

## A sokoldalú poliamid piaca és fejlesztése

A műszaki műanyagok között legnagyobb mennyiségben a poliamidokat alkalmazzák, amelyek különböző kémiai felépítésű anyagokat jelentenek. A fejlesztések az autóipar számára a motortérben alkalmazható típusok kidolgozására irányulnak, az E+E ipar nagy hőállóságú, égésgátolt típusokat igényel. A LED világítástechnikához hővezető kompaundokra van szükség.

*Tárgyszavak: poliamid; kompaundok; autóipar; E+E ipar; fejlesztések; piaci adatok; fenntarthatóság.*

## Mozgásban a poliamidok piaca: vállalati fúziók, kapacitásleépítések és új beruházások

2013 óta nő a poliamidok felhasználása, amely 2015-ben már 7,3 millió tonna volt, 4,7%-kal több mint 2013-ban. Ennek a mennyiségnek 54%-át még ma is a szálak gyártására használják, és 46%-át teszik ki a különböző összetételű PA6 és PA66 alapú műszaki célú kompaundok, amelyek felhasználási területeit az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat  
PA-kompaundok felhasználási területei Európában

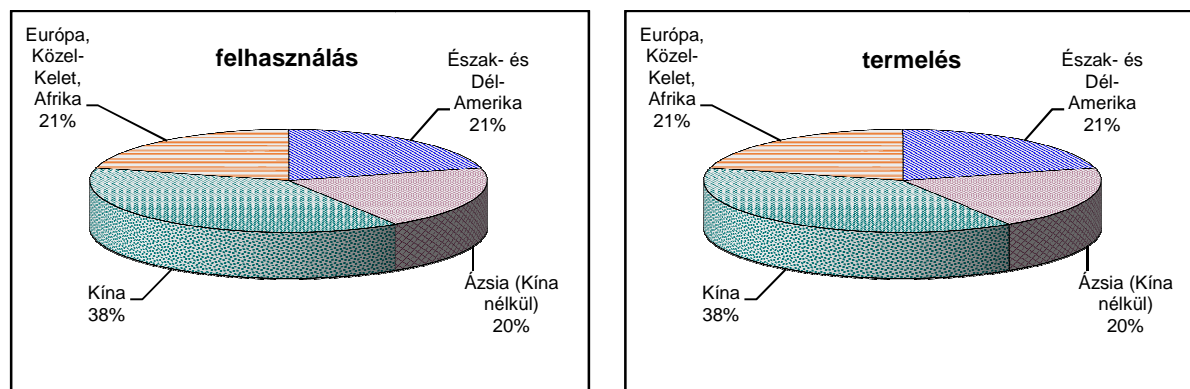
Alkalmazási terület	Részesedés %
Autóipar	38
Elektrotechnika és elektronika	21
Építőipar	10
Csomagolás	9
Egyebek	22

A speciális poliamidok – pl. a hosszú láncú poliamidok (LCPA) vagy a polifitálamid (PPA) és mások – részesedése a piacon a nagy növekedési ütem ellenére még mindig kicsi; Európában például mindössze 5%.

A PA6 és a PA66 piaci helyzete különböző. A PA6 58%-át szálgyártáshoz használják, míg a PA66-nak nagyobb hányadát, 60%-át kompaundálják. A PA6 legnagyobb felhasználója és termelője is Kína, 2,3 millió tonna felhasználással és 2,0 millió tonna gyártással. PA66-ból a termelés és felhasználás is 2,3 millió tonna, amelyből 1,5

millió tonnát használ a műanyagipar. Itt a legnagyobb termelő Észak-Amerika, amelyet Ázsia (Kína nélkül) és Európa követ.

A termelés és a felhasználás földrajzi megoszlását az 1. ábra mutatja.



1. ábra PA6 és PA66 felhasználása (bal) és termelése (jobb) 2015-ben

Jelenleg folyamatosan zajlik a poliamid értéklánc konszolidációja és földrajzi átrendeződése. Kínában kiépültek a kaprolaktámgyártó kapacitások, Kínán kívül viszont leépítik a túlzott kaprolaktámkapacitásokat. A nagy nyersanyaggyártók közül a DSM és a Honeywell részben már ki is váltak az értékláncból. A DSM 2015 elején kaprolaktám üzletágát a CVC Capital Partners céggel közös vegyes vállalatba vitte át, amelynek neve Chemical-Invest. A PA66 nyersanyagai tekintetében pedig a houstoni Ascend Performance Materials céggel kötöttek partneri szerződést, amelynek értelmében az Ascend ellátja a PA66 nyersanyagaival a DSM-t, az pedig forgalmazza partnerének PA66 kompaundjait is. A Honeywell PA6 üzletágát szervezte önálló vállalatba Advansix néven. Hatással lesz a poliamidpiacra a 2016 második felében befejeződő fúzió: a Dow Chemical és a DuPont összeolvadása révén óriáscég jön létre DowDupont néven. Az óriáscéget a fúzió után három önálló céggé szervezik a felhasználási terület szerint: a műanyagok üzletága (közlekedés, infrastruktúra, csomagolás stb.) mellett külön üzletága lesz a mezőgazdasági kémiának és a speciális vegyi termékeknek.

A közelmúltban új PA6 polimerizációs kapacitásokat helyezett üzembe a BASF Shanghajban (Kína), a Lanxess Antwerpenben (Hollandia), a DSM Augustaban (USA), a Grupa Azoty Tarnowban (Lengyelország) és a Honeywell ugyancsak az Egyesült Államokban, Chesterfieldben. Új PA66 kapacitást tervezett 2016-ra az amerikai Invista is, miután elindította új hexametilén-diamin (HMD) gyártását.

Az új monomer- és polimerkapacitások mellett folyamatosan épülnek és bővülnek a kompaundáló kapacitások is, legnagyobb mértékben Ázsiában, de máshol is. A BASF 2015-ben az eddigi legnagyobb kompaundgyártó berendezésének üzembe helyezésével a kínai Pudongban 45-ről 100 ezer tonnára növelte a PA és PBT kompaundok gyártókapacitását. Három évvel ezelőtt a Kelet-Kínában levő Jiaxingban a Domo Chemicals (Leuna, Németország) épített 10 ezer tonnás kompaundáló üzemet.

Az olasz Radici csoport (Bergamo) kétszeri bővítés után most 20 ezer tonnás poliamid kompaundáló kapacitással rendelkezik Kínában, Suzhouban.

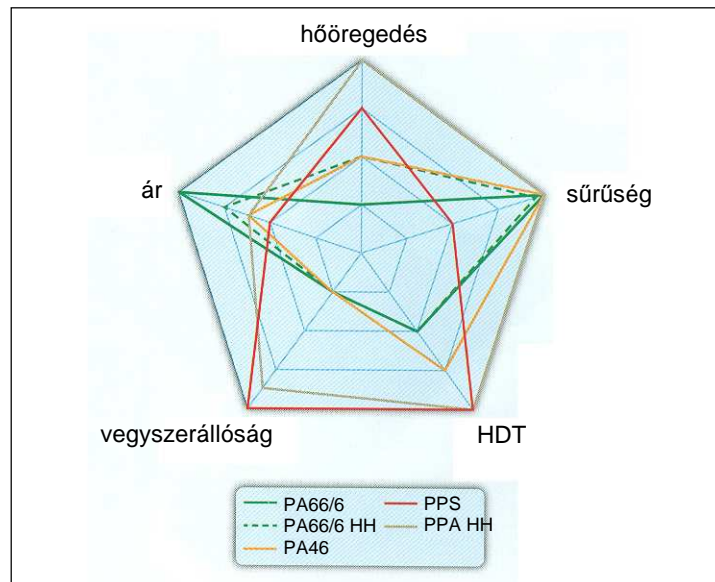
Új kapacitások léptek üzembe a többi földrészen is. Mexikóban a Radici felvásárolta a Resinas kompaundáló vállalatot, de a Toray is üzembe helyezett egy 10 ezer tonnás egységet. A Lanxess Brazíliában (Porto Feliz) és az Egyesült Államokban (Gastonia) levő üzemeit bővítette. A Domo Chemicals cégvásárlással lépett az amerikai piacra, amelyen persze a helyi nagy cégek, mint az Ascend és az Invista is bővítik üzemeiket, de a japán Asahi Kasei is már második kompaundáló berendezését indította el. További beruházások vannak Németországban is. A DuPont 20%-kal növelte a PA típusainak gyártását Hamm-Uentropban levő üzemében. Schwarzheide-ben a BASF 2017 elején 70 ezer tonnával bővíti a PA és PBT kompaundok gyártását. Első európai gyártóüzemét hozta létre a kínai Kingfa kompaundáló cég a németországi Wiesbadenben. A 10 millió EUR beruházással azonban nemcsak PA kompaundokat terveznek gyártani.

## A növekedés motorja az autóipar

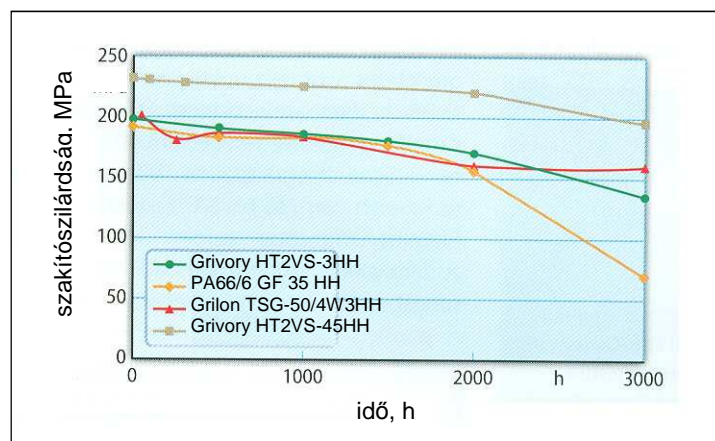
A poliamidok felhasználásának növekedésében az autógyártás játszik a legnagyobb szerepet. Rendkívül sokoldalú a poliamidok alkalmazása az autókban, a motorteri elemektől az autóbelső szerkezeti és díszítő elemeken keresztül a karosszériaelemekig és az elektronikus alkatrészekig. A fémek poliamidokkal történő helyettesítését elsősorban a tömegcsökkentés ösztönzi, de felhasználásukkal egy sor más előny is jelentkezik. Különösen a *motortérben* van hosszú története a poliamidok alkalmazásának. Az utóbbi évek motorfejlesztései azonban egyre magasabb hőállósági követelményeket támasztanak az alkalmazott műanyaggal szemben. *A megkívánt tartós üzemelési hőmérséklet 210–230 °C-ra emelkedett.* A tartós üzemelési hőmérséklet 3000 órás igénybevételt jelent, amely megfelel egy személygépkocsi-motor élettartamának. (60 km/h sebességgel számolva ez 180 000 km-t jelenthet).

A 2. ábra mutatja a motortérben alkalmazott követelményeket és az egyes szóba jövő polimerek tulajdonságprofilját. Az ábrán látható, hogy a hőállósági követelményt (HDT) csak a poli(fenilén-szulfid) (PPS) és a poliftálamid (PPA) elégíti ki. Míg a szokásos módon hőstabilizált PA66/PA6 típusokat 150 °C üzemi hőmérsékleten lehet használni, PPA-val és PPS-sel 270 °C is elérhető. A kettő közötti tartományban való használatra fejlesztették ki a speciálisan hőstabilizált PA66/PA6 típusokat. A BASF *Ultramid Endure* üvegszálalás PA66 típusa például 220 °C-ig használható tartósan, de rövid ideig 240 °C-os terhelést is elvisel. Az Ems-Chemie csoportnál a nagyteljesítményű poliamidok üzletága, az Ems-Grivory a hőálló poliamid kompaundok több típusát fejlesztette ki, amellyel lefedi a ma fennálló motorhőmérsékletek teljes tartományát: a PA66/PA6 alapon fejlesztett *TSG-W3 HH* 230 °C-ig használható tartósan, a 270 °C eléréséhez a PPA alapú *Grivory HT2VS-HH* típust ajánlják, amely a PPS-sel azonos hőállóságú. A különböző speciálisan hőstabilizált poliamidok szilárdságának alakulását 230 °C-os tartós használat során a 3. ábra szemlélteti. A *Grivory HT2VS-HH* típus érdekessége, hogy stabilitása a magasabb hőmérsékleteken még javul is. 250–270 °C

közötti tartományban kiemelkedően állandóak a tulajdonságai, 270 °C-on például a szakítószilárdsága 3000 óra után gyakorlatilag változatlan. Ezt az magyarázza, hogy a magas hőmérséklet hatására a felületen oxidatív védőréteg képződik. Ebben a tulajdonságában a PPS-t is felülmúlja, ahogy ez a 4. ábrán látható az 1000 órás öregítés után. A *Grivory HT2VS-HH* nemcsak a fémetek helyettesíti, hanem például kiválthat jóval drágább műanyagot, például a poli(éter-éter-keton)-t (PEEK).



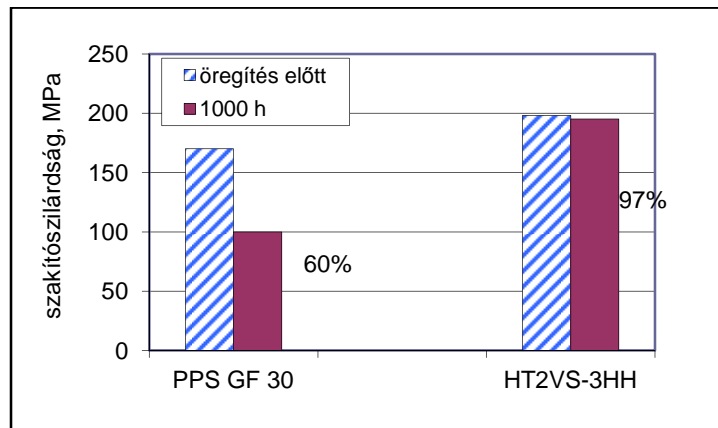
2. ábra Motortéri alkalmazásra alkalmas poliamid típusok legfontosabb tulajdonságai



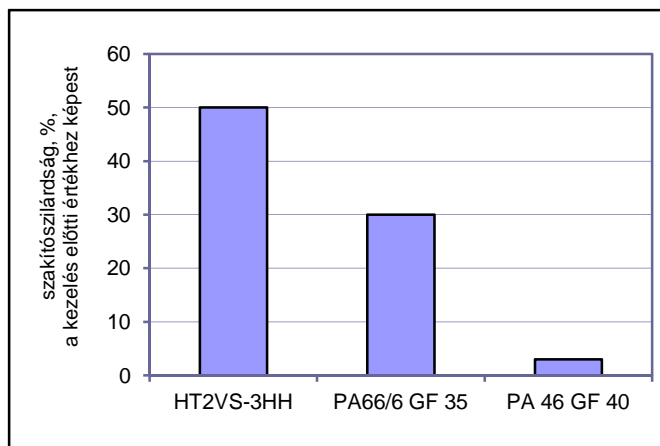
3. ábra A szakítószilárdság változása hőregítés (230 °C) hatására

Az új turbómotoroknál, ahol a kipufogó gázokat visszavezetik a motortérbe, korrózió savas kondenzátumok válhatnak ki. Ezért az itt alkalmazott anyagoknak ellenál-

lóknak kell lenniük az erősen savas (pH 1,2-5) közeggel szemben. Ennek vizsgálatára autoklávban végeztek méréseket 170 °C-on gőzfázisban 2,0 pH-jú közegben (5. ábra). A poliftámidalapú *Grivory HT2VS-HH* savval szembeni ellenállása lényegesen jobbnak bizonyult a PA66/PA/ és a PA46 típusokénál.



4 ábra A PPA Grivory HT2VS-3HH és a PPS GF30 szakítószilárdságának változása hőöregítés (250 °C) hatására



5. ábra A vizsgált poliamidok szakítószilárdságának változása savgőzben (170 °C, pH: 2)

Egyre nagyobb figyelem fordul az utóbbi időkben a *poliamidalapú szerkezeti elemek* felé a járművek alvázainak és a gépkocsik belsejének kialakításakor. Kis tömeg, nagy tervezői szabadság és a funkciók integrálása, ezt nyújtják az üveg-szállal, újabban az egyre gyakrabban szén-szállal erősített poliamid kompaundok. Ennek a koncepciónak a megvalósítása a 2016-os *Ford Mustang Shelby GT350* sportautó hűtőrácsának lamelláihoz készített tartóelem, amelyet a korábban használt műanyag-fém hibrid helyett a BASF 20% szénszálat tartalmazó *Ultramid*

*A3WC4* típusából gyártottak. Az új fejlesztéssel 25%-kal csökkent az elem tömege.

A szén- és üvegszálat is tartalmazó *UltramidA3WG10CR* típus felhasználásával a ContiTech Vibration Control és a BASF a világon elsőként fejlesztett ki műanyag keresztartót a hátsó tengelyre (6. ábra). Ezt a nagy terhelésnek kitett elemet a Mercedes Benz eddig alumíniumöntvényből gyártotta, az új fejlesztéssel 25% tömegcsökkenés érhető el.

A szerkezeti és karosszériaelemek gyártásában nagy lehetőségeket rejt a *végtelen szállal erősített poliamid kompozitok* alkalmazása. Mindazonáltal az autógyarak és a többrétegű kompozitrendszeret szállító BASF (*Ultracom*) és a Lanxess (*Tepex*) közös fejlesztési tevékenysége ellenére csak lassan terjed az ilyen kompozitok alkalmazása. Az eddig a sorozatgyártásba került innováció közül az egyik első a Honda új „*Clarity Fuell Cell*” nevű üzemanyagcellás autóján a hátsó lökhárító tartója, amelyet a *Tepex* többrétegű végtelen szálerősítésű anyagból és poliamidból készítettek.



6. ábra Gépkocsi hátsó tengelyének kereszttartója először műanyagból gyártva  
[*Ultramid A3WG10 CR (BASF)*]

A látható elemek esetén az anyagválasztásnál a *felületi tulajdonságok* és a *design* is szerepet játszanak. Ezeket az igényeket is ki kellett elégítenie a BMW elektromos autójában az első ülések háttámláinak fejlesztésekor optimálisnak talált *Ultramid B3ZG8 UV* típusnak. A *poliamidból készített felület nem igényel lakkozást, jól barkázható és karcálló is*. Az autóbelsőben fényes fekete dekorfelületek kialakítását is lehetővé teszi – lakkozás nélkül – a BASF erősítetlen *Ultramid A3LSW7793* típusának alkalmazása. Ezt használják például a *Ford Fusion* gépkocsiban.

## **Poliamidok az elektrotechnikában és az elektronikában**

A poliamidok második legnagyobb piaca az elektrotechnika és az elektronika. Európában 2014-ben ennek a szegmensnek a részaránya 21% volt. A halogénmentes vegyületekkel égésgátolt poliamidok megtalálhatók szinte minden ipari területen, a háztartási eszközöktől kezdve a híradástechnikai és szórakoztató elektronikai termékekig. Az *UL 94 szerinti V0 fokozat mellett ezen a területen is gyakran követelmény a magas hőállóság*. A BASF *Ultramid A3U42G6* típusa például amellet, hogy 0,4 mm falvastagságnál kielégíti az *UL94 V0* követelményeit, 150 °C RTI (relatív hőmérsékletindex, UL 746B) értékkel rendelkezik, és így alkalmas tartósan magas hőmérsékleten való használatra.

A poliamidokat nagy mechanikai szilárdságuk, szívósságuk, jó vegyszerállóságuk és elektromos szigetelőképességük, valamint a jó feldolgozhatóságuk alapján az autók elektromos berendezéseiben és az autóelektronikában általánosan használják. A működés szempontjából a legérzékenyebb mikroelektronikai alkalmazásokra – a szenzorokra, a szabályzókra a BASF különböző poliamidokból álló termékcsoportot fejlesztett ki *Ultramid EQ* néven. A 30-35% üvegszálat tartalmazó *Ultramid EQ* típusok fő jellemzője a nagy tisztaság, az ellenőrzött alacsony iontartalom, beleértve a maradék halogéntartalmat. Ennek köszönhetően képesek megakadályozni a szabályzókörrök elektrokorróziójából adódó meghibásodásokat.

A jó hővezető képességű poliamidok fontos alkalmazási területe a LED technika. Nemrég a Lanxess fejlesztett ki új kompaundot erre a célra. A nagy mennyiségű ásványi anyaggal töltött *Durethan TP 723-620* jó hővezető képessége mellett visszaveri a fényt, és lángálló is. A típus alkalmas alapanyag a LED-ek hűtőfelületeinek és hordozóinak gyártására. Potenciálisan minden olyan elektronikus készüléknél használható, ahol a melegedés miatt keletkező hő elvezetésére megfelelő hővezető képességgel rendelkező burkolatra van szükség. A BASF erre a területre az *Ultramid B3EGM55* típusát ajánlja, amelyet a Shanghajban működő innovációs központjában fejlesztett ki. A típus felhasználóinak támogatására a cég továbbfejlesztette *Ultrasim* szimulációs szoftverjét, és alkalmassá tette az alkatrészekben várható hőmérséklet- eloszlás előrejelzésére és a hűtés optimalizálására is.

## **A fenntarthatóság kérdése a poliamidoknál**

A poliamidok fenntarthatóságának fő kérdése, hogy előállítható-e a legnagyobb mennyiségben használt PA6 és 66 biológiai nyersanyagokból. Ezek a kutatások azonban még gyerekcipőben járnak. Bár két amerikai cég is [Genometica (San Diego) és Rennovia (Santa Clara)] dolgozik a témán, de nagyiparilag és kereskedelmileg is használható termékre még várni kell. A poliamidgyártók és felhasználók persze keresik a fenntarthatóság irányába vivő megoldásokat. Eljárásaikban egyre inkább használnak visszanyert poliamidot és a kereskedelemben már hozzáférhető poliamidokat is. A már nagyobb mennyiségben használt, részben vagy teljesen biobázisú poliamidok – a PA610, a PA410, a PA1010, a PA11 – gyakran mutatnak olyan tulajdonságokat, amelyek bizonyos alkalmazási területeken kifejezetten előnyösek, és így indokolttá teszik a magasabb árakat. A fejlesztéseknél, a fenntarthatóság értékelésekor nem elegendő a nyersanyag eredetét, megújuló voltát figyelembe venni, az ökomérleghez az egész életciklust kell vizsgálni az ún. „*Cradle to grave*” (a bölcsőtől a sírig) elv alapján. Oda kell figyelni a biológiai alapanyag termesztése által okozott hatásokra és arra, hogy mi történik a bioműanyag használata után.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Scheibitz, M., Kaneko, R., Spies, P.: Polyamid 6 und 66 (PA6 és PA66) = Kunststoffe, 106. k. 10. sz. 2016. p. 62–67.

Flepp, A.: Optimal für den Motor = Kunststoffe, 105. k. 8. sz. 2015. p. 86–89.