

Elektronsugárzással térhálósított poliamidok

Elsősorban motorházak magas hőmérsékletének és agresszív vegyszereinek elviselésére fejlesztették ki a térhálósítható poliamidkompaundokat, amelyekkel helyettesíteni lehet a nagy teljesítményű drága műszaki műanyagokat. Európában és Japánban már alkalmazzák őket, Észak-Amerika most ismerkedik velük.

Tárgyszavak: autógyártás; elektronbesugárzás; motortér; hőálló műanyag; poliamid; térhálósítás; ólommentes hegesztés; adalékok.

A gépkocsikba beépített műanyagok közül a motortér magas hőmérséklete és az ott jelen lévő agresszív vegyi anyagok miatt a gyártók ebben a környezetben kénytelenek voltak drága és nehezen feldolgozható nagy teljesítményű műszaki műanyagokat alkalmazni. Kiderült, hogy ha az olcsóbb tömegműanyagokat besugárzással térhálósítják, azok mechanikai, termikus és kémiai tulajdonságai megközelítik vagy egyes esetekben meghaladják a poliszulfonok (PSU) vagy más hőálló műszaki műanyagok tulajdonságait. Ezt a felismerést azonban csak akkor kezdték az autógyártásban hasznosítani, amikor sikerült a besugárzás időtartamát másodperces nagyságrendűre csökkenteni, és ezáltal az autógyártás folyamatos gyártástechnológiájába beilleszteni.

Európában és Japánban már több éve alkalmazzák a sugárzással térhálósítható poliamid 6-ot és 66-ot autóalkatrészek, konnektorok, katonai eszközök csapágyperselyeinek gyártására, Észak-Amerikában azonban helyi szállító hiányában eddig nem figyeltek fel ezekre a műanyagokra. A közeljövőben azonban itt is megjelennek az ilyen alapanyagok.

Németországi példák

Németországban a BSG Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG (Wiehl) fejlesztett ki műanyagok besugárzására alkalmas, maximálisan 10 megaelektronvoltos elektrongyorsítókat. A műanyag felületére irányított elektronsugár elektronjai az anyag belsőjében lefékeződnek, energiájuk elnyelődik; ettől nagyszámú szekunder elektron képződik, amelyek molekulatördeléssel szabad gyököket hoznak létre, ezáltal keresztkötések alakulnak ki. A térhálósá váló molekulaszervezet miatt a polimermolekulák nem tudnak egymástól nagyobb távolságra elmozdulni, tehát jobban ellenállnak a magasabb hőmérsékletnek és a mechanikai terhelésnek. Az elektronsugár dózisa pontosan szabályozható, ezért a térhálósodás, ill. a besugárzott műanyag tulajdonságai pontosan reprodukálhatók. További előnye, hogy a térhálósítás a formaadás (fröccsöntés,

extrudálás, fúvás, fóliagyártás) után a kész vagy félkész terméken végezhető el, az alappolimer tehát a szokásos technológiával, a szokásos hőmérsékleten dolgozható fel.



1. ábra Fúvóformázás után elektronbesugárással térhálósított hullámos falú PA6 cső

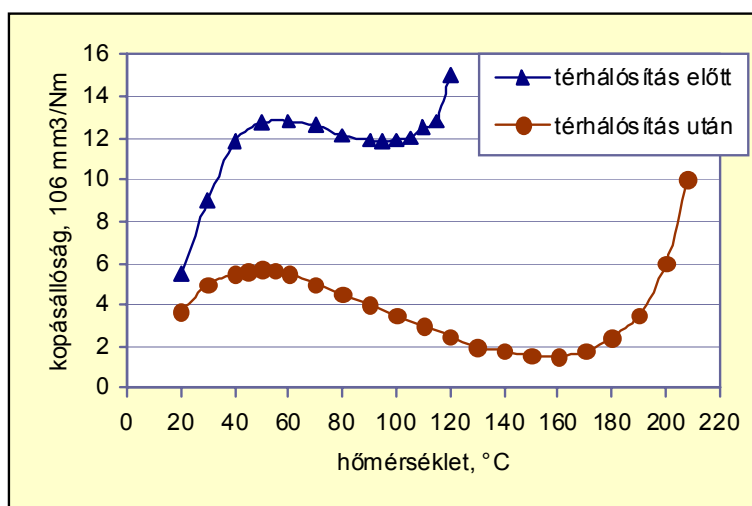
Első példa: egy hullámos falú fúvott poliamidcső térhálósítása

Az EKB-Dräxlmaier cég fúvóformázással kialakított hullámos falú csövet fejlesztett ki (1. ábra), amely közvetlenül érintkezik a hengerfejjel, ahol rövid ideig tartó 260 °C-os csúcshőmérsékletet kell elvisenie. A csövet 15% üvegszálat tartalmazó PA6-ból (PA6-GF15) készítették el, amely ezt a magas hőmérsékletet rosszul tűrte. A PTS Marketing & Vertriebs GmbH segítségét kérték a megfelelő anyag megtalálásához, amelytől nemcsak a jobb hőállóságot várták el, hanem azt is, hogy zsugorodása azonos mértékű legyen az eredeti anyagéval, és ugyanabban a szerszámban tudják a darabot gyártani.

A megoldást egy sugárással térhálósítható, ütésálló PA6-GF15 kompaund adta, amelybe a PTS térhálósodást segítő speciális adalékot kevert. A kompaund a *V-PTS-Creamid B3H2G3ZB-M9000* márkanévet kapta. A sikerhez hozzájárultak az Erlangeni Egyetem (Universität Erlangen) Műanyagtechnikai Tanszékének kísérletei is, amelyekben bebizonyosodott, hogy az üvegszálak polimernek a besugárzás hatására nemcsak a hőállósága és a mechanikai tulajdonágai javultak, hanem a mátrix és az üvegszál közötti tapadás is. A fejlesztés mindössze négy hetet vett igénybe, és a kérdéses csövet azóta a BMW csoport sorozatban építi be *Marke Mini* típusú gépkocsijaiba.

Második példa: acél fogaskerék helyett térhálós PA fogaskerék a motortérben

Az ausztriai BRP-Rotax GmbH & Co. KG (Gunskirchen) motorkerékpárokból alkalmazott motorok vízszivattyújának hajtásához a korábbi acél fogaskerekek helyett műanyag fogaskerekeket szeretett volna használni, de nem talált olyan alapanyagot, amely kielégítette volna a fogaskerekek olajállóságra és kopásállóságra vonatkozó követelményeit. Ez a cég is a PTS-hez fordult, amely kifejlesztett számára egy 30% üvegszálat tartalmazó kétfázisú PA66-ot *V-PTS-Creamid-A3H9G6* márkanéven. Az ebből gyártott fogaskerekek kopásállósága besugárzás után jelentősen nőtt (2. ábra) és hőállósága is kielégítette az előírásokat. A fröccsöntött műanyag fogaskerekek sokkal olcsóbbak, mint a marással acélból kimunkált fogaskerekek, és jóval halkabbak. A 804-es BMW motorkerékpárok sorozatgyártásában ezeket a fogaskerekeket rendszerezítették.



2. ábra A koptatóhatásnak kitett erősítetlen PA66 legfeljebb 100 °C-ig, térhálósítva kb. 200 °C-ig alkalmazható

A fejlesztés során kiderült, hogy a fogak súrlódásnak erősen kitett futófelületén a fröccsöntés alatt gyengébben kristályos, inkább amorf molekulaszervezet alakul ki, amely gyorsabban kopik, mint a kristályos szerkezet. A besugárzás hatására viszont éppen az amorf szerkezetben jön létre sűrűbb térháló, és éppen ebben az érzékeny rétegben javul a legerősebben a kopásállóság – üvegszál nélküli PA66 vizsgálatakor pl. 66%-kal.

A PA tulajdonságainak megfigyelt változásai besugárzás hatására

A fejlesztések alatt végzett vizsgálatok alapján a PA tulajdonságai besugárzás hatására a következő módon változtak:

- *termikus tulajdonságok*: a térhálósodás következtében csökken a polimer folyóképessége, ennek következménye a magasabb hőállóság, a PA66 pl. 350 °C felett is kielégítő mértékben megőrzi szilárdságát; a besugárzással térhálósított PA66 hőmérsékletindexe (5000 h, szakadási nyúlás 60%-os csökkenése) 20 °C-kal nő,
- *mechanikai tulajdonságok*: besugárzás hatására a mechanikai tulajdonságok szobahőmérsékleten is javulnak, ami részben az üvegszálak erősebb tapadásának köszönhető; csökken a műanyag nem kívánatos kúszása is,
- *tribológiai tulajdonságok*: az erősebben térhálósodó amorf felületi rétegek miatt jelentősen nő a kopásállóság, a PA fogaskerekek tartós üzemeltetési hőmérséklete akár 100 °C-kal növelhető,
- *vegyszerállóság*: a térhálósítás csökkenti a poliamidok oldhatóságát, ill. duzzadását oldószerekben és növeli ellenállásukat az agresszív vegyi anyagok (pl. fékfolyadék) ellen; ez megnyilvánul a feszültségrepedéssel szemben muta-

tott nagyobb ellenállásban és az oldószerek hatása alatt bekövetkező szilárdságcsökkenés mérséklődésében.

Észak-Amerikában is megjelentek a térhálósítható poliamidok

Az 2012-es SPE ANTEC konferencián beszámoltak arról, hogy egy németországi cég, a TechnoCompound GmbH (Bad Sobernheim) sugárzással térhálósítható hatféle üvegszálalás poliamidkompaunddal jelentkezett az észak-amerikai piacon. Ezek mindegyike térhálósítható az elektronbesugárzás szokásos technológiájával és eszközeivel, amelyek könnyen társíthatók a műanyag-feldolgozás különböző szakaszos vagy folyamatos eljárásaival (fröccsöntés, extrudálás, kábelgyártás, fóliagyártás). A TechnoCompound cég kezdeményezését támogatják az elektronbesugárzásra berendezkedett E-Beam szervizek, amelyek a sterilizálás mellett készen állnak a műanyagok besugárzásos térhálósítására is. Mivel a műanyag-feldolgozó vállalatok nincsenek felszerelve besugárzó berendezésekkel, termékeiket utókezelhetik ezeknél az USA-ban és Kanadában sok helyen megtalálható szervizekben.

A térhálósított poliamidok számos területen helyettesíthetik a nagy teljesítményű drága műszaki műanyagokat. Becslések szerint a 30% üvegszálalás tartalmú térhálósítható poliamidok ára kb. 4,6 USD/kg, a besugárzás költsége (formától és mennyiségtől függően) 0,55–2,22 USD/kg, a teljes költség (szállítással együtt, amely távolságtól és mennyiségtől függ) 5–7,6 USD/kg.

Elektronbesugárzással a PA6, PA66 és PA11 térhálósítható, ha erre alkalmas adalékot (polifunkcionális triallil-izocianurátot vagy triallil-cianurátot) kevernek hozzá. 60–120 kGy dózissal legtöbbször elérhető a kívánt térhálósági fok. A térhálósodás gamma-besugárzással is elérhető, de a megfelelő dózis sokkal hosszabb idő alatt vihető be az anyagba, emiatt egyrészt az eljárás nehezen illeszthető be pl. egy gépkocsigyártó folyamatba, és a lassú folyamat alatt a besugárzott anyag erősebb oxidatív degradációt is szenvedhet, mint a gyors elektronbesugárzás alatt.

Ólommentes hegesztés térhálósított poliamiddal

Az Európai Unió veszélyes anyagok korlátozására vonatkozó direktívájában (*RoHS, Restriction of hazardous substances directive*) célul tűzte ki az ólomtartalmú hegesztőanyagok helyettesítését villamos és elektronikus termékekben. Az ólommentes hegesztőanyagok azonban magasabb hegesztési hőmérsékletet igényelnek, amelyet csak a drága hőálló műszaki műanyagok viselnek el. A poliamid 6 térhálósítás után azonban alkalmazható ilyen körülmények között, és egyéb tulajdonságai is jobbak lehetnek, mint a jelenleg használt poliszulfonoké (*1. táblázat*).

A PA térhálósági fokát a géltartalom oldószeres (m-krezolos) extrakciójával mérik. A hegesztési hőmérséklet elviselését ellenőrző vizsgálatként alkalmazható azonban a *3. ábrán* látható egyszerű eszköz. Ez egy hegesztőpákát imitál, amely 1000 g-mal és 2 mm²-es felületen terheli az alatta fekvő lapot. Hat térhálósítás nélküli és hat 80 Gy-vel besugárzott PA6 lappal 30 s-ig érintkezett a 350 °C-ra felhevített páka. A

térhálósítás nélküli lapokat a forró páka azonnal átlyukasztotta, a térhálós lapokba a vizsgálat időtartama alatt egyáltalán nem hatolt be.

1. táblázat

PSU, térhálósítás nélküli és térhálósított PA6 tulajdonságainak összehasonlítása
(valamennyi polimer 30% üvegszálat tartalmaz)

Tulajdonság	Egység	PSU	PA6, térhálósítás nélkül	PA6, térhálós
Húzószilárdság	MPa	90	160	190
Húzómodulus	MPa	8500	9000	9600
HDT C* (0,45 N/mm terheléssel)	°C	190	220	>300
Charpy ütésállóság (hornyolt próbatest)	kJ/m ²	8	8	11

* Terhelés alatti behajlás hőmérséklete.



3. ábra Egyszerű eszköz a térhálósodás ellenőrzésére

További szereplők a térhálós poliamidok piacán

A térhálós poliamidokat elsősorban Európában és Ázsiában fejlesztették, és itt kerültek a piacra az első termékek. A japán Sumitomo Chemicals már 2005-ben jelentkezett az első kompaunddal, amelyből hőálló villamos csatlakozókat készítettek.

2011-ben a BASF és a svéd Nexam Chemicals fogott össze, hogy térhálósítható PA66-ot fejlesszenek ki az autógyártás és az elektromos/elektronikai ipar számára.

A Foster Corp. (Dayville, Conn. USA) *Fostalink* márkanéven térhálósítható PA elasztomert kezdett forgalmazni orvosi alkalmazásra (katéterek és szelepek gyártására) és nem orvosi használatra szánt hőre zsugorodó szelepek készítésére.

Összeállította: Pál Károlyné

Beste, D.: Das Potenzial der Vernetzung = Kunststoffe, 101. k. 11. sz. 2011. p. 90–93.
Wayne, Sh.; Person, B.: Radiation crosslinking boots nylon properties = Plastics Technology, 2013. április, www.ptonline.com