

Mikor éri el a fröccsöntött formadarab stabil méreteit?

2. rész Az amorf polimerek zsugorodása, ill. a polimerek méretváltozása a körülmények hatására

A fröccsöntő üzemekben természetes jelenségnek tartják, hogy a szerszámból kivett, még meleg formadarab további hülése közben zsugorodik, amit a szerszám méreteinek tervezésekor figyelembe kell venni. Végso méreteit a darab stabilizálódása után éri el. De hogy mikor válnak stabillá a méretek, az sok mindentől függ. Publikációnk 1. része a részlegesen kristályos polimerek zsugorodását mutatta be, a 2. rész az amorf anyagok zsugorodásával és a méretüket bizonyos körülmények között növelő polimerekkel foglalkozik.

Tárgyszavak: fröccsöntés; formazsugorodás; utózsugorodás; kristályosodás; amorf polimerek; méretnövekedés; hőtágulás.

A fröccsöntő szerszámból kiemelt és még meleg formadarab hülése közben zsugorodik. Hogy milyen mértékben, az alapvetően a darab alapanyagától függ. A részlegesen kristályos polimerek erősebben zsugorodnak, mint az amorfok, és a töltőanyag is mérsékli a zsugorodást. Befolyásolja a zsugorodást a darab formája is; a vékony falú termékek zsugorodása kisebb, mint a vastag falúaké, mert az előbbiek gyorsabban hűlnek le, azaz rövidebb idő alatt érik el egyensúlyi állapotukat. A nagyobb nyomással végzett fröccsöntés kisebb zsugorodást eredményez, és ilyen következménye van az alacsonyabb szerszámhőmérsékletnek is, bár az utóbbi hatás csak időleges..

A szerszám tervezésekor az egyik legfontosabb kérdés: mennyivel legyen nagyobb a szerszámfészek, hogy a termék végso mérete megfeleljen a kívánalomnak?

Mindenki elfogadja azt, hogy a frissen fröccsöntött darab zsugorodása elkerülhetetlen, de abban nincs egyetértés, hogy a kivétel után mennyi idővel kell mérni a méreteket, mikor tekinthetők a darab méretei véglegesnek. Ennek a meghatározása a gyakorlat számára fontos, mert ha a kísérleti gyártás közben tévednek, túl korán határozzák meg a gyártott darab méreteit, a sorozatgyártás megindítása után sok lesz a selejtes darab és csak jelentős anyagi ráfordítással lehet a szerszámot korrigálni.

A zsugorodás vizsgálatokor észlelhető, hogy az első percekben gyorsan csökken a frissen kivett darab mérete, a méretcsökkenés azonban rövid időn belül erősen lassul, a darab aszimptotikusan közeledik egyensúlyi állapotához, azaz végso méreteihez. A zsugorodás a szerszámfészek méretei és az egyensúlyi állapotba került darab méretei közötti különbség.

Az amorf polimerek zsugorodása

A fröccsöntött formadarabok méretváltozásának van a részlegesen kristályosakétól eltérő, másik mechanizmusa is, amely az amorf műanyagokra jellemző. Itt a változások lassabban következnek be és kisebb mértékűek. Nagyméretű darabokon azonban ezek is nehézségeket okozhatnak.

A műanyag-feldolgozók kedvelik az amorf műanyagokat, mert úgy vélik, ezek gyorsabban érik el a stabil állapotot, velük könnyebb mérettűrésen belül maradni. Ez azonban csak a látszat, az amorf anyagokból fröccsöntött formadarabok térfogata folyamatosan csökken. Ezt a folyamatot öregedésnek nevezik, és csak az 1970-es évek óta kutatják az okát.

Minden olyan feldolgozási eljárásban, amelyben megömlesztik, majd megdermesztik a polimert, meg kell találni az egyensúlyt a kész darab tökéletes szerkezete és piacképes ára között. Az optimális szerkezeti stabilitás csak akkor alakul ki, ha rendszerben a polimerláncok számukra ideális módon helyezkednek el, többek között egymástól ideális távolságban vannak. A részlegesen kristályos anyagokban ez az optimális kristályszerkezet révén valósul meg. Amorf anyagokban a láncok optimális elrendeződését termodinamikai egyensúlynak nevezik. Mindkét állapot akkor alakul ki, ha a már megszilárdult formadarabot hosszabb ideig magasabb hőmérsékleten tárolják.

A hosszú hőkezelés azonban nem gazdaságos. Ezért a műanyag-feldolgozók úgy állítják be a feldolgozási folyamatot, hogy termékeik szerkezete (tulajdonságai) kielégítse a velük szemben támasztott gyakorlati követelményeket. Amikor egy amorf műanyagból fröccsöntött formadarab kikerül a fröccsszerszámból, nincsen termodinamikus egyensúlyban, további teljes élettartama alatt azonban megpróbálja ezt elérni. Fizikai öregedése alatt a formadarab térfogata folyamatosan csökken, mert a polimerláncok közelednek egymáshoz, igyekeznek behatolni abba a szabad térfogatba, amely a fröccsöntéskor a gyors hűtés következtében „üresen” maradt. Ennek a folyamatnak a következményeként a darab erősebbé és merevebbé, egyúttal törekenyebbé válik.

A fizikai öregedés sebessége a termék alkalmazási hőmérséklete és a polimer üvegesedési hőmérséklete (T_g -értéke) közötti különbségtől függ. Minél kisebb ez a különbség, annál gyorsabb az öregedés. Nem véletlen, hogy a jelenséget először a poli(etilén-tereftalát) (PET) palackokon figyelték meg.

A fröccsöntött előformából fúvással előállított amorf PET palackok alapanyagának T_g -értéke 78 °C . Ha szobahőmérsékleten tárolják őket, öregedésük lassú, egy-két év kell ahhoz, hogy az öregedés fizikai tulajdonságaikban mérhető legyen. Ha azonban a palackok egy 50 °C -ra is felmelegedő raktárban várnak sorukra, a palackok fala néhány hét alatt törekenyvé válhat.

Tulajdonképpen minden polimer – még az olyan részlegesen kristályosak is, mint a polietilén vagy a polipropilén – tartalmaz amorf tartományokat, amelyekben hasonló öregedési folyamat megy végbe, ennek mértéke és hatása azonban csekély, és a kristályosodásból eredő változások legtöbbször elfedik őket. Kivéve, ha a feldolgozási kö-

rülmények miatt a részlegesen kristályos polimerből fröccsöntött termékekben csak nagyon csekély a kristályosság fok. A poli(éter-éter-ke-ton)-ból (PEEK) és a poli(fenilén-szulfid)-ból (PPS) túl gyors hűtéssel amorfhoz közeli szerkezetű terméket lehet gyártani, amely rövid idő alatt öregedési jelenségeket produkál.

Mivel a fizikai öregedés térfogatcsökkenéssel jár, a darab méretei is megváltoznak. Ennek mértéke csekély, érzékelése kis darabokon nagyon érzékeny mérőeszközöket igényel, vagy csak viszonylag nagy darabokon határozható meg. A PET palackok alkalmazásakor a méretek nem kritikusak, vannak azonban olyan termékek, ahol a μm -ek is számítanak.

Az amorf kemény PVC üvegesedési hőmérséklete $81\text{ }^{\circ}\text{C}$, és hónapok alatt csak nagyon kevéssé változtatja méreteit. Mégis előfordulhat, hogy szobahőmérsékleten hosszabb idő alatt a polimer „elmászik” a rányomtatott szöveg alól.

Ez a folyamat lelassítható szobahőmérséklet alatti térben, de teljesen csak egy kritikus hőmérséklet, az ún. β -átmenet hőmérséklete alatt áll le. Ez a kritikus hőmérséklet a legtöbb polimer esetében nagyon alacsony (a kemény PVC-é $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a polikarbonáté $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), és a termékeket ilyen hőmérsékleten tárolni nagyon költséges lenne, alkalmazási hőmérsékletként pedig szóba se jöhetne.

Polimerek, amelyek méretei tároláskor növekedhetnek

Vannak olyan polimerek, amelyek tárolás alatt növelik méreteiket. A növekedést környezeti hatások okozzák. Legjobb példa erre a poliamid, amely a környezet levegőjéből nedvességet vesz fel. Számos higroszkópos polimer teszi ugyanezt, legfeljebb kisebb mértékben. Legtöbbjük vízfelvétele normál atmoszférában (35–65% relatív nedvességű levegőből) legfeljebb 0,1–0,2% vizet vesz fel, a poliamid hidrogénkötései révén a levegőből 1,5–2%, vízben tárolva 5–8% vizet abszorbeál.

Ez a vízmennyiség megváltoztatja a polimer mechanikai tulajdonságait. A normál atmoszférában szívós poliamid a téli hónapokban törékennyé válhat, mert a fűtött zárt terekben a levegő nedvességtartalma 5–10%-ra csökken. A fröccsöntők ezért fröccsöntés után azonnal kondicionálják termékeiket, aminek hatása azonban csak átmeneti, a poliamid nedvességtartalma néhány nap, néhány hét vagy néhány hónap alatt környezete nedvességtartalmának megfelelő egyensúlyi állapotra áll be.

A poliamid nedvességfelvétele abban a pillanatban kezdődik, amikor kivették a fröccsszerszámból. A frissen fröccsöntött poliamid nedvességtartalma azonos a fröccsgépbe adagolt granulátuméval, azaz kb. 0,2%. Ezt az állapotot „fröccsszáraz”-nak nevezik. A folyamatos növekedés kb. 2%-ig tart.

A víz a poliamidban lágyítóként viselkedik. Mint ilyen, csökkenti a polimer üvegesedési hőmérsékletét. A leggyakoribb poliamidok (PA6, PA66) T_g -értéke $65\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, nedvességfelvétel hatására $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal lesz alacsonyab. A víz hidrogénkötése ugyanolyan, mint a poliamidé, a vízmolekulák ezért ugyanúgy kötődnek a PA-lánchoz, mint más PA-láncok.

Ha ez bekövetkezik, a kötődő vízmolekulák növelik a polimerláncok közötti távolságot. Minél több vizet vesz fel a PA, annál nagyobb a térfogatnövekedése és az

ezzel járó méretnövekedése. Szobahőmérsékleten a töltetlen PA 0,5–0,6%-os, magasabb hőmérsékleten ennél nagyobb méretnövekedésére lehet számítani. Töltő- és erősítőanyagok mérséklék a méretváltozást, akár 0,1%-ig. Ezért fontos, hogy a feldolgozó és a majdani felhasználó tudja, milyen körülmények között kell a méreteket mérni az első próbagyártáskor.

A poliamid vízfelvétele a műanyagok között igen magasnak számít, néhány műanyag azonban megközelíti ezt. A poli(éter-szulfon) (PSU) és a poli(éter-imid) (PEI) hosszú idő alatt ugyancsak fel tud venni 2% nedvességet. Ezeknek az amorf polimereknek az üvegesedési hőmérséklete azonban nagyon magas (PEI: 216 °C), a nedvességfelvétel ezért jóval kisebb méretnövekedést okoz, mint a poliamidban. Ha ezek a nagyon méretállandónak tartott műanyagok nagyon szélsőséges környezetbe kerülnek, mégis kellemetlen meglepetést okozhatnak, különösen, ha csak nagyon kis túréssel képesek funkciójuknak eleget tenni.

A poliacetált gyakran a poliamid nedvességérzékenység nélküli alternatívájának tekintik. Ezért ritkán szárítják fröccsöntés előtt. Való igaz, hogy a poliacetál szobahőmérsékleten 50% relatív nedvesség mellett legfeljebb 0,2% nedvességet vesz fel és 0,2%-kal duzzad meg. Poláris polimer lévén megfelelő körülmények között azonban megnő az affinitása a víz iránt. 100% relatív nedvességű térben 0,8% vizet is felvehet, méretei pedig 0,7%-kal növekedhetnek.

Egy új eszköz prototípusaiban a 15,2 mm átmérőjű henger és a benne mozgó, poliacetálból készített dugattyú közötti rés megengedett túrése 0,01–0,25 mm között volt. A dugattyú az eszközben szobahőmérsékleten jól működött. A berendezést azonban hosszabb ideig kondicionált térben (85 °C, 95% relatív nedvesség) is tesztelték, ahol az alsó túréshatár közeli méretű dugattyúk megbízhatóan működtek, de azok, amelyek megközelítették a felső túréshatárt, elakadtak.

Méretváltozás a hőmérséklet-változás hatására

A termékek méretezésekor nem szabad figyelmen kívül hagyni azok hőtágulását. Az anyagok többsége hőmérséklet-emelkedés hatására tágul, hőmérséklet-csökkenés hatására zsugorodik.

A párizsi Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Hivatalban (International Bureau of Weights and Measures) egy 90% platinából és 10% iridiumból készült rudat őriznek gondosan kondicionált térben 0 °C-on. A rúdon két finoman bevéselt jel látható, a távolság közöttük pontosan egy méter. Több mint 70 év óta ez a rúd adja meg a nemzetközi SI rendszer alapegységét, a métert. A hosszúság alapegységét azért kell ilyen szigorú körülmények között meghatározni, mert bármilyen anyagból készített tárgy méretei függenek a hőmérséklettől. A méretváltozás mértékét az anyag hőtágulási együtthatója határozza meg. A legtöbb fémes anyag hőtágulási együtthatója 10×10^{-6} m/m·°C körül van, a legtöbb töltetlen polimeré kb. egy nagyságrenddel nagyobb.

Egy töltetlen poli(butilén-tereftalát)-ból (PBT) készített kb. 5 inch (127 mm) magas, alul lezárt henger alakú fröccsöntött nyomtatóalkatrész mélységének az alsó peremtől a felsőig számítva $4,941 + 0,008$ inch-nek ($125,5014 + 0,2032$ mm) kellett len-

nie. Ennek a tőrésnek a betartása sok gondot okozott, mert a henger falvastagsága 0,250 inch (6,35 mm) volt, és a darab 2 óra alatt sem érte el stabil méreteit. Ezt a nehézséget néhány kritikus ponton meghatározott méret időbeli változásának meghatározásával és grafikus ábrázolásával oldották meg. A kérdéses darab azonban még évekig okozott váratlan bonyodalmakat. A félkész darabot megmunkálásra elvitték egy másik részlegbe, innen visszaérkezve ellenőrzés után elküldték a megrendelőnek. Egy alkalommal téli időszakban a visszaérkező darabokat a szabadban tették le, ahol -12 °C-os hőmérséklet volt, 35 °C-kal kevesebb a szobahőmérsékletnél. A minőség-ellenőrző laboratóriumból egy ember lement és a helyszínen ellenőrizte a kritikus méreteket (a rakományt túl nehéznek találta, nem volt kedve felcipelni a laborba). Valamennyi darab méreten aluli volt. Mielőtt kitért volna a pánik, a főnöke mégis felhordatta vele a küldeményt, és miután szobahőmérsékletre melegedett, megismételtette a mérést. Csodák csodájára a darabok tökéletesek voltak, és beépítve a nyomtatóba, kifogástalanul működtek. A PBT hőtágulási együtthatója 0,000075 inch/inch·°C, amely 35 °C-os hőmérséklet-csökkenéssel és 5 inch hosszúsággal számítva 0,013 inch (0,33 mm) rövidülést okozott, azaz szinte teljes egészében igénybe vette a nyomtatás tőrését. Ez az eset nagyon látványosan demonstrálta azt, hogy a kritikus méreteket csak pontosan előírt körülmények között szabad mérni.

Amikor a korai 1980-as években egy fröccsöntő üzemben a statisztikai folyamat-szabályozás (SPC, statistical process control) bevezetésével bajlódtak, a kezdeti eredmények csalódást okoztak. Eleinte az új rendszer telepítőinek hozzá nem értésére gyanakodtak. Hosszú elemzések és próbálkozások után rájöttek arra, hogy az akkor még kondicionálás nélküli üzemtérben a nyári melegben a kora reggeli és kora délutáni hőmérséklet közötti különbség sokszorosa volt annak (akár 28 °C is), mint amelyet a szabályozórendszer ki tudott egyenlíteni. A legforróbb órákban gyártott darabok kevesebbet zsugorodtak, mint a hűvösebb periódusban előállítottak. A klimatizált üzemben a szabályozórendszer is működött.

Még egy megjegyzés a méretstabilitásról. Még ha elérte is a fröccsöntött termék a stabil állapotot, más és más környezetben más és más méreteket fognak mérni rajta.

Összeállította: Pál Károlyné

Sepe, M.: Dimensional stability after molding: Part 3 = Plastics Technology, 2013 márc. www.ptonline.com

Sepe, M.: Dimensional stability after molding: Part 4 = Plastics Technology, 2013 ápr. www.ptonline.com

Sepe, M.: Dimensional stability after molding: Part 5 = Plastics Technology, 2013 máj. www.ptonline.com