanyagnál nem tudják a – fénysugár 60° beesési szöge alatt mért – Gardner fényességi értéket 4,5 alá szorítani, a követelmény ugyanakkor 2,0 vagy ennél is kevesebb. Utólagos festés vagy más felületmódosítás hatékony, de mindenképpen költségnövekedést okoz. A legjobb megoldás olyan kompaund kifejlesztése, amely utókezelés nélkül megfelelő felületet ad, és így az utólagos folyamatokkal járó hátrányok nem jelentkeznek. *Az alacsonyabb fényességet ásványi- és/vagy polimeradalékok bekeverésével érik el.* Ezzel a módszerrel a poli(oxi-metilén)-nél – amelynek a normál fényessége 12 körüli – sikerült 2–4 közötti fényességi értékeket elérni, miközben az UV-stabilitás még javult is.

## Fémpigmentált műszaki műanyagok

Metálfény elérésére is van mód utólagos festés vagy krómozás nélkül. Az anyagban „metálfényű” műanyagok, amelyeket főleg kevésbé kritikus termékek, kupakok, tollak és más eldobható tárgyak gyártására használnak, általában fémesen matt szürke színűek, a belőlük készülő tárgyak csillogóbbak a fémeknél, de jól látható sötét folyási és hegesztési csíkokat is tartalmaznak.

Annak érdekében, hogy színezési technológiával is gyárthassanak igényes alkatrészeket, és ezáltal mellőzzék az utólagos felületkezelést, a **Ticona** cégnél olyan *metálszínű POM kopolimerkompaundot fejlesztettek ki, amely kielégíti az autógyártók magas igényeit is*. A fejlesztés során részletesen vizsgálták, hogy mely tényezők határozzák meg a felület minőségét. A vizsgálatban használt alumíniumpigmentnek három megjelenési formája van: lehet lencse, pelyhszerű vagy gömb alakú. A pelyhes forma lapos geometriát jelent szabálytalan szélekkel, a lencse ugyancsak lapos, de a szélei lekerekítettek. A lencse alakú pigment simább lapos felületének köszönhetően fényesebb felületet ad. A háromdimenziós gömb alakú pigmentek inkább csillogást eredményeznek, mint valódi fémes színt. A pigmentek másik fontos tulajdonsága a részecskék mérete és annak eloszlása. Általában a kisebb részecskeméret kevésbé csillogó, inkább ad a krómozott felülethez hasonló felületet. A szélesebb részecskeméret-eloszlás azonos átlagérték esetén szintén mattabb színt eredményez.

A felületi hibák, főleg a polimerek összefolyásakor keletkező vonalak megjelenésének kiküszöbölése általában előfeltétele a hibátlan esztétikai megjelenésnek mind a natúr, mind a színes műanyagtermékeknel. A fémtartalmú pigmentek használata esetén a folyási vonalak általában megjelennek, és gyakran járnak együtt felületi hibákkal is. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a fémlamezkek orientáltsága és a széles részecskeméret-eloszlás fokozza a hegesztési vonalak megjelenését. Minél nagyobb méretű a pigment, annál kisebb a vonalak megjelenésének kockázata. A hibátlan felület elérésében a szerszám kialakításának is nagy szerepe van. Kerülni kell az éles sarkokat, a nagy falvastagság-változásokat. Figyelembe véve a pigment megjelenési formáját és a szerszámtervezésre vonatkozó elveket, sikerült a festett vagy krómozott felületekkel egyenértékű különböző szatén (selymes, matt) metálszíneket – króm, nikkel, ezüst és alumínium színeket – elérni. Ezeken a felületeken még vannak összefolyási vonalak, de azok nem sötétebbek az alapszínnél, és így kevésbé feltűnőek.

A fémpigmentet tartalmazó polimerek mechanikai tulajdonságai általában az alkalmazott pigmenttartalomtól és a pigment részecskeméretétől függnak. A POM kopolimereknél az anyagában fémpigmenttel színezett polimer tulajdonságai csak kevésbé maradnak el a szokásos módon színezett kopolimerektől, ahogy ez a 2. táblázat adataiból kitűnik.

Többféle módszerrel is ellenőrizték a metálszínű kompaundok UV-stabilitását. Mind a beltéri, mind a kültéri alkalmazást szimuláló vizsgálatok igazolták, hogy a fémpigmentet tartalmazó kompaundok teljes mértékben kielégítik az autógyártók követelményét: a hosszú idejű besugárzás hatására bekövetkező színváltozás egyetlen esetben sem érte el a megengedett 3,0 CIELab egységet, illetve a szürke skálán a színtartósság minden esetben 4 fölött volt.

Az új eljárás kifejlesztésének fő mozgatórugója a költségcsökkenés mellett a környezetre gyakorolt káros hatások csökkentése volt. A festés elhagyása ugyanis csökkenti az illékony anyagok (VOCs) mennyiségét, amelyek felelősek az ún. „új autó szag” jelenségért és az ablakok elhomályosodásáért is. Elsőként már tíz évvel ezelőtt az európai autógyárak vezették be az illékony anyagok ellenőrzését, Japánban 2005-ben egyelőre önkéntes alapon kezdték alkalmazni az erre vonatkozó irányelveket. Az

amerikaiak jelenleg csak az Európába és Japánba irányuló exportnál ellenőrzik ezt a tulajdonságot.

2. táblázat

Kétféle színezéssel színezett POM kopolimer tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	Módszer	Hagyományosan színezett	Fémpigmenttel színezett
Sűrűség	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1,41	1,43
Húzószilárdság	MPa	ISO 527	62	54–60
Nyúlás	%	ISO 527	9	10
Húzómodulus	MPa	ISO 527	2700	2700
Hajlítómodulus	MPa	ISO 178	2470	2850
Charpy (hornyolt)	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	6,0	5,0
Lehajlási hőmérséklet	°C	ISO 75	91	88
Szerszámzsugorodás	%	párhuzamos	1,9	1,9–2,3
Szerszámzsugorodás	%	merőleges	1,7	1,7–1,4
Lineáris hőtágulás	E-4/°C	párhuzamos	1,1	0,9
Lineáris hőtágulás	E-4/°C	merőleges	1,2	1,0

Az autó belsejében levő valamennyi alkatrészről távozhatnak el illékony anyagok. Az illékony anyagok tesztelése három szinten történik. A legfontosabb a végső teszt: az autó vizsgálata. Ennek során a kész autót egy kemencében felmelegítik és az autó belsejéből vett levegőmintát elemzik. Valamennyi autómárkának saját követelménye van az illékony anyagokra. Egy ilyen követelménylistát mutat be a 3. táblázat.

3. táblázat

Követelmények az autó levegőjének tisztaságára

Anyag	Megengedett érték (g/m <sup>3</sup> )
Etil-benzol	<4000
Xilol	<900
Tetradekán	<350
Toluol	<270
Sztirol	<250
Dibutil-ftalát	<240
Dietil-hexil-ftalát	<130
Formaldehid	<100
Acetaldehid	<50

Hasonló elven vizsgálják az egyes alkatrészeket és az alapanyagokat is. A POM-nál a formaldehid jelenlétével lehet számolni. A kísérleti minták formaldehidtartalmát a VDA 275 teszt elvégzésével vizsgálták. A mintákat meleg, 60 °C-os vízben tartották 3 órán keresztül, majd meghatározták a víz formaldehidtartalmát ppm-ben.

A fejlesztés során a kitűzött célok közt volt a formaldehidemisszió értékének csökkentése a standard UV-stabilizált színes POM-hoz képest. Különböző adalékok szinergikus kombinációjával elérték, hogy a VDA 275 tesztben a szokásos 30 ppm helyett 10 ppm alá csökkent a formaldehid emissziója.

## A színhűség biztosítása a fröccsöntésnél

A fröccsöntéskor történő színezés döntően mesterkeverékekkel történik. A modern és nagy teljesítményű adagolóberendezések ellenére a fröccsöntőknek nehézséget okoz a késztermékek színhűségének biztosítása, mivel a mesterkeverékek egyes tételei között túl nagy az ingadozás. A megadott szín eléréséhez ezért a feldolgozónak minden tételnél külön kell beállítani a mesterkeverék arányát és a fröccsöntési paramétereket. A würzburgi Délnémet Műanyagközpontban (**Süddeutsches Kunststoff-Zentrum – SKZ**) átfogó kutatási programban vizsgálták a fröccsöntés paramétereinek hatását a szín kialakulására. A vizsgálatba különböző amorf és részben kristályos polimereket vontak be. Próbatestként 4, 2 és 1 mm vastag lemezeket valamint egy 250 mm hosszú pálcát választottak. A próbatesteket változtatható acél- vagy alumíniumbeütéses szerszámban fröccsöntötték, az ömledék film- vagy pontbeömléssel jutott a szerszámba. Változtatták a szerszám felület minőségét is különbözőképpen polírozva, illetve vizsgáltak egy durvított felületet is.

Fröccsöntésnél a szint a legtöbb műanyagnál elsősorban a henger és a fúvóka hőmérséklete befolyásolja. Magasabb feldolgozási hőmérsékleten szinte minden anyagnál a szín sötétebb, de kevésbé telített lesz. A színváltozás mértéke függ a polimertől és a mesterkeveréktől, azaz a benne levő pigment hőállóságától is. A 4. táblázat jól mutatja, hogy mind a színezéket tartalmazó mesterkeverék, mind a polimer hatással van a hő hatására bekövetkező színváltozásra. A színváltozást a három színkoordináta, a  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  és  $\Delta b$ , valamint a tételek közötti  $\Delta E$  színkülönbséggel jellemezték.

Látható, hogy a polipropilénél, a polietilénél és a PMMA-nál a színkülönbségek csekélyek, szabad szemmel nem is észlelhetők. Ez azonban más részről azt is jelenti, hogy a mesterkeverékben meglévő különbségek nem egyenlíthetők ki a folyamat technológiájának változtatásával. A poliamidnál és az ABS-nél a hő hatására nagyobb színváltozást észleltek, ami arra vezethető vissza, hogy ezen műanyagok saját színe is változik a hő hatására.

Nagy szerepet játszik a szín kialakításában a pigment megfelelő diszpergálása a műanyagolvadékban a fröccsöntés során. Normál csigát alkalmazva gyakran tapasztalható színegyenetlenség a termék felületén. Különösen jellemző ez a jelenség a POM és a PMMA fröccsöntésekor. A jelenség a diszpergálás javításával küszöbölhető ki, amihez vagy a csigát kell módosítani egy külön keverőzóna kialakításával, vagy a standard csigát sztatikus mixerrel, azaz egy keverő fúvókával kell kombinálni. A két meg-

oldás a gyakorlatban egyforma eredménnyel használható. A sztatikus keverő beiktatása nem növeli jelentősen a szükséges töltőnyomást.

4. táblázat

Különböző műanyagok hő hatására bekövetkező színváltozása

Műanyagfajta/szín	Színkoordináták változása			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
Polisztirol, szürke	0,8	–	–	0,8
Polisztirol, rózsaszín	2,0	1,9	2,6	3,8
Poliamid, kék	0,9	0,8	3,0	3,2
Poliamid, barna	0,6	0,9	1,3	1,7
POM, szürke	0,6	–	–	0,6
POM, zöld	0,9	0,6	1,2	1,6
Polikarbonát, szürke	0,9	–	–	0,9
Polikarbonát, zöld	1,0	0,6	0,8	1,4
ABS, szürke	1,1	–	–	0,9
ABS, zöld	2,0	1,0	1,7	2,8
Polipropilén, szürke	0,2	–	–	0,2
Polipropilén, zöld	0,3	0,4	0,4	0,6
PMMA, szürke	0,2	–	–	0,2
PMMA, zöld	0,3	0,4	0,5	0,7
Polietilén, szürke	0,2	–	–	0,2
Polietilén, zöld	0,4	0,5	0,9	1,1

A többi technológiai paraméter, a nyomás, a csiga kerületi sebessége, a befroccsöntés sebessége és a szerszámhőmérséklet hatása a színváltozásra nem egyértelmű, és a változás gyakran olyan kicsi, hogy szemmel nem is észlelhető.

Vizsgálták azt is, hogy milyen hatása van annak, hogy a lépcsőzetesen változó vastagságú lemez vastagabb vagy vékonyabb végén történik az olvadék beáramlása. Míg a vastagabb felől a vékonyabb felé történő áramlás esetén nem tapasztalható színváltozás, ha az ömledék a legvékonyabb (1 mm) vastagságnál lép be a szerszámba, világosabb és/vagy élénkebb színű lesz a termék. Ez a kisebb falvastagsághoz tartozó nagyobb nyírásra vezethető vissza, aminek eredményeképpen a pigment diszpergálása, az agglomerátumok felbomlása tökéletesebb lesz.

Néhány műanyagnál, pl. a polietilénél a szín – a fényesség hatásától független SCI módszer szerint mérve – függ a szerszám felületének minőségétől. Kopott felületű szerszámmal világosabb színt kaptak, mint polírozott felületűvel, az egy irányban polírozott szerszámfelületek élénkebb színeket eredményeznek. Mindez főleg a PC-re, az ABS-re, a PP-re és a PMMA-ra igaz, bár ezeknél is csekélyek a színkülönbségek a

különböző szerszámfelületek esetén. Vannak olyan műanyagok, pl. a PA és a POM, amelynél a szerszám falának nincs hatása a késztermék felületére. Ezt arra vezetik vissza, hogy ezek a polimerek csak a nyomás felépülésekor nyomódnak a szerszám falához, a folyamat elején az ömledék szabadon áramlik.

Bár a szerszámba belépéskor a különböző geometriánál különböző lehet a nyírás, a színre való hatás nem jelentős. A folyási út mentén végzett mérések azt mutatják, hogy *inkább a világosság, kevésbé az árnyalat változik*. Ezen belül az amorf polimerek színe sötétedik, a részlegesen kristályosaké világosabb lesz.

A nagyon részletes, minden paraméterre kiterjedt vizsgálatok azt mutatják, hogy speciális, keverőelemeket tartalmazó csiga vagy egy sztatikus keverő beiktatása a fröccsöntésnél hatékonyan képes az inhomogenitásokat kiküszöbölni. Mindazonáltal ajánlatos minden új szerszám használatbavételekor mintát venni a különböző paraméterek mellett és azokat színmérésnek alávetni. Egy ilyen méréssorozat – amelynek megtervezésére ajánlják egy kísérlettervező szoftver, pl. az *SKZ-Software Mesos* alkalmazását – lehetővé teszi a várható színegyenletesség és a folyamat stabilitásának előrejelzését.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Mulholland, B. M.: Get Green Without Paint: Looking good, and doing good, with molded-in-metallic engineering resins = *Plastics Engineering*, 66. k. 8. sz. 2010. p. 30–34, 36, 38.

Bastian, M.; Heidemeier, P.; Zentgraf, T.: Ärger mit der schwankenden Farbskala = *Kunststoffe*, 100. k. 10. sz. 2010. p. 223–226.