

A PET szerkezetének és mechanikai tulajdonságainak változása utóhőkezelés hatására

A PET structure and mechanical properties changes under post-heat treatment

HANSÁGHY Pál^{1,2}, DR. BATA Attila¹, DR. RONKAY Ferenc²

¹Neumann János Egyetem, GAMF Kar, 6000 Kecskemét, Izsáki út 10.,
hansaghy.pal@nje.hu, www.nje.hu

²Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, 1034 Budapest, Bécsi út 96/b,
www.uni-obuda.hu

Abstract

This research examines the effect of post-heat treatment on the structural and mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET). The study investigates how heat treatment modifies PET's crystallinity, which directly impacts its mechanical performance. Various heat treatment parameters were applied, and the resulting changes were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) and tensile tests. The findings demonstrate that higher crystallinity enhances PET's mechanical stability but may reduce ductility, providing insights for optimizing PET applications

Keywords: PET, crystallinity, post-heat treatment, mechanical properties, differential scanning calorimetry

Kivonat

Jelen kutatás a polietilén-tereftalát (PET) utóhőkezelésének hatásait vizsgálja a szerkezeti és mechanikai tulajdonságokra. A vizsgálatok célja a hőkezelés hatására bekövetkező kristályosságváltozás elemzése, amely közvetlenül befolyásolja a PET mechanikai teljesítményét. Különböző hőkezelési paramétereket alkalmaztunk, a változásokat differenciál pásztázó kalorimetriával (DSC) és szakítóvizsgálatokkal elemeztük. Az eredmények szerint a megnövekedett kristályosság javítja a PET mechanikai stabilitását, de csökkentheti a nyúlási képességét, ami segíthet az optimális alkalmazási feltételek meghatározásában.

Kulcsszavak: PET, kristályosság, utóhőkezelés, mechanikai tulajdonságok, differenciál pásztázó kalorimetria

1. BEVEZETÉS

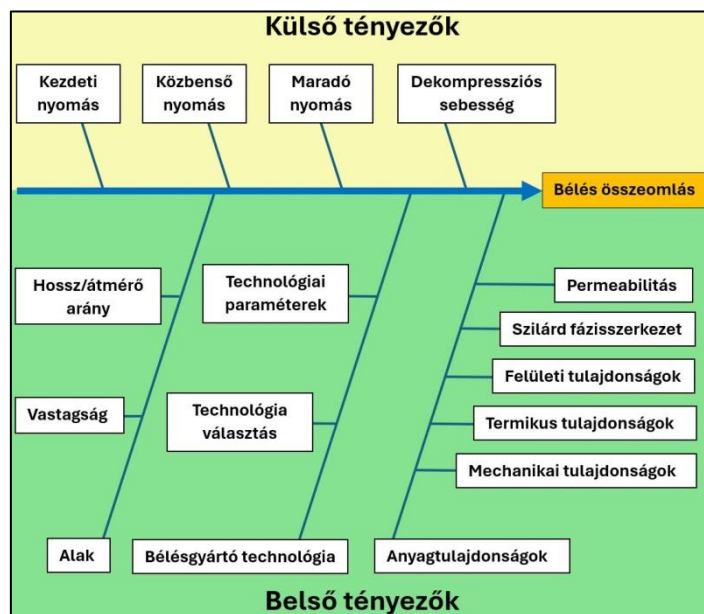
Ez a cikk egy nagyobb kutatás első lépéseit mutatja be, amelynek célja olyan műanyag alapú anyagok fejlesztése, amelyek alkalmasak sűrített hidrogéngáz tárolására Type 4-es és később Type 5-ös nyomástartó tartályokban. A Type 4-es tartályok szerkezete jellemzően kompozit külső burkolatból és egy belső polimer linerből áll, amely kritikus szerepet játszik a hidrogén tárolásának biztonságában. A kutatás fókuszában jelenleg a polietilén-tereftalát (PET) alapú linerek kristályosságának és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata áll, mivel ez az anyag ígéretes alacsony hidrogén-permeabilitása és jó feldolgozhatósága miatt.

A cikk célja, hogy bemutassa a PET utólagos hőkezelésének hatását a kristályosodásra és a mechanikai tulajdonságokra, amely vizsgálat elengedhetetlen lépés a hosszú távon hidrogéntárolásra is alkalmas anyagstruktúrák kialakítása felé.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az irodalomkutatást a sűrített hidrogéngáz tárolási lehetőségeinek átfogó áttekintésével kezdtük, amely során a tartályok fejlődésére és típusaira helyeztük a hangsúlyt. Az öt fő tartálytípus (Type 1-től Type 5-ig) közül a Type 4-es tartályokra összpontosítottunk, amelyek kompozit burkolattal és polimer linerekkel rendelkeznek. Ezek a tartályok jelentős előrelépést jelentenek a hidrogéntárolási technológiákban, mivel könnyűek és magas nyomásnak ellenállóak. [1];[2]

A Type 4-es tartályok tanulmányozása során a bélésösszeomlás és a töltési-leeresztési ciklusok során fellépő problémák kerültek előtérbe. Pepin és társai [2] tanulmányukban rámutattak arra, hogy a polimer linerek meghibásodását leginkább a nagy nyomású környezet, a hőmérsékletváltozások, és az ismétlődő mechanikai terhelések idézik elő. Kis Dávid és társai [3] azt is feltárták, hogy a kutatások főként külső tényezőkre összpontosítottak, és az alábbi Ishikawa diagrammon jól szemléltetik, hogy a külső tényezőkhöz kívül milyen belső tényezőket kell figyelembe venni a bélésösszeomlás vizsgálatakor.

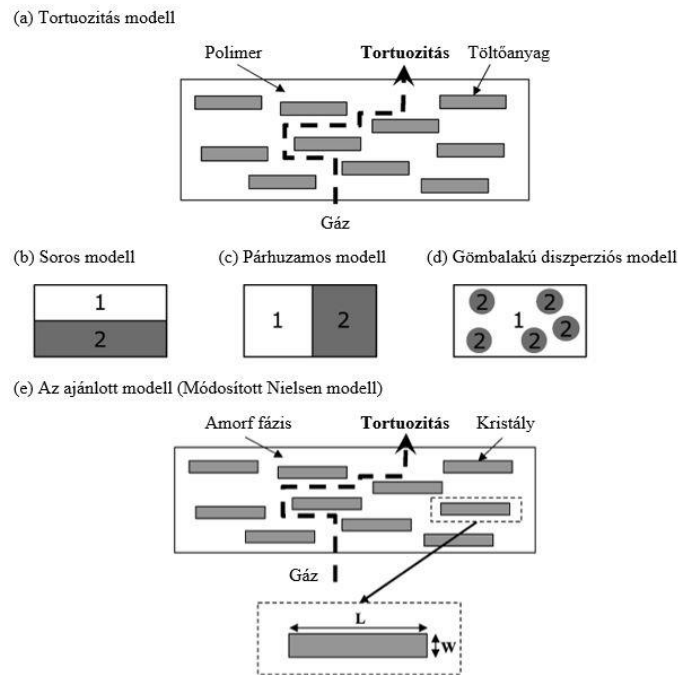


1. ábra. Ishikawa diagram a bélésösszeomlásának befolyásoló tényezőivel [3]

Az 1. ábrán jól látható, hogy az anyagtulajdonságok nagy szerepet játszanak a bélésösszeomlásban. A kutatásunk során az anyagtulajdonságokat szeretnénk tanulmányozni, és az egyes tulajdonságok közötti összefüggéseket feltárni. A PA6-alapú linerek vizsgálatában Kis Dávid és munkatársai jelentős előrelépést értek el [3]. Az ő munkájuk alapozta meg a további kutatási irányunkat, ugyanakkor a PET alapanyag alkalmazása mellett döntöttünk, mivel ennek az anyagnak alacsonyabb hidrogénáteresztő képessége van, valamint a hidegkristályképződési tulajdonságai is kedvezőek. Hiroyuki Kanesugi és társai [4] azt találták, hogy a magasabb kristályossági hányad elősegíti a hidrogén permeabilitás csökkentését, ami kritikus tényező a Type 4-es tartályok fejlesztésében.

Az irodalom továbbá számos vizsgálati módszert azonosított, amelyek közvetlenül kapcsolódnak a PET linerek fejlesztéséhez. Például Panagiotis G. Karagiannidis és társai [5] részletesen vizsgálták a kristályossági hányad és a mechanikai tulajdonságok közötti összefüggéseket. Munkájukban DSC elemzést használtak a hőkezelési paraméterek hatásának feltárására, valamint szakítóvizsgálatokkal elemezték a mechanikai tulajdonságok változásait. A DSC lehetőséget nyújtott a kristályos és amorf fázisok arányának pontos meghatározására, míg a szakítóvizsgálatok az anyag szilárdságának és rugalmasságának változásait tárták fel. Ezen kívül FTIR spektroszkópiás elemzéseket is végeztek, hogy meghatározzák a kristályossági hányadot. Az FTIR lehetőséget nyújtott a molekuláris kötések azonosítására, amelyek szoros összefüggésben állnak a kristályos és amorf részek arányával.

Hiroyuki Kanesugi és munkatársai hidrogén permeabilitási modellt dolgoztak ki kristályos polimerekre, amely különösen hasznosnak bizonyult a nagy nyomású hidrogéntárolás szempontjából. Modelljük alapján a hidrogénáteresztő képesség alacsonyabb, ha a kristályossági hányad magasabb, mivel a kristályos fázisok akadályozzák a hidrogén diffúzióját. Hidrogén áteresztési tesztekkel végeztek magas (HPHP) és alacsony (TDA) nyomáson, a PVT és DSC vizsgálatok mellett széles szögű röntgendiffrakciót (WAXS) alkalmaztak. A kristályos rétegek méretét a Scherrer-egyenlet segítségével határozták meg. A kis szögű röntgendiffrakciót (SAXS) a lamellák közötti távolság mérésére használták. Ez segítette megérteni a kristályos szerkezet pontos elrendezését és annak hatását a hidrogén áteresztésére. A minták sűrűségét is mérték, az áteresztési vizsgálatok mellett a többi vizsgálatra azért volt szükség, hogy egy modell alapján meg tudják becsülni az áteresztési képességet. A 2. ábrán bemutatják a meglévő modelleket és az általuk használt modellt. [4]



2. ábra. Gáz áteresztési modellek (a) tortuozitás modell; (b) soros modell; (c) párhuzamos modell; (d) gömb alakú diszperziós modell; (e) Az ajánlott modell (Módosított Nielsen modell) [4]

Az ajánlott modell a módosított Nielsen modell. Ez a modell a töltött kompozitokra vonatkozott eredetileg, de ők úgy alkalmazták, hogy a kristályokat tekintették töltőanyagnak ezek akadályozzák a hidrogén áteresztését, az amorf részeken pedig figyelembe veszi a modell a szabadterefogat változását. A modell figyelembe veszi továbbá a tortuozitást, ami egyfajta kanyargos útvonalat jelent minél magasabb ez az érték annál hosszabb és bonyolultabb az útvonal, ami értelemszerűen csökkenti permeabilitást. Kristályos polimereknél fontos szerepe van mivel a kristályos részek akadályozzák a hidrogénmolekulák áthaladását ezért azok az amorf részeken közlekednek. A következő érdekesség a szabadterefogat, ami a polimer amorf részében a láncok közötti üres terület itt közlekedik a hidrogén, ahogy a nyomás nő úgy ez a szabad terfogat csökkenhet mert összenyomódik, ezáltal csökken a diffúzió és a diffúziós együttható is. Ezt PVT módszerrel mérték. Kidolgoztak egy olyan áteresztési modellt, ami figyelembe vette a szabadterefogatot, tortuozitást és a nyomásfüggést, ezt alkalmazzák különböző kristályossági fokú polimereken, melyek fröccsöntéssel extrudálással és fúvással is készülhetnek. [4];[6];[7]

A PET hidegkristályosodási képessége ismeretében és a fenti irodalmi eredmények alapján állítottuk össze a kísérleti tervet, amelyben a PET anyag tulajdonságainak részletes elemzésére összpontosítunk. A terv tartalmazta a hőkezelési paraméterek változtatását (120°C, 150°C), a kristályossági hányad mérését DSC-vel, valamint a mechanikai vizsgálatokat különböző alakváltozási sebességekkel.

3. FELHASZNÁLT ALAPANYAG ÉS TECHNOLÓGIÁK

3.1. Felhasznált alapanyag

A vizsgálatokhoz NEOPET 80 típusú, élelmiszeripari minősítésű PET kopoliésztert használtunk, amely kiváló mechanikai és gázzáró tulajdonságokkal, valamint alacsony acetaldehyd-tartalommal rendelkezik. Az alapanyag granulált formában került feldolgozásra. Fröccsöntéssel, ISO 527-2 1A szabványnak megfelelő próbatesteket készítettünk.

3.2. Alkalmazott technológiák és vizsgálati módszerek

A fröccsöntött próbatestek hőkezelését 120 °C és 150 °C hőmérsékleten végeztük el, különböző hőtartási időkkel: 5, 10, 15 és 30 perc. A kezeléseket laboratóriumi kemencében hajtottuk végre, a próbatesteket a megadott idő elteltével azonnal jeges vízbe helyeztük, hogy a kristályosodási folyamatot megállítsuk.

A szakítóvizsgálatokat Instron 3366 típusú univerzális anyagvizsgáló berendezéssel végeztük. Elsőként hőkezeletlen mintákon vizsgáltuk az alakváltozási sebesség hatását, 5, 10, 20, 50, 100, 200 és 500

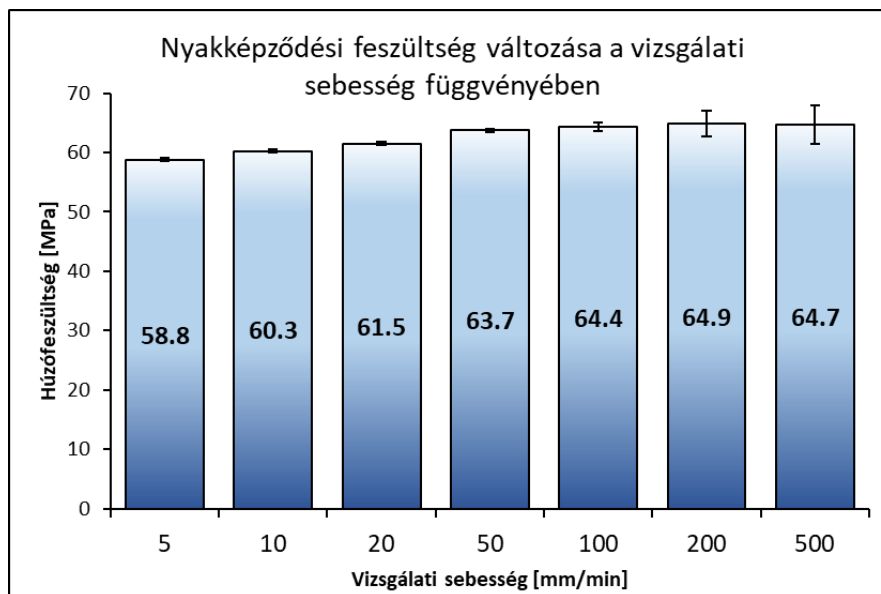
mm/min sebességekkel. A cél az volt, hogy meghatározzuk a hőkezelt próbatestek vizsgálatához legalkalmasabb sebességet. A kísérletek alapján a 10 mm/min sebességet választottuk a további vizsgálatokhoz.

A kristályos hányad meghatározását TA Instruments Q200 típusú differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC) végeztük, fűt–hűt–fűt programmal. A mérési tartomány 30 °C-tól 280 °C-ig terjedt, 20 °C/perc sebességű fűtés és hűtés mellett, nitrogén atmoszférában. A cél a kristályos és amorf fázisok arányának meghatározása volt.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

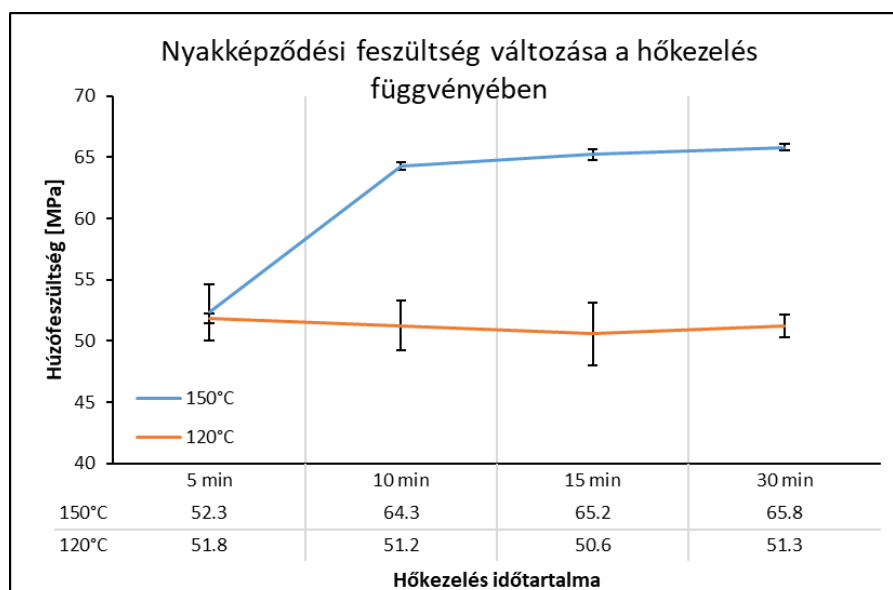
4.1 Szakítóvizsgálatok

Az alakváltozási sebesség hatásának vizsgálatánál az eredmények az elvártaknak megfelelően alakultak, a további vizsgálatokhoz a 10 mm/perces alakváltozási sebességet választottuk.



2. ábra. Nyakképződési feszültség változása a vizsgálati sebesség függvényében

A hőkezelt darabok vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a 120°C hőkezelésnek a mechanikai tulajdonságokra nem volt jelentős hatása az átlagértékekben inkább csökkenést tapasztaltunk. Az 5 percig tartó 150°C-os hőkezelés nem volt hatással a mechanikai tulajdonságokra, viszont 10 perc után már növekedést tapasztaltunk a mechanikai tulajdonságokban (3. ábra).



3. ábra. Nyakképződési feszültség változása a hőkezelés függvényében

4.2 DSC vizsgálatok

A DSC vizsgálatok során az első felfűtés görbéit használtuk, meghatároztuk a hidegkristály képződés és a kristályolvadás entalpiáját. A következő egyenlet segítségével meghatároztuk a minták kristályos fázisának arányát. A mért és számolt értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100$$

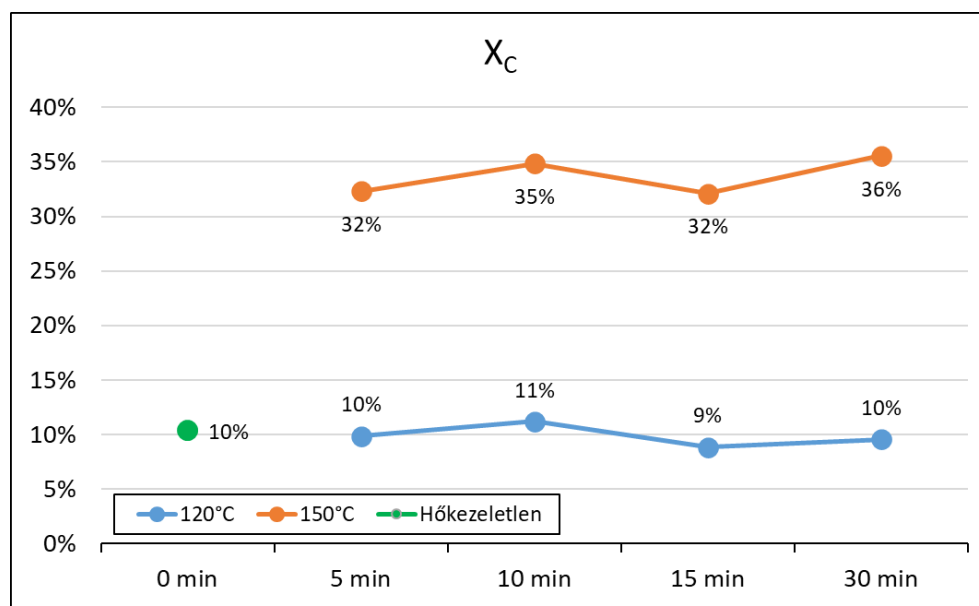
ahol:

- ΔH_m : az olvadáshő (a minta olvadásakor mért entalpiaváltozás, [J/g])
- ΔH_c : a hidegkristályosodás entalpiája (ha van, [J/g])
- ΔH_m^0 : a 100%-ban kristályos PET elméleti olvadáshője **144 J/g**
- X_c : a kristályos hányad százalékos formában [%]

1. táblázat DSC vizsgálatok eredményei

DSC vizsgálat eredményei							
Hőkezelés		T _g [°C]	Hidegkristály		Kristályolvadás		X _c [%]
Hőmérséklet	Időtartam		T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	
Hőkezeletlen		78	146	35.74	247	50.66	10%
120°C	5 min	75	145	35.92	248	50.12	10%
	10 min	76	140	32.28	248	48.41	11%
	15 min	77	142	33.90	248	46.64	9%
	30 min	76	132	35.40	249	49.19	10%
150°C	5 min	77	128	3.67	248	50.18	32%
	10 min	83	156	1.76	248	51.92	35%
	15 min	83	-	-	247	46.25	32%
	30 min	84	-	-	248	51.22	36%

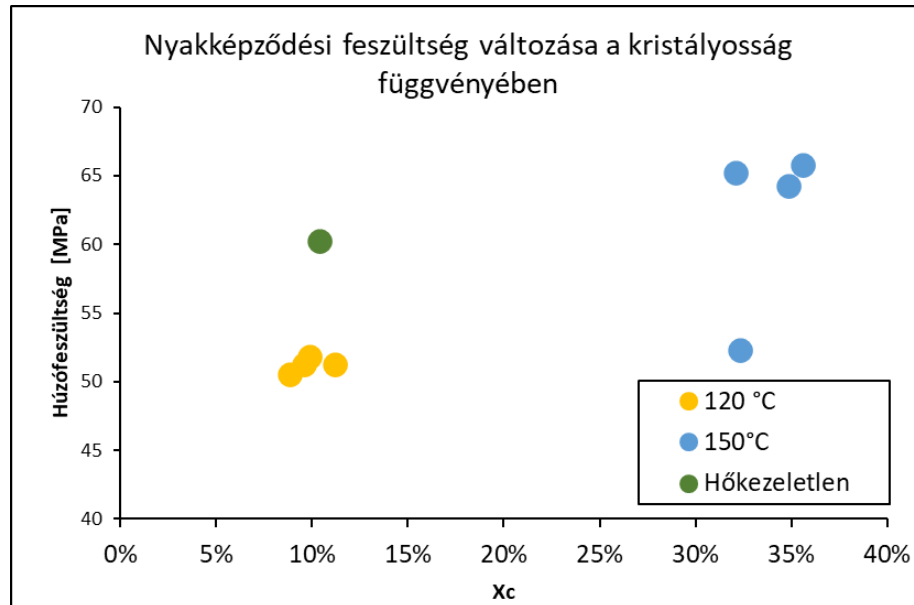
A számolt X_c értékeket a hőkezelés időtartalmának függvényében a 4. ábrán mutatjuk be. Az eredményekből látszik, hogy a 120°C-os hőkezelés nem volt hatással a minták kristályos hányadára, a 150°C-os hőkezelés esetén már 5 perc is elegendő volt, hogy megközelítsük az elérhető maximális kristályos hányadot.



4. ábra. Kristályos hányad a hőkezelési idők függvényében

4.3 Eredmények összehasonlítása

A mechanikai tulajdonságokat ábrázoltuk a kristályos hányad függvényében az 5. ábrán. A kapott eredményekből azt a következtetést lehet levonni, hogy a 120°C-os hőkezelések nem változtattak a minta kristályszerkezetén, ellemben a mechanikai tulajdonságok csökkenést mutattak. Ebből arra következtetünk, hogy a 120°C-os hőkezelés egyfajta feszültségcsökkentő hőkezelésként hatott. A 150°C-os hőkezelések már megváltoztatták a minták kristályos hányadát viszont a mechanikai tulajdonságokban csak 10 percnél hosszabb ideig tartó hőkezelések esetén tapasztaltunk növekedést. A 150°C-on 5 percig hőkezelt minták a szakítóvizsgálat során a 120°C-os hőkezeléshez hasonlóan viselkedtek.



5. ábra. Nyakképződési feszültség a kristályos hányad függvényében

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a PET utólagos hőkezelése jelentős hatással van a kristályosság mértékére és a mechanikai tulajdonságokra. A 120 °C-on végzett hőkezelés nem eredményezett számottevő kristályosodást, és a mechanikai tulajdonságokban is csak kismértékű csökkenést tapasztaltunk. Ezzel szemben a 150 °C-os hőkezelés már rövid idő után is jelentős mértékű kristályosodást idézett elő, amely 10 perces hőtartás után a mechanikai tulajdonságokban is kedvező változásokat eredményezett.

A kristályos hányad és a mechanikai viselkedés közötti kapcsolat alapján megállapítható, hogy az anyag tulajdonságai célzottan szabályozhatók a hőkezelési paraméterek változtatásával. A további kutatás célja ezen hőkezelési paraméterek – elsősorban a hőmérséklet és az idő – optimalizálása, valamint a kristályszerkezet és permeabilitás összefüggéseinek mélyebb megértése.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Barthelemy H., et al., Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives, International Journal of Hydrogen Energy, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>.
- [2] Pepin J., et al., Determination of key parameters responsible for polymeric liner collapse in hyperbaric type IV hydrogen storage vessels, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.177>.
- [3] Kis D., et al., Mechanical Properties of Clay-Reinforced Polyamide 6 Nanocomposite Liner Materials of Type IV Hydrogen Storage Vessels, Nanomaterials, 2024, 14(17), 1385; <https://doi.org/10.3390/nano14171385>.
- [4] Hiroyuki K., et al., High-pressure hydrogen permeability model for crystalline polymers, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.205>.
- [5] Karagiannidis P. G., Stergiou A. C., Karayannidis G. P., Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films, European Polymer Journal, 2008, 44, 1475–1486, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.02.024>.
- [6] Sung M., et al., Application of PET as a non-metallic liner for the 6.8 L type-4 cylinder based on the hydrogen cycling test, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.061>.
- [7] Yao S., et al., Effect of crystallization on tensile mechanical properties of PET foam: Experiment and model prediction, Polymer Testing, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106649>.