

Poliamid gyors, „in situ” polimerizációja és az eljárás alkalmazása

A szállal erősített hőre keményedő műanyagokra kidolgozott nedves tekerceselési technológiát – kis módosítással – hőre lágyulókra is lehet alkalmazni. Ilyen módosított eljárást és kísérleti berendezést fejlesztettek ki az aacheni RWTH műszaki egyetem műanyagfeldolgozási intézetében (IKV) poliamid 6-ra. Egy másik technológiai újdonság, hogy a Volkswagen a drezdai PTZ prototípusközponttal közösen a poliamid in-situ polimerizációján alapuló öntési eljárást fejlesztett ki poliamid szerkezeti elemek és alkatrészek prototípusának előállítására.

Tárgyszavak: poliamid; in situ polimerizáció; roving; nedves tekerceselés; hőre keményedő műanyag; új technológia.

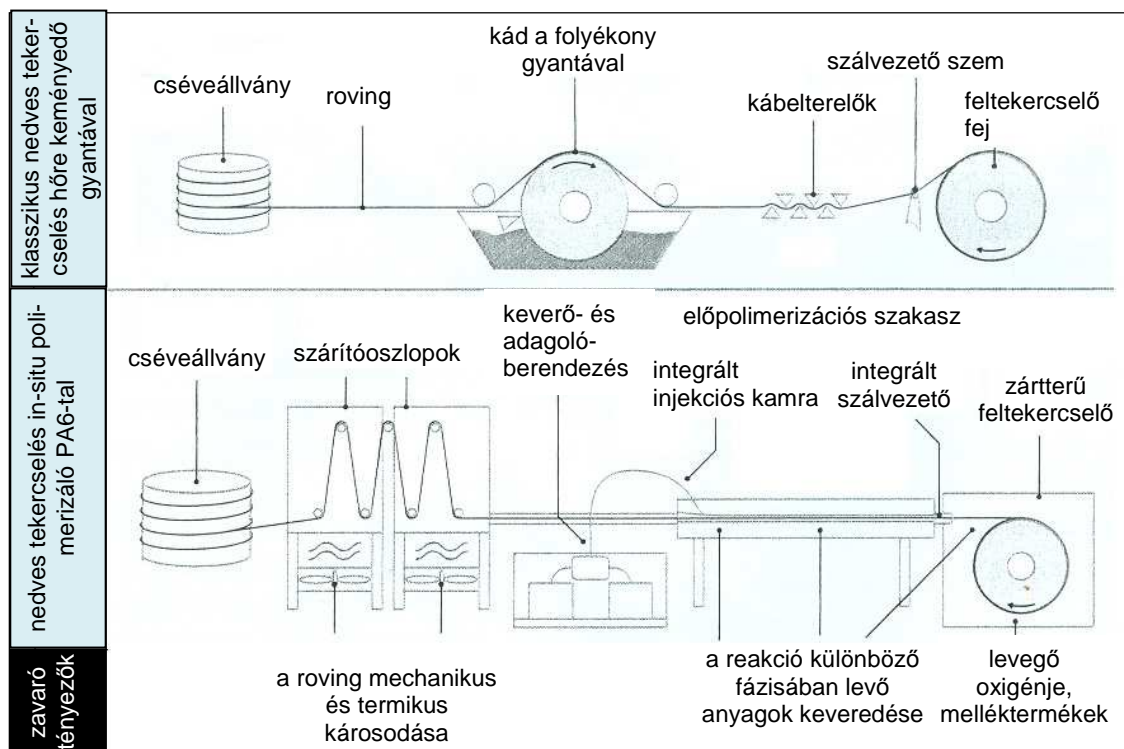
Nedves tekerceselési eljárás hőre lágyuló műanyaggal is

A szálerősítésű műanyag tárgyak előállításának egyik fontos módszere a tekerceseléses eljárás, amellyel többek között csöveket, hengeres testeket és tartályokat, sporteszközöket (pl. síbotokat, vitorlášhajók árbocait) állítanak elő. Az eljárás a hőre keményedő, gyorsan polimerizáló műanyagokkal ma már széleskörűen elterjedt. Sok olyan alkalmazás van azonban, ahol a hőre keményedő műanyagoknál nagyobb ütésállóságú, jobban formálható, hegeszthető, használat után ömlesztéssel újrafeldolgozható hőre lágyuló műanyagok előnyösebbek lennének.

Ahhoz, hogy a nedves tekerceseléses eljárás a hőre lágyuló polimerekre alkalmazható legyen, olyan monomerre van szükség, amelyből a tekerceselés során viszonylag gyorsan, „in situ” keletkezik a hőre lágyuló polimer. Természetesen ebben az esetben kismértékben módosítani kell a szokásos berendezést és a technológiát. Ilyen módosított eljárást és kísérleti berendezést fejlesztettek ki az aacheni RWTH műszaki egyetem műanyagfeldolgozási intézetében (IKV) poliamid 6-ra. A klasszikus hőre keményedő gyantákkal és az új, PA 6-tal végzett tekerceselési technológia elve az 1. ábrán látható.

A klasszikus eljárásban a szálkábelt, a rovingot a hőre keményedő folyékony gyantarendszerrel impregnálják az erre a célra kialakított itatókádban. Az 1–2 m/s sebességgel haladó impregnált rovingot egy szálvezetőn keresztül felcsévélik. Az így kapott csévéket szakaszosan kemencében hőkezelik, keményítik. Ezt a folyamatot általában nyitott berendezésben végzik. A PA „in-situ” polimerizációjában kiindulásként szereplő ϵ -kaprolaktám viszkozitása 10 mPas alatt van, így a polimerizáció megindulá-

sa előtt nem lehet feltekeríteni. A folyamatot úgy kell levezetni, hogy a polimerizáció a feltekerítési művelet alatt fejeződjön be. Ez a folyamat a hőre lágyuló műanyagok feldolgozásakor a megszokottnál sokkal érzékenyebb a külső környezeti paraméterekre (nedvesség, oxigén stb.). A hőmérsékletet és a keverési arányokat is nagyon pontosan kell tartani.



1. ábra Tekercselési eljárás összehasonlítása a hőre keményedő gyantarendszerrel és az in-situ polimerizáló hőre lágyuló polimerrel

A berendezés és a folyamat kialakítására elvégzett kísérletek során először megvizsgálták a mátrixrendszert, a német Lanxess AG *Instant Blend* termékét. Tanulmányozták a külső paraméterek befolyását, a viszkozitás változását és a reakcióidőket. A vizsgálat alátámasztotta, hogy a reakció körülményeit, paramétereit szigorúan tartani kell, és hogy a tekerítést megelőzően nagyjából egy percnyi előpolimerizációra van szükség ahhoz, hogy a viszkozitás néhány Pas-ra emelkedjen a csepegés elkerülésére. Az előkísérletek azt mutatták, hogy a külső környezet hatásainak kiküszöbölésére, az egyenletes hőmérséklet megtartására a rovingot zárt térben kell vezetni, és temperált házban célszerű feltekeríteni.

Az 1. ábrán látható, hogy a poliamiddal végzett tekerítésnél a nedvesség eltávolítása érdekében a rovingot először két szárítóoszlopban vezetik át, amelyekben a roving összesen 20 m utat tesz meg 160 °C-os forró levegőben. A nyitott kád helyett ezután zárt injekciós „dobozba” adagolják a kaprolaktámot a *MarMax 122B* típusú

(Mahr Metering Systems GmbH) keverő- és adagolórendszerrel. Az injekciós egység a zárt előpolimerizációs kamrához kapcsolódik, amelynek hossza kb. 700 mm, a roving sebessége pedig 0,7 m/min. Ebben a kamrában indul meg a polimerizáció és a viszkozitás néhány Pas-re emelkedik. Az előpolimerizáció után a már kompozitnak tekinthető anyagot forró levegővel temperált zárt kamrában tekerceslik fel. A kamrába nitrogént vezetnek, a keletkezett melléktermékeket pedig elszívják.

A fenti módon kialakított berendezésen kísérletsorozatot végeztek a paraméterek, elsőként a hőmérséklet optimalizálására. Feltevésük az volt, hogy a folyamatot és a reakció hatásfokát, a kapott polimer mennyiségét nagymértékben befolyásolhatják a külső zavaró tényezők. A roving túlzott termikus és/vagy mechanikus igénybevétele a szárítás folyamán ahhoz vezethet, hogy károsodik az üvegszál speciális bevonata. Ennek következtében az üvegszál szabadabbá váló savas OH-csoportok gátolhatják és egyenetlenné tehetik a polimerizáció lefolyását. Ezen kívül negatívan befolyásolhatja a reakciót a levegő oxigénje is. Az elméleti megfontolások szerint a zavaró hatások csökkenthetők a folyamat gyorsításával, azaz a hőmérséklet emelésével. Ennek igazolására egy kísérletben a hőmérsékletet 160 és 235 °C között változtatták. A folyamat mindkét fázisában, az előpolimerizációban és a tekercesléskor is azonos hőmérsékletet állítottak be, a roving sebessége valamennyi hőmérsékleten azonos, 0,7 m/min volt.

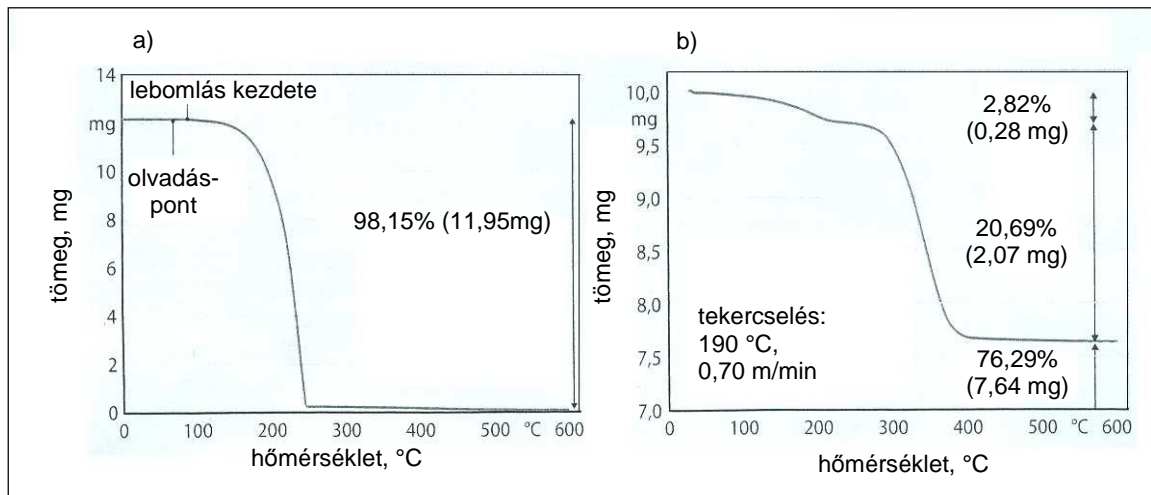
A reakció hatásfokát, a poliamidkihozatalt a feltekerceselt anyagból vett mintákon TGA analízissel határozták meg. A mérés előtt az anyagot 65 °C-on 14 óráig szárították levegőben. Ezután a TGA mérés során a mintákat 20 K/min sebességgel melegítették fel. (A méréshez az amerikai Mettler-Toledo Intl. Inc. TGA/DSC 3+ típusú műszerét használták). Referenciaként a kaprolaktám TGA görbét használták (*2. ábra bal oldali görbe*). A kaprolaktám tömege 240 °C-ig folyamatosan csökken, a poliamid TGA görbéjén azonban három szakasz különíthető el. A 240 °C-ig lezajló tömegcsökkenés (2,8%) a reakcióban megmaradt kaprolaktám lebomlásából adódik. A második szakasz 500 °C-ig a poliamidhoz köthető (20,7%), míg a nem lebomló mennyiség (76,3%) az üvegszál. A polimermátrixra számolva: 11,9% kaprolaktám mellett 88,1% poliamid keletkezett. A 160–235 °C közötti hőmérsékleten végzett kísérletek igazolták azt a feltevést, hogy a hőmérséklet, illetve a reakciósebesség emelése a zavaró hatások csökkentése által javítja a kihozatalt (70%-ról 90%-ra).

Az elvégzett kísérletek szerint az új berendezés alkalmas poliamid előállítására feltekerceseléses technológiával, amellyel a hőmérséklettől függően 68–92%-os kihozatalt értek el. A hatásfok további emelése, a megcélzott 98% elérése érdekében további fejlesztéseket terveznek. Várható a szárítás kíméletesebb vezetése és jobb kézben tartása, az előpolimerizációs lépés átalakítása a lerakódások elkerülésére és általában a reakció további védelme a külső hatásokkal szemben.

Vizsgálatra alkalmas prototípusok gyors és olcsó előállítása

A szerszámkészítés folyamata miatt a fröccsöntött alkatrészek, építőelemek méretekre alkalmas prototípusainak előállítása meglehetősen költséges és hosszadalmas. Különösen igaz ez a szálerősítésű műanyagokkal, gyakran hosszú szállal erősített ún.

„szerves bádóg” (Organoblech) betéttel ellátott elemekre. Az ilyen szerkezeti elemek alapanyaga leggyakrabban poliamid. Ebből készül ma már az *Audi A8* és a *Porsche Panamera NF* homlokzati lemeze, a *Bentley Continental GT* fékpedálja, valamint több márkánál is az üléstámla, a szórakoztató elektronika vagy a műszerek tartószerkezete, vagy akár padlóburkolat is.



2. ábra A kaprolaktám a) és a tekerceseléssel előállított kompozit b) TGA görbéi

A fejlesztési tevékenység hatékonyságának emelésére a Volkswagen a drezdai PTZ prototípusközponttal közösen új, *a poliamid in-situ polimerizációján alapuló öntési eljárást fejlesztett ki poliamid szerkezeti elemek és alkatrészek prototípusának előállítására*. Az eljárásban a drága fémszerszámok helyett szilikonszerszámokat javasolnak, amelyek egy hét alatt elkészíthetők.

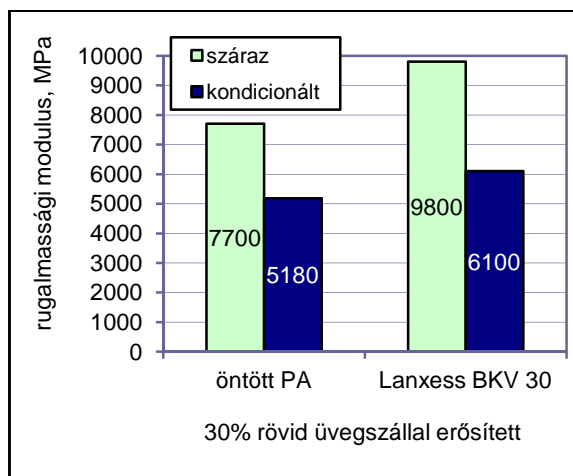
A folyamat lépései a számítógépes tervezéssel előállított CAD modellből kiindulva:

1. *A mestermodell előállítása.* Az első lépésben egy mesterdarabot kell előállítani. Ehhez ez esetben a lézeres sztereolitográfiát használták, de alkalmazható a 3D nyomtatás is. A sztereolitográfiában a mesterdarabot egy folyékony, lézersugár hatására kikeményedő fotopolimerből rétegenként állítják elő. Ezzel a technológiával a felület „lépcsőzetes” lesz, amelyet utómegmunkálással simítanak el.
2. *A szilikonforma előállítása.* A mestermintát szilikonba öntik, a beömlőcsatornát is kialakítva. A szilikon megszilárdulása után a későbbi öntési folyamat figyelembevételével a szilikonblokkot elvágják, és a mesterdarabot kivesszik. Ezzel előáll a minimum kétrészes szilikonforma.
3. *A prototípus előállítása vákuumöntéssel.* A szilikonformába behelyezik a szükséges betéteket (csavarok, hüvelyek helyét, valamint ha van, a végtelen szállal készített erősítőelemet) és felmelegítik, majd vákuum alá helyezik, hogy megakadályozzák a gázzárványok keletkezését.

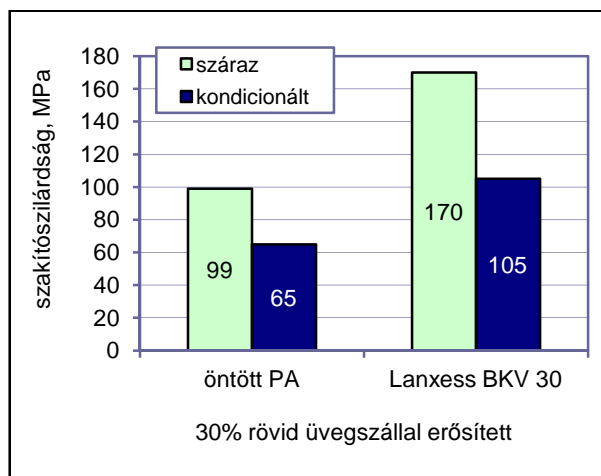
A végtelenszálas erősítő elemet – amelynek mátrixanyaga poliamid – a mátrix olvadáspontja feletti hőmérsékleten előformázzák a végső geometriának megfelelően, majd a szilikonforma szerint pontos méretre vágják.

Az öntéshez kaprolaktámot használnak a megfelelő aktivátorral és katalizátorral. A reakcióelegyet az adagolórendszer vezeti be egy tartályba, ahol még egyéb adalékkal (rövid üvegszál és/vagy színezék) keverik. A kész keverék végül egy tölcseren keresztül jut a szilikonformába. A szilikonformában 150 °C-on indul meg az anionos polimerizáció. A polimerizáció befejeződése után a szilikonformát kivesszük a vákuumkamrából, kinyitják és kivesszük a prototípust.

4. *Utómunka, sorjázás.* Cél olyan prototípus-minőség elérése, amely megfelel a fröccsöntéssel előállítható szériatermék minőségének.

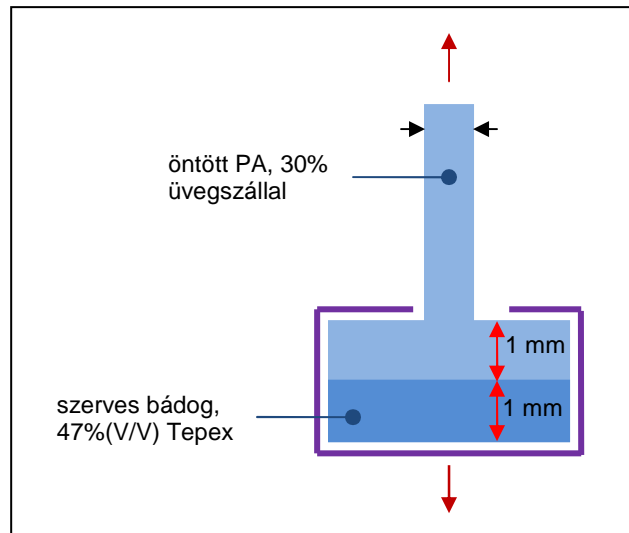


3. ábra Öntött és fröccsöntött minták rugalmassági modulusának összehasonlítása 30% üvegszállal erősített PA esetén



4. ábra Öntött és fröccsöntött minták szakítószilárdságának összehasonlítása 30% üvegszállal erősített PA esetén

Az öntéses eljárás használhatóságának értékelésére összehasonlító vizsgálatokat végeztek öntött és fröccsöntött poliamidmintákkal, erősítetlenül és 30% rövid szállal erősítve. Az alkalmazás szempontjából fontosabb erősített minták rugalmassági modulusait a 3. ábra, a szakítószilárdságokat a 4. ábra mutatja. A fröccsöntött próbatestek szilárdsági értékei valamivel meghaladják az öntött mintákét, legnagyobb mértékben a száraz állapotban mért szakítószilárdság különbözik egymástól. Ez magyarázható azal, hogy fröccsöntésnél az üvegszálak orientációja nagyobb, mint az öntésnél. Kondicionált állapotban a poliamid mechanikai tulajdonságai csökkennek a viszonylag nagy nedvességfelvétel miatt. Ez a csökkenés azonban az öntött mintáknál kisebb, mivel az anionos polimerizációval előállított poliamid kristályossága nagyobb.



5. ábra Szerves bádógot tartalmazó, öntéssel előállított próbatest felépítése

Az öntési technológia lehetővé teszi, hogy a vizsgálatokhoz a várható alkalmazást jobban megközelítő formájú mintát állítsanak elő, pl. szerves bádóg alapszövetre rétegzett poliamid öntőgyantával (5. ábra). A nem szabványszerű próbatest húzóvizsgálata további értékes eredményeket ad a komplex rendszer mechanikai tulajdonságairól.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Hopmann, Ch., Schneider, P., Böttcher, A., Fischer, K.: Mit Kunststoff verwickelt = Kunststoffe, 107. k. 2. sz. 2017. p. 65–68.

Ehleben, M., Kubisch, A., Mertens, T., Fischer, F., Kistenmacher, D., Vogel, H.: Prüffähige Prototypen preisgünstig und schnell = Kunststoffe, 107. k. 2. sz. 2017. p. 59–73.