

## Ütésálló PS viselkedése nyújtás hatására

Az ütésálló polisztirolok (HIPS) nyújtás hatására fellépő viselkedésének tanulmányozása különösen a hőformázással és fröccsfúvással történő feldolgozásuknál lényeges. A nyújtás hatására bekövetkező deformációt a HIPS eltérő relaxációs hajlammal rendelkező polisztirol és kaucsuk (polibutadién) molekulái igyekeznek kiegyenlíteni. Hőformázott joghurtos poharak falából vett mintákon végzett mechanikai vizsgálatokkal is igazolták, hogy a jobban megnyúlt kaucsukmolekulák javítják a termék szilárdsági jellemzőit.

*Tárgyszavak: hőformázás; fröccsfúvás; ütésállóság; polisztirol; polibutadién; mechanikai tulajdonságok; relaxáció; törési mechanizmusok.*

Egyes alkalmazásokhoz ütésálló, megfelelően szívós műanyagra van szükség. Számos hőre lágyuló műanyag kis ütésállóságát nagy szívósságú módosító anyagokkal javítják. A polibutadiénnel módosított ütésálló polisztirol (HIPS) az alappolimerhez képest merevebb és szívósabb. A hőformázás és a fröccsfúvás során a nyújtás és nyírás orientáló hatására a polisztirol- és a kaucsukmolekulák eltérően viselkednek, ami jelentős mértékben befolyásolja a termék jellemzőit.

Az 1. táblázatban feltüntetett értékek szerint a különböző irányú nyújtó igénybevétel hatására a víztiszta PS is eltérő módon reagál. Egyirányú nyújtás esetében a folyási (orientációs) iránnyal megegyező minta szakítószilárdsága az izotróp – a fizikai viselkedés szempontjából egyenértékű, minden irányban egyformán igénybe vett – minták szilárdságának a duplája. Ellenben a nyújtásra keresztirányban vett próbatestek szilárdsága lecsökkent. A kétirányú (biaxiális) nyújtás csökkenti a beszakadási hajlalmot, ami előnyös a szilárdság szempontjából.

1. táblázat

Különböző irányban nyújtott PS minták mechanikai tulajdonságai  
(PS 168 N típus, gyártó: BASF)

Nyújtás iránya	Szakítószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
Egyirányban orientált, keresztirányban vett minta	25	<0,2
Orientálás nélküli minta	40	2,5
Biaxiálisan orientált minta	80	6
Egyirányban orientált, hosszirányban vett minta	80	7

## Törésmechanizmusok

A műanyagok törése alapvetően kétféle mechanizmus szerint megy végbe. Az ütésálló polisztirolban terhelés hatására az orientációra keresztirányban mikro-repedések keletkeznek, amelyek a műanyag erős nyújtása következtében tovább feszülnek (*Craze-mechanizmus*). A repedési zóna és a közvetlen környezete maradékalakváltozást szenved, azaz plasztikusan deformálódik, ezért az a terület már nem vesz fel energiát.

A műanyagok másik törési mechanizmusa a *nyírási folyás* (shear-yielding), amikor a terhelési irányhoz viszonyított  $45^\circ$  szögben összehangoltan rendeződnek át a mátrix szegmensei. A széles nyírószámban a molekulák összeszorítása következtében a műanyag nagyobb hányada energiaelnyeléssel járó folyamatban plasztikusan deformálódik.

Dilatometriás vizsgálatokkal igazolták, hogy az ütésálló polisztirolban a nyújtás hatására fellépő törésnél mindkét mechanizmus érvényesül. A törési mechanizmus megváltozását a tiszta polisztiroloknál –például a biaxiálisan orientált PS fóliáknál, vagy a PS haboknál – is megfigyelték.

## Nyújtás hatása

A HIPS feldolgozási paramétereinek meghatározásánál figyelembe kell venni a polisztirolmátrix és a kaucsukmolekulák eltérő nyúlási viselkedését. A kaucsukmolekulák nyúlásának mértékét a deformációt előidéző erők nagysága és a komponensek ellenkező irányba ható relaxációja határozza meg. Nyújtás hatására a többé-kevésbé gömb alakú kaucsukrészecskék lencse formájú, tengelyük körül forgó elipszoidokká húzódnak szét. A szokásos feldolgozási folyamat során a kaucsukrészecskék eredeti gömbátmérője tíz-, húszszorosára is megnyúlhat, ami növeli a termék mechanikai terhelhetőségét.

## Relaxációs mechanizmusok

A HIPS polisztirol és kaucsuk molekulái a nyújtás hatására bekövetkező deformációt *relaxációval igyekeznek ellensúlyozni*. A megnyúlás és a relaxáció mértékét a feldolgozás során számos tényező befolyásolja:

- a nyújtás foka, amelyet alapvetően a feldolgozó gép méretei szabnak meg,
- a polisztirol molekulatömege (nagy molekulatömegű mátrix nyújtásához nagyobb erő szükséges és lassabb a relaxáció),
- a hűtés sebessége, amely meghatározza a műanyag dermedési idejét (az anyag lágyulási hőmérséklete és a feldolgozási hőmérséklet is befolyásolja),
- a kaucsukhányad térhálósodási foka, amely a visszarugózás mértékét befolyásolja,
- a kaucsuk szemcsemérete, mivel a nagyobb részecskéket könnyebben és tovább lehet nyújtani.

A BASF kutatói transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételekkel bizonyították a polisztirol- és kaucsukmolekulák eltérő relaxációs készségét. A lágyulási hőmérséklet-tartományban a polisztirolmátrixban a visszarendeződés nagyon lelassul, mialatt a kaucsukrészecskék már viszonylag gyorsan újra a gömbforma kialakítására törekednek.

Hőformázott joghurtos pohár vékony oldalfalából kivágott fóliamintákon végeztek relaxációs kísérleteket, amelyekben a kaucsukrészecskék a feldolgozás során erős nyújtásnak voltak kitéve. A relaxációs kísérlet megkezdése előtt elektronmikroszkópos felvételekkel megállapították, hogy a kaucsukrészecskék hosszúság és szélesség aránya ( $l/q$  érték) kb. húsz. A mintákat a lágyulási pontjuk fölötti hőmérsékleten, forró vízbe helyezték, amikor a kaucsukrészecskék 1 percen belül visszazsugorodtak, a kaucsukmolekula hosszúságának és szélességének arányát kettő alá sikerült csökkenteni. További 15–30 perc eltelte után a kaucsukmolekulák közel izotróppá váltak. Ebben a második zsugorodási fázisban a polisztirolmolekulák is jelentős mértékben relaxálódtak, amit a kvázi nullára csökkent kettőstörés-értékek is alátámasztottak. Bizonyított, hogy az amorf PS kettős törése (az egymásra merőleges irányban mért törésmutatók különbsége) arányos az orientáció mértékével.

A kaucsuk- és a PS-molekulák eltérő relaxációs hajlama a HIPS feldolgozása során több esetben megnyilvánul:

- fröccsöntés során a formadarab külső falánál fellépő nagy nyírás orientáló hatása miatt a kaucsukmolekulák erősen megnyúlnak, ellenben a formadarab belső részében nagy mennyiségben maradnak még izotróp kaucsukrészecskék,
- hőformázott termékeknél a lokálisan változó hűtési sebesség következtében a termék külső falánál a kaucsukrészecskék nagyobb mértékben nyúlnak meg, mint a bélyeg belső részénél,
- a joghurtos poharak gyártásához az extruderről lehúzott fóliák egyik oldalán a kaucsukrészecskék erősebben nyújtottak, amelyek az első kalanderhengerre jutva gyorsan megdermednek. A fólia külső oldalán a kaucsukmolekulák hosszabb ideig relaxálhatnak.

## **Mechanikai tulajdonságok**

A kaucsuk nyújtás hatására bekövetkező állapota a HIPS termékek mechanikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja. A rugalmas alakváltozás növekedésével szembeni ellenállás, az anyag rugalmasságára, illetve a merevségére jellemző rugalmassági modulus értéke a feldolgozás módjától függően széles tartományban változik. A 2. táblázatban a HIPS-ből különböző feldolgozási eljárással készült próbatesteken húzással meghatározott rugalmassági modulus (E-modulus) értékek láthatók.

Az ütésálló polisztirol kaucsuktartalma, illetve a kaucsukrészecskék mérete ugyancsak nagymértékben meghatározzák a termék mechanikai jellemzőit. A HIPS ütésállóság javításához alkalmazott kaucsuk térhálósodásának mértéke szintén jelentős tényező. A kisebb mértékben térhálósodott kaucsuk kisebb hajtóerővel rendelkezik a

nyújtás előtti állapot visszarendezéséhez. Kevésbé térhálósodott kaucsukrészekkel a HIPS jobban nyújtható és a termékek merevebbek lesznek.

2. táblázat

Különböző feldolgozási eljárással készült HIPS próbatetek rugalmassági modulusa

Próbatetek előállítási módja	E-modulus, MPa
Sajtolás	1200–1500
Fröccsöntés	1600–1900
Fröccsfúvás	2700–2900

### Hőformázott joghurtos poharak mechanikai jellemzői

Az amorf polisztirol az üvegesedési és a folyási hőmérséklet közötti tartomány megfelelő szélessége okán kiváltképp alkalmas hőformázással történő feldolgozásra. A hőformázott joghurtos poharak megfelelő mechanikai tulajdonságait a kaucsukmolekulák nyúlása biztosítja. A HIPS hőformázásakor a fólia hőmérséklete az egyik legfontosabb tényező. Az anyagnak elég melegnek kell lennie az alakadáshoz, ugyanakkor kellő ömledékszilárdsággal kell rendelkeznie a szakadás elkerülésére. A fólia hőmérséklete fontos tényező a fólia megdermedéséig szükséges idő szempontjából is. Melegebb fólia esetén hosszabb idő szükséges a megdermedéshez, valamint a megnyúlt kaucsukmolekulák relaxációjához, azaz visszarendezéséhez. A 3. táblázatban hideg és meleg fóliából hőformázott poharakból vett minták tulajdonságai láthatók. A hőformázás előtt a hideg fólia az előnyösebb, amelyből készült poharak mechanikai tulajdonságai jobbak.

3. táblázat

Különböző hőmérsékletű HIPS fóliákból hőformázott poharak falából vett minták szilárdsági jellemzői

Jellemző \ Hőformázott fólia hőmérséklete	Hideg fólia	Meleg (30 °C) fólia
E-modulus húzáskor, MPa	2800	2620
Szakítószilárdság, MPa	66	46
NIR-kettőtörés ( $4664 \text{ cm}^{-1}$ )	0,954	0,985

A 4. táblázat adatai az eltérő ütemszámmal végzett hőformázás hatását mutatja a poharak tulajdonságaira. A nagyobb ütemszámú hőformázás során az anyag rövidebb ideig tartózkodik a formaadó szerszámban, azaz gyorsabban zsugorodik. Ily módon a

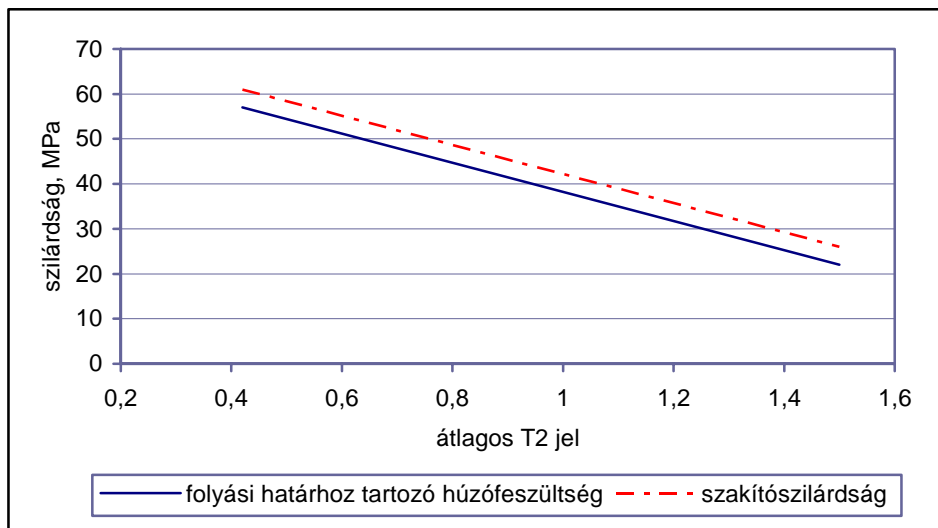
kaucsukmolekulák nagyobb része marad nyújtott állapotban, következésképpen nagyobb szilárdságú és merevebb termékek állíthatók elő.

Az elvégzett kísérletek során a kaucsukmolekula megnyúlását az NMR relaxációs spektroszkópiával meghatározott T2 idővel jellemezték. Az átlagos T2-jel és a hőformázott pohár falából vett minták hosszirányú húzófeszültség és szakítószilárdsági értékei között jól értékelhető összefüggést állapítottak meg (1. ábra). Az átlagos T2-jel csökkenésével, azaz a kaucsukmolekulák nagyobb mértékű megnyúlásakor jobb szilárdsági értékeket határoztak meg. Ezzel a méréssel is igazolták, hogy a jobban megnyújtott kaucsukmolekulák nagyobb szilárdságú hőformázott termék gyártását teszik lehetővé.

4. táblázat

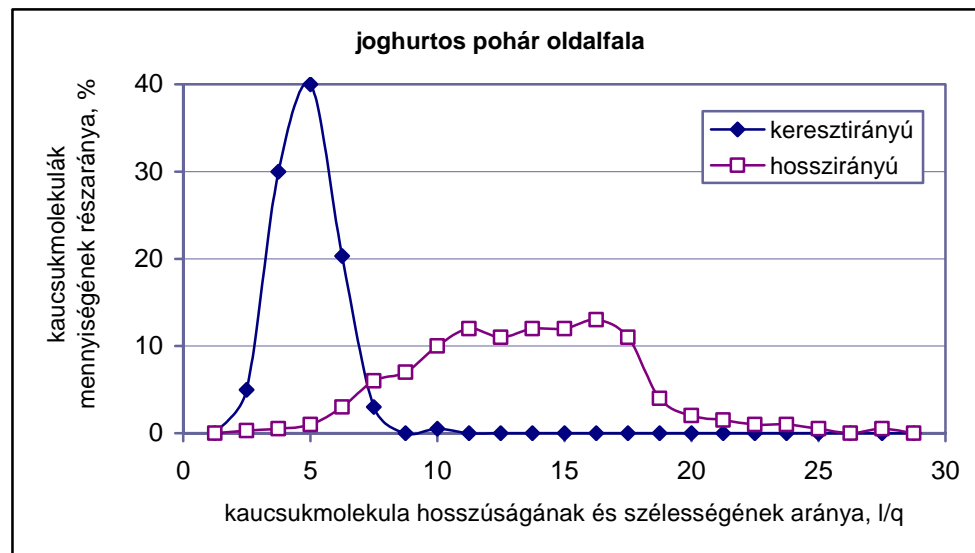
Eltérő hozamú hőformázással készült poharak falából vett minták jellemzői

A szabványos mintákon mért mechanikai jellemzők	Mért értékek	Mért értékek
Ütemszám, min <sup>-1</sup>	27	41
E-modulus húzáskor, MPa	2060	2630
Folyási feszültség, MPa	45	52
Szakítószilárdság, MPa	50	59
Szakadási nyúlás, %	51	38
Berepedési - érték, bar s	18	27
Kettős törés, %	5	13
Kaucsuk méretaránya, l/q	10 és 4	14 és 5



1. ábra Hőformázott pohár falából vett minták hosszirányú szilárdsági értékei az NMR relaxációs spektroszkópiával meghatározott átlagos T2 jel függvényében

Egyértelmű, hogy a hőformázás során a kaucsukmolekulák elsősorban a formadó bélyeg mozgásának irányában nyúlnak, ezzel szemben a keresztirányú nyúlás lényegesen kisebb mértékű. A joghurtos pohár falából vett mintán a kaucsukmolekulák hossz- és keresztirányú megnyúlásának eloszlását a minta elektronmikroszkópos felvételeiből határozták meg (2. ábra). A görbékből jól kitűnik, hogy a hosszirányú nyújtás hatására a kaucsukmolekulák  $l/q$  méretaránya átlagosan 15, míg a keresztirányban orientált nyújtás esetén a kaucsukmolekulák  $l/q$ -értéke átlagosan 5-re tehető. A pohár nagyobb terhelés hatására szilánkosan hosszirányban szakad el.



2. ábra Hőformázott joghurtos pohár oldalának falán a kaucsukmolekulák hossz- és keresztirányú megnyúlásának eloszlása TEM-felvételek alapján

### Fröccsfúvással gyártott HIPS palackok jellemzése

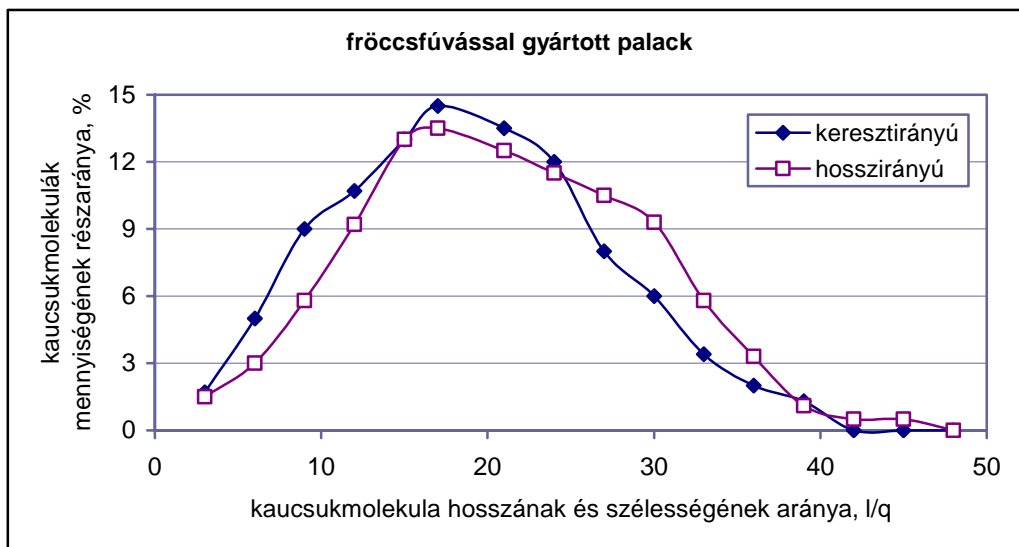
Fröccsfúvásnál a terméket biaxiális nyújtás éri, ily módon stabil mechanikai tulajdonságokkal rendelkező termék állítható elő. A nyújtás mértéke nagyobb, mint a hőformázásnál.

Fröccsfúvással készült palackokból vett mintán – a hőformázott joghurtos pohár vizsgálatával egyező módon – a kaucsukmolekulák hossz- és keresztirányú megnyúlásának részarányát elektronmikroszkópos felvételekből határozták meg (3. ábra). Látható, hogy a fröccsfúvott minta  $l/q$  értéke nagyobb, mint a hőformázott mintáké és mindkét irányban azonos nagyságú. *A fröccsfúvással készült ütésálló polisztirol termékek nagyon szívósak és kiváló szilárdsági tulajdonságokkal rendelkeznek.*

A BASF SE kutatócsoportja a fröccsfúvásra fejlesztette ki BX 3580 jelű HIPS típusát. *Az anyagot sikeresen dolgozták fel olyan fröccsfúvó gépeken, amelyek PET palackok gyártására alkalmasak.* Mivel a PS sűrűsége kisebb a PET-nél – azonos falvas-

tagság esetén – a fröccsfúvással készült HIPS palackok javára a következő előnyöket állapították meg:

- jóval könnyebbek,
- az anyagköltségük 25%-kal alacsonyabb,
- a fröccsfúváshoz 5–7 bar nyomás elegendő (a PET palackoknál 30–40 bar szükséges),
- a HIPS nem igényel előszárítást,
- kiváló organoleptikus tulajdonsága révén alkalmas különféle tejtermékek (pl. ivójoghurt) palackozására,
- kiemelkedően jó gáz- és vízgőzzáró képessége alapján többretegű palackok készítéséhez is használható.



3. ábra Fröccsfúvással készült palackokból vett mintán a kaucsukmolekulák hossz- és keresztirányú megnyúlásának eloszlása TEM-felvételek alapján

Összeállította: Dr. Pásztor Mária

Schade, Ch., Renner, H-J., Heckmann W.: Vorausschauend Qualität einstellen = Kunststoffe, 100. k. 7. sz. 2010. p. 60–64.



## Röviden...

### Hatékonyan feldolgozható új Borealis PP alapanyagok

A **Borealis AG** (Linz, Ausztria) a legutóbbi Fakuma kiállításon gyógyászati termékekhez új polipropiléntípusokat mutatott be. A *Bormod HD-810MO* jelű PP típus kitűnő vegyszerállósága és a korábbi típusokhoz képest jobb átlátszósága révén különösen alkalmas injekciós fecskendők gyártásához. A gyógyászatban használatos tárolódobozok gyártásához pedig a nagy merevséggel és szívóssággal rendelkező *Bormod BF970MO* márkajelű heterofázisú PP kopolimert ajánlják.

A gyógyászati célra javasolt újfajta PP típusokat a cég által kifejlesztett *Borealis Nucleation Technology (BNT)* polimerizációs technológiával állítják elő. Az eljárásban a hűtési fázisban a polimer kristályszerkezete egyenletesen alakul és megszilárdulásáig rövidebb idő szükséges. A fröccsöntésnél jelentkező előny a kihozatal növekedése és a 10%-kal rövidebb ciklusidő. A 14-es és 20-as MFI értékű típusokból fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságai jobbak, mint az eddigi anyagoké.

A BNT technológiával előállított *Bormod BJ998MO* márkajelű heterofázisú PP kopolimer folyási indexe 100, amely a csomagolófóliák előállításánál kisebb tömeget és energiamegtakarítást teszi lehetővé.

A cég a nehezebb anyagok – mint például az acél, alumínium, illetve a nagyobb sűrűségű műanyagok – helyettesítésére az üvegszál-erősítésű PP kompaundjaival elsősorban az autópárt célozta meg. A *Borealis Xmod GB306SAF PPGF36* márkajelű anyagot a *PA6GF30* jelű poliamid helyett vezették be, amivel a termék tömegét 15%-kal sikerült csökkenteni.

P. M.

Engel und Nexeo zeigen Borealis-Produkte = K-Zeitung, 41. k. 18. sz. 2011.p. 30.

### Könnyebb óriás PET palack

Az olasz **Siapi srl.** (San Vendemiano) az eldobható, nagy mennyiségű ivóvíz szállítására és tárolására alkalmas PET palackok kínálatát tovább bővítette: 19 l űrtartalmú palackja mindössze 330 gramm tömegű. A korábban gyártott ekkora palackok átlagosan 390 grammot nyomtak. A palackokat *EA1S* és *EA2S* típusú gépeken nyújtva-fúvással gyártják, 600–1100 darab palack/h termelékenységgel, attól függően, hogy egy- vagy kétfézes szerszámot használnak.

A palackokat teljes magasságukban bordázattal látták el, amelynek a megfelelőségét szimulációval és tényleges szilárdsági vizsgálatokkal is ellenőrizték. A szokatlanul kis tömegű palack biztonságos előállításához a fúváskor leginkább az anyag egyenletes eloszlását kellett biztosítani, ill. ellenőrizni.

A cég nagyméretű, ultrakönnyű palackja előtt már megnyílt a török piac, de a Közel-Keleten is élénken érdeklődnek az új palack iránt.

P. M.

Leichtbauweise im Großformat = Kunststoffe, 101. k. 6. sz. p.11.