

Új nagy teljesítményű műanyagok megjelenése a piacon

Új monomerek és polimerek kidolgozása hosszú és költséges folyamat. Napjainkban a nagy teljesítményű műszaki műanyagok csoportjában az amorf szerkezetű, hőre lágyuló poliimid piacra dobása számít újdonságnak.

Tárgyszavak: műszaki műanyagok; műanyag-felhasználás; piac; autóiipar; nagy teljesítményű műanyagok; poliimid; PEEK.

A globalizáció hatása a műszaki műanyagok piacára

A műszaki műanyagot gyártó legnagyobb cégek szakemberei és a nemzetközi piacelemzők szerint a globalizáció a műanyag-felhasználást egyre jobban „átrendezi” az utóbbi években, és ez a folyamat várhatóan erősödni fog a jövőben. Az ipari termelés bizonyos részét a költségek csökkentése miatt Ázsiába, Kelet-Európába, Mexikóba stb. helyezik át, aminek az a következménye, hogy a műanyag-felhasználás legnagyobb mértékben ezeken a területeken növekszik. A folyamat jól megfigyelhető a gépjárműgyártás várható alakulására adott prognózisokban.

Ázsiában a személyautó-gyártás (az egyéb kisméretű gépkocsikkal együtt) kb. évi 7,8%-kal fog nőni, aminek következtében a gépkocsi száma a 2005. évi 11,5 millió darabról 2010-re 16,8 millió darabra fog emelkedni. Ezzel szemben a nyugat-európai autógyártók csupán 0,6%-os évi növekedéssel számolhatnak, ami ebben az ötéves periódusban 16,5 millióról 17 millióra emeli a gyártott gépkocsi számát.

Közép-Kelet-Európában egy „új Detroit” kezd kialakulni: a **Skoda** Csehországban, az **Opel** Lengyelországban, a **Suzuki** és az **Opel** Magyarországon, a **Kia** Szlovákiában fokozza már meglévő aktivitását, a **Toyota** és a **Peugeot** pedig terjeszkedik Csehországban. *Az elemzők szerint a műszaki műanyagok piaca nagy valószínűséggel kissé nagyobb ütemben nő, mint az egyes térségek GDP-je, így 2004-2015 között Ázsiában 6% éves növekedés várható, Közép-Kelet-Európában 4,5%, a NAFTA országokban 3%, Nyugat-Európában pedig 2% alatti.* Ugyanakkor a műszaki műanyagok ára nem fog csökkenni.

2005-ben a világ 195 millió tonnás évi műanyag-felhasználásából 8% volt a műszaki műanyagok részesedése. Ebbe a csoportba az alábbi anyagokat sorolták: ABS, ASA, SAN, PA, PC, PMMA, PPO, POM, PBT és a PET műszaki jellegű típusai. A **BASF** konzern elemzője szerint pl. a PA, PBT és POM piaca együttesen 4,04 millió tonna volt 2005-ben, amiből Ázsia 39%-kal, az EU 34%-kal és a NAFTA országok

23%-kal részesedtek. E három anyagfajta felhasználása 2015-ben eléri majd a 7,2 millió tonnát.

A PA 6 és a PA 66 anyagok piaca a közeljövőben várhatóan lassabban fog nőni, mint az 1995–2005 közötti időszakban, így a 2003–2010-es prognózis szerint a PA 6 gyártás 4,1%-kal bővül 1,455 millió tonnára, a PA 66 pedig 3,8%-kal 1,18 millió tonnára. Az **Applied Market Information** (Nagy-Britannia, Bristol) piackutató cég adatai megerősítik a fenti becsléseket, ők a 2005–2010 időszakra PBT-re 5%, PET műszaki anyagokra 4,8%, a PA-ra 4,4%, a PC-re 4,1% éves növekedést jósolnak. Az ABS típusok piaca várhatóan mindössze 0,7% növekedést mutat évente, ezt pedig jelentősen felülmúlja majd a nem műszaki műanyagok felhasználásának évi 2% körüli (a PP-é 2,3%) emelkedése.

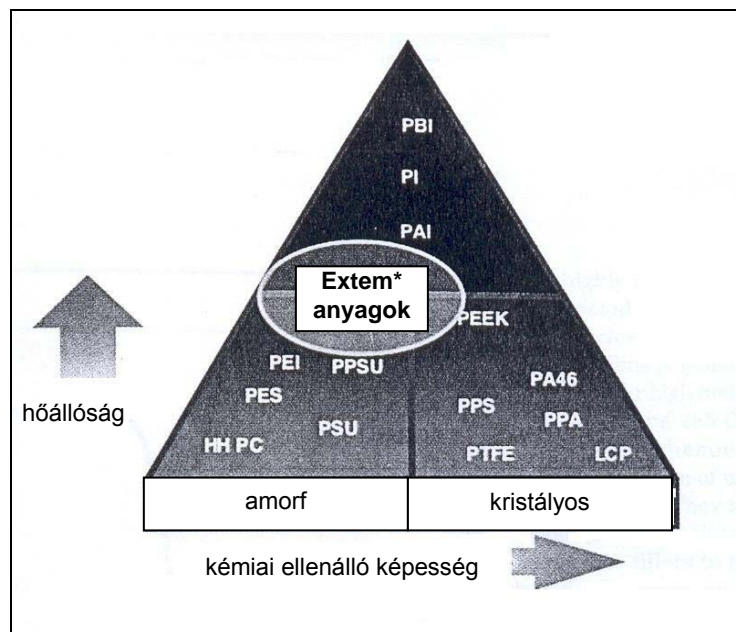
Olasz elemzők szerint várható hogy a kommersz termékek piaca toródik el jobban kelet felé Európából, a speciális műszaki cikkek gyártása továbbra is növekvő tendenciát mutat majd az EU-ban. Ezért például a **Radici** olasz cégcsoport folytatja az új műszaki műanyag típusok fejlesztését, és még az idén üvegszállal erősített, égésgátolt PET típusokat dob a piacra.

Új, nagy teljesítményű műszaki műanyagok

Lassan 150 éve, hogy a londoni világkiállításon bemutatták az első mesterségesen előállított cellulózbázisú műanyagot. Azóta több mint 60 polimer-anyagcsalád van forgalomban, a típusok száma pedig több ezerre tehető. Új monomerek és ezekből új polimerek kifejlesztése azonban az utóbbi évtizedekben lelassult, köszönhetően az igen magas K+F-költségeknek és az új gyártósorok beruházási költségeinek. Ennek ellenére *az utóbbi hónapokban két alapanyaggyártó is jelezte, hogy új műanyagot fejlesztett ki.* A **General Electric** tizenéves K+F-munkával új katalizátort és monomert dolgozott ki, amelyekkel az *Extem* márkanévű, *amorf szerkezetű, hőre lágyuló poliimid (TPI) gyártását sikerült megvalósítania.* Az *Extem* tulajdonképpen a GE által 20 éve gyártott *Ultem* poli(éter-imid) fejlesztésének egy „mellékterméke”. Az új *Extem* anyagok helyét a nagy teljesítményű anyagok között az *1. ábra* mutatja be.

A TPI fejlesztését az tette időszerűvé, hogy a repüléstechnika, a hadiipar, a gyógyászat és a mélyfúrású olaj- és gázkitermelés olyan hőre lágyuló alapanyagokat igényelt, amelyek igen magas hőmérsékleten is megfelelő szilárdsággal, vegyszerállósággal és méretstabilitással rendelkeznek. A **GE Plastics** szerint az új anyag a termoplasztikus – termoreaktív műanyagok között jelenleg fennálló feldolgozhatóság-igénybevehetőség rést tölti ki majd. *A jelenlegi amorf hőre lágyulók közül az Extemnek legjobb a hőállósága, üvegesedési hőmérséklete 311 °C. Ugyanakkor magas vegyszerállósággal és merevséggel, jó méretstabilitással és lángállósággal bír. Feldolgozható fröccsöntéssel, extrúzióval, így fúvásra, hőformázásra is alkalmas* anélkül, hogy szükséges lenne bármilyen kristályosítás vagy egyéb utókezelés a termék maximális tulajdonságainak eléréséhez. *Az Extem kísérleti üzemi gyártása már megkezdődött az USA-ban, ahol több száz tonnás kapacitás áll rendelkezésre.* 2008-ban egy új spanyolországi GE gyáregység kezdi meg az *Extem* gyártását. Az *Extem* legfontosabb, előbb emlí-

tett felhasználási területei mellett fontosak még az elektromos, elektronikai és félvezető gyártási üzletágak, mivel a különleges fizikai jellemzőknek köszönhetően alkalmas az úgynevezett ólommentes forrasztási technológia megvalósítására. Az autógyártásnál fémekeket helyettesíthet, a gyógyászatban pedig hemokompatibilis membránként is szóba jöhet.



1. ábra A poliimid alapanyagok (Extem) elhelyezkedése az alapanyag-piramison

A nagy teljesítményű műanyagok iránti igény évente mintegy 9%-kal növekszik. Ezek három fő csoportba sorolhatók: az amorf hőre lágyuló műanyagok, a szemikristályos hőre lágyulók és a nem olvadó, imidizált anyagok. Legfontosabb jellemzőjük a tartós hőállóság, vegyszerállóság valamint fontos még a kopásállóság és a lángállóság is. A nagy teljesítményű műanyagok előnyeit és korlátait az 1. táblázat foglalja össze. Az amorf termoplasztok, mint a PEI és a PES üvegesedési hőmérséklete 217 °C és 230 °C, így szilárdságuk, mérettartásuk kiváló emelt hőmérsékleten is, de vegyszerállóságuk viszonylag gyenge. A szemikristályos polimereknek, mint a PEEK és a PPS magas az olvadási hőmérsékletük (334 °C és 285 °C), jó a vegyszerállóságuk, de a termékek megfelelő szilárdsága és merevsége eléréséhez üvegszállal kell erősíteni őket a viszonylag alacsony Tg-értékük miatt (PPS: 85 °C, PEEK: 150 °C).

A manapság forgalomban lévő imidizált anyagok, mint pl. a poli(amid-imid) (PAI) és a hőre keményedő poliimid az amorf és a szemikristályos tulajdonságokat egyesíti magában, de csak alacsony termelékenységgel dolgozhatók fel a hosszú térhálósodási ciklus, az alakadás utáni utóhőkezelés vagy kristályosodás miatt, és az extrudált félkész termékből csak forgácsolással gyártható végtermék. Például a PAI

fröccsönthető ugyan, de ezután 15 napon keresztül utókezelésnek kell alávetni az így készült darabokat, hogy elérjék maximális mechanikai tulajdonságaikat. A szükséges hőkezelés nélkül ugyanis a PAI egy rendkívül törékeny, óvatosan kezelendő kvázi-előforma. Az utókezelés során megy végbe az imidizáció, amely egy térhálós, hővel nem alakítható terméket eredményez.

1. táblázat

Nagy teljesítményű polimerek összehasonlítása

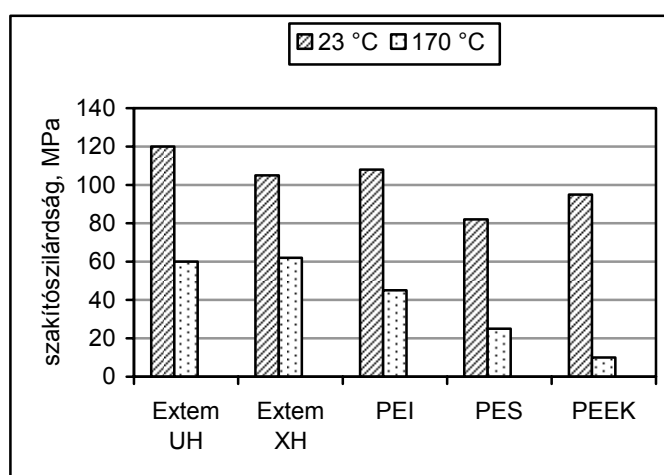
Nagy teljesítményű polimerek családja	Anyagtípus	Előnyök	Hátrányok
Amorf hőre lágyulók	poli(éter-imid) (PEI) poli(éter-szulfon) (PEES) poli(fenil-szulfon) (PPSU)	Szilárdság, merevség, izotróp méretállóság széles hőmérséklet-tartományban	Mérsékelt vegyszerállóság, mérsékelt tartós hőállóság
Szemi-kristályos hőre lágyulók	poli(fenilén-szulfid) (PPS) poli(éter-éter-ke-ton) (PEEK) poliiftálamid (PPA)	Magas olvadási hőmérsékletek, jó vegyszerállóság (sok anyagra), jó kopásállóság	Gyenge méretállóság, mérsékelt kúszásállóság a T _g fölött, töltés nélkül kis merevség magas hőmérsékleteken
Nem olvadó vagy hőre keményedő imidek	Poli(amid-imid) (PAI) Poliimid (PI)	Tartós hőállóság magas hőmérsékleteken is, jó vegyszerállóság (sok anyagra), nagy nyomószilárdság	Imidizálási lépéssel állítható elő (másodlagos térhálósítás vagy kristályosítás révén); behatárolt továbbfeldolgozás, behatárolt újrafeldolgozhatóság

A hőre keményedő poliimidből préseléssel vagy vákuumzsákos/autokláv technikával gyárthatók termékek, illetve ezekből a félkész termékekből vágással, marással, illetve egyéb forgácsolási technikával lehet például fóliát gyártani, hasonlóan a PTFE feldolgozáshoz. A fenti megmunkálás meghatározza a gyártható termékek bonyolultságát.

Az Extem típusok tulajdonságai

A GE Plastics jelenleg 75-féle Extem bázisú lehetséges terméket vizsgál, ezek töltött/erősített kompaundok vagy Utem poli(éter-imid)-del és más műanyagokkal készített keverékek speciális célokra, például fokozott kopásállóság, ESD (elektrosztatikus disszipáció) elérése stb.

Alapvetően két családba sorolhatók a különböző típusok: az *Extem UH*-ba és az *Extem XH*-ba. Az *Extem UH* T_g -je a legnagyobb: 311 °C , és kiváló a vegyszerállósága. Például metilén-kloridban (amely egy rendkívül agresszív oldószer) 24 órás vizsgálat után sem volt elváltozás a fröccsöntött próbatesten, szakadási nyúlása nem változott, míg ugyanilyen vizsgálat során a PEI próbatest berepedezett, és a szakadási nyúlása az eredeti érték 16%-ára esett vissza. Az *Extem XH* T_g -je 267 °C , jobb folyóképességű, mint az *UH* típus. Az *Extem* anyagok különleges mérettartást, magas szilárdági értékeket, merevséget, kúszással szembeni ellenállást mutatnak emelt hőmérsékleten is. Ugyanakkor az átlátszóság, kitűnő lángállóság, csekély füstképződés és a képződött füst alacsony toxikussága, magas oxigénindex (45–47%) jellemzi az *Extem* anyagokat. Hőállóságukat – más anyagokkal összehasonlítva – a 2. ábra adatai szemléltetik.



2. ábra Az *Extem* típusok hőállósága más nagy teljesítményű anyagokkal összehasonlítva

Az *Extem UH* alapanyagcsalád T_g -je változtatható $260\text{--}311\text{ °C}$ között, az első kereskedelmi forgalomba hozott típus fröccsönthető kompaund, amely a DMA vizsgálatok szerint teljesen amorf hőre lágyuló anyag, 280 °C -os T_g -vel. A fenti magas érték lehetővé teszi, hogy a fröccsöntött, natúr (töltőanyagot nem tartalmazó) darabok terhelés alatti behajlási hőmérséklete (HDT-je) 265 °C legyen. Vegyszerállósága kiváló, így például a különösen agresszív oldószerekkel szemben, mint a toluol, a metil-etil-keton, a metilén-klorid és a savak. Versenyképes ezen a területen a térhálósított PAI-vel vagy PI-vel.

Az *Extem XH* anyagok transzparenssek, sötét borostyán színűek, szemben a legtöbb nagy teljesítményű anyaggal, amelyek opak megjelenésűek, fényáteresztésük a látható intervallumban ($400\text{--}700\text{ nm}$) 35%.

Az *Extem XH* típus alkalmas vékony falú termékek (pl. $0,250\text{ mm}$) előállítására is, akár többbélveges fröccsöntő szerszámban. Az ASTM próbafröccsöntés szerinti fröccsöntésnél a ciklus 35 s , hasonlóan az *Ultem*hez.

Az Extem anyagok feldolgozása

Fröccsöntés előtt 0,2%-os nedvességtartalom eléréséig kell szárítani az alapanyagot. Ez 150–175 °C-os hagyományos szárítóban történhet, –29-től –40 °C harmatpontú levegővel 4–6 órán keresztül. A fröccsgép legyen alkalmas 390–420 °C közötti üzemelésre. A szerszámokat olaj- vagy elektromos fűtéssel 160–200 °C közé kell temperálni a maximális folyási út elérése érdekében. A fröccsszerszámokat P20-as vagy ennél erősebb acélból kell készíteni, hogy bírják a szükséges hőterhelést. Rövid prototípusgyártáshoz még alumíniumszerszám is megfelelő. A szerszámok tervezésénél 0,5–0,7% zsugorodással kell számolni. A fröccshenger és csiga anyaga lehet konvencionális, de javasolt az úgynevezett bimetál összetétel. Nitridált anyagok nem használhatók. A csiga L/D viszonya legyen 16:1 és 24:1 közötti, a kompressziós viszony 1,5:1–3:1. Az Extem a nemzetközi szabványoknak megfelelően 100%-ban reciklálható. A szakítószilárdság és nyúlás 95%-ban megmarad reciklált termékénél is. Profilok és fóliák extrudálhatók Extemből 370–405 °C ömledék-hőmérséklettel. Hasonlóképpen fűvott termékek is gyárthatók, és az extrudált fóliák és lemezek hőformázással alakíthatók.

Új PEEK típusok a Solvaytól

A **Solvay Advanced Polymers** (USA) másik új, különleges teljesítményű alapanyagcsaládja a *SolvaSpire* márkanevű PEEK anyagait foglalja magában. A palettán öt új termék sorakozik:

- *KetaSpire*, a korábbi Victrex PEEK helyettesítésére,
- *AvaSpire*, modifikált PEEK, alacsonyabb áron és kisebb teljesítménnyel,
- *PrimoSpire*, önerősítő polifenilén (SRP),
- *EpiSpire*, magas hőállóságú szulfon (HTS).

A Solvay versenyben van több olyan céggel, amelyek egy-egy típust gyártanak a fenti palettáról, ilyen például a **Victrex USA Inc.** a PEEK kidolgozója, a **Degussa**, a **Mitsui Chemicals America** és nem utolsósorban a **GE** az új TPI-típusaival. A hőre keményedő PI-ek, mint például a **Dupont Kapton** fóliája és *VespeI* félkész termékei szintén vetélytársként jelentkeznek.

A *KetaSpire* PEEK por vagy granulátum formájában kerül feldolgozásra. T_g-je 148 °C, HDT-je 315 °C, tartós használati hőmérséklete 240 °C. Két erősítő anyag nélküli típusának HDT-je 162 °C. Jellemzője még a nagyfokú ellenállás szerves oldószerrel, savakkal, bázisokkal szemben, nagy kopásállóság és kifáradással szembeni ellenállás. Létezik 30% üveg- illetve szénszál-erősítésű típusa is. A natúr *KetaSpire* folyási száma (MFI-je) 3–36 g/10 min. 400 °C-on. A javasolt felhasználási területek: vegyipar, gyógyászati sterilizálás, elektronika, félvezetőipar.

Az *AvaSpire* típusok mintegy 15%-kal olcsóbbak a standard PEEK típusoknál, erősítés nélküli és üvegszállal erősített (40%-ig) típusok kaphatók. Merevségük kiváló, de vegyszerállóságuk és szilárdságuk nem éri el az eredeti PEEK szintjét.

A *KetaSpire* és az *AvaSpire* típusok fröccsönthetők és extrudálhatók hagyományos berendezéseken. Az alapanyagokat már gyártják az USA-ban, 2008 elején pedig Indiában kezdi a gyártást egy 500 tonnás üzem.

A *PrimoSpire*, a Solvay új önerősítő polimerje amorf anyag, különleges szívóssággal, szilárdsággal, keménységgel és kopásállósággal. A merev rúdhoz hasonló polimer láncszerkezet egészen kivételes, *241 MPa nyomószilárdságot biztosít az anyagnak, ez a hőre lágyuló műanyagok közül az egyik legnagyobb érték, amely jelenleg elérhető.* Az egyéb fontos alaptulajdonságok: alacsony vízfelvétel, jó vegyszerállóság, anyagában jó lángállóság, kitűnő hidegállóság és 60%-kal nagyobb szilárdság és merevség, mint a nem erősített PEEK-é és az amorf PEI-é. A *PrimoSpire 120* típus fröccsajtolásra és extrudálásra javasolt, a 250-es típus pedig fröccsöntésre és extrúzióra. A felhasználási területek: repülés- és ürtechnológia, sebészeti eszközök, gyógyászati edények, félvezetőgyártás, nagy szilárdságú csövek gyártása. Az első megvalósult alkalmazás: csipvizsgáló-foglalat gyártása. A fejlesztők dolgoznak kis térfogatsűrűségű habosított anyagok és extrudált fóliák előállításán is. A *PrimoSpire* anyagok ára 120 USD/kg körüli, kb. 20%-kal magasabb, mint a standard PEEK ára.

A Solvay új magas hőállóságú poliszulfonját, az *EpiSpire-t* 2007-től dobja piacra. Tg-je 245–265 °C, HDT-je 235–255 °C (1,82 MPa-terhelésnél).

A Solvay *Torlon* néven gyárt PAI anyagokat. 2007-ben új, jó kopásállóságú, kis sűrűlési együtthatójú típusok jelennek meg a piacon.

És egy új név a PEEK alapanyaggyártásban: **JIDA Degussa**, ez a **Degussa High Performance Polimers** (USA) és a kínai **Jilin University** közös vállalata. A Degussa úgy véli, hogy a *Vestakeep* márkanévű PEEK anyagok piaca kétszámjegyű növekedést mutathat, és az új anyagcsalád jól illeszkedik a vállalatcsoport által már gyártott műszaki műanyagok (PA 12 és 612, PBT és kopoliésztere) palettájához. Jelenleg kilenc típusban kapható a *Vestakeep*, fröccs- és extrúziós minőségben, natúr és 30%-ig üveg- illetve szénszállal erősített változatokban. Az anyagok HDT-je 153–240 °C intervallumba esik, a mechanikai és vegyszerállósági tulajdonságok megegyeznek a versenytársak PEEK anyagaiéval. A *Vestakeep* anyagokat Kínában gyártják.

Összeállította: Csutorka László

Vink, D.: ETPs grow in Europe despite eastward shift. = *European Plastics News*, 34. k. 1. sz. 2007. p. 28.

Lee, S.: Extreme performance – or processability? New polyimide offers both. = *Plastics Technology*, 53. k. 1. sz. 2007. p. 64–69, 73.

New materials for the new year. = *Modern Plastics Worldwide*, 84. k. 1. sz. 2007. p. 24.

Grande, J. A.: New “ultra” thermoplastics contend for top of performance pyramid. = *Plastics Technology*, 53. k. 1. sz. 2007. p. 35–37.