

## A sokoldalú PUR gyártástechnológiájának fejlesztése és tulajdonságainak vizsgálata

Az egyik legsokoldalúbb műanyagcsaládot a poliuretánok képezik, amelyeket folyamatosan fejlesztenek és vizsgálják tulajdonságaikat. Többek között fejlesztik a nagyméretű szálerősített építőelemek gyártástechnológiáját és a különböző minőségű PUR felületek kialakítását. A PUR habok öregedésének vizsgálati feltételeit az autóipar igényeivel hozzák összhangba.

*Tárgyszavak: poliuretán; műanyag-feldolgozás; habok; öregedés; mestergörbe.*

Nagyon jelentős állomás volt a műanyagok alkalmazásában, amikor *Otto Bauer 1937-ben feltalálta a poliuretánt (PUR)*. A különböző PUR típusok gyorsan teret nyertek, és ma számtalan alkalmazás elképzelhetetlen nélkülük. Sokoldalúságuknak és változtatható tulajdonságaiknak köszönhetően ma is igen nagy innovációs lehetőségekkel kecsegtetnek, mind a gyártástechnológia, mind az alkalmazás tekintetében. A klasszikus PUR feldolgozás és a habosított termékek ismert gyártástechnológiái mellett folyamatosan fejlesztik ezeket az eljárásokat, új berendezéseket, technológiákat hozva létre. *Jelenleg az innováció fő területe a nagyméretű, legtöbbször szálerősített építőelemek, alkatrészek gazdaságos szériagyártásának megoldása.*

### A gyártástechnológia fejlesztése

Az olasz **Cannon S.p.A.** (Milánó) 1998-ban kifejlesztett vákuumos technológiáját (V.A.I. – Vacuum Assisted Injection) kiterjesztette a hűtőszekrények komplex geometriájú elemeinek gyártására. Az eljárás során az üres hűtőszekrényházban ellenőrzött vákuumot hoznak létre, ami egyszerűsíti az üreg megtöltését és a PUR habosítását. A V.A.I. technológia nagyon egyenletes sűrűséget és homogenitást eredményez. A technológiához a **Dow Chemical** nagy reaktivitású *Pascal* anyagrendszerét használták. A gyors reakcióval a polimerizációs idő meg is feleződhet, és kis cellákból álló egyenletes habszerkezet érhető el, ami javítja a hőszigetelő képességet.

A Cannon cégnek a keverőfejek területén is vannak fejlesztései. Éppen az említett nagy reaktivitású rendszerek feldolgozásához fejlesztették ki a *Cannon FPL SR* típusú keverőfejet. Ennél az adagolócső átmérőjének változatlanul hagyása mellett növelték a teljesítményt, aminek az az előnye, hogy nem kell a meglévő szerszámokat módosítani a nagyobb teljesítmény eléréséhez.

A különféle integratív technológiák területén fejleszt a müncheni **Krauss Maffei**, amelynek berendezéseit elsősorban PUR felületek kialakításánál használják. Ilyenek az ismert *SkinForm* és *ColorForm* eljárások, amelyekben hőre lágyuló műanyagokból gyártott elemeket a kívánt tulajdonságú PUR felülettel látják el. A Krauss Maffei a kis tömegű elemek gyártása területén is innovatív megoldásokat fejleszt. A szórásos hosszúság-erősítés (LFI-PUR) és a szerszámban való színezés (IMP – Inmold painting) kombinációjával dekoratív felületű könnyű PUR elemeket lehet előállítani. Ezzel az eljárással nagyméretű alkatrészek (pl. motorháztető) gyárthatók magas fényű felülettel. A cég komplett gyártócellákat ajánl az ilyen elemek gyártására.

Ugyancsak a szálerősítésű PUR elemek gyártásához fejlesztett ki a **Hennecke GmbH** egy új, kis karbantartást igénylő üvegszálvágó berendezést, amely késhenger és pengék nélkül dolgozik. Ezáltal jelentősen csökkenthető az állásidő. A termelést gyakorlatilag a rovingcséve cseréje határozza meg a korábbi gyakori késcsere helyett.

A szálerősítésű PUR kompozitelemek szériagyártása, illetve annak optimalizálása napjaink egyik leginkább aktuális témája. A **Hunstman Corp.** (Saalt Lake City) *Vitrox* technológiájára alapozva fejlesztette ki új berendezését a **Frimo Group GmbH**. Szemben az eddigi irányzattal nem a nagyon gyors polimerizációval érik el a ciklusidő csökkentését. Ez az eljárás ugyanis – bár alacsony ciklusidőket eredményez – nagy és drágán kielégíthető követelményeket támaszt a berendezés egyes elemeivel (adagoló, szerszámzárás stb.) szemben, mivel a gyors reakció következtében a megemelkedő viszkozitás igénybe veszi az alkatrészeket. A nagy viszkozitással függ össze a nagyobb hibalehetőség (mikrobuborékok, szálcsúszások stb.) is. Az új berendezésben a *Vitrox* technológia elvét valósítják meg, azaz a reakcióelegy viszkozitását alacsonyan tartják, hogy a nyomást ne kelljen 10 bar fölé emelni. A polimerizációs folyamat ennél az eljárásnál a szerszámban állandó hőmérsékleten megy végbe. A kisebb nyomásnak köszönhetően kisebb beruházási igények mellett *sikerült három perc alatt tartani az adagolás befejezése és a szerszámból való kivétel közötti időt*.

Szintén a Frimo újdonsága az elektromosan mozgatható szerszámtartó, amely pneumatikusan záródik. Ez jelentősen könnyíti a kezelést és a habosítandó, valamint a kész darabok mozgatását. Jól használható ez nagyméretű, egy oldalon habosított darabok, például habhátú padlóburkolat gyártásához.

## **Poliuretánhabok öregedésének gyorsított vizsgálata**

Az autóipar nagy mennyiségben használ poliuretánhabot az autóülések anyagaként. Az üléseknek természetesen a gépkocsi teljes élettartama – 13–15 év – alatt teljes kényelmet kell biztosítani. Bár a gépkocsigyártók alapvetően az ISO- és a DIN szabványok vizsgálati eljárásait alkalmazzák, azok paraméterei és az előírt számszerű követelmények nagyon eltérnek az egyes megrendelőknél, ami a beszállítók számára komoly nehézségeket okoz. Az autóipar számára formázott PUR elemeket – köztük az ülésekhez habot gyártók szövetsége, az **Euro-Moulders** célul tűzte ki annak bizonyítását, hogy a különböző vizsgálati eljárások harmonizálhatók. Ennek érdekében *összehasonlították a formahabok élettartamára vonatkozó vizsgálati módszereket és minő-*

ségi előírásokat. A vizsgálatokat teljes egészében a vizsgálatok harmonizálásában érdekelt Euro-Moulders finanszírozta. A függetlenség biztosítása érdekében a vizsgálatokat a lipcei **Kunststoff-Zentrum (KuZ)** végezte.

Általában a habok élettartam-tulajdonságait a nagy nedvességtartalom és magas hőmérséklet mellett történő gyorsított öregítés alapján ítélik meg, de az egyes első vonalbeli autóiipari beszállítók (OEM) tesztjei mind különböző paramétereket írnak elő, ahogy ez az 1. táblázatból kitűnik.

1. táblázat

Különböző autóiipari beszállítók előírásai a habok vizsgálatára

OEM	Hőmérséklet °C	Időtartam óra	Rel. nedvesség %	Megengedett keménységváltozás %
#1	120	15	telített	<50
#2	90	200	96–100	<( +10– –30)
#3	90	200	96–100	<( +15– –20)
#4	90	200	96–100	<( +35– –20)
#5	105	5	telített	maradó összenyomás <15%
#6	120	5	telített	<30
#7	80	168	92–98	<25

Az eredmények reális értékelhetősége és összehasonlíthatósága érdekében a kereskedelemben kapható habokkal végezték a vizsgálatokat. A vizsgálati paramétereket a kísérlettervezés (DOE: Design-of-Experimententechnik) módszerével határozták meg úgy, hogy a lehető legjobban lefedjék az európai autógyártók vizsgálati paramétereit.

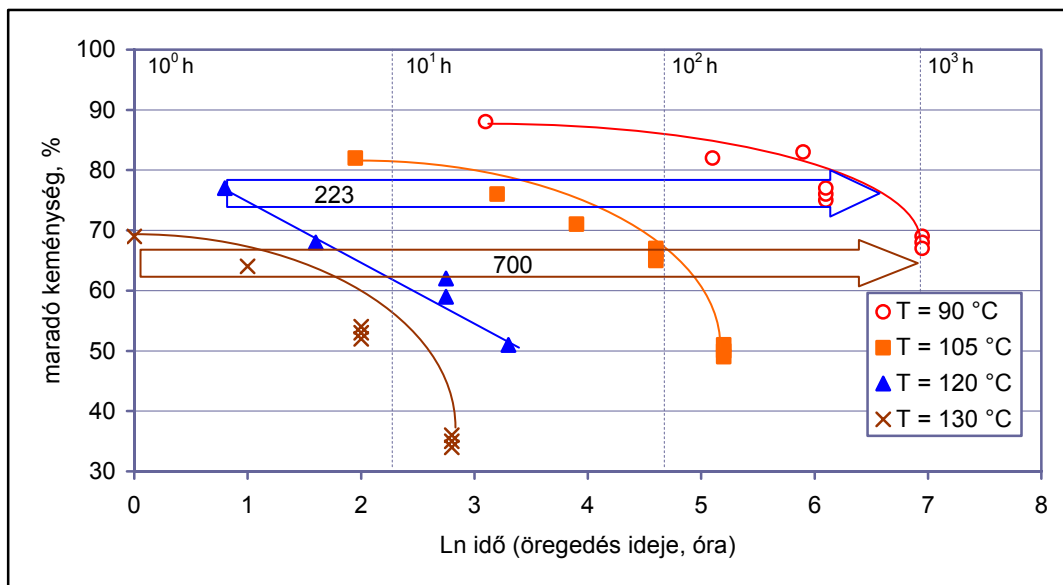
Az alábbi poliuretánhab-fajtákat vizsgálták:

1. MDI-alapú hidegen formázott hab.
2. TDI alapú hidegen formázott hab.
3. TDI alapú melegen formázott hab.

A három habot – amelyeket normál nagyüzemi berendezéseken állítottak elő – az Euro-Moulders három tagvállalata bocsátotta rendelkezésre: az **F. S. Fehrer Automotive GmbH**, a **Faurecia** és a **Johnson Controls-Roth**. A vizsgálat sorozatban a paraméterek előzetes gondos egyeztetése után a KuZ központi laboratóriuma mellett az EuroMolders szakértői is részt vettek.

A különböző poliuretánhabok alapján véve hasonlóan viselkednek az öregedés folyamatában. *Az időtartam és a hőmérséklet függvényében a habok keménysége csökken.* A keménység csökkenése a kémiai szerkezet károsodásával függ össze, ezért nagymértékben irreverzibilis. *A kémiai változást FTIR (Fourier-transzformációs infravörös) spektroszkópiával jól nyomon lehet követni.*

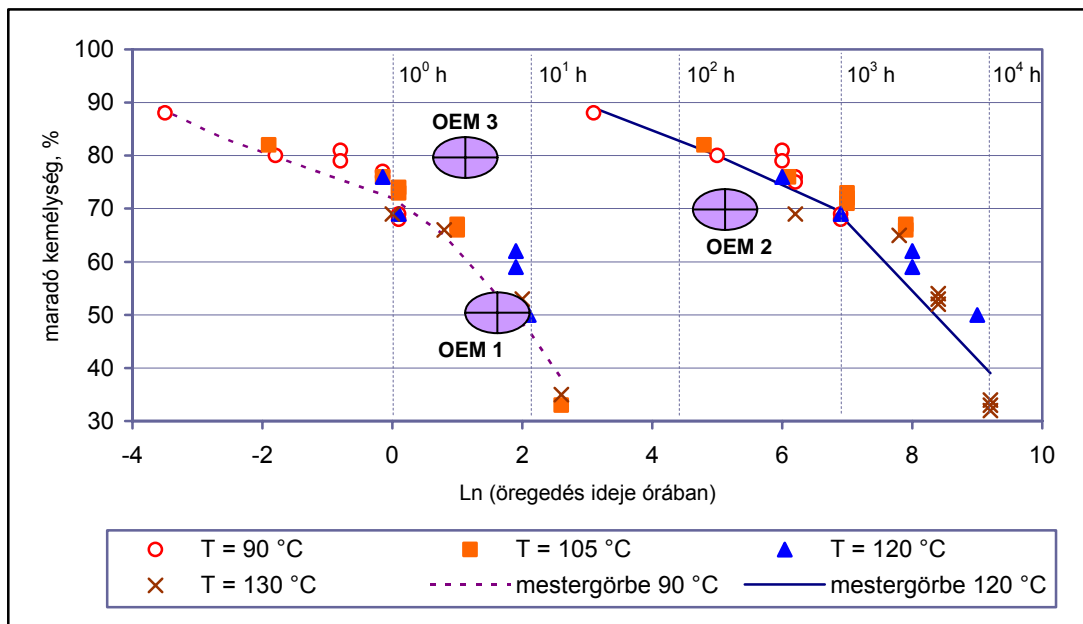
A kísérletsorozatban a három habot – habonként öt mintát – négy hőmérsékleten (90–105–120–130 °C) öregítették telített gőzben, és az öregítési idő függvényében mérték az összenyomási keménységet (*Stauchhärte*). A keménységmérést 40%-os kompressziót alkalmazva az *ISO 3388* szabvány szerint végezték. Az eredményeket, vagyis az öregítés után mért keménységnek az eredeti keménységhez viszonyított százalékos értékét, logaritmikus időskálán értékelték, és az ábrákon megjelenítették a tízes alapú skálát is. Az 1. ábrán az MDI alapú habnál kapott öregedési görbéket láthatjuk. A görbék lefutása hasonló a másik két habnál is. Mindazonáltal meglepetésre a TDI hideghabnál az öregítés hatására keménységnövekedést tapasztaltak az első szakaszban. Ez azonban nem valami minőségjavulást jelez, hanem az öregedés során fel-lépő sűrűsénövekedéssel függ össze.



1. ábra Az MDI hab különböző hőmérsékleteken mért öregítési görbéi és a 90 °C-os mestergörbe létrehozása

Az MDI alapú habnál kapott négy görbéből 90 °C-ra extrapolált mestergörbét szerkesztettek az 1. ábrán látható módon. Ennek elméleti alapja az Andrews és Tobolsky által kifejlesztett idő/hőmérséklet szuperpozíciós elv (TTSP Time-Temperature Superposition Principle), amelyet Williams, Landel és Ferry nyomán sikeresen alkalmaznak műanyagok mechanikai viselkedésének leírására is. Ezen elv szerint az egyedi lebomlási görbékből a vizsgált hőmérséklet-tartományon belül mestergörbe generálható bármely hőmérsékletre, amely az adott anyag viselkedését jellemzi. A mestergörbék a vizsgált hőmérséklet-tartományban nem mutatnak semmilyen ug-rást, inhomogenitást. Ez azt mutatja, hogy a lebomlás mechanizmusa nem változik lényegesen 90 és 130 °C között, vagyis a gyorsított vizsgálatok hőmérsékletét akár 130 °C-ra is fel lehet emelni.

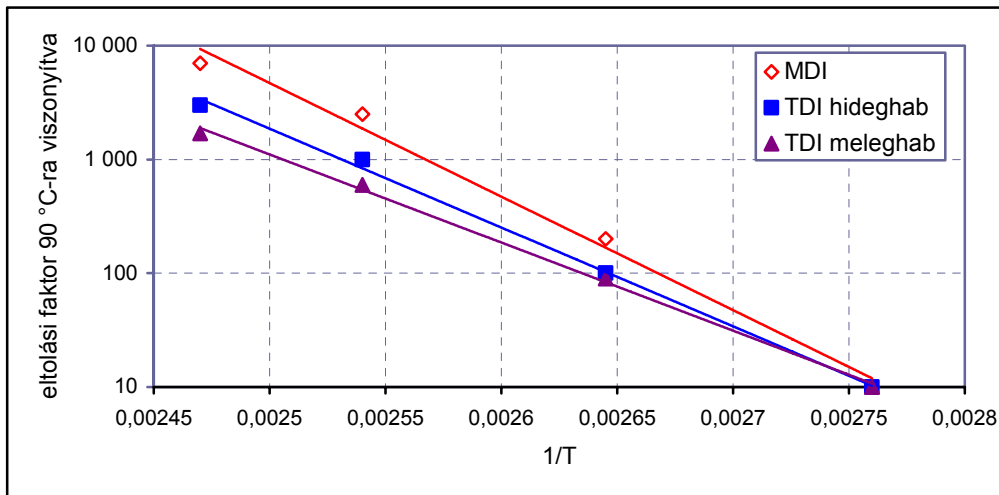
Az egyes autógyártóknak az öregedésre vonatkozó vizsgálati előírásai és a megengedett keménységváltozási értékek is nagyon különböznek annak ellenére, hogy a követelmény természetesen azonos: az ülészet megfelelő minősége az autó teljes élettartama alatt. Mindezt nagyon szemléletesen mutatja a 2. ábra, amelyen az MDI hab 90 és 120 °C-os mestergörbéje mellett látható három autógyár (OEM) előírása is. Az 1. és a 3. OEM 120 °C-os öregítésre adja meg számszerű követelményeit, a 2. OEM pedig 90 °C-ra. A vizsgált MDI hab az 1. és a 2. OEM követelményeit kielégíti, a 3. számú OEM 120 °C-ra előírt követelménye azonban kívül esik a vonatkozó mestergörbén.



2. ábra Az MDI hab 90 és 120 °C-os mestergörbéje és három OEM specifikáció

Az eredeti kérdés megválaszolásaként igazolódott, hogy a habok öregedési viselkedésének jellemzésére elegendő egy – célszerűen egyeztetett – hőmérsékleten elvégzett öregítési szimuláció. A projektben résztvevők javasolják az autoklávban 120 °C-on végzett vizsgálatot, amelynek egységes elfogadása jelentős megtakarításokat eredményezhet.

90 °C alatti hőmérsékletre nincsenek mérési adatok, de feltételezhető, hogy a lebomlás mechanizmusa az alacsonyabb hőmérsékleteken is azonos a 90–130 °C közötti folyamatokéval, aminek alapján megalapozottan extrapolálhatók az eredmények az alacsonyabb hőmérsékletekre. Ennek érdekében a vizsgált tartományban előállították az Arrhenius diagramokat, azaz az idő/hőmérséklet eltolási faktoroknak a reciproka hőmérséklettől való függését (3. ábra). A görbék meredekségéből kiszámítható aktiválási energiákat a három vizsgált habtípusra a 2. táblázat mutatja. A habok aktiválási energiája közel áll egymáshoz, és mindhárom a szokásos kémiai reakcióenergiák nagyságrendjében van.



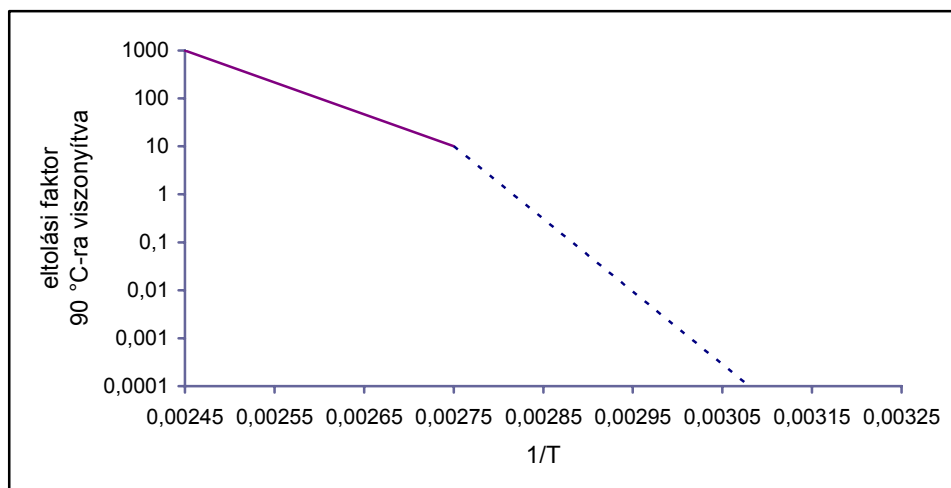
3. ábra Az eltolási faktorok Arrhenius diagramjai

2. táblázat

A vizsgált habok lebomlásának aktiválási energiái

Habtípus	Ea*/R	Ea* (kJ)
MDI	24 109	201
TDI	21 293	178
TDI-meleghab	19 660	164

A 4. ábrán az MDI hab példáján az alacsonyabb hőmérsékletekre való extrapolálás eredménye látható. Az extrapolált görbe alapján 40 °C-on kapott eltolási faktor szerint ezen a hőmérsékleten 34 000-szer hosszabb idő alatt lép fel ugyanolyan lebomlás, mint 90 °C-on. Vagyis a laboratóriumban 200 órás 90 °C-on végzett öregítés során megfigyelt keménységcsökkenés alacsonyabb hőmérsékleten, 40 °C-on, telített gőzben, azaz trópusi körülmények között csak 775 év után lép fel.



4. ábra Az MDI hab Arrhenius görbéjének extrapolálása 40 °C-ra

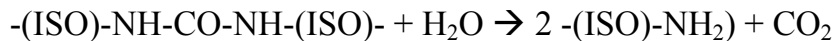
## Az öregedési folyamat mechanizmusa

A PUR habok szerkezetét két különböző kémiai csoport jellemzi, az uretáncsoportok az izocianát és a polioliol reakciójából és a polikarbamid-csoportok (amorf vagy kristályos tartományokba rendeződve), amelyek az izocianát és a víz reakciójában keletkeznek. A vízgőz jelenlétében végbemenő öregedés során az alábbi reakciók játszódnak le:

a) az uretánkötések hidrolízise:



b) a karbamidszerkezetek hidrolízise:



A keménység csökkenésével mindhárom habnál tömegvesztést (max. 2,5%) is mértek, amelyet nyilvánvalóan a reakció során felszabaduló CO<sub>2</sub> okoz. Az MDI habminta 27 g tömege az öregítés hatására 0,36 g-mal csökkent, miközben a keménységváltozás 65%-os volt. Az összetétel alapján a 27 g tömegű minta 8,91 meq uretánkötést és 32,94 karbamidkötést tartalmaz. Feltételezve, hogy a kétféle kötés hidrolízisének valószínűsége azonos, adódik, hogy a kötések 20%-a hidrolizál és eredményezi a keménység 65%-os csökkenését.

A fenti tömegvesztéshez 0,15g (8,33 meq) víz szükséges. Az autoklávban 130 °C-on literenként 1,45 g bőven elegendő a hidrolízishez. Általában is igaz, hogy a természetesen nedves környezetben a rendelkezésre álló vízmennyiség mindig felülmúlja a hidrolízishez szükséges mennyiséget, ezért az öregedésben nem a vízgőz nyomása, hanem a hőmérséklet a meghatározó.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Latz, H.; Holz Ch.: Jubiläum der Vielseitigkeit = Kunststoffe, 102. k. 10. sz. 2012. p. 134–136.

Fluhr, A.; Kamprath, A.: Beschleunigte Feucht-Wärme-Alterung von Polyurethan-Formteilen = Kunststoffe, 102. k. 8. sz. 2012. p. 28–36.