

Vadonatúj polimerek és polimerek módjára feldolgozható fémötvözetek

A műanyagok fejlesztése folyamatos, de ritkán kerül a piacra vadonatúj polimer. Most ilyenek lehetnek a poli(butilén-szukcinát) és szindiotaktikus poliolefinelasztomerek. De igazi újdonságot jelent az amorf fémötvözetek feldolgozása is, amelyhez majdnem igazi fröccsgépeket alkalmaznak.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; fröccsöntés; extrudálás; kalanderezés; műanyag-újdonságok; poliamid; hulladékhasznosítás; adalék; poli(butilén-szukcinát); PBS; amorf fémötvözetek; fémfröccsöntés; szindiotaktikus poliolefinelasztomer.

Az elmúlt években a műanyagipar újdonságait leginkább a meglévő polimerek továbbfejlesztése, variálása, társítása jellemezte. Kiderült, hogy még a jó öreg poliamidot is lehet fejleszteni. Úgy tűnik azonban, hogy most néhány vadonatúj alapanyag is megjelent a piacon. Ezek egyike az eddig kevésbé ismert poli(butilén-szukcinát) (PBS), amelynek felhasználásával a műanyagok megújuló forrásból származó hányada jelentősen növelhető, és a „biopolimerek”-ből tartós használatra szánt termékek is gyárthatók. *Igazi újdonság a szindiotaktikus poliolefinelasztomerek piaci megjelenése. A legnagyobb meglepetés azonban az amorf fémötvözetek feldolgozási technológiája, amelyhez a gyártóberendezést az eddig csak a műanyagipart kiszolgáló Engel cég készítette el.*

Olcsósítják a poliamidot

A 2015-ös orlandói ANTEC konferencia a költségcsökkentésre fókuszált. Ennek szellemében mutatta be a Vertellus Specialities Inc.(Indianapolis, Indiana, USA) ZeMac E60 márkanévű etilén-maleinanhidrid (E/Mah) kopolimerjét, amelyet a BASF Ultramid poliamidjával kompaundálva, az utóbbi tulajdonságai jelentősen javulnak. Ez lehetővé teszi, hogy az eddigieknél jóval nagyobb hányadban használjanak fel a fröccsöntött termékekben hulladékból visszanyert poliamidot anélkül, hogy azok minősége eltérjen a „szűz” alapanyagból készítettétől.

A ZeMac E60 adalék már 1–2%-ban hozzákeverve láncnövekedést hoz létre a PA-ban. A poliamid láncvégi amincsoportjai ugyanis 1:1 arányban reakcióba lépnek az E/Mah láncokkal, és erősen elágazó szerkezetet hoznak létre, amely inkább egy százlábúra hasonlít, mint egy földigilisztára.

A módosított poliamid nyíró hatás alatt a nem-newtoni folyadékok szerinti reológiai tulajdonságokat mutatja, ezért rövid ciklusidővel, könnyen fröccsenhető, és újabb alkalmazási területeket nyithat meg a poliamidok számára a lemezek, csövek, profilok extrudálásában, habosításában, fúvó- és hőformázásában is.

A módosított poliamidoknak javul a húzószilárdsága, a szakadási nyúlása, a rugalmassági modulusa, a hajlítószilárdsága, az ütésállósága még a friss alapanyagokéhoz viszonyítva is. A gyártó szerint a halászhálókából, szőnyegekéből és más ipari vagy lakossági hulladékból származó PA tulajdonságaiban is hasonló javulást észleltek.

A fejlesztők szerint eredetileg nem a tulajdonságjavítás, hanem a költségcsökkentés volt a céljuk. Ezt el is érték, mert az adalék révén 20–25% olcsóbb regranulátumot használhatnak fel a gyártásban a termék minőségének romlása nélkül. Egy költségelemző modell szerint a hulladékból visszanyert PA visszaforgatása révén 5–15%-os költségmegtakarítást lehet elérni, emellett nem kevés hulladékot mentenek meg attól, hogy az a lerakókba kerüljön.

Komolyodnak a biopolimerek és jön a PBS

Biobázisú műszaki műanyagok már léteznek, ilyenek pl. az Arkema csoport (Colombes, Franciaország) 2012 óta forgalmazott *Rnew* márkanévű poli(metilmetakrilát)-jai, amelyekben a gyártó a petrokémiai bázisú poliakrilátot 28, ill. 35% politejsavval, a NatureWorks LLC (Minnesota, Minnetonka, USA) *Ingeo PLA*-jával keveri, és ezáltal „zöldíti” ezt a műanyagot, amelyet az elektronikában és a háztartási gépekhez alkalmazott ABS helyettesítésére szánnak.

A NatureWorks időközben két új fröccsenhető *Ingeo PLA*-t fejlesztett ki, egy közepesen és egy erősen ütésálló típust, amelyekben göcképző segíti a gyors kristályosodást és növeli a terhelés alatti behajlás hőmérsékletét (HDT értéket). A közepesen, ill. erősen ütésálló termékben 89%, ill. 88% a biopolimer, 11%, ill. 12% a módosító és göcképző adalék, 92 °C, ill. 77 °C a HDT. Mindkét típus egyelőre kísérleti mennyiségben kapható.

Az Arkema *Rnew* és a NatureWorks új *Ingeo* gyártmányainak tulajdonságait az ABS-ével összehasonlítva az *1. táblázat* tartalmazza.

A Wacker Chemie AG (München, Németország) adott hírt egy új kompaundról, amely 40% PBS és 30% PLA mellett 10% töltőanyagot (talkumot vagy kalciumkarbinátot) és 20% *Vinnexet* tartalmaz, utóbbi a Wacker összeférhetőséget javító adaléka. A *Vinnex* komponens 14% *Vinnex 2504* márkanévű vinil-acetát/etilén kopolimerből és 6% *Vinnex 2510* márkanévű vinil-acetát homopolimerből áll. (A *Vinnexet* a cég Európában hat éve, az USA-ban öt éve forgalmazza, jelenleg tucatnyi változata kapható.) *Vinnex* nélkül a PLA-hoz legfeljebb 10–20% PBS-t lehetne hozzákeverni. A PBS a Mitsubishi Chemical Corp. (Tokió, Japán) kísérleti üzeméből származik, a PLA a NatureWorks *Ingeo 4043D* jelzésű gyártmánya. A Wacker kiemeli az új kompaund jó ütésállóságát, ömledékszilárdságát, rugalmasságát és 100 °C-os hőállóságát. (A szokásos PLA-k hőállósága mindössze 60 °C.) A PBS/PLA kompaundot elsősorban háztartási gépek gyártásához ajánlja.

Magas biopolimertartalmú műanyagok és az ABS tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	Egység	Ingeo PLA		Rnew PLA/PMMA		ABS
		Med Impact 884-41-2	High Impact 884-41-2	B514	B522	
Biotartalom	%	89	88	28	35	0
Sűrűség	g/cm ²	1,22	1,21	1,16	1,19	1,04
Húzómodulus	MPa	2850	414	1650	2340	2310
Húzófeszültség a folyáshatáron	MPa	37,2	37,9	35,8	49,6	38,6
Szakadási nyúlás	%	32	21	–	–	5,5
Hajlítószilárdság	MPa	65,5	64,8	–	–	68,2
Hajlítómodulus	MPa	3140	3088	1585	2200	2378
Izod ütésállóság*	J/m	138	443	106	42,7	277
HDT**	°C	92	77	–	–	87

* Hornyolt próbatesten mérve, ** 4,6 kg/cm² terhelés alatti behajlás hőmérséklete.

A NatureWorks a közelmúltban ugyancsak kifejlesztett két PLA/PBS kompaundot (fröccsöntésre az *AW300D*, hőformázásra az *AW240D* jelzésűt), amelyekben a PBS részaránya 50% felett van. Ezeket a cég a kanadai AmberWorks céggel közös montreali vállalatánál, a BioAmber-nél gyártották, de addig nem kerülnek forgalomba, amíg a megfelelő minősítő vizsgálatokat el nem végzik és az élelmiszeripari alkalmazási engedélyeket meg nem kapják.

Egy autógyári beszállító, a Faurecia SA (Nanterre, Franciaország) a világon elsőként fejlesztett ki aprított kenderszállal erősített fröccsönthető PBS kompaundot. Korábban 80% polipropilénből (PP) és 20% kenderszállból álló keveréket gyártottak *NafiLean* márkanevvel, amelyből a 2013-as Peugeot 308 jelzésű modellbe rejtett ajtóbetéteket és központi konzolt készítettek. A vágott kenderszállat egy franciaországi mezőgazdasági szövetkezettől szereztek be. A kenderszáll-erősítés révén a beépített alkatrészek tömege 20–25%-kal kisebb volt, mint az erősítetlen PP-ből fröccsöntötteké.

A kenderszállal erősített PBS 2016-ra vált piacképesé. A szabadalmaztatásra benyújtott, természetes szállal erősített PBS márkaneve *BioMat*. A kompaund a PBS mellett folyóképeséget és ütésállóságot növelő adalékot és a felhasználás céljától függően 20–40% kenderszállat tartalmaz. A PBS-t a Mitsubishi cég fogja szállítani, amelyet 60%-ban megújuló alapanyagokból készítenek. Ennek következtében a *BioMat* a benne lévő kenderrost révén 65–70%-ban biobázisú műanyag lesz.

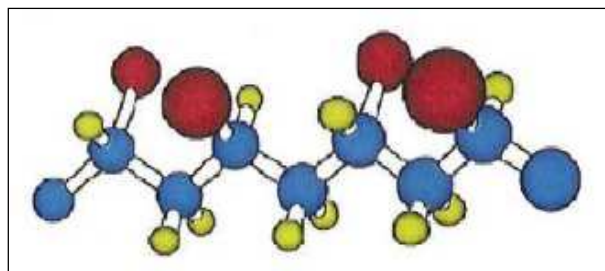
A PBS hozzáférhetősége meghatározó a *BioMat* gyártásában. A világ első ipari méretű PBS gyárát a Mitsubishi stratégiai partnere és a PTT Company Ltd-vel (Bangkok, Thaiföld; ennek tulajdonosa 50%-ban a NatureWorks) közös vállalata, a

PTTMCC Biochem Co. Ltd. (Rayong, Thaiföld,) építette és 2016 augusztusára tervezték beindítását. (Megjegyzés: érdeklődést felkeltő reklámjaik már megtalálhatók a világhálón.) Tervezett kapacitása mindössze 18 ezer tonna/év, ami teljes kapacitáskor használat mellett sem tudja majd kielégíteni az igényeket. Az üzemben kezdetben csak részben biobázisú PBS-t fognak gyártani, a hozzávaló biobázisú szukcinsavat (magyarul borostyánkősavnak nevezik) a BioAmber cég (Sarnia, Ontario, Kanada) ugyancsak 2016 augusztusában induló gyárában fogják előállítani. A PTTMCC teljes kapacitásával azonban csak akkor tud majd dolgozni, ha 2017-ben megkezdődik a biobázisú 1,4-butándiol monomer gyártása, amely a PBS 40%-át teszi ki. Ez után a PBS 100%-ban biobázisúvá válik.

A szindiotaktikus elasztomer

A Mitsui Chemicals Inc. (Tokió, Japán) 2011-ben mutatta be *Notio* márkanévű szindiotaktikus poliolefinelasztomerjét, amelynek forgalmazásától évi 8 millió USD bevételre számít. Ezt a szindiotaktikus sztereoreguláris kopolimert metallocén katalizátorral állítják elő. A szabadalmaztatott katalizátor alapja egy szerves alumíniumvegyület, amely oxigénhíddal csatlakozik egy szénhidrogén-csoporthoz és egy szilíciumtartalmú csoporthoz, amellyel gyűrűt alkot. A szintézishez propilénmonomert és „egy másik alfa-olefint” használnak. A kapott polimer 85–90%-ban szindiotaktikus szerkezetű.

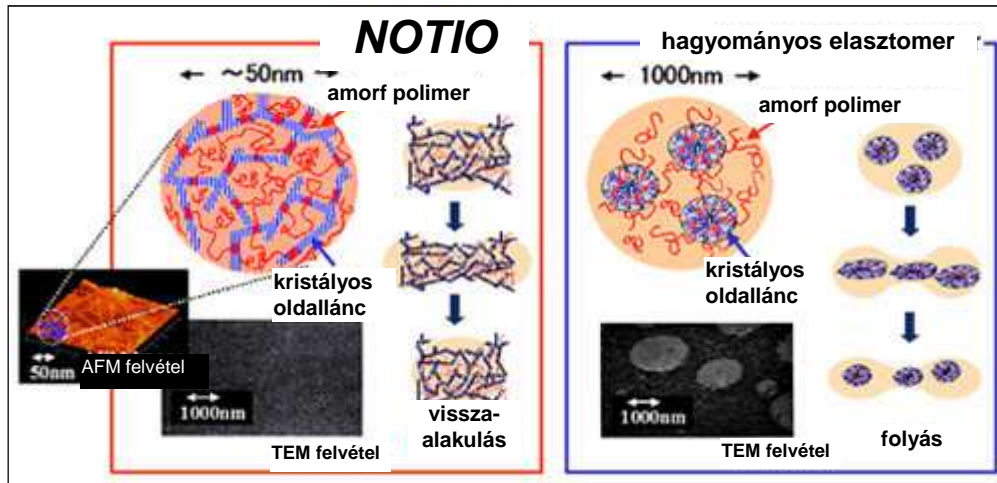
A cég azt hangsúlyozza, hogy új terméke szindiotaktikus elasztomer, de nem tekinthető szindiotaktikus polipropilénelasztomernek, ugyanis meglehetősen magas arányban tartalmaz butén komonomert. Szerkezetére jellemző, hogy a szokásos izotaktikus polipropilénnel ellentétben [amelynek $-CH_2-$ csoportokból álló főlánca a metilén oldalcsoportok azonos oldalon, fésűszerűen helyezkednek el], a metilén-csoportok váltakozó oldalon kapcsolódnak benne a főlánchoz (1. ábra). A propilén és a butén is az ún. alfa-olefinek közé tartozik, és a Mitsui választékában már eddig is voltak metallocén katalizátorral szintetizált karcálló propilén- és buténkopolimerek.



1. ábra A szindiotaktikus polipropilén szerkezete
(a nagy gömbök $-CH_3$ oldalcsoportot képviselnek)

A szindiotaktikus PP homopolimernek általában kisebb a molekulatömege, mint az azonos folyóképességű izotaktikus PP-é, és az előbbi kevésbé kristályos, mint az utóbbi. Az sPP kristályossági foka 20–30%, az iPP-é 50% körül van. A *Nokia* moleku-

latömege igen nagy, kristályos fázisa 30%, és ennek különleges nanokristályos szerkezete van. A nagyon hosszú főláncból és az ebből kiágazó ugyancsak hosszú és összegabalyodó oldalláncokból következően a polimer belső tulajdonsága az elasztomerjelleg (2. ábra).



2. ábra A *Notio* és egy hagyományos elasztomer szerkezete és feldolgozás közbeni viselkedése (TEM = transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel, AFM = atomi erő mikroszkópos felvétel.)

A *Natio* hajlékony, kis sűrűségű, átlátszó, magas hőállóságú, nem térhálós elasztomer. Jól keverhető izotaktikus polipropilénnel és termoplasztikus poliolefinekkel (TPO-kkal), ezek a keverékek extrudálhatók és kalanderezhetők. A keverékekből nagyon jó műbőrök készíthetők.

2. táblázat

A *NotioSN-0285* szindiotaktikus elasztomer néhány tulajdonsága*

Tulajdonság	Egység	Érték
Folyási szám 239 °C-on mérve	g/10 min	1,4
Sűrűség	g/cm ³	0,865
Shore A keménység	fokozat	84
Vicat lágyuláspont	°C	116
Húzófeszültség a folyáshatáron	MPa	15
Szakadási nyúlás	%	>700
Young modulus	MPa	34
Tartós húzófeszültség utáni alakváltozás	%	15
Tartós összenyomódás 23 °C-on mérve	%	25
Tartós összenyomódás 70 °C-on mérve	%	61

* Mérési módszer (szabvány) megjelölése nélkül.

Ilyen pl. a *Notio SN-0285* jelzésű kompaund, amelyet 2013 óta forgalmazznak készítésükhez alkalmazott műbőr gyártására. Tulajdonságai a 2. táblázatban láthatók. Egy másik kompaundban a *Notio* elasztomert izotaktikus PP-vel és TPO-val társították. Ennek a keveréknek a folyási száma 3 g/10 min, ez is extrudálható és kalanderezhető. A belőle készített műbőrt gépkocsik utasterébe, cipőgyártáshoz, bútorgyártáshoz ajánlják.

A Mitsui jelenleg csak extrudálható és kalanderezhető *Notio* elasztomert forgalmaz, de szabadalmaiban fröccsönthető sPP-re is hivatkozik. 2008-as szabadalmában (U.S. Pat. #7,411,017) pedig a *Notio SN* peroxiddal végzett reaktív extrúzióját írja le; eszerint izotaktikus és szindiotaktikus PP-t kompaundálnak gumival lágyító hozzáadásával. Ebben a keverékben a szindiotaktikus PP részaránya mindössze 1,5–8,5%, de az így feldolgozott gumi/PP elasztomer sokkal jobban összefér egy fröccsönthető polimerrel.

Fröccsönthető amorf fémötvözetek

A Liquidmetal Technologies Inc. (Rancho Santa Margarita, Kalifornia, USA) forgalmazza azt az amorf cirkónium feldolgozására szolgáló technológiát, amelyet az elmúlt 30 év alatt a Kaliforniai Technológiai Intézet (California Institute of Technology, Pasadena) és az USA Energiaügyi Minisztériumának Nemzeti Légügyi és Űrhajózási Hivatala (National Aeronautic and Space Administration of U.S. Department of Energy) fejlesztett ki. Az 1987-ben alapított Liquidmetal időközben számos új fémötvözetet állított elő, amelyek ezzel a technológiával dolgozhatók fel. Közülük a leggyakrabban az *LM105* jelzésűt alkalmazzák, amely öt fém, cirkónium, titán, alumínium, réz és nikkel elege.

A feldolgozási eljárás lényege, hogy a kisebb és nagyobb fémmolekulák megfelelő arányú elegyének ömledékét olyan gyorsan hűtsék le, hogy ne indulhasson meg a kristályosodás, és a rendkívül sűrűn egymás mellé illeszkedő fémmolekulák az üveghez (vagy a műanyagokhoz) hasonló amorf szerkezetet alkossanak. Az *LM105* fémötvözet olvadási tartománya nagyon széles, 400–858 °C között van. *A fémötvözet tízszer rugalmasabb az acélnál és kétszer erősebb a titánnál.* (A titán húzófeszültsége a folyási határnál 830 MPa, az *LM105*-é 1524 MPa.) Az ötvözet sűrűsége emellett a fémek között viszonylag kicsi, és nagyon jól ellenáll a korróciónak.

Az ötvözetet a Liquidmetaltól vásárolt licenc birtokában a Materion Corp. (Mayfield Heights, Ohio, USA) gyártja részlegesen kristályos rudak formájában. Ahhoz, hogy az ötvözet amorffá váljék, fel kell olvasztani, majd az ömledéket az olvadáspont feletti hőmérsékletről gyorsan le kell hűteni, különben ismét kikristályosodik. Az ötvözet feldolgozásához a rudakat megfelelő méretre (ún. öntecsekre, angolul ingot) felvágva a műanyagok fröccsöntéséhez hasonló eljárással végzik el a formaadást.

Nem véletlen tehát, hogy a Liquidmetal 2010-ben az ötvözet fröccsöntéséhez az Engel Austria GmbH-val (Schwertberg, Ausztria) közösen fejlesztett ki egy erre alkalmas gépet, amelyből a gépgyártó azóta kb. fél tucatot adott el. A fröccsgépbe helyezett öntecset indukciós hővel vákuumkamrában ömlesztik meg, hogy kizárják az

oxigént és a nitrogént, mert ezek a gázok göcképzőként hatva megindíthatnák a kristályosodást. A fémömléket a szobahőmérsékletű vagy legfeljebb 200 °C-os szerszám-ba fröccsentés után nagyon gyorsan lehűtik. (A szerszám hőmérséklete legalább 500-700 °C-kal alacsonyabb, mint az ömléké.) A fröccsöntés ciklusideje – a darab formájától függően – 2,5 min körül van. A jelenlegi gépeken a legnagyobb fröccsadag 100 g (egy öntecs), a legnagyobb darab tömege 80 g, az ömlékcsatornában visszamaradó fém tömege 20 g, amelyet egy robot azonnal felaprít is visszavisz újrafeldolgozásra. A fémötvözet feldolgozásához alkalmazott legnagyobb szerszám eddig 36 fészket tartalmazott.

Az első két licencvásárló az Apple Inc. és a Swatch SA volt, amelyek elektronikai alkatrészeket, ill. az Omega órák házát gyártják LM105 ötvözetből. De zsebkést és ékszereket is készítenek már az új technológiával (3. ábra).



3. ábra A Liquidmetal technológiájával gyártott műszaki alkatrészek, óraház és ékszerek

A Liquidmetal technológiája erősen eltér a fémek fröccsöntésnek nevezett korábbi eljárásától. A MIM (metal injection molding) eljárásban ugyanis egy fémből és műanyagporból készített keveréket ömlesztnek meg és fröccsöntenek a szerszám-ba. Az elkészített darabot ezután kemencében hőkezelik, ahol a műanyag elbomlik, a fémrészecskék pedig szintereződnek. Az ilyen darabok felülete gyakran durva és utómegmunkálást igényel. A kezelés hatására a darabok fröccsöntés utáni méretei kb. 20%-kal csökkennek. *A Liquidmetal technológiájával készített termékek felülete fényes és zsu-gorodásuk nem nagyobb 0,4%-nál.*

Mivel a technológia nagyon kényes, a Liquidmetal két szerszámgyártónak adott megbízást a szerszámok előállítására. Az egyik a Matrix Tool Inc. (Fairview, Pennsyl-

vania), a másik a Mold Craft Inc. (Willernie, Minnesota). Bár a Liquidmetal nem forgalmazza a fémötvözetet közvetlenül, de maga is végez feldolgozást, és szívesen segít azoknak, akik erre vállalkoznak.

Összeállította: Pál Károlyné

Cost cutting copolymer = Plastics Engineering, 71. k. 10. sz. 2015. nov/dec. p. 19.

Shut, J.H.:Cool new materials for durables = Plastics Engineering, 71. k. 9. sz. 2015. okt. p. 12–17.

NOTIO™ Nano-crystal structure controlled elastomer = www.mitsuichemicals.com/notio.htm

Liquidmetal = www.google.hu/search?q=liquidmetal&biw=1280&bih=855&tbm

Vizsgálati módszer a szennyezett polimerszemcsék elkülönítésére

A gyógyászati célra készült termékek gyártásához csak a szigorú tisztasági követelményszintnek is megfelelő műanyagok használhatók fel. A műanyag granulátumok tisztaságának ellenőrzése céljából a Ruttmann GmbH (Hamburg) és az Akro-Plastic kompaundáló cég létrehozta a Sortco céget.

A kidolgozott technológia során az előtisztítási műveletben végzett osztályozást és portalanítást követően a granulátum a sílóba kerül, ahonnan futószalagról villamos vezérlésű csővezetéken egy szortírozó szalagra érkezik. Innen az áramló granulátumtömeget az első optikai ellenőrzőegységbe szállítják, ahol fluoreszkáló lámpákkal megvilágítva öt darab CCD kamera látószögébe kerül. Az örvénylő granulátumról lepergő port és a rátapadt üvegyapotot szűrőrendszeren keresztül leszívadják, és az idegen anyagokkal együtt a selejtgyűjtőbe juttatják.

Az optikai vizsgálat során az érzékelők valamennyi granulátum hatékony megvilágításával a másodperc ezredrésze alatt észreveszik a 60 µm-nél nagyobb méretű árnyékoló elemeket és azokat a 240 kidobórés egyikéhez továbbítják. Az érzékelők felismerik az átlátszó anyagban a fekete pontot, az elszürkülést, sárgulást, amelyet részben vagy teljes mértékben a szennyeződés idézett elő. Az optimális mérettől eltérő túl kicsi, illetve túl nagyméretű darabok szintén selejtnek minősülnek. A technológia még további ellenőrző lépéseket is tartalmaz.

A Sortco cég az általa végzett tisztítási folyamatot hatékonynak és teljesen megbízhatónak hirdeti. Például 40 000 kg kiindulási termékből a kétlépcsős optikai ellenőrzés során 39 976 kg hibátlan granulátumot nyertek, a kiszűrt szennyezett áru 24 kg (0,06 %) volt. A selejt közé számolták a tévedésből kiszeparált 8 kg jó minőségű granulátummennyiséget is, amely mindössze 0,02%-ot tett ki.

A tisztítást megrendelő cégnek pontosan definiálnia kell a tisztítandó termékből a hibátlanak és a selejtnek számító anyagokat. A szolgáltatást végző cég a *DIN EN ISO /IEC 17025:2005* irányelvek alapján akkreditált vizsgálólaborban mind a kiindulási, mind a szétválasztott anyagokon elvégzi a minősítő analitikai vizsgálatokat. Igény szerint termikus, reológiai, mechanikai, villamos és éghetőségi tulajdonságok ellenőrzésére is vállalkozik.

P. M.

Reinheit bis ins kleinste Detail = K-Zeitung, 7–8. sz. Spezial, 2016. p. 14.