

Események és törekvések a világ poliamid piacán

A poliamidok két legfontosabb változata, a PA6 és a PA66 közötti korábbi egyensúly az utóbbi években felborult. A PA66 alapanyagai ugyanis hiánycikké váltak, emiatt beindult az intenzív munka az utóbbi polimer helyettesítésére alkalmas műanyagok kifejlesztésére. A kutatók egy része a PA6 és a PA66 kompaundok továbbfejlesztésében látja a megoldást, mások újabb poliamid típusok vagy más polimerek bevezetését próbálgatja a korábban PA66-ból gyártott termékek gyártására. Az új PA kompaundok fontos szerepet kaphatnak a villamos hajtású gépkocsik gyártásában.

Tárgyszavak: poliamidok; PA6; PA66; piaci helyzet; alapanyaghiány; új kompaundok; autógyártás; villamos gépkocsik.

Kiegyensúlyozott PA6 gyártás, alapanyaghiánnyal küzdő PA66 gyártás

Töltőanyagok nélküli PA6 és PA66 alapgyantából a világon 2016-ban 7,5 millió tonnát, 2018-ban 8,4 millió tonnát gyártottak. Ennek kb. 26%-a volt PA66, amelynek több mint a feléből kompaundokat készítettek, a maradékból ipari és textilszál vagy szőnyegfonál lett. A PA6 kétharmadát szálként dolgozták fel, negyedét kompaundálták, a többit fóliaként használták fel. A PA6 és PA66 kompaundok majdnem 50%-át az autógyártás, mintegy harmadát az elektromos és elektronikai ipar vásárolta meg. A kompaundok fele az ázsiai és óceáni térségbe, elsősorban Kínába került.

Az elmúlt három évben a világ PA6 gyártása kiegyensúlyozott volt, ami főképpen a PA6 monomere, a *kaprolaktám* könnyű hozzáférhetőségének volt köszönhető. A Kínában megvalósult, erőteljes kapacitásbővítés ugyan okozott némi aggodalmat az esetleges túltermelés miatt, de Kínában, az USA-ban és Európában is növekedett a kaprolaktám iránti igény. Kínában a textilipar bővítése miatt a Jiangsu Haijiang Chemical Fibres Co. Ltd. 170 000 t/év kapacitással növelte meg PA6 gyártó üzemét, Oroszországban a Kujbisevazot 58 400 t/év kapacitású üzemét 212 000 t/év kapacitására bővítette, Lengyelországban a Grupa Azoty vegyipari konszern 80 000 t/év új kapacitást létesített. Az egyensúlyhoz hozzájárult emellett egy hollandiai (Fibrant, Urmond) és egy németországi (BASF, Ludwigshafen) kaprolaktámüzem leállítása is.

A PA66 piaci helyzete ettől nagyon eltérően alakult. Ennek a polimernek az előállítói évek óta küszködnek a szűkös alapanyag-ellátással. A monomergyártás kiindulási vegyi anyaga az adiponitril (ADN), amelyből a hexametilén-diamin (HMDA) készül. ADN-t a világon egy kis kapacitású japán cég mellett a világon négy nagyobb üzemben gyártanak, amelyekben két gyártó technológiáját használják. A négyből három üzem az USA-ban, egy Franciaországban található. Kínában építettek egy nagy kapacitású üzemet, de ezt beindítása után, 2015-ben egy robbanás megsemmisítette.

A világ PA66-ot gyártó üzemei csak akkor jutnak hozzá a szükséges HMDA-hoz, ha mind a négy ADN üzem teljes kapacitással dolgozhat. Különböző üzemzavarok miatt ez sem 2017/18 telén, sem 2018-ban nem valósult meg. Emiatt az autógyártásban gyártósorokat kellett leállítani, *a PA66 ára pedig Európában 2017 januárja és októbere között 40%-kal, 1500 EUR/t-ra, Kínában meg erősebben, 4000 USD/t-ra növekedett.*

A PA66 piacának bizonytalanságai a vállalatoknál különböző reakciókat váltottak ki. A németországi BASF, a belgiumi Solvay és a svájci Domo Chemical (az Ems Chemie AG egyik vállalata) megállapodott egymással, hogy a Domo átveszi a Solvay PA66 gyártását, a BASF pedig a Solvay Európán kívüli PA66 üzletágát. Az utóbbinak része a Butachimie ADN-gyártásának 50%-os tulajdoni hányada is, ami növelné a BASF részarányát a PA66 értékteremtő folyamatában. Az egyezséget az illetékes versenyhivatalnak még jóvá kell hagyania. A döntés 2019 végéig várható.

A PA66 felhasználói inkább helyettesítő anyagok után kutatnak. Vannak, akik nem hajlandók megfizetni a magas árat, mások a beszerzés nehézségétől szeretnének megszabadulni. Emiatt világszerte csökken a PA66 iránti kereslet, amihez hozzájárul az autógyártás intenzitásának lanygulása, a gyengülő kínai konjunktúra, továbbá a Kína és az USA közötti vámvita is.

Időközben a szálgyártásban is megjelentek az ADN hiánya miatti nehézségek. Az USA központú Invista ezért elhatározta, hogy sanghaji üzemében 2023-ig 400 000 t/év kapacitású ADN üzemét épít. Emellett fontolgatja, hogy két texasi üzemét 35 000 t/év kapacitással, franciaországi üzemét 50 000 t/év kapacitással növeli.

Számos piaci elemző szerint a bejelentett beruházások a közeljövőben sem fogják kielégíteni a PA66 gyártóinak alapanyagigényeit, annál is inkább, mert Sanghajban 2020-ig 190 000 t/év-re növelik a korábbi 40 000 t/éves PA66 gyártókapacitást. Az ugyancsak kínai Shenma Group ugyancsak 20 000 t/év-vel növeli PA66 gyártását.

Poliamidkompaundok

A PA6 és PA66 alapú kompaundok iránti kereslet világszerte növekszik. A Celanese cég ezért már 2017-ben bejelentette, hogy kínai (Nanjing, Suzhou), amerikai (USA: Florence, Bishop) és olaszországi (Forli) gyártókapacitásait összesen 50 000 t/év-vel megnöveli. A DuPont kínai (Zhangjiagang) új kompaundáló üzemét 2020-ban indítja be, és 2023-ig tovább bővíti. A Lanxess ugyancsak Kínában (Changzhou) a közeljövőben kezdi meg a termelést egy új 25 000 t/év kapacitású gyárban. Emellett németországi (Krefeld-Uerdingen) gyáranak kapacitását a kínainál nagyobb mértékben, több millió EUR beruházással nagyobbítja. Az európai üzemet úgy tervezték, hogy kapacitását kellő kereslet esetén fokozatosan tovább lehessen növelni. A BASF 2017-ben 70 000 t/év-vel (Schwarzheide), a Domo Engineering Plastics 20 000 t/év-vel (Premnitz) egészítette ki PA6 alapú kompaundáló üzemét.

Egyes vállalatok felvásárlással bővítik kompaundáló kapacitásukat. A Celanese 2017-ben az izraeli Nillit csoport és az indiai Next Polymers kompaundáló üzemét szerezte meg, az előző évben pedig az olaszországi So.F.Ter csoport üzemének tulajdonosa lett.

A PA66 nehéz hozzáférhetősége miatt a kompaundálók megpróbálják a PA66 kompaundokat más összetételű anyagkeverékekkel helyettesíteni. Egyik lehetséges alappolimer lehet a poli(butilén-tereftalát) (PBT), de sokan próbálkoznak a PA6 alapú kompaundokkal is.

A PA6 és a PA66 tulajdonságai elég hasonlóak. Az üvegszállal erősített PA66 merevbb és nagyobb a szilárdsága, de nem szívósabb a PA6 alapú kompaundokénál. De ha a

PA6-ban csak kevéssel növelik az üvegszál mennyiségét, a kompaund eléri a PA66 kompaundok merevségét és szilárdságát, de könnyebben lehet őket feldolgozni és szebb a belőlük gyártott termékek felülete. A PA6 jobban tűri a meleget és az időjárás hatásokat, a PA66 vegyszerállósága – különösen magasabb hőmérsékleten – erősebb. Más poliamidok, pl. a PA46, amelynek világszerte a DSM az egyetlen gyártója, ugyancsak szóba jöhetnek helyettesítőként. A DSM PA6 és PA46 keverékével gyártja *Akulon IG* márkanévű kompaundjait 25 és 35% üvegszállal, amelyeket elsősorban magasabb hőállóságú termékek igényének kielégítésére ajánl.

A Brenntag GmbH PA6 alapú *Nylaforce-Dynamic* márkanévű kompaundjai 50 és 60% üvegszálat tartalmaznak, jellemzőjük a nagy szakítószilárdság mellett is jó rugalmasság. A Lanxess *Durethan P* márkanévvel forgalmazott PA6 kompaundjai 30-60% üvegszállal készülnek, ezek a standard kompaundoknál jobban elviselik a dinamikus terhelést, de sztatikus mechanikai tulajdonságaik is jobbak az azonos üvegszáltartalmú szokásos kompaundokénál. Az autógyártóknak PA66 kompaundok helyett olajtálcák, olajsűrők, hengerfejfedél, motor- és alváztartó elemek, kuplungkar, légrugórendszerek elemeinek gyártására ajánlják. Az első tapasztalatok szerint a kompaundok üvegszáltartalmát ehhez nem kell növelni. Ebből következően a beépített elemek nem teszik nehezebbé a gépkocsit.

A PA66 nehéz beszerzése a villamos és elektronikai iparban is gondokat okoz. Az itteni éghetőségi követelmények miatt gyakran alkalmazott, vörös foszforral gátolt éghetőségű PA66 ára nemcsak az alappolimer, hanem a foszfor árának erőteljes növekedése miatt is szinte megfizethetlenné vált. Gazdaságos alternatívája lehet a Lanxess 25% üvegszállal erősített halogénmentes, *Durethan BKV25FN04* jelzésű, PA6 alapú kompaundja, amelyből tekeresztek és villamos állórészek (statorok) készülhetnek. Ennek 25% üvegszálat tartalmazó változata nagyon hasonló a korábbi PA66 kompaundokhoz; húzó- és ütésállósága ugyanolyan, kúszóáram-szilárdsága kicsit nagyobb is, eléri a 600 V-ot. Éghetőségi fokozata 0,75 mm-es vastagságban UL 94 szerint V-0. A Lanxess másik újdonsága a 45% üvegszállal erősített *BKV45FN04* jelzésű kompaund, amelynek kúszóáram-szilárdsága ugyancsak 600 V, de a V-0 éghetőségi fokozat követelményeit már 0,4 mm vastagságban is eléri. A nagyobb üvegtartalom miatt merevebb és szilárdabb az előző típusnál, és a *DIN EN 45545* szabvány szerint a sínjárművekre előírt 3. veszélyességi szint előírásainak is eleget tesz. A vörös foszforral égésgátolt PA66 kompaundok helyettesítésére a Lanxess a halogénmentes *Durethan BKV25F30* jelzésű kompaundot fejlesztette ki elsősorban kapcsolók gyártására. Ennek kiemelkedően nagy az izzóhuzallal szembeni ellenállása, és kielégíti az *IEC 60695-2-1* szabvány követelményeit.

PA kompaundok a villamos hajtású járművekben

A hagyományos járművekben is egyre több a villamos és elektronikus funkció elem, de a villamos hajtású járművek gyors terjedése is újabb piacot jelent a PA kompaundok számára. Az utóbbiaktól elvárják, hogy egy töltéssel egyre nagyobb távolságokat lehessen megtenni, de a terjedelmes akkumulátorok ellenére a gépkocsi tömege csak korlátozottan növekedhet. Ezért a korábban présöntéssel gyártott fém elemeket üvegszálás, esetleg végtelen üvegszálás PA6 vagy PA66 kompaundból készítik el.

A svájci Ems-Chemie (Domat/Ems) egyik éllovasa a fémeket helyettesítő PA6 típusoknak. Legújabb termékei a *Grivory G5V* és a *Grivory HT6*. Mindkettőnek a jó hőállóság a jellemzője, és alkalmasak olyan könnyűszerkezetes fém elemek gyártására, amelyeket korábban fémből készítettek. A *Grivory G5V* 80-100 °C között alkalmazható, kondicionált állapotban ennek a polimernek 45%-kal nagyobb a rugalmassági modulusa, mint a korábbi *Grivory* típu-

soknak, ami kisebb nedvességfelvételének köszönhető. Kúszóáram-szilárdsága is 35%-kal magasabb. Gépkocsik belső terében műszerfal, a szellőzőrendszerben ventilátorlapátok készülnének belőle, de a gép- és bútorgyártásban is alkalmazható korábbi fémek kiváltására. A *Grivory G5V-5H* általános típus, a *Grivory GV XE 11607* szép felületet ad, izotróp módon zsugorodik és hosszú folyási utakat tud kitölteni. A 60% hosszú üvegszálat tartalmazó *Grivory GV XE 16157-et* olyan elemek gyártására ajánlják, amelyeknek ütközéskor nagy energiát kell elnyelniük.

A *Grivory HT6* (PA6T/8T/X) az aromás polifitámidok (PPA-k) továbbfejlesztett változata. Merevsége 140 °C-on 50%-kal magasabb, mint korábbi változata, a *Grivory HTI* (PA6T/61)-é, 250 °C-os hőalakítási tartóssága (HDT értéke) pedig 20 °C fokkal magasabb a poli(éter-éter-keton)-énál (PEEK). Ez a polimer magas hőmérsékleten, nagy terhelés mellett is hosszú ideig megőrzi szilárdságát és kúszásra sem hajlamos.

A villamos hajtású járművek biztonsági követelményei is fokozódtak; az alkalmazott anyagok éghetősége nem lehet UL 94 szabvány szerinti V-0 fokozatnál gyengébb. A Lanxess már említett *Durethan BKV45FN04* jelű kompaundja ennek az igénynek kielégítése mellett elég merev és szilárd ahhoz, hogy a modulok tartóelemeit, cellakereteket, a lítiumion-akkumulátorok véglapjait ebből készítsék el. Ezt a kompaundot a cég a RAL színskála 2003-as narancs árnyalatával is forgalmazza, ami a tartós hőállóságot szavatolja, és nagyfeszültségű csatlakozók gyártására ajánlja.

A lítiumion-akkumulátorok teljesítményét és élettartamát a környezeti hőmérséklet erősen befolyásolja. Ezért dugós csatlakozók, hűtőelemek, hőcserélők, a teljesítményenergia tároló szerkezeinek alapanyagaként a cég ásványi anyaggal töltött, V-0 éghetőségi fokozatú, jó hővezető képességű, *Durethan BTC965FM30* jelzésű PA6 kompaundját tartja a legalkalmasabbnak.

A lítiumion-akkumulátorokkal érintkező anyagok gyártásakor lehetőleg kerülni kell a fém- vagy halogéntartalmú adalékokat, amelyek elektrokorróziót válthatnak ki. *A nagyfeszültségű akkumulátorok hosszú élettartamához járulnak hozzá a Lanxess H3.0 vagy XTS3 jelzésű ellátott Durethanjai.*

Üreges testek poliamidból

Az elektromos hajtású járművek iránt ugyan világszerte gyorsan nő a kereslet, a Lanxess tájékoztatója szerint azonban *2035-ben még az új gépkocsik 80%-ában lesz robbanómotor*, amely – hagyományos módon, önmagában vagy kiegészítésként hibrid autóban – segíti az előrehaladást. Ezért növekedni fog a kereslet az olyan üreges testek iránt, mint a motort hűtő, vagy a motort tiszta levegővel ellátó levegővezeték. Ilyen csövekhez, de a földgázzal vagy hidrogénnel hajtott gépkocsik levegőellátásához is fűvóformázásra alkalmas PA6 vagy PA66 kompaundokból gyártott csövek kellenek, amelyeket gáztömör béléssel kell ellátni.

Az egyre nagyobb teljesítményű és emiatt egyre magasabb hőmérsékleten dolgozó motorok környezetébe ezért drága hőálló műanyagokból – poli(fenilén-szulfidból) (PPS) vagy teljesen, ill. részlegesen aromás poliamidokból (PPA) – gyártott elemeket építettek be. Több PA-gyártó PA66 alapú kompaundot fejlesztett ki ugyanerre az alkalmazási területre. Ilyen a BASF *Ultramid Endure* márkanévű terméke, amely 220 °C-on 3000 h terhelést is elvisel, időnkénti 240 °C rövid csúcshőmérséklet mellett. Ez az alapanyag fröccsönthető és fűvóformázható. A Lanxess *Durethan XTS2* sorozatszámú PA66 kompaundjai 230 °C-on tartósan alkalmazhatók, emellett húzómodulusuk, hajlítószilárdságuk, Izod ütészilárdságuk eléri a szokott értékeket.

Újabb lépés a körkörös gazdaság felé

A BASF jövőbeni céljai között kiemelkedő szerepet kap a zártkörű anyagfelhasználás. 30 nemzetközi céggel együttműködve megalapították a *Környezet műanyag hulladékkal szennyeződése elleni szövetséget (Alliance gegen Plastikmüll in der Umwelt, angolul Alliance to end plastic waste)*. A ludwigshafeni vegyipari konzernben nem a műanyagok újrafeldolgozását, hanem a hulladék vegyi alkotókra bontását, majd a vegyi anyagokból újra friss műanyagok gyártását tekintik megfelelő megoldásnak. Egy ilyen technológiával az eddig vissza nem forgatható hulladék is hasznosítható lenne, továbbá a többféle műanyagból felépített multiréteges fóliák újrahasznosítása sem jelentene gondot.

Többrétegű fóliák hulladékának feldolgozására a merseburgi APK Aluminium und Kunststoffe AG-nél már született egy eljárás. Ebben a polimereket oldószerrel különítik el, majd fajtatiszta granulátot készítenek belőlük. A granulátumokból ismét fóliát lehet gyártani.

Az olaszországi Aquafil cégnél PA6 tartalmú ipari és lakossági hulladékból (halászhálókból, elhasználadott szőnyegekéből) nyerik vissza a kaprolaktámot, amelyből elsősorban PA6 szálakat gyártanak a textilipar számára.

Összeállította: Pál Károlyné

Bienmüller, M.; Haspel, J. stb.: PA-6 Compounds ersetzen PA 66 = Kunststoffe, 2019. 10. sz. p. 72–79.

Flepp, A.: Fortschrittlicher Metallersatz = Kunststoffe, 2019. 8. sz. p. 74–75.