

Fokozottabban hőálló és mérsékeltebben égő poliamidok

Az autógyártásban és a villamosiparban a korábbiaknál hőállóbb és nehezebben égő műanyagokra van szükség, igényeiket azonban jelenleg csak drága, ún. nagy hőállóságú és nagy teljesítményű műszaki műanyagokkal lehet kielégíteni. A poliamidgyártók saját gyártmányaik tulajdonságait próbálják az elvárások szintjére emelni, hogy ezek alkalmassá váljanak a költséges alapanyagok kiváltására.

Tárgyszavak: autógyártás; villamosipar; műanyaggyártás; poliamid; hőállóság; éghetőség; fejlesztés.

Magas hőmérsékletű vagy más kemény igénybevételt jelentő környezetbe szánt alkatrészeket gyakran nagy teljesítményű és/vagy magas hőállóságú drága műszaki műanyagokból [pl. poliftálamidból (PPA) vagy poli(fenilén-szulfid)-ből (PPS)] kell előállítani, mert csak ezekkel szavatolható az, hogy hosszú ideig (esetleg több ezer óra hosszát) teljesítsék hibátlanul feladatukat. Ilyen műanyagokat elsősorban a gépkocsi-gyártás igényel, mert az egyre kisebb méretű, de nagyobb teljesítményű motorok a korábbiaknál több hőt termelnek, emellett a régebbi autókban a motor mellett elhelyezett kiegészítő elemeket, pl. a turbófeltöltőt is a motor közelében építik be, hogy javítsák a kipufogógázok összetételét. A motortér hőmérsékletét tovább növeli a hangszigetelő burkolat. Az előírások a motortérben alkalmazott műanyagokra korábban 1500 h, 120 °C tartós és 150 °C esetenkénti csúcshőmérséklet elviselését követelték meg. *A mai előírás 3000 h, 160 °C tartós és 190 vagy akár 210 °C csúcshőmérséklet elviselése.*

A villamosiparban és az elektronikában is szükség van nagy teljesítményű műanyagokra [pl. PPA-ra vagy poliamid 46-ra (PA46)]. A kritikus helyeken itt nemcsak a magas hőállóságot, hanem a csekély tűzveszélyességet is megkövetelik. A műanyagok legtöbbször könnyen gyullad és jól ég, éghetőségüket csak alkalmas adalékokkal, ún. égésgátlókkal lehet mérsékelni. A korábban használt, jó hatásfokú halogéntartalmú (főként brómtartalmú) égésgátlók alkalmazását környezetkárosító és korrodáló hatásuk miatt erősen korlátozzák, ezért a villamosipar is halogénmentes égésgátlókat tartalmazó műanyagokat igényel, amelyek emellett kielégítenek minden nagyon magas szintű egyéb követelményt is.

A poliamidokat a műszaki műanyagok közé sorolják, és különösen üvegszállal erősített változataik sokféle műszaki alkatrész gyártására alkalmasak. Vannak viszonylag magas hőmérsékletet elviselő és csökkentett éghetőségű típusaik is. Gyártóik folyamatosan fejlesztik termékeiket, hogy azokkal helyettesíteni lehessen a PPA-t, PPS-t vagy a PA46-ot.

A következőkben azt mutatjuk be, hogy hogyan sikerült kiválasztani egy vákuumos fékrásegítő vezeték gyorskapcsolójához az optimális poliamidot. Bemutatunk egy új PA családot is, amelyet elsősorban a villamosipar igényeinek kielégítésére fejlesztettek ki.

Az optimális PA kiválasztása egy vákuumos fékrásegítő vezeték gyorskapcsolójához

Az AFT Automotive GmbH (Greven, Németország) megrendelést kapott egy olyan vákuumos fékrásegítő vezeték gyorskapcsolójának (1. ábra) kifejlesztésére, amely elviseli a korábban felsorolt hőállósági követelményeket. Figyelembe kellett venni, hogy ezt az alkatrészt a karbantartási munkák során is gyakran igénybe veszik, és a szélső szál nyúlását meg kell őriznie repedésképződés nélkül a teljes hőöregedés folyamán.



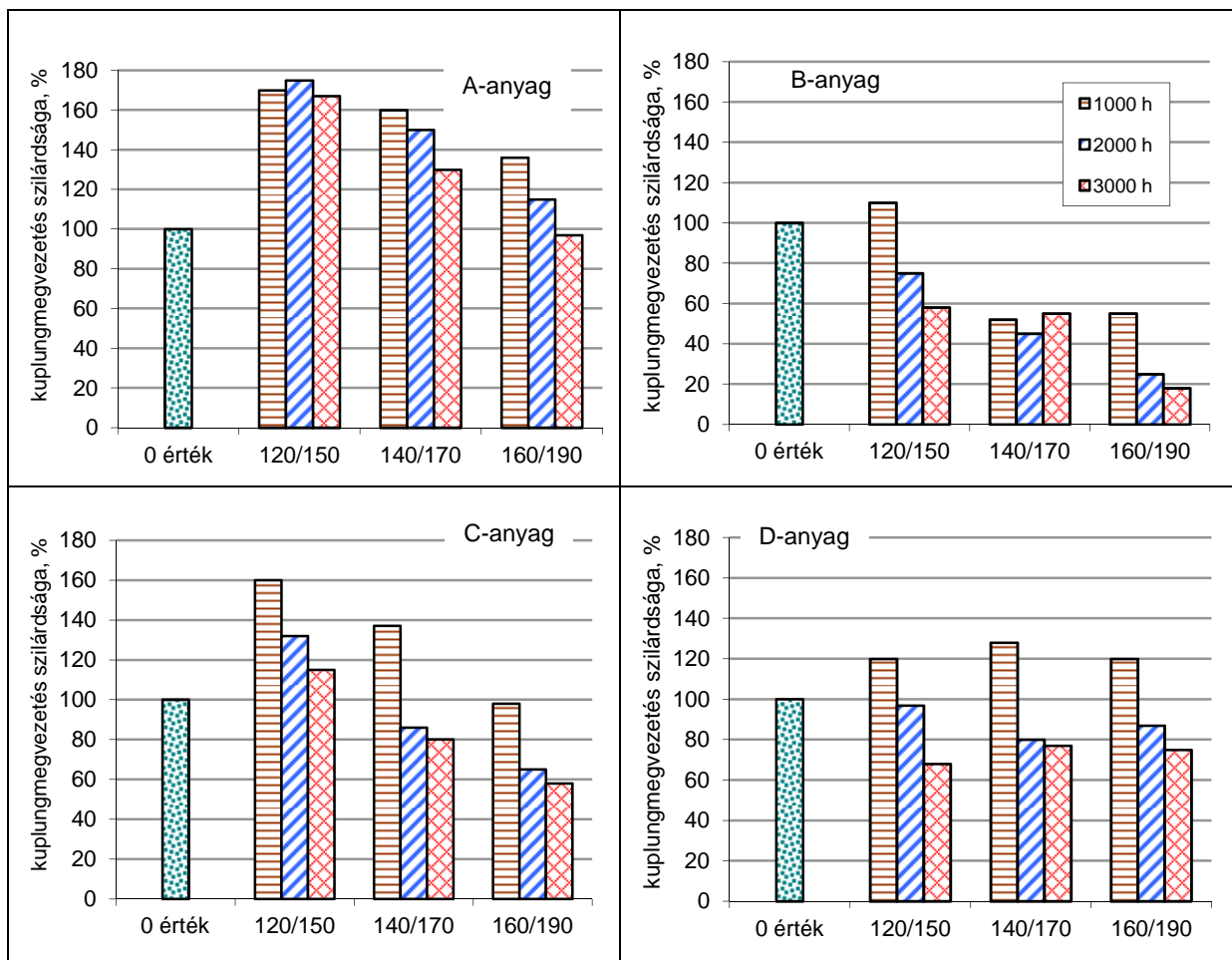
1. ábra A vákuumos fékrásegítő vezeték gyorscsatlakozója

A megfelelő alapanyag kiválasztásakor vizsgálták a PPA-t és a PPS-t is. Hőállóságuk és felületi finomságuk (a tömítés tartományában $<RZ\ 6,3\ \mu m$) kifogástalan volt, de a gyorskapcsoló oldható kötéséhez szükséges szakadási nyúlása és kötési szilárdsága már hőöregítés előtt sem ütötte meg a kívánt mértéket.

Ezután négy kereskedelmi forgalomban kapható, újfajta hőstabilizátort tartalmazó, Shielding technológiával készített PA66+6 keveréket vetettek vizsgálat alá. Ezek a polimerek erős varratszilárdsággal tapadnak egymáshoz, és szakadási nyúlásuk is nagy. Mind a négy anyag alkalmas arra, hogy a gyorskapcsolót – a zárómechanizmus vékony falú szakaszát is beleértve – belőlük fröccsöntsék. A PA66+6 keverékek előnye az is, hogy a fészekbe fröccsentésükhöz kisebb nyomás, ebből következően alacsonyabb anyag- és szerszámhőmérséklet szükséges. A hőöregedés vizsgálatokor mind a négy anyagot három különböző hőciklusoknak tették ki összesen 3000 óráig, amelyekben a ciklus első részében 900 h hosszal alacsonyabb (T_1), ezt követően 100 h hosszal magasabb (T_2) hőmérsékleten tartották őket. A ciklusokban a következő hőmérsékleteket állították be:

- $T_1 = 120\text{ °C}$ $T_2 = 150\text{ °C}$
- $T_1 = 140\text{ °C}$, $T_2 = 170\text{ °C}$
- $T_1 = 160\text{ °C}$, $T_2 = 190\text{ °C}$.

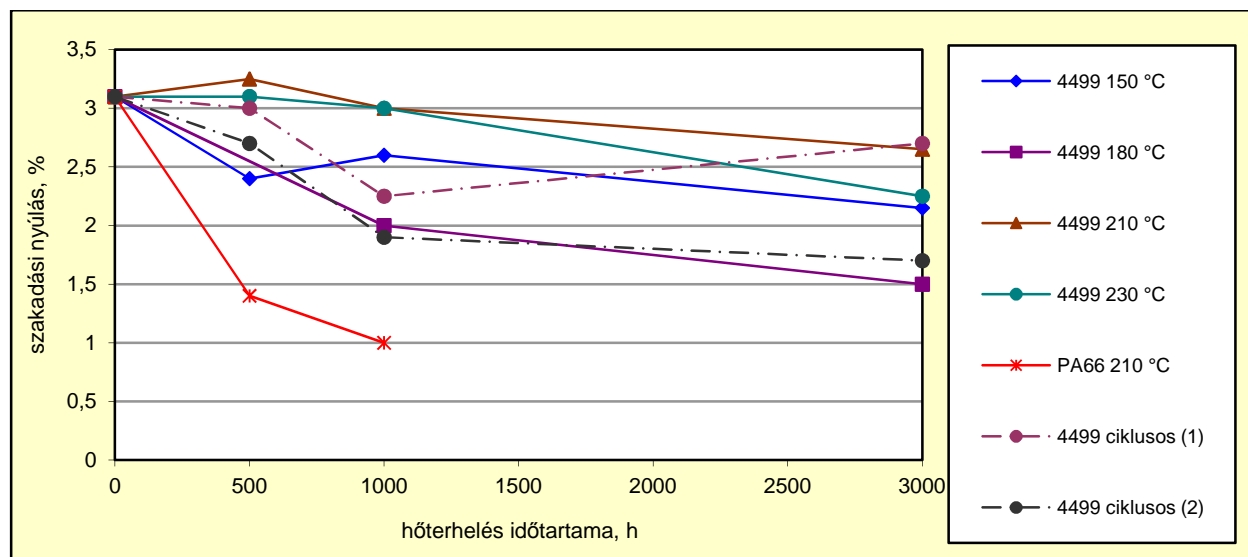
A fröccsöntött darabokon a hőöregítés hatására bekövetkező változásokat a kuplungmegvezetés szilárdságával mérték (2. ábra). Az alacsonyabb hőmérsékletű első, rövidebb (1000 h) időtartamú hőciklusos öregítés hatására valamennyi anyag kuplungmegvezetésének szilárdsága növekedett. Ennek oka valószínűleg a fröccsöntés után visszamaradó kisebb belső feszültség és az anyag utókristályosodása. A PA66+6 GF 30 típusú A, C és D anyag a hőöregítés hatására csak csekély mértékű leépülést mutatott, a PA66 GF30 típusú B anyag ezzel szemben a leggorombább, 160/190 °C-os hőciklusok harmadában jelentős romlást szenvedett.



2. ábra. A kuplungmegvezetés szilárdságának relatív értéke a fröccsöntött darabokon a különböző ciklikus hőprogramokkal és különböző ideig végzett hőöregítés után. (0-érték a hőöregítés előtti érték. A számok a hőöregítési program T_1/T_2 hőmérsékletét jelzik. Az A anyag márkaneve: Akromid C3 GF 30 5 XTC natúr, 4499; a B anyag egy közelebről nem megnevezett PA66 GF30; a C és D anyag az A anyaghoz hasonlóan PA66+6 GF30 keverék, az A anyag versenytársai)

A vizsgálatokban az Akro-Plastic GmbH (Niederzissen, Németország) *Akromid C3 GF 30 5 XTC natur (4499)* márkanevű anyag (A-anyag) bizonyult a legjobbnak. A belőle készített csatlakozók 3000 óra után is megtartották eredeti szilárdságukat. Legnagyobb előnyük, hogy a hőregítés után is viszonylag nagy a szakítási szilárdságuk. A fröccsöntött termékek közül kizárólag az A anyagból készített lehetett a legdurvább hőregítés után repedésképződés nélkül többszörösen működtetni. A többi anyagból gyártottakon az öregítés után eltört a zárógyűrű.

A legújabb stabilizátorok rendkívüli mértékben képesek mérsékelni a poliamidok hőregedését. Ezt többek között az ún shielding-effektussal (védőréteg-hatással) érik el. A szerves anyagú stabilizátor ugyanis vékony „patinát”, védőréteget képez a formadarab felületén, amely szinte áthatolhatatlan az oxigén számára. Ezért az anyag belsőjében nem játszódhatnak le oxidációs reakciók. A patinaréteg képződését az aktiválási hőmérséklet indítja meg, amely stabilizátoronként eltérő érték. Az Akro Plastic XTC jelű anyagaiban az aktiválás 170–180 °C között következik be. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten egy második stabilizátor védi meg a poliamidot a bomlástól. Az *Akromid C3 GF 30 5 XTC (4499)* jelzésű poliamid hőállósága ezért 230 °C-ig terjed. Ennek ellenőrzésére szakítópróbatesteket 150, 180, 210 és 230 °C-on 3000 óra hosszat öregítettek, ill. kétféle hőprogrammal ciklikus hőterhelésnek tették ki. A próbatestek szakadási nyúlása a 3. ábrán látható. A polimer eredeti 3,2%-os nyúlása egyetlen 3000 órás hőregítés után sem csökkent 1,5% alá, de a stabil 210 °C-os öregítés után nyúlása 2,7% volt. (Az előző értéket 180 °C-os hőregítés után mérték, amikor a védőréteg még nem fejtette ki hatását; az utóbbi értékben érvényesült az aktivizált védőréteg hatása.)



3. ábra A különböző vizsgált anyagok hőterhelés után mért szakadási nyúlása a hőregítés időtartamának függvényében. [4499 = C3 GF 30 5 XTC, natúr; PA66 = PA 66 GF 30, hőstabilizált; (1) ciklus ciklusonként 250 h/150 °C, majd 250 h 210 °C; (2) ciklus: ciklusonként 24 h/210 °C, majd 312 h/150 °C].

Az AFT-nél teljesen automatizált gyártósoron megindult a gyorskapcsolók gyártása. Ellenőrzik minden egyes darab tökéletes tömítőképességét, emellett kamerával optikai megfigyelést is végeznek, és minden adatot dokumentálnak. Ezáltal nagyon megbízható folyamatstabilitást értek el. A termék minőségének hosszú távon megtartható kifogástalan minősége érdekében az AFT és az Akro-Plastic továbbra is együttműködik, és mindkét üzemben folyamatos vizsgálatokat tervez a minőségbiztosítás érdekében.

Nagy teljesítményű, csökkentett éghetőségű poliamid a villamosipar számára

A csökkentett éghetőségű poliamidok nem tartoznak az újdonságok közé, sok éve alkalmazzák őket a villamosiparban, pl. sorkapcsok vagy teljesítmény-védőkapcsolók gyártására a korábbi hőre keményedő műanyagok helyett. A villamosipar és az elektronika termékei azonban (számos más termékhez hasonlóan) egyre kisebbek, egyre vékonyabb falúak, egyre több funkciót tartalmaznak, ezért erősebben melegszenek, mint korábbi változataik. Az eddigi égésgátolt PA66 és PA6 típusok már nem elégítik ki sem a hőállóságra, sem az éghetőségre vonatkozó követelményeket. A poliamidok „elitjei”, a PPA és a PA46 ugyan szóba jöhetnének, de ezek túlságosan drágák. A poliamidgyártók ezért azt kutatták, hogy *milyen adalékokkal tudnák a hagyományos PA alaptípusok tulajdonságait a mai igények szintjére feljavítani*. A magas hőállóság és erősen csökkentett éghetőség mellett figyelembe kellett venni az olvadáspontot, a folyóképességet, a méretstabilitást, a nedvességfelvételt, az öregedési hajlamot és a mechanikai teljesítőképességet is. Az éghetőséget úgy kellett fokozottan csökkenteni, hogy nem használhattak halogéntartalmú égésgátlót, pedig a halogénmentes égésgátlók hatásfoka az üvegszálalás műanyagokban jóval gyengébb a halogéntartalmúakénál, emellett gyakran negatívan befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat és a feldolgozhatóságot.

A Solvay S.A. (Brüsszel, Belgium) *Technyl One* márkanévű poliamidjai kielégítik, de legalábbis megközelítik a megnövekedett igényeket; tulajdonságaik jóval felette vannak a piacon forgalmazott PA fröccsanyagokénál. Egyik fő jellemzőjük a PPA és a PA46-énál sokkal nagyobb folyóképesség, emiatt könnyebben keverhetők be az üvegszálak és az égésgátlók. Ennek köszönhető, hogy az adalékok nem gyengítik a villamos és mechanikai tulajdonságokat, és nem nehezítik a feldolgozást. Ez a PA-típus a miniatürizáláshoz is alkalmas, mert már 0,4 mm-es vastagságban kielégíti a *UL 94* szabvány *V0* éghetőségi fokozatának követelményeit. A nagy folyóképesség miatt a termék felülete magas üvegszálalás mellett is szép, ami nagyobb szabadságot ad a tervezőnek.

A *Technyl One* nedvességfelvétele kisebb, mint a korábbi égésgátolt poliamidoké, ezáltal jobb a méretstabilitása is. 23 °C-os vízben telítésig tartva 7,5% vizet vesz fel (a PA66-hoz képest –18%); *ISO 62 szabvány* szerint 24 óra hosszat 23 °C hőmérsékletű vízben tárolva vízfelvétele 0,9% (a PA66-hoz képest – 47%); *ISO 1110 szabvány* sze-

rint 50% nedvességtartalmú légtérben egyensúlyi állapotig kondicionálva 2,2% nedvességet szív magába (a PA66-hoz képest –15%).

A Solvay *Technyl One J 60X1 V30* terméke 30% üvegszálat és halogénmentes égésgátlót tartalmaz, a fentieknek megfelelően *UL 94 szabvány* szerint mérve már 0,4 mm vastagságban eléri a *V0* éghetőségi fokozatot. A hőállóságot az Underwriters Laboratories (UL) *UL RTI* jelű szabványában az ún. *relatív hőmérsékletindex (RTI, relative temperature index)* értékével jellemzi. Három ilyen értéket ad meg: az *RTI(electric)* érték azt a kritikus hőmérsékletet jelzi, ahol az anyag villamos tulajdonságai jelentősen romlani kezdenek. Hasonlóképpen megjelöli a *RTI(impact)* és *RTI(strength)*, azaz az ütésállóság és a mechanikai szilárdság csökkenésének kritikus hőmérsékletét is. A *Technyl One* *RTI(electric)* relatív hőmérséklete 150 °C (lásd az *1. táblázatban*), 10–20 °C hőmérséklettel magasabb, mint a PA66 keverékeké. A táblázatban megadott *HWI (hot wire ignition)*, ill. *HAI (high.current ignition)* az *UL 746A* szabvány szerinti *izzóhuzalos próba, ill. ívállóság* alapján elvégzett besorolást jelzi.

1. táblázat

A *Technyl One* poliamid UL szerinti minősítése

Szín	Legkisebb vastagság, mm	Éghetőségi fokozat	HWI	HAI	RTI (electric) °C	RTI (impact) °C	RTI (strength) °C
Összes	0,4	V0	1	1	150	120	140
	0,8	V0	0	0	150	120	140
	1,0	V0	0	0	150	120	140
	1,6	V0	0	0	150	130	150
	3,0	V0	0	0	150	130	150

HWI izzóhuzalos gyulladás alapján; HAI elektromos átívelés alapján; RTI = relatív hőmérsékletindex (villamos tulajdonságok, ütésállóság, szilárdság romlása alapján).

Az új poliamid *IEC/DIN EN 60112*, ill. *ASTM D3638* szabvány szerint mért *kúszóáram-szilárdsága (comparative tracking index, CTI)* eléri a legmagasabb, 600 V értéket, amelyet brómos égésgátlóval nem lehet teljesíteni.

Az *UL szabvány- és minősítési rendszer* szerinti vizsgálatok mellett a Solvay bevizsgáltatta az új poliamidot az *európai vasúti rendszerben* 2016-ban hatályba lépett *EN 45545-2 szabvány* szerint is. A polimert a legbiztonságosabb, *HL3* osztályba sorolták, és füstképzése, valamint égésgázainak mérgező hatása is csekély mértékűnek bizonyult.

A vizsgálatok és minősítések alapján a *Technyl One J 60X1 V30* poliamid alkalmazható olyan termékek gyártására, amelyekben az anyag nagy áramerősségnek és magas hőmérsékletnek van kitéve. Ilyenek pl. a *teljesítmény-védőkapcsolók*. A poli-

mert natúr, szürke és fekete színben forgalmazzák. Mindegyik tartalmaz olyan festéket, amely bármilyen lézersugárral lehetővé teszi a feliratozást.

Az üvegszálalás polimerek koptatják a gépeket, és ha az égésgátlót tartalmazó poliamidok magas hőmérsékleten bomlani kezdenek, korrodálhatják a fröccsgép fém-elemeit. Különösen kritikus hely a csiga és a visszaáramlás-gátló. A Solvay ennek vizsgálatára a németországi Fraunhofer Intézetek egyikéhez, a DKI-hoz (Deutsches Kunststoff Institut im Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Darmstadt) fordult. Itt a vizsgálatra átadott polimerek (PPA HF, PPA Br, *Technyl One HF*) ömledékét keskeny résű extruderszerszámból két nitrálással felületkezelt acéllemez között vezették át. Öt órás folyamatos extrudálás után mérték az acéllemezek tömegveszteségét. Valamennyi polimer 30% üvegszálalást tartalmazott, és mindegyiket az olvadáspontja felett 20 °C-kal extrudálták. A halogénmentes (HF jelzésű) polimerekbe egy szerves foszforbázisú égésgátlót kevertek. A PPA HF extrudálása után a lemezek tömegvesztesége 16 mg, a PPA Br után 5 mg, a *Technyl One* után mindössze 4 mg volt. A *Technyl* négyszer kisebb mértékben „fogyasztotta el” a fémlapokat, mint az ugyancsak halogénmentes égésgátlót tartalmazó PPA. A brómtartalmú égésgátlót tartalmazó PPA Br egy tudatosan kiválasztott, csekély koptató hatású keverék volt. A *Technyl One* ennél is jobban vizsgázott. Feldolgozásakor tehát kevesebb gépleállással, karbantartással lehet számolni.

Mivel a DKI kísérletei csak korlátozottan vonatkoztathatók a fröccsgépben bekövetkező felületi degradációra, különböző gépparaméterekkel fröccsöntési próbákat is végeztek, és a fröccsciklusok számának függvényében mérték a fúvókacsúcs, ill. a visszaáramlás-gátló tömegcsökkenését. 5000 ciklus után (ez kb. 38 óra volt) a visszaáramlás-gátló tömegcsökkenése PPA HF feldolgozásakor 0,39 mg, PP Br feldolgozásakor 0,06 mg, *Technyl One HF* feldolgozásakor mindössze 0,02 mg volt. A *Technyl* fröccsöntése után a gépből kiemelt visszaáramlás-gátló felülete fényes volt, a PPA fröccsöntése után matt, és szemmel látható bemarkódásokat tartalmazott.

Könnyű feldolgozhatósága és kitűnő tulajdonságai miatt egy svájci cég, az energia- és automatizálási technika számára eszközöket gyártó ABB Ltd. (Zürich) a *Technyl One J 60X1 V30* poliamidot választotta ki védőkapcsolói (kontaktorai) gyártásához. A cég döntő motivációja az volt, hogy az ebből az anyagból készített kontaktorok felületén túlterhelés után semmiféle elváltozás nem volt megfigyelhető. A vizsgálatokat a „normális” áramerősség tízszeresével végezték. Ilyen eredményeket korábban csak térhálósított poliamiddal, PPA-val vagy hőre keményedő műanyagokkal értek el.

Összeállította: Pál Károlyné

Cichorek, H. Kramer, D.; Stier, Th.: Auch Polyamide mögen es heiß = Kunststoffe, 106. k. 2. sz. 2016. p. 70–73.

Le Gal, A.; Ziemer, W.; Kern, W.: Zündeln unerwünscht = Kunststoffe, 106. k. 2. sz. 2016. p. 75–76.