

MŰANYAGFAJTÁK, KOMPOZITOK, BIOMŰANYAGOK

Merre tartanak a hőre lágyuló elasztomerek?

Az SPE autógyártók számára rendezett 2018-as konferencián sok szó esett a termoplasztikus elasztomerekről, azok lehetséges alkalmazásáról és fejlesztéséről, de más autóiparban alkalmazható újszerű műanyagokról is, elsősorban a poliolefinekről. Az anyaggyártók régóta szeretnék a gumik és a TPE-k előnyös tulajdonságait egyesíteni (gumik: olajállóság, hőállóság; TPE: könnyű feldolgozás, szabad alakformálás, kétkomponenses fröccsöntés). Egy németországi gyártó termoplasztikus elasztomer-hibridjeivel komoly lépést tett ezeknek az igényeknek a kielégítésére.

Tárgyszavak: autógyártás; poliolefinek; termoplasztikus elasztomerek; gumik; termoplasztikus elasztomerhibridek.

A rugalmas anyagok egyik nagy csoportját a térhálós gumik, másik nagy csoportját a hőre lágyuló termoplasztikus elasztomerek (TPE-k) képezik. Mindkét alapanyagfajtának sokféle felhasználási területe van, amelyek néha át is fedhetik egymást. Feldolgozási eljárásuk azonban nagyon eltérő. Míg a TPE-eket hőre lágyuló műanyagként rövid ciklusidővel hideg szerszámba lehet fröccsönteni, akár kétkomponenses eljárással is, a gumikat fűtött szerszámban formázzák, ahol meg kell várni az anyag térhálósodását. Ezért jóval hosszabb a gyártás ciklusideje. A térhálós gumik viszont sokkal jobban ellenállnak a különböző olajoknak, vegyi anyagoknak, és sokkal magasabb hőmérsékletet viselnek el, mint a TPE-k. A kutatók azon dolgoznak, hogy a TPE-k gumiszerűbbek, a gumik pedig a hőre lágyuló műanyagokhoz hasonló eljárásokkal feldolgozhatók legyenek.

Az USA-ban 2018. október 7–10. között 20. alkalommal rendezték meg a massachusettsi Troyban a gépkocsigyártók számára az SPE (Society of Plastics Engineers, műanyagmérnökök egyesülete) „TPO Automotive Engineered Polyolefins” című konferenciát. Ezen a résztvevők a termoplasztikus poliolefinek (TPO), a termoplasztikus elasztomerek (TPE), a termoplasztikus vulkanizátumok (TPV) és emellett a rövid és hosszú üvegszállal erősített polipropilénkompaundok gépkocsigyártáshoz kifejlesztett legfrissebb újításait ismerhették meg. Németországban pedig olyan új TPE keverékeket mutattak be, amelyek tulajdonságai megközelítik, esetleg meghaladják a gumi tulajdonságait, de a hőre lágyuló műanyagokhoz hasonlóan dolgozhatók fel.

Új anyagok és új technológiák bemutatása

Az autógyártók számára az elmúlt két évtizedben a konferenciát minden évben az SPE detroiti szekciója rendezte. Ez a szekció 2018-ban fennállásának 75. évfordulóját

is ünnepelte, ezért különösen ki akart tenni magáért. Az előkészületek is nagyvonalúak voltak. A szekció tagjai középiskolákat látogattak, ifjúsági SPE csoportot alapítottak egy szakmai kollégiumban, az érdeklődő diákok ingyenesen vehettek részt a konferencián; a szegényebb gyerekeknek karácsonykor játékaikat ajándékozták.

A 2018-as konferencia rendezési elve is eltért a korábbiakétól. Az elmúlt években általában 80 résztvevő mutathatta be újdonságait a konferencia ideje alatt látogatható kiállításon; ezek számát ezúttal 64-re csökkentették, de tágasabb tereket adtak a kiállítóknak. A résztvevők száma – 992 fő – felülmúlta a korábbi évek rekordjait. Az ebéd ideje alatt a délelőtti nagy előadótermet három egymás melletti részre osztották, ahol délután három párhuzamos helyen lehetett tartani bemutatót. Vasárnap délután itt ugyanitt a kiállítók ingyenesen két „különórán” is bemutathatták videóikat.

A délelőtti „szuperszekciókban” az előadók megpróbálták áttekinteni az elmúlt két évtizedben bekövetkezett fejlődést, elsősorban a TPO autóiipari alkalmazásában és arról is beszéltek, hogyan képzelik el az iparág közeljövőjét. A délutáni három szekcióban inkább konkrét dolgokról – anyagokról, eljárásokról, berendezésekről, alkalmazásokról, megoldásokról – hallhattak rövidebb előadásokat és vitákat az érdeklődők.

A konferencián sok érdekes előadás hangzott el, és számos érdekes videót lehetett látni. A legnagyobb érdeklődést a Kraton Corp. (Houston, USA) 1 mm vastag



1. ábra A Kraton fröccsöntött IMSS burkolatával fedett középkonzol

fröccsöntött lágy, rugalmas terméke váltotta ki, amellyel burkolatként kellemes fogású felületet lehet adni az olyan nagyobb méretű gépkocsielemeknek, mint a műszerfal, az ajtópanel belső oldala, a központi konzol (1. ábra). Sokan érdeklődtek a PolyOne Corp. of Avon Lake (Ohio) *Maxxam LO* technológiája iránt is, amelynek révén a talkumtartalmú PP-vel könnyen ki lehet elégíteni az utastér levegőminőségére vonatkozó előírásokat. Kiemelkedő figyelmet kapott az RTP Co. (Winona, Minnesota) „könnyű és erős” (Light and Tough, LT) kompaundja és az Ube Material Industries LTD. (Tokió) MOS-HIGE magnézium-oxisulfát whiskerrel töltött PP-je is.

A Kraton IMSS technológiája

A Kraton 1 mm vastag fröccsöntött lágy burkolatait (IMSS, injection-molded soft skin) 75 Shore keménységű sztírol/etilén-butilén/sztírol kopolimerből készíti. Ez a termoplasztikus elasztomer kielégíti a gépkocsigyártók utastéri felületekre vonatkozó igényeit, megfelel a légszák tartójához,

kopásálló, hidegen is rugalmas marad, meleg hatására nem öregszik, hegedési vonalak nem látszanak rajta. Az IMSS burkolatok teljesítik az illékony komponensekre (VOC),

az illatanyagokra és a kipárolgásra vonatkozó követelményeket, kis sugárral is hajtogathatók és az alámetszések sem okoznak gondot. Gyártásuk sokkal egyszerűbb, mint a többnyire PVC porból ráolvasztással készített burkolatoké. (Az utóbbiak gyártástechnológiáját angolul slush molding-nak nevezik; lényege, hogy a lefelé fordított meleg szerszámban az aktív felületre PVC port szórnak, majd a szerszámot hirtelen visszafordítva az addig meg nem olvadt port kiöntik. A felületre ráolvadt réteg alkotja a bevonatot.) Egy 500 g/10 min folyási számú SEBS-ből 60 s alatt lehet egy burkolatot fröccsönteni 2500 tonnás szerszámzáró erő mellett; PVC porból 3–4 perc kell egy hasonló méretű burkolat elkészítéséhez. Az IMSS technológiát a cég nagy folyóképességű SEBS polimertechnológiájának köszönheti; ezzel könnyebben tudnak *A minőségű felületet* előállítani, mint PVC burkolattal. Hogy fröccsöntéskor elkerüljék a vékony falú burkolat elszakadását, a mechanikus kidobók helyett levegővel emelik meg a burkolatot, és egy robot veszi ki a szerszámból, majd hátsó oldalára (legtöbbször) poliuretánhabot fúj; végül ráragasztja a merev anyagból fröccsöntött gépkocsielemeire. A hab ráfújása előtti selejtet és a levágott széleket visszaforgatják a gyártásba. A PUR-habos változatot egykomponenses termékekhez alkalmazzák; kétkomponenses változatban a SEBS-t közvetlenül a merev alapformára fröccsöntik. Ilyenkor kétféle színű anyagot is használhatnak, de a felvitt burkolat átlátszó is lehet, amivel akár alsó megvilágítást is beépíthetnek különleges felületekbe vagy érintőképernyős eszközökbe.

Mivel az SEBS sűrűsége a PVC $1,2 \text{ g/cm}^3$ sűrűségével szemben mindössze $0,9 \text{ g/cm}^3$, és a fröccsöntött burkolat nagyon vékony, *egy IMSS technológiával elkészített darab 25–40%-kal könnyebb, mint a korábbi PVC porból készített burkolatok*. Ezért az előbbieket a vállalat számára darabonként 6-7 USD megtakarítást eredményeznek. Ebben a megtakarításban benne van a rövidebb ciklusidő és a pótlólagos felületkezelés elmaradása is. További gazdaságossági előnyt jelent az, hogy a fröccsszerszámok ugyan drágábbak (500 000 USD-vel kell számolni a PVC-t feldolgozó slush molding szerszámok 125 000 USD árával szemben), de élettartamuk sokkal hosszabb. Egy slush molding szerszámot a Kraton cégnél 16 hetenként kellett a gyártó szakemberével karbantartatni; az IMSS fröccsszerszám 200 000 darab gyártása után válik igazán gazdaságossá.

Egy új PP típus szavatolja a jó levegőt az utastérben

A PolyOne Corp. *Maxxam LO* márkanévű új terméke talkummal töltött PP, amelynek alig van szaga, és kifejezetten úgy fejlesztették ki, hogy kielégítse az utastéri levegő autóiipari szabványaiban (VIAQ, vehicle/ventilation/air-quality) megkövetelt minőségét. Ebből a PP-ből nagyon kevés illékony anyag szabadul fel, és a német autóiipari szabvány (VDA 270) szerint a „szagossági teszt” 3.0 fokozatába sorolható. A világ különböző térségeiben különféle előírások érvényesek, de a PolyOne új PP-jével az autógyártók a levegő minőségét úgy tudják javítani, hogy ezáltal nem romlanak a mechanikai tulajdonságok és a felület szépsége.

„Könnyű és erős” TPO

Az RTP CO. (Winona, Minnesota) bemutatta „könnyű és erős” (LT, Light and Tough) új kompaundjait, amelyekkel a cég szerint 5–10%-kal csökkenthető a hagyományos üvegszál-erősítésű polimerekből készített elemek tömege úgy, hogy sem maga az alappolimer, sem az üvegszálak mennyisége nem változik, emellett a mechanikai tulajdonságok és a zsugorodás is változatlan. Az új TPO probléma nélkül feldolgozható a meglévő gépeken és a régi szerszámokat sem kell kicserélni. A könnyítést üveggyöngyök hozzákeveréssel érték el. A különböző polimerekből készített kompaundok húzószilárdsága és sűrűsége az 1. táblázatban látható.

1. táblázat

30% üvegszál tartalmazó különböző polimerek hagyományos és üveggyönggyel könnyített (LT) változatainak húzószilárdsága és sűrűsége

Kompaundok, Tulajdonságok	PP 30% GF	LT PP 30% GF	PA66 30% GF	LT PP 30% GF	PBT 30% GF	LT PBT 30% GF
Húzószilárdság, MPa	80	80	190	195	136	142
Sűrűség, g/cm ³	1,1	1,03	1,35	1,25	1,68	1,72

Magnézium-oxiszulfát wiskerrel töltött PP

Az Ube Materials Industries, LTD. (Tokió) egy ásványi töltőanyaga, a *MOS-HIGE* márkanévvel forgalmazott magnézium-oxiszulfát is felkeltette az autógyártók érdeklődését. A Mitsui Plastics, Inc. (White Plains, New-York állam, USA) funkcionális anyagokba keveri be ezt a talkumnál kisebb (2,3 g/cm³) sűrűségű erősítő anyagot. Alkalmazása révén 13%-kal csökkenthető a fröccsöntött elemek falvastagsága, és 8%-kal csökken a tömegük a talkummal töltött PP-ből gyártottakéhoz képest, emellett rugalmassági modulusuk is nagyobb. Míg egy 0,998 g/cm³ sűrűségű talkummal töltött PP hajlítómódulusa 3021 MPa, egy 1,050 g/cm³ sűrűségűé 3610 MPa, a *MOS-HIGE* töltőanyagot tartalmazó PP kompaundok 0,995 g/cm³ sűrűséggel elérik a 3618 MPa-t, 1,025 g/cm³ sűrűséggel pedig az 5240 MPa-t. Az utóbbiak emellett simább felületet adnak mind a talkummal, mind pedig az üvegszállal erősített kompaundokénál. A wiskerrel töltött kompaundok jelenlegi gyártókapacitása 3000 tonna/év, de ez 2019-ben egy thaiföldi üzem beindításával további 1900 tonna/évvel növekszik.

Termoplasztikus elasztomerhibridek elasztomerek és hőre lágyuló műanyagok keverésével

Már a termoplasztikus elasztomerek piaci forgalmazásának kezdetén felmerült az az igény, hogy ezek egyszerű, termelékeny feldolgozása mellett fel kellene őket ru-

házni a gumik kiváló tulajdonságaival. A feldolgozók nagyra értékelik a TPE-k rövid ciklusidejét, szinte korlátlan formázhatóságát, és azt, hogy kétkomponenses fröccsöntésre is alkalmasak. A gumik feldolgozása sokkal nehezebb. A gumikeverék térhálósítását fűtött szerszámban kell végezni, a ciklusidő többszöröse a TPE-kének, kétkomponensű technológiában nem használhatók. Előnyük viszont a jó vegyszerállóság és a nagy hőállóság.

A németországi Kraiburg TPE GmbH & Co. KG (Waldkraiburg) kutatói úgy gondolták, hogy talán a termoplasztikus kopoliészterelasztomerek (TCP) vagy a termoplasztikus poliamidelasztomerek módosításával érhetnék el ezt a célt. Ez a két elasztomerfajta ugyanis viszonylag jól ellenáll az olajoknak, zsíroknak és üzemanyagoknak, emellett hőállóságuk is elfogadható. Az elmúlt évtizedekben számos kísérletet végeztek arra, hogy közvetlenül a reaktorban állítsanak elő Shore-D keménységű TPC-t vagy TPA-t. Termékeik azonban kevésbé lágyak és kevésbé elasztikusak voltak, mint a gumi. A Shore-A keménységű TPE-k mint a termoplasztikus sztirol blokkpolimerek (TPS), az olefinalapu termoplasztikus elasztomerek (TPO) és a termoplasztikus EPDM/PP vulkanizátumok (TPV)] tartós hőállósága maximálisan 125 °C, és ezek nagyon gyengén állnak ellen a gépkocsikban jelen lévő vegyi anyagoknak.

Jó tíz évvel ezelőtt a piacon megjelent az ún. *Super-TPE* és az akrilátkaucsuk-alapú *Super-TPV*. Ezek elérték a 150 °C hőállóságot és vegyszerállóságuk is jó volt. De hol kaphatók voltak, hol nem.

A Kraiburg TPE áttért a kompaundálásra, és *Hipex* márkanévű, vegyszerálló lágy TPE-eket fejlesztett ki, amelyeket a gépkocsik hajtó- és kenőrendszerében több év óta alkalmaznak. Csak azért nem terjedtek el széles körben, mert alapanyagaik szűkösen álltak rendelkezésre.

A különféle kaucsuk- és gumikeverékek ezzel szemben könnyen hozzáférhetőek, és széles választékukban (NBR, HNBR, EVM, AEM, ACM, ECO, CR, SBR, IIR, BR, EPDM, VMQ) különféle vegyszer- és hőállóságú típusok vannak. A 150 °C-ot sokáig elviselő gumik közül pl. a VMQ (szilikongumi) jól tűri a forró levegőt és a poláris vegyi anyagok vizes oldatát; az EVM (etilén/vinil-acetát), az ACM, AEM (akrilátgumik, etil- vagy más akrilátok és kis mennyiségű, vulkanizálást elősegítő monomer polimerjei) ellenállnak a paraffinos kenőolajoknak (IRM 901); HNBR (hidrogénezett akrilnitril-butadién gumi), F-gumi, F-szilikon (F jelentése: gumiabroncsok vizes úton tapadását jellemző, legmagasabb minőségi osztály).

A gumik sokfélesége egyedi összetételű kompaundálásuknak köszönhető. Ezért joggal fel lehetett tételezni, hogy némelyikük újszerű TPE-khez is alkalmazható lesz. Az is világossá vált, hogy egyetlen TPE-variánszal nem lehet majd a sokféle műszaki alkalmazás követelményeit kielégíteni.

Alkalmazásközpontú anyagfejlesztés

Hogy a TPE-k alapanyagbázisát a gumikéhoz hasonlóan bővíthessék, a Kraiburg TPE fejlesztői munkájukba bevonták a Kraiburg csoport gumiüzemének fejlesztőit is. A kaucsukkeverékeket nagyon különböző kémiai felépítésű és térhálósítási mechaniz-

musú elasztomerekből és különféle hőre lágyuló polimerekből, de azonos kompaundálási eljárással készítették el. A cél az volt, hogy a kétféle anyag között egyetlen technológiai eljárásban erős kötések képződjenek, és hogy lehetőleg minél többféle keveréket tudjanak gyártani lehetőleg egyszerű eljárással.

Kidolgoztak egy olyan eljárást, amellyel rövid idő alatt nagyszámú kaucsukból és hőre lágyuló polimerből álló kombinációt tudnak kipróbálni. Míg az első időkben hónapokba telt, míg egy használható keveréket kaptak és azt be is vizsgálták, ma néhány kísérleti ciklus és néhány hetes vizsgálat után meg tudják mondani, hogy egy új keverékkel érdemes-e tovább foglalkozni.

Ezzel a munkamódszerrel a cégnél viszonylag rövid idő alatt elő tudnak állítani konkrét alkalmazásra szánt termoplasztikus elasztomerhibrideket. Ha egy adott célra szánt anyagra megkapják az kívánt specifikus és műszaki követelményprofil, az eddigi tapasztalatok alapján ki tudják választani az ezek kielégítésére alkalmas, összeillő hőre lágyuló polimert és elasztomert.

A Kraiburnál az elmúlt években keverékeikben a hőre lágyuló műanyagok közül a PP, PE, EVA, PA, PBT és ezek néhány módosított változata, emellett a hőre lágyuló elasztomerek közül TPC, TPA, TPU képezte a hőre lágyuló fázist. A hozzájuk kevert kaucsukok (elasztomerek) között volt az NBR, HNBR, EVM, ACM, SBR, IIR, BR NR, EPDM, AMQ. Az elasztomerek kiválasztásakor fontos szempont volt az alapanyagok hozzáférhetősége. A legígéretesebb kompaundok gyártását a laboratóriumi méretek után már nagyobb méretekben is megoldották. A *termoplasztikus elasztomerhibridek (TEH)-k* gyártására a cég szabadalmi oltalmat kért.

A kutatóknak sikerült a lágy, 80 Shore-A-nál kisebb keménységi fokozatú TPE-kompaundok keménységét tovább csökkenteni. Olyan alkalmazásokban, ahol a klaszikus TPE-k elérték teljesítményük határértékét és helyettük gumit kellett használni, a jövőben a TEH is meg fog felelni. Ezek a hőre lágyuló műanyagok módjára feldolgozható anyagok rövidebb ciklusidejük révén növelik majd a feldolgozók termelékenységét.

A TEH-ek vegyszerállósága hasonló a gumikéhoz, és kétkomponensű fröccsöntésre is alkalmasak, ami olyan termékek előállítását is lehetővé teszi, amelyeket gumi-val nem lehetett megoldani.

A TEH-ek és az NBR tulajdonságainak összehasonlítása

A 2. táblázatban egy PA- és egy PP-alapú TEH mechanikai tulajdonságai láthatók. A 2. ábra az olajállóságot és a hőállóságot mutatja.

Az NBR olajállósága gyenge, 120 °C hőmérsékletű IRM olajban rövid idő alatt jelentős térfogatcsökkenést szenved. A két TEH térfogata 3 hét alatt is csak néhány %-ot változik. Az NBR a forró olajban merevvé válik, szakadási nyúlása 3 hét alatt 0-ra csökken. A két TEH szakadási nyúlása ilyen körülmények között 3 hét után eredeti értéke 50%-a körül stabilizálódik. Hasonló jelenségeket figyeltek meg a 120 °C hőmérsékletű levegőben is. A két TEH már 3 hét után jobbnak bizonyult az NBR-nél,

amely 6 hét után teljesen törékeny lett, míg a hibridek megőrizték eredeti szakítószilárdságukat.

2. táblázat

Egy PA-alapú és egy PP alapú TEH mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	TEH (PA)	TEH (PP)
Shore-A keménység	fokozat	73	67
Húzószilárdság	MPa	6,3	6,5
Szakadási nyúlás	%	300	330
Szakítószilárdság	MPa	18	19
Maradó összenyomódás (70 °C/22 h)	%	31	40
Maradó összenyomódás (100 °C/22 h)	%	35	37
Maradó összenyomódás (120 °C/22 h)	%	38	47
Tapadás	N/mm	2,7	6,0

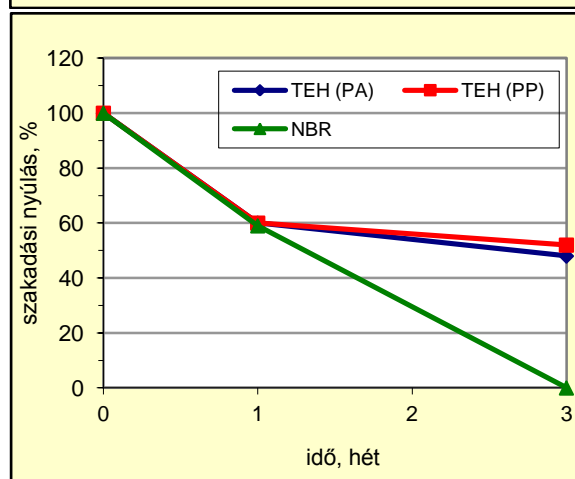
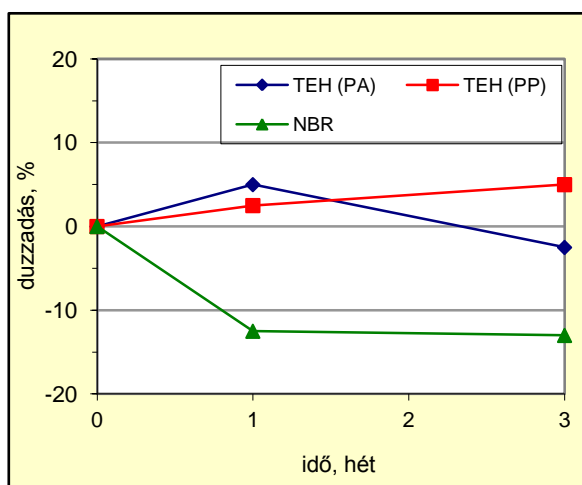
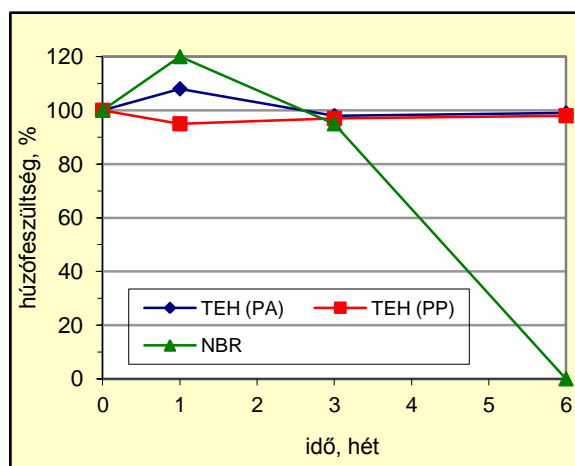
2. ábra

A TEH-k és az NBR hőállósága és olajállósága az idő függvényében

Jobbra fent: a húzófeszültség változása 120 °C hőmérsékletű levegőben végzett öregítés hatására

Balra lent: duzzadás 120 °C-os IRM901 olajban

Jobbra lent: a szakadási nyúlás változása 120 °C-os IRM901 olajban



Ha tömítéshez kell kiválasztani egy anyagot, a nyomás alatti feszültség relaxációjának mérése gyakorlatiasabb eredményt ad, mint a maradó alakváltozás. A TEH (PP)

nyomás alatti feszültségrelexációja 120 °C-os levegőben 39% volt, a maradó összenyomódás ugyanilyen körülmények között sokkal több. A TEH (PA) nyomás alatti feszültségrelexációját egy hajtóműolajban (*Fuchs Titan EG5252529*) 100 °C-on 3 hétig mérték. A vizsgálat azt bizonyította, hogy ez a TEH közvetlenül érintkezhet paraffin jellegű olajjal. 140 °C hőmérsékletű aromás *IRM903* olajban három hét után egy TEH ugyancsak sokkal jobb eredményeket adott, mint az NBR.

Összeállította: Pál Károlyné

Malnati, P.: 2018 Auto TPO: 20 years young. SPE's TPO Automotive Engineered Polyolefin Conference draws celebratory crowd to Detroit = *Plastics Engineering*, 74. k. 10 sz. 2018. p. 14–21.

Vielsack, F.; Butschkau, D.: Vorzüge aus zwei Welten. Thermoplastosche Verarbeitbarkeit mit gummiähnlichen Eigenschaften in TPEs kombiniert = *Kunststoffe*, 2019. 1. sz. p. 71–74.