

## Poliamid 6 reaktív feldolgozása

A poliamid 6  $\epsilon$ -kaprolaktámból történő anionos polimerizációja megfelelő aktivátor és katalizátorrendszer használata esetén lehetővé teszi a reaktív extrúziót és fröccsöntést egyaránt. A kaprolaktám ömledék alacsony viszkozitása révén jól impregnálja az erősítő szálakat, és ezáltal reaktív extrúzióval vágott szálakkal erősített kompaundokat lehet közvetlenül előállítani, illetve hosszú szálakat tartalmazó üvegszövettel erősített bonyolult formájú multifunkciós fröccstermékeket gyártani. Ez utóbbi módszer egyesíti a hosszú szálakkal erősített kompozitok rendkívül előnyös mechanikai tulajdonságait a fröccsöntés nagy termelékenységével és formaszabadságával.

*Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; reaktív extrúzió; kompaundálás; fröccsöntés; PA 6; kompozit; szálerősítés.*

### Közvetlen kompaundálás monomerből kiindulva

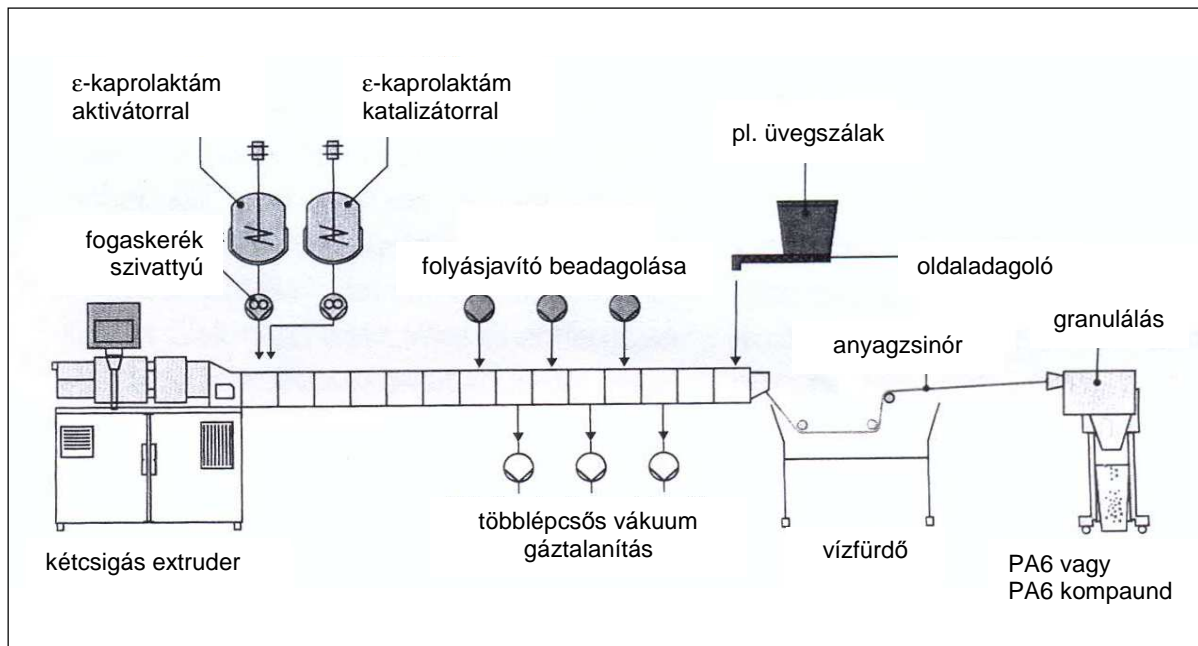
A kaprolaktámot anionos polimerizációval általában nagyméretű reaktorokban polimerizálják poliamid 6-tá, és a különböző töltő és/vagy erősítő anyagokat utólag keverik be kétcsigás extruderekben, annak ellenére, hogy a nagy reakciósebesség lehetővé tenné a reaktív extrúziós kompaundálást. Ennek az az oka, hogy jelentős mennyiségű (~10%) reagálatlan monomer marad a polimerben, amelyet annak feldolgozása előtt el kell távolítani (<1% értékig). Német kutatóknak (IKV, Aachen) most sikerült a problémát megoldaniuk úgy, hogy a kétcsigás extrudert három vákuumos gáztalanító zónával szerelték fel, ahol a szabad monomert eltávolítják (1. ábra).

A kísérletekhez 26 mm csigaátmérőjű, 56 L/D kétcsigás Coperion gyártású extrudert használtak. A granuláláshoz kettős zsinórt eredményező extruderszerszámot, a zsinórt vízfürdővel hűtötték le. A granulált, üvegszál-erősítést tartalmazó műanyag ezután közvetlenül fröccsönthető.

A termikusan iniciált polimerizációs reakcióhoz szükséges aktivátort fűtött keverős tartályból a kaprolaktámmal összekeverve, fogaskerék-szivattyúval adagolják az extruderbe, hasonlóan a katalizátort tartalmazó kaprolaktámhoz.

A polimerizáció beindulása az aktivátor molekulával kezdődik, ezért minél kisebb az aktivátor koncentrációja, annál nagyobb molekulatömegű polimer láncok képződnek. A kísérletek során 0,5% és 2 % (m/m) aktivátort alkalmaztak. A polimerizációs reakció végén a katalizátort deaktiválni kell, nehogy a szabad monomer eltávolítása után a polimerláncok egyensúlyra törekedve elbomoljanak. Ezt úgy oldják meg, hogy a gáztalanító zónák elején nagy nyomáson vizet fecskendeznek be az extruderbe. A víz emellett kis molekulatömegű anyagként csökkenti a műanyagömledék viszkozitását,

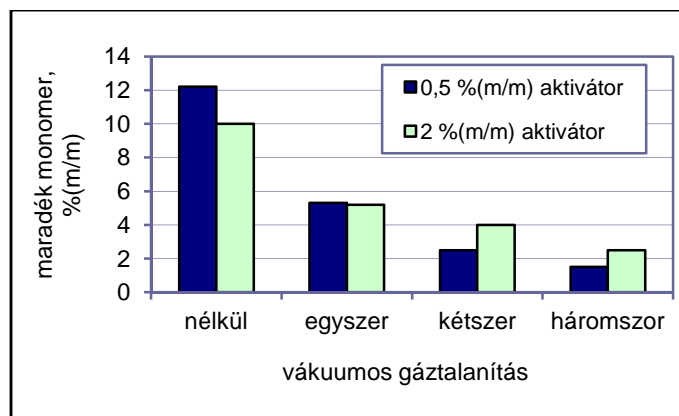
azaz folyásjavítóként viselkedik. A gáztalanítás és az aktivátor koncentráció hatását a 2. ábra szemlélteti. Jól látható, hogy a gáztalanítási lépések hatására a monomertartalom jelentősen lecsökken.



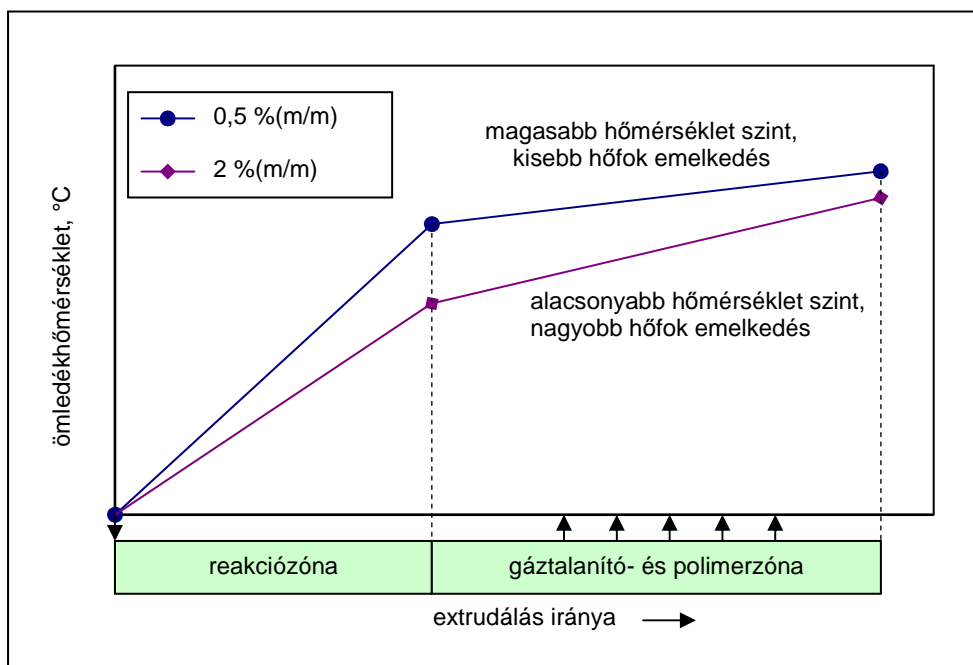
1. ábra PA6 kompaund reaktív extrudálása töbllépcsős monomer gáztalanítással

Ha az aktivátor koncentrációja kisebb volt [0,5 % (m/m)], és az anyagáramot 10 kg/h szinten tartották, a maradék monomer koncentrációja 1,4 % (m/m) értékre csökkent. Azonban a kisebb aktivátor koncentráció nagyobb molekulatömeget és ezáltal magasabb viszkozitást eredményez, ami gátolja a monomer eltávolítását az ömledékből. Mégis jobb eredményt kaptak, mint 2 % (m/m) aktivátor esetében. Ez az azal magyarázható, hogy a kisebb aktivátor koncentrációhoz magasabb hőmérsékletplató tartozik (3. ábra). Az ömledék hőmérséklete a gáztalanítás előtt eléri a 310 °C értéket, míg 2 % (m/m) aktivátor koncentrációnál ez az érték csak 250 °C. Az ömledék a nyíróerők hatására felhevül, a nyíróerők hatására az ömledékbe juttatott energia pedig az ömledék viszkozitásával, illetve az alkalmazott anyagáram sebességével arányos. Ezért a kisebb aktivátor koncentráció esetében a magasabb molekulatömeghez tartozó nagyobb viszkozitás következtében több hőenergia adódik át a polimerömledéknek. A szabad monomer csúsztatóként viselkedve csökkenti az ömledék viszkozitását. A gáztalanítás hatására csökkenő monomer koncentráció megnöveli az ömledék viszkozitását, és így nő a frikciós energia, illetve ennek hatására a hőmérséklet és a kisebb aktivátor koncentráció esetében ez elérheti a 370 °C-ot is.

A növekvő hőmérséklet megkönnyíti a monomer eltávolítását az ömledékből, ezért csökken jobban a kisebb aktivátor koncentráció esetében a maradék monomer koncentrációja, mint a nagyobb aktivátor koncentrációnál.



2. ábra Az aktivátor koncentrációjának és a vákuumos gáztalanítás hatása a PA6 polimerben visszamaradó szabad monomer koncentrációjára

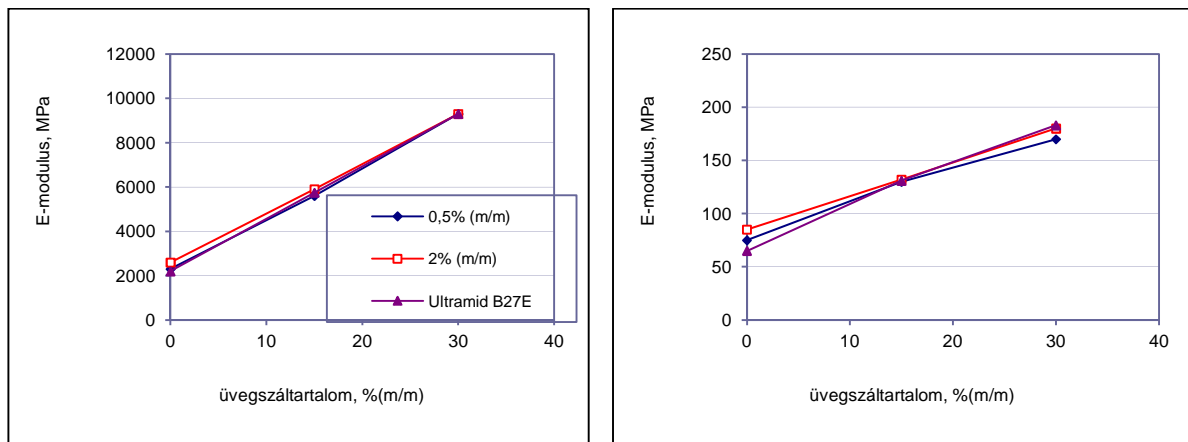


3. ábra Az ömledék hőmérsékletének sematikus alakulása az extruder hossz tengelye mentén kétféle aktivátor koncentrációt alkalmazva a PA6 reaktív extrudálása során, többlépcsős vákuumos gáztalanítás mellett

Az ömledékáram sebességének növelése a gáztalanítás hatékonyságát csökkenti. Ugyanis a nagyobb áramlási sebesség következtében az átlagos tartózkodási idő a gáztalanító zónákban csökken, és a csiga kitöltöttsége megnövekszik. E két hatás egyaránt a gáztalanítás hatékonysága ellen dolgozik. Ha az anyagáram sebességét 5 kg/h értékre csökkentették, a PA 6 maradék monomer tartalma 0,9 %(m/m)-ra csökkent 0,5 %(m/m) aktivátor és háromzónás vákuum gáztalanítás esetén. 20 kg/h anyagáram alkalmazásakor viszont ez az érték 4 %(m/m) körül mozgott. Természetesen más fel-

dolgozási paraméterek is hatást gyakorolnak a maradék monomer koncentráció alakulására.

A fentiek szerint előállított üvegszál-erősítésű PA 6 kompaundból fröccsöntött próbatestek mechanikai tulajdonságait a hagyományos módszerrel előállított hasonló összetételű poliamid alapanyagból) (*Ultramid B27E*) fröccsöntött mintákkal összehasonlítva jelentős különbség nem volt tapasztalható (4. ábra). A 0,5 % (m/m) aktivátorral előállított anyag 30% üvegszáltartalomnál mérhető némileg kisebb húzószilárdság értékei azzal magyarázhatók, hogy az üvegszálak kompatibilitását javító bevonat hőérzékeny és 300 °C felett már károsodik. Márpedig a 0,5 % (m/m) aktivátorral előállított kompaund esetében az ömledék hőmérséklete elérte a 370 °C-ot. Ezért az üvegszálak bevonatát e technológiához optimalizálni lesz szükséges.



4. ábra A reaktív extrúzióval előállított PA 6/üvegszál kompaundok és a kereskedelmi forgalomban kapható hasonló alapanyagok mechanikai jellemzőinek összehasonlítása

## Erősített termékek gyártása reaktív fröccsöntéssel

A „végtelen” hosszú üvegszálakkal (vagy más, pl. szénszálakkal) erősített műanyagok nagyon előnyös mechanikai szilárdság/tömeg jellemzőkkel rendelkeznek, azonban az ilyen anyagokból készített bonyolult alakú, több funkciót integráló termékeket eddig csak hőre keményedő műanyagokból lehetett előállítani, mert az ilyen gyanták viszkozitása a térhálósodás előtt sokkal kisebb (ált. 10–50 mPa·s), mint a hőre lágyuló műanyagoké (kb. 50–10 000 Pa·s), és ezért a szálakból előformázott szövet/paplan impregnálása a formaadó szerszámban kis nyomással, a szövet/paplan károsodása nélkül megtörténhet. Ennek a *gyanta-transzferöntésnek* nevezett technológiának azonban az a hátránya, hogy a gyanta térhálósodási reakciójának időigénye miatt lassú, a fröccsöntéshez képest sokkal kevésbé termelékeny eljárás. Az üvegszálás gyantaszórás és a prepregsajtolás jellemzői a transzfer gyantaöntés és a fröccsöntés között helyezkednek el (5. ábra). Emellett a *térhálós gyanták általában ridegek, dinamikus erőhatásoknak jóval kevésbé állnak ellent, mint a hőre lágyuló polimerek.*

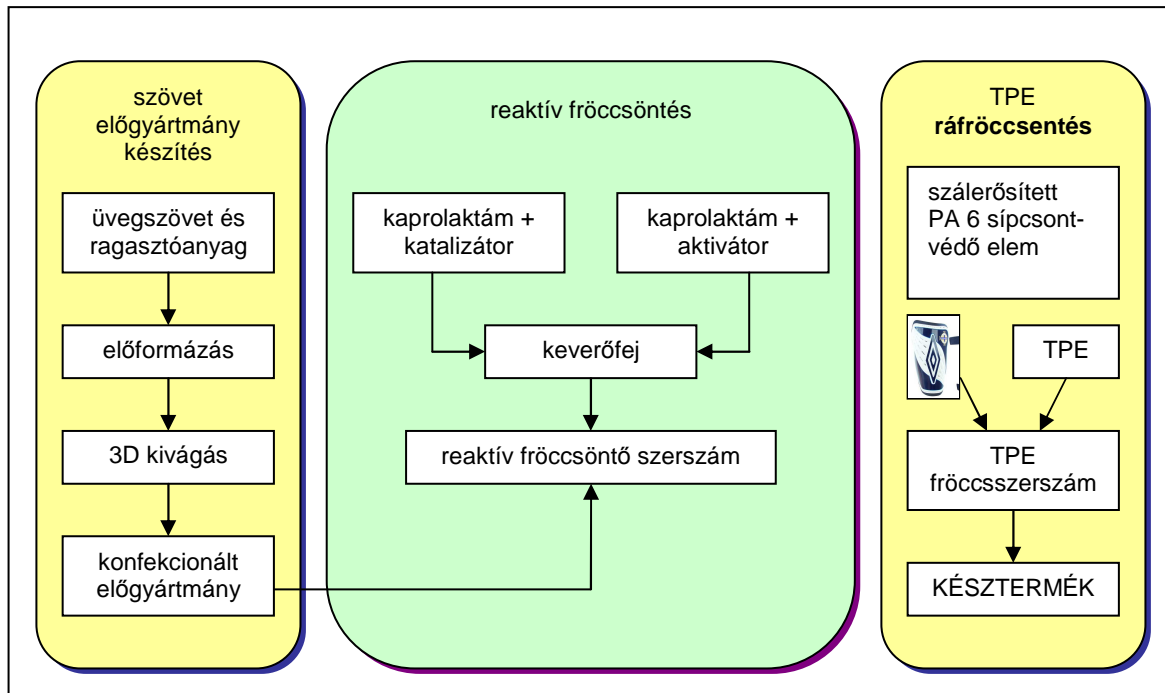
<b>gyártás- technológia</b>	fröccsöntés	üvegszál gyantaszórás, prepereg sajtolás	transzfer gyantaöntés
alkalmazható szálerősítés	rövid szálak (3–10 mm)	közepes szálak (10–30 mm)	„végtelen” hosszú szálak, >200 mm
szálorientáció	csekély	kismértékű	nagyfokú
éves gyártható darabszám	>200 000	<150 000	<20 000
mechanikai szilárdság	kicsi	közepes	nagy

5. ábra A szálerősítésű műanyag alkatrészek előállítására szolgáló technológiák összehasonlítása

Az alkatrészek/termékek tömegcsökkentése számos alkalmazási területen bír nagy fontossággal, de különösen a gépkocsigyártásban és a sporteszközök esetében ez nagy darabszámmal, költségérzékenységgel és jó mechanikai jellemzők igényével is párosul. A probléma megoldásához új gyártástechnológia kifejlesztésére volt szükség, amit német kutatók úgy oldottak meg, hogy a kaprolaktám reaktív fröccsöntésével állítottak elő poliamid 6 termékeket, amelyeket a fröccsszerszámba behelyezett „végtelen” üvegszálakból előformázott szövettel erősítettek meg. Az így elkészített előformázott üvegszövet esetében a szálak orientációját úgy lehet elrendezni, hogy a végtermék mechanikai szilárdságát a legnagyobb terhelés(ek) irányában erősítsék a legjobban.

A kaprolaktám szobahőmérsékleten szilárd, de 70 °C-on már megolvad és jól folyó lesz, viszkozitása 3–6 mPa·s, vagyis alacsonyabb, mint a (nagyobb molekulatömegű) duroplaszt gyantaké, amelyeket a transzfer gyantaöntésnél használnak, ezért könnyen impregnálhatja az erősítő szövetet.

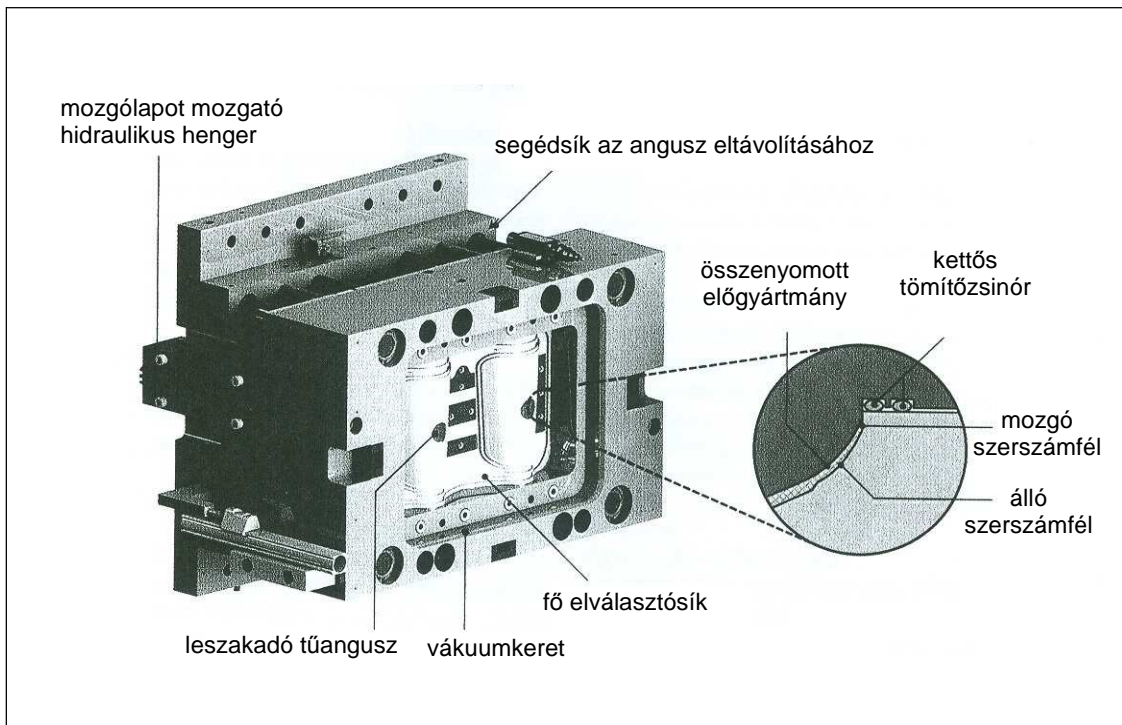
A „végtelen” hosszú szálakból készített szövettel erősített PA 6-ból reaktív fröccsöntéssel pl. sporteszközt gyártanak. A sípcsontvédő erősített PA 6 elemeit a kényelmesebb hordhatóság érdekében még ráfröccsöntött hőre lágyuló elasztomer (TPE) elemekkel is ellátták, amelyek emellett még a felcsatoláshoz szükséges bepattintható kötések is magukba foglalták. Az eljárás folyamatábráját a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra A szálerősített reaktív fröccsöntés és TPE fröccsöntés kombinációjával kialakított sípcsontvédő gyártási sémája

Az első lépés a „végtelen” hosszú üvegszálakból készített szövet préseleses formázása és alakjának hot-melt ragasztóanyaggal történő fixálása. Ezt követi a szövet térbeli (3D) formára vágása lézerrel. A kész előgyártmányt egy robot helyezi be a szerszámba. A reaktív fröccsöntés folyamán a kaprolaktám anionos polimerizációjához aktivátorra és katalizátorra is szükség van, de ezek csak a reakció során érintkezhetnek egymással, nehogy a polimerizáció korábban meginduljon. Ezért ezeket csak közvetlenül a szerszámba juttatás előtt keverik össze 120 °C-on, ami alacsonyabb, mint a polimerizációhoz szükséges hőmérséklet. A fröccsszerszámban a polimerizációs reakciót 160 °C-on futtatják le, ami jóval alacsonyabb, mint a keletkező poliamid 6 olvadáspontja (kb. 220 °C), tehát a keletkező fröccsdarab a szerszámból hűtés nélkül kiemelhető. A ciklusidő néhány perc.

A sorja nélküli darabok gyártásához speciális, háromlappos, kétfélszkes fröccsszerszámot fejlesztettek ki (7. ábra). A kaprolaktám kifolyását a szerszám kettős tömítő zsinórral ellátott zárófelülete akadályozza meg, amely egyúttal a befröccsöntés előtt vákuum létrehozását is lehetővé teszi a szerszámüregben egy vákuumkeret segítségével. Az üvegszövetből kiformált előgyártmányt egy leszorító él tartja a megfelelő pozícióban. A polimerizáció során keletkező illékony melléktermékeket egy erre a célra kifejlesztett berendezéssel elszívják. A szerszámüreg 160 °C-os temperálásáról nagy nyomású forró vizes termosztát gondoskodik.



7. ábra Reaktív fröccsöntő szerszám PA 6 utómegmunkálás nélküli feldolgozásához automata beömlőcsonk eltávolítással

A megszilárdult PA 6 kompozit félkész terméket a két fészekből lineáris robot emeli ki és helyezi be (egyenként) egy másik fröccsöntő gép szerszámába, ahol ráfröccsöntik a TPE alkatrészeket. Miután a TPE fröccsöntés ciklusideje jóval rövidebb, ezért itt csak egy fészkes szerszámot használnak.

Összeállította: Dr. Füzes László

Hopmann Ch.; Klünker E.: Polyamid 6 direkt compoundieren = Kunststoffe, 105. k. 2. sz. 2015. p. 68–71.

Hopman. Ch., et. al.: Funktionsintegrierter Leichtbau für die Großserienproduktion = Kunststoffe, 103. k. 9. sz. 2013. p. 134–139.