

Biopoliamidok ricinusolajból

Európában két műanyaggyártó is megjelent a piacon részben vagy egészen ricinusolajból előállított hosszú szénláncú alifás poliamidokkal. Ezeknek a megújuló forrásból származó polimereknek nemcsak a CO₂-emissziója sokkal kisebb a hagyományos poliamidokénál, de számos más előnyös tulajdonságuk is van.

Tárgyszavak: biopolimer; megújuló forrás; poliamid; éghetőség; ricinusolaj; szebacinsav; halogénmentes égésgátló.

A műanyagok közül bizonyos poliamidok (a poliolefinék mellett) különösen alkalmasak arra, hogy költségtakarékos eljárással részben vagy egészben megújuló forrásból, a ricinus magjából sajtolt ricinusolajból állítsák elő őket. A ricinust félszáraz területeken termesztik – a ricinusolaj 75%-a Indiából származik, a többi főképpen Kínából és Brazíliából. A ricinusolajból kinyert ricinussavból készített szebacinsavat (más néven 1,10-dekándisav vagy 1,8-oktándikarbonsav) ugyanis többféle poliamid monomerjeként használják fel. Néhány típus már kereskedelmi forgalomban is kapható. Ilyen hosszú szénláncú alifás poliamidokból áll a DSM Engineering Plastics (Sittard, Hollandia) PA 410-es családja, amelyet *EcoPaXX* márkanévvel forgalmaz, és ilyenek az Evonik Industries AG (Marl, Németország) PA 610, PA 1010 és PA 1012 polimerjei. A PA 11 gyártására is van szebacinsavas technológia, de ez több lépésből tevődik össze. A PA 1010 100%-ban megújuló forrásból származik, mert ennek aminját is szebacinsavból szintetizálják. A PA 410 szebacinsavtartalma 70%.

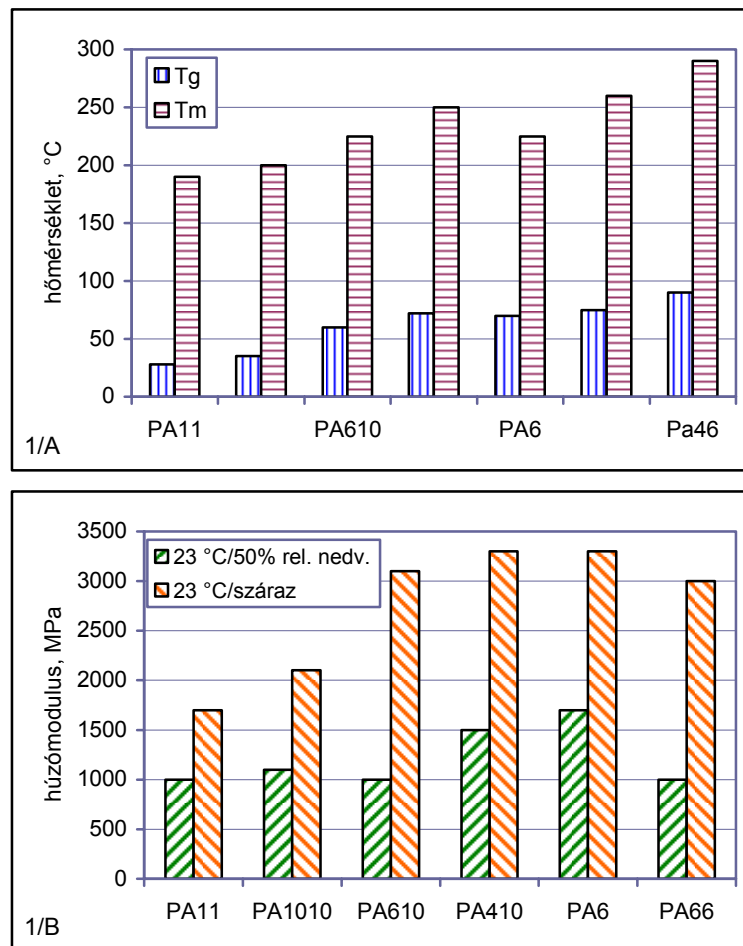
A ricinusalapú poliamidok teljes életciklusukat figyelembe véve nem növelik az atmoszféra széndioxid-koncentrációját, mert a gyártás során felszabaduló üvegházhatású gázt ellensúlyozza a növény növekedése alatt felvett CO₂.

A hosszú szénláncú alifás poliamidokra jellemző a jó vegyszerállóság, a szebacinsavnak köszönhető a kis nedvességfelvétel, a magas kristályos olvadáspont, a gyors kristályosodás. Az *I/A ábrán* látható néhány biopoliamid és néhány hagyományos kőolajalapú poliamid termikus jellemzője.

A PA 410

Az *I/B ábra* is igazolja, hogy a hosszú szénláncú alifás poliamidok közül a PA 410 a legmerevebb polimer, amelynek húzóvizsgálatban meghatározott rugalmassági modulusa száraz állapotban nagy kristályossági foka miatt nagyobb a PA 66 E-modulusánál, és csekély nedvességfelvétele következtében kondicionált állapotban a

modulus értéke kevésbé csökken. A DSM *EcoPaXX PA 410*-es poliamidja szerencsésen egyesíti magában a hagyományos alifás poliamidok (PA 6, PA 66) merevségét és szilárdságát a hosszú szénláncú alifás poliamidok (PA 612, PA 11, PA 12) kis nedveségfelvételével és hőállóságával. A motortérbe, ahol egyre szigorúbb feltételeknek kell az alkalmazott anyagoknak megfelelni (ellenállás hidrolízissel, vegyszerekkel, méretváltozással, hőterheléssel szemben), PA 6 helyett gyakran PA 66-ból készített alkatrészeket építenek be. A PA 410 is kielégíti ezeket a követelményeket. Ha fontos a nagy merevség, a jó vegyszerállósága miatt kedvelt PA 11-et és PA 12-t is helyettesítheti.



1. ábra A biopolimerek (PA 11, 1010, 610, 410, 610) és a hagyományos poliamidok (PA 6, 66, 46) üvegesedési hőmérséklete (T_g), kristályos olvadáspontja (T_m) (1/A kép) és húzómodulusa (1/B kép)

A DSM az *EcoPaXX* család öt fröccsönthető típusát forgalmazza:

- *Q-150-D*, erősítés nélküli általános típus,
- *Q-HG6* és *Q-HG10*, 30, ill. 50% üvegszál tartalmú PA 410, amelyeket nagyon merev és nagyon szívós formadarabok gyártására ajánlanak,

- *Q-HGM24*, üvegszállal és ásványi töltőanyaggal erősített PA 410 vetemedésmentes szép felületű formadarabok gyártására,
- *Q-KGS6*, 30% üvegszálat tartalmazó, halogénmentes égésgátlót tartalmazó, 0,75 mm vastagságban UL94 szabvány szerint V0 éghetőségi fokozatú PA 410.

Kipróbálásra szénszállal erősített változatot is tudnak küldeni. Fejlesztőik ütészálló és extrudálható típusok előállításán dolgoznak, ezek a közeljövőben jelennek meg a piacon.

A PA 410 70 °C-os T_g és 250 °C-os T_m értékével összhangban 0,45 MPa terhelés alatti behajlási hőmérséklete (HDT értéke) 175 °C (PA 6: 150 °C, PA 610: 140 °C), ütészállósága eléri vagy meghaladja a PA 6 és PA 66-ét. Magas olvadáspontja és gyors kristályosodása fröccsöntéskor rövid ciklusidőket eredményez, emellett feldolgozási ablaka is kifejezetten széles.

A poliamidok fröccsszáraz próbatestjei kb. 200 óráig viszonylag gyorsan, ettől kezdve nagyon lassan vagy egyáltalán nem vesznek fel nedvességet. 200 óra után a PA 610 1,5, a PA 410 1,6, a PA 66 2,2, a PA 6 3%, 500 óra után a próbatestek ugyanilyen sorrendben 1,6, 1,9, 2,7, 3,1% nedvességet szívtak magukba.

A PA 410 szobahőmérsékleten és magasabb hőmérsékleten is ellenáll a gépkocsikban alkalmazott hűtőfolyadékoknak, üzemanyagoknak, lúgoknak, olajoknak, zsíroknak, tisztítószernek, és élettartama hosszabb az SCR rendszerekbe (szelektív katalitikus redukció) beépített PA 66-nál. Ezt a katalitikus rendszert a haszonjárművek, az autóbuszok és egyre gyakrabban a személygépkocsik dízel meghajtású motorjaiban alkalmazzák. A motor forró égésgázaiba karbamidoldatot (AdBlue) fecskendeznek be, amely a katalizátor közreműködésével az egészségre ártalmas nitrozusgázokat (NO_x) ártalmatlan nitrogéngázzá és vízgőzzé bontja le. A motor környezetében található csövek, tömlők, csatlakozók, szelepek, fűvókák, szűrők ki vannak téve az AdBlue hatásának. Kísérletekkel igazolták, hogy az AdBlue hatásának kitett 30% üvegszállal erősített PA 66 40 óra után eredeti hajlítószilárdsága 60%-át, a 30% üvegszálat tartalmazó PA 410 67%-át, a 40% üvegszálat tartalmazó PA 410 82%-át tartja meg.

A PA 410 az autógyártás mellett alkalmazható az építőiparban, sport- és szabadidős eszközök, továbbá elektronikus eszközök készülékházainak gyártására. A polimerből átlátszó fóliákat lehet extrudálni, amelyek nagyon kevésbé engednek át a vízgőzt és az üzemanyagokat, nagy az átszakító szilárdságuk. A fóliákból mono- és multiszálatokat lehet készíteni. Az *EcoPaXX*-ből extrudált csövek és tömlők alkalmasak meleg levegő vezetésére (ellenállnak 150 °C-os levegőnek legalább 1500 óra hosszat), meleg folyadék vezetésére (ellenállnak 1:1 arányú víz és glikol keverékének 135 °C-on legalább 1500 óra hosszat).

A PA 410 könnyen feldolgozható a szokásos fröccsgépeken és extrudereken. Az erősítetlen típusok feldolgozási hőmérséklete 270–300 °C, az erősített típusoké 280–310 °C. Extrudáláshoz 260–280 °C-os hőmérsékletet ajánlanak. A szerszámhőmérséklet 60–100 °C között lehet; vastag falú termékekhez célszerű alacsonyabb szerszámhőmérsékletet választani, de ha a méretstabilitás, a jó folyóképesség, a szép felület fontos, érdemes melegebb szerszámmal dolgozni.

Az *EcoPaXX* egyik első alkalmazója a Mercedes-Benz, amely a *Q-HGM24* típusú változathoz új A-osztályú gépkocsijának motorfedelét készíti. A fedél a legszigorúbb követelményeket is kielégíti, emellett csekély tömegével hozzájárul a gépkocsi tömegének csökkentéséhez és az üzemanyag-megtakarításhoz, továbbá javítja a gépkocsi CO₂-emisszióját – *egyetlen ilyen fedél beépítésével egy hagyományos PA-ból gyártott fedélhez képest 6,5 kg CO₂ kibocsátását kerülik el.*

A Kaco GmbH & Co. KG (Heilbronn) a Volkswagen csoport legújabb dízelmotor-generációjához a forgattyús tengely fedelét gyártja *EcoPaXX*-ből. Ezáltal ennek a modulnak jelentősen csökkent a tömege. A modulszerű dízelmotort Audi, Seat, Skoda és VW típusú gépkocsikba építik be. A hőre lágyuló műanyagból készített fedél igazi újdonságnak számít az általában fémből gyártott tengelyfedelek között.

Az elektromos járművek japán fejlesztője, a SIM Drive Corporation legújabb prototípusának számos alkatrészéhez az *EcoPaXX* polimert választotta. Kerékagymotoros SIM-CEL gépkocsijának 2009 óta harmadik prototípusát készíti el, és a PA 410-től jelentős tömegcsökkenést remél.

Egy alumíniumablakokat gyártó cég az alumíniumprofilok közötti üreg kitöltésével az ablakok hőszigetelését és merevségét akarja javítani, de a PA 410-zel a CO₂-kibocsátásához is hozzá akar járulni. A polimer magas olvadáspontja miatt azzal is próbálkozik, hogy az alumíniumprofilok felületére porbevonással vigyen fel műanyagréteget, amely tovább növelné az ablakok hőszigetelését.

Olaszországban „zöld” sportszemüveget készítettek PA 410-ből. Az MF-Folien GmbH (Kempen) 2013 áprilisa óta fóliát gyárt *EcoPaXX*-ből, amelyet csomagolóanyagként kínál az élelmiszeripar, az építőipar, az orvostechika, a logisztika számára. A fóliák szilárdak, átlátszóak, nehéz őket átszűrni, emellett kevés nedvességet vesznek fel, oxigénáteresztésük nem rosszabb, mint a PA 6-é, ezért jó védelmet adnak a becsomagolt árunak.

A PA 1010 és 1012

Az Evonik cég a biopoliamidok közül elsősorban a PA 1010 gyártására koncentrálna, de PA 1012-t és PA 610-et is forgalmaz *Vestamid Terra* márkanéven. Bebizonyította azt is, hogy ezeket is lehet halogéntartalmú égésgátlók nélkül csökkentett éghetőséggel előállítani.

A poliamidok legjobb hatású égésgátlói még ma is a brómozott difenil-éterek és a klórtartalmú paraffinok, de ezek használatát korrozív és egészségre ártalmas hatásuk miatt fokozatosan csökkentik, egyes típusaik felhasználását pedig meg is tiltották. Az égésgátlóipar ezért nagy erőfeszítéseket tesz a nagy hatásfokú halogénmentes égésgátlók előállítására, amelyekből az Európai Unióban ma már évente 500 ezer tonnát dolgoznak be műanyagokba.

Poliamidok éghetőségének csökkentésére hatásosnak bizonyult egy nitrogéntartalmú vegyület, a melamin-cianurát (MC), amely a szebacinsavalapú biopolimerek égését is fékezi. Égéskor ennek a vegyületnek a gőzei a halogéntartalmú égésgátlókéhoz hasonlóan hígítják a gázfázist és endoterm bomláshőjük révén hűtik az égő felületet.

A *Vestamid Terra* típusú poliamidok tulajdonságai

Jellemző	Egység	CW1214 (DS1281)	CW1156 (DS1280)	BS1387 (DS1680)	BS1385 (DS1880)	BS1512 (DS2280)	CW1195 (DS2281)	CW1196 (DD2280)
Márkanév	–	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1012
PA-típus	–	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1010	PA 1012
Feldolgozás	–	vékony falú fröccsöntés	vékony falú fröccsöntés	fröccsöntés	pultrúzió	extrudálás	extrudálás	extrudálás
Üvegszál	%	55	0	5	5	0	0	0
Égégsgátló	%	13	20	15	15	15	7	7
Éghetőségi fokozat	UL 94							
0,8 mm		V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2
1,6 mm		–	V0	V0	V0	V0	V2	V2
3,2 mm		–	–	V2	V2	V0	V2	V2
Viszkózitás szám	ml/g	110	110	140	160	235	220	250
Sűrűség	g/cm ³	1,55	1,14	1,16	1,16	1,13	1,07	1,06
E-modulus	MPa	17800	2470	3275	3250	2390	2025	1550
Szakitószilárdság	MPa	151	39,7	57,4	55,3	4307	42,6	40,4
Szakadási nyúlás	%	1,6	2,2	5,1	6,8	27,5	49	50,5
Charpy ütésállóság*	kJ/mm ²	14	1,2	3,6	4,6	5,1	6,3	8,6
Folyási index**	cm ³ /10 min	>50	>50	7	6	5	9	10

* Hornyolt próbatesten mérve, **250 °C, 10 kg terhelés mellett.

Az Evonik a hosszú szénláncú biobázisú poliamidok következő előnyeit hangsúlyozza:

- hőstabilitás (különösen kondicionálás vagy telítésig jutott nedvességfelvétel után),
- csekély nedvességfelvétel és duzzadás, valamint kis tömeg,
- magas vegyszerállóság pl. oldószerekkel és tisztítószerekkel szemben,
- nagy ütésállóság alacsony hőmérsékleten is,
- jó kopásállóság,
- nagy mechanikai szilárdság (erősítőszálaaktól függően),
- hőszigetelő tulajdonság (a csekély vízfelvétel következtében),
- 0,8 és 1,6 mm vastagságban elérhető az UL94 szerinti V0 éghetőségi fokozat,
- megújuló energiaforrásból állítható elő.

Az MC bekeverése a biopoliamidokba alacsonyabb bomlási hőmérséklete miatt óvatosságot igényel. Erősítőszálat nem tartalmazó polimerbe 5-8%, üvegszálás típusba akár 15%-ot is be kell keverni. Minél magasabb az üvegszáltartalom, annál több égésgátlóra van szükség a kívánt UL fokozat eléréséhez. A cég égésgátlós típusainak összetételéről és tulajdonságairól az *1. táblázat* ad áttekintést.

A táblázatból látható, hogy az erősítőszála arányának növekedésekor nő a szilárdság, de erősen csökken a szakadási nyúlás. Az erősített poliamidok V0 éghetőségi fokozatának beállítása igazi kihívás, a *Terra DS1281*-ben pl. ez csak az alappolimerre számított 50% égésgátlóval érhető el. A *DS1680* és a *DS1880* vastagabb próbatestjei ennek a fokozatnak a feltételeit (a meggyújtott vízszintes próbatest égése 10 s-on belül megszűnik, égő cseppek nem gyújtják meg a próbatest alatti vattát) egyáltalán nem tudták teljesíteni, csupán V2 fokozatba voltak sorolhatók (a meggyújtott vízszintes próbatest égése 30 s-on belül megszűnik, égő cseppek meggyújtják a próbatest alatti vattát). A *DS 2280* valamennyi próbatestje – vastagságtól függetlenül – V2 éghetőségi fokozatú volt. Az üvegszálak éghetőségre gyakorolt negatív hatása két okra vezethető vissza: a műanyagmátrix megnövekedett fajlagos felülete megkönnyíti az oxigén hozzáférést az éghető anyaghoz és nagyobb támadási felületet ad a lángnak.

A cég ügyfeleivel együtt a szilárdság és az éghetőség megfelelő egyensúlya érdekében döntött úgy, hogy elsősorban a *DS1680*, *1880* és a *DS2280* típus gyártását szorgalmazza.

Az Evonik cég biopoliamidjainak alkalmazását az ún. „zöld épületek”-ben, kis-méretű elektronikus eszközök házainak gyártására és légi eszközök belső berendezésére ajánlja.

A „zöld épületek” iránt egyre nagyobb az érdeklődés. Néhány országban már követelményrendszereket is állítottak fel az ilyen házakra. Az egyik legismertebb követelményrendszer az USA-ban született LEED (Leadership in Energy and Environmental Design), amely szorgalmazza a természetes anyagok (fa, szalma, faalapú kompaundok) használatát. Ezek közé jól beillenek a biopoliamidok. A csökkentett éghetőségű típusokat elsősorban az épületek villamos rendszerében lehetne alkalmazni (világítási rendszer elemei, kábelcsatornák, kábelszekrények, csatlakozó- és tartóelemek stb.). Kültéri alkalmazásukat hőállóságuk és UV-állóságuk teszi lehetségessé.

Nem utolsó előnyük, hogy az ilyen házakon kötelező fehér vagy szürke szín beállítása a halogénmentes égésgátlót tartalmazó polimereknél semmiféle gondot nem jelent.

A *kisméretű elektronikus eszközök* élettartama egyre rövidebb, ezért előállítók arra törekszenek, hogy anyagaik könnyen újrafeldolgozhatók legyenek. Emellett az eszközöknek szépnek, vonzónak kell lenniük, hogy gyorsan el lehessen adni őket. Számos újrafeldolgozható anyaggal ellentétben a halogénmentes biopoliamidok mindkét célkitűzést megvalósítják. Néhány változatuk (*CW1214, CW1156*) különösen alkalmas nagyon vékony falú, nagyon könnyű formadarabok fröccsöntésére, amelyek egyúttal merevek és ütésállóak.

A *repülőgépgyártásban* már ma is használnak hosszú láncú égésgátlott poliamidokat, pl. erősen vegyszerálló és feszültségrepedésnek ellenálló PA 12 alapú kompaundokat a padló alatt elhelyezett kábelcsatorna lefedésére. A foszfortartalmú égésgátlót tartalmazó anyagok erős füstképzésük miatt gyakran nem kapják meg a használati engedélyt. Az MC-vel égésgátlott biopolimer kielégítette ennek a vizsgálatnak a követelményeit, és 10 évre zöld utat kapott erre az alkalmazásra.

A további teendők között a legfontosabb, hogy az Evonik felvetesse biopoliamid kompaundjait az UL (Underwriter's Laboratories) „Sárga kártya” nevű listájára. Ebben a listában az éghetőségi jellemzőkön kívül szerepelnek a villamosipar számára fontos egyéb adatok, pl. a CTI (comparative tacking index, kúszóáram-szilárdság) és a RTI (relative temperature index, viszonylagos hőmérsékletindex *UL 746* szabvány szerint).

A cég a vele együttműködő feldolgozóknak már adott biopoliamidjaiból kipróbálásra mintát, és ezek némelyikét már részlegesen bevezette a sorozatgyártásba. Anyagait eddig csak saját laboratóriumában vizsgálta. A következő feladat, hogy ezeket a vizsgálatokat – közöttük az éghetőségét is – akkreditált laboratóriummal is elvégeztesse, és az eredményekről megfelelő tanúsítványt kapjon. Ez a kereskedelmi forgalmazáshoz feltétlenül fontos. A csökkentett éghetőségű poliamidok alkalmazási területei a jövőben jelentősen bővíthetnek. Számítanak az értékes bútorok, a dizájnerek igényeire, a középületek és sportcsarnokok berendezőire.

Összeállította: Pál Károlyné

Lighthart, R.; Tintel, K.; Rossi, P.: Potenziale bei Autos bis hin zum Bau = Kunststoffe, 103. k. 9. sz. 2013. p. 209–213.

Brehmer, B.; Renners, H.; Zelder, F.: Umweltfreundlich, flammgeschützt = Kunststoffe, 103. k. 8. sz. 2013. p. 96–99.