Különleges poliamidok

Az új poliamidtípusok egyre jobban terjednek a kisméretű üzemanyagtartályok gyártásában. A részben aromás poliamidok (poliftálamidok) hőállóságuk, vegyszer- és hidrolízisállóságuk, valamint kiváló mechanikai tulajdonságaik miatt fémek helyettesítésére alkalmazhatók az autóiparban, de az elektronikában is nélkülözhetetlenek.

Tárgyszavak: poliamid; autóipar; emisszió; hőállóság; hidrolízisállóság; műszaki műanyagok.

Kis áteresztőképességű poliamidok üzemanyagtartályokhoz

Az Egyesült Államokban a **Környezetvédelmi Hivatal (EPA),** és különösen Kalifornia szigorú emissziós értékeket határozott meg a gépkocsik üzemanyagtartályára. Európában ennek eléréséhez elsősorban a *fluoros felületkezelést alkalmazták, de ezt mostanában környezet- és egészségvédelmi okokból már nem engedélyezik.* A gépkocsikra vonatkozóan a legtöbb országban már régen szigorú szabályok vonatkoznak, de ezt az USA-ban most a kisebb belső égésű motorok (mopedek, vízi járművek stb.) üzemanyagtartályaira is ki akarják terjeszteni. A 225 cm^3-nél kisebb motoroknál pl. 1,5 g/m^2/24 h permeabilitást engedélyeznének szobahőmérsékleten. A mopedeknél és a nagyobb motoroknál 2,5 g/m^2/24 h a megengedett határérték. A vállalatok megpróbálnak felkészülni a szigorodó követelményekre és megvizsgálják a különböző rendelkezésre álló technológiákat, pl. az ötvözést, adalékolást, a nanokompozitokat. *Vannak, akik poliamid 11/metallocén polietilén keverékkel, mások polikarbonát/poli(butilén-tereftalát) ötvözettel vagy nanoagyaggal töltött poliamid 6 kompozittal próbálkoznak.*

A **Rhodia Engineering Plastics** azonban azt állítja, hogy olyan PA6 típust fejlesztett ki, amely egyrétegű vagy többrétegű szerkezetekben is gazdaságos megoldást kínál ezekre a problémákra. A *Technyl* családba tartozó anyagok könnyen feldolgozhatók – akár fúvással, akár fröccsöntéssel, többrétegű szerkezetekben pedig akár 10%-os megtakarítás is elérhető velük az EVOH [etilén/vinil-alkohol] alapú záróréteget alkalmazó megoldásokhoz képest. Az egyrétegű szerkezeteknél elkerülhető a fluorozás, amelyet Amerikában is egyre inkább korlátoznak. A *Technyl C 563 XT* típust 2007-ben kezdték alkalmazni egyrétegű üzemanyagtartály gyártására Európában egy olyan mopedhez, amelyet az Egyesült Államokba exportálnak. A többrétegű konstrukciókhoz használt típusok egyelőre kipróbálás alatt állnak, és még valószínűleg évekbe telik, amíg általános használati engedélyt kapnak. Formálisan ezek a legújabb típusok még nem is kerültek piacra, egyelőre a gyártókkal közös tesztelés folyik. Az EVOH alapú zárórétegek teljes kiváltása időbe telhet, de a gazdasági előnyök nyilvánvalók. A

jelenlegi hétrétegű tartály helyett, amelyben két réteg PE-HD, két réteg PE-HD reciklátum és egy EVOH záróréteg helyezkedik el, a PA6 felhasználásával elég lesz ötrétegűt gyártani. *A kisebb áteresztőképesség mellett a PA6 előnye, hogy nincs szüksége kapcsolórétegre ahhoz, hogy összetapadjon a PE-HD-vel vagy annak recikláttumával.* A feldolgozhatóság is könnyebb lesz, mert a fúvásnál a PA6 szélesebb feldolgozási ablakban alakítható, mint az EVOH.

Az Európában gyártott egyrétegű moped-üzemanyagtartály megengedett permeabilitási értékét 0,05–0,75 g/m^2/24 h-ra módosították, amely jóval kisebb az EPA által megszabott határértéknél. Természetesen mindez a falvastagságtól is függ, de ettől függetlenül tény, hogy a PA6 áteresztőképessége jóval kisebb az eddig használt anyagokénál. *Az új poliamid összetételét tekintve nem változott, a polimerizációs eljárás és a molekulaszerkezet mégis más, mint a megszokott PA6-é.* A lényeg abban foglalható össze, hogy *a molekulák nem lineárisak*, ami jobban útját állja az illékony molekuláknak. Ez a változás mellékesen az ütésállóság-javító adalékok működését is hatékonyabbá teszi, ezért azokból 40–50%-kal kevesebbet kell hozzáadni azonos hatás eléréséhez. Pl. 5–6% ütésállóság-javítóra van szükség a megszokott 10% helyett.

Az egyrétegű tartályok gyártásához a Rhodia három típust fejlesztett ki, amelyek közül jelenleg kettő van gyártásban. Ezek elsősorban az ütésállóság mértékében különböznek egymástól, az áteresztőképességben csak kisebb különbségek mutatkoznak. A motorbiciklikhez, mopedekhez ajánlott *Technyl C 563 XT* a három típus közül a műszakilag legkevésbé igényes. A másik két típus ütésállósága ennél nagyobb. A PA6 tartályok használhatók lesznek nemcsak hagyományos benzinnel (amelyet toluollal szimulálnak), hanem bináris (toluol/etanol) vagy majdnem tiszta etanol üzemanyaggal is.

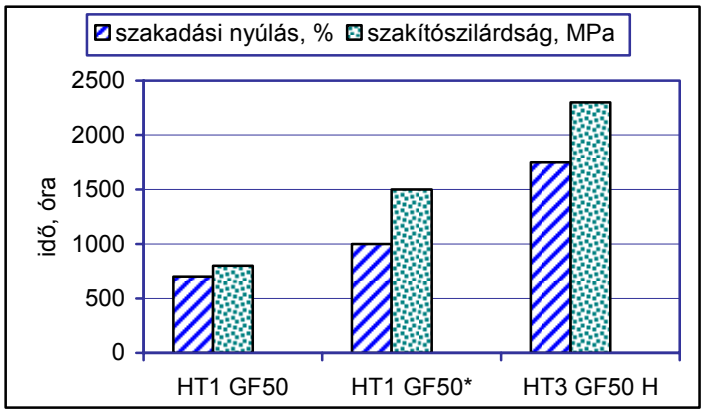
Ha a poliamid belépne az üzemanyagtartályok piacára, az hatalmas lehetőséget jelentene az alapanyaggyártók számára, hiszen még egy gyenge évben is az USA-ban évi 15 millió, világszerte 50 millió gépkocsit állítanak elő. Egy ekkora piacnak még a töredéke is nagy, és akkor még nem is beszéltünk a motorokról, motoros fűrészekről, fűnyírókról stb., amelyeknek mind van üzemanyagtartályuk. Az egyrétegű üzemanyagtartályok esetében az éves anyagigény csak az USA-ban 10–15 000 t. A Rhodia fejlesztői úgy gondolják, hogy az egyrétegű megoldás javítja a fúvással dolgozó cégek lehetőségeit, és kisebb áron is lehetővé teszi a szigorú követelmények kielégítését. Az egyrétegű tartály gyártása jóval olcsóbb, és kisebb beruházást igényel. Tekintettel arra, hogy a PA6 jól hegeszthető, az egyrétegű megoldással akár fröccsöntéssel, akár fúvással elő lehet állítani olyan, több darabból álló termékeket is, amelyeket utólag könnyen, és a tulajdonságok lényeges romlása nélkül össze lehet hegeszteni. A fluorozáshoz képest az is költségcsökkenést jelent, hogy nem kell az árut utaztatni a felületkezeléshez. A Rhodia azt is tervezi, hogy olyan áteresztőképességi vizsgálati adatokat bocsát a hatóságok rendelkezésére, amelyek az ő anyagukból gyártó cégek számára lehetővé teszi, hogy ne kelljen egyenként minden terméküket bevizsgáltatni.

Vízálló poliftálamid

A svájci **Ems Chemie AG** *Grivory HT* nevű poliftálamidjának (részben aromás poliamid, rövidítése PPA) egyik kedvező tulajdonsága, hogy akár 150 ºC-ig is megőrzi

merevségét és szilárdságát. Kitűnő a vegyszerállósága, és mivel alig vesz fel vizet, nedves környezetben sem változnak mechanikai jellemzői. Az elektronikában fontos mind a hőállóság (az ún. ólommentes „reflow" forrasztásnál), mind a rendkívül jó mérettartás. A *Grivory HT* a hidrolízisnek is kiválóan ellenáll és mechanikailag is szívós. *A fejlesztés során arra is figyeltek, hogy ezt a különleges poliamidot nagyrészt megújuló nyersanyagokból állítsák elő.*

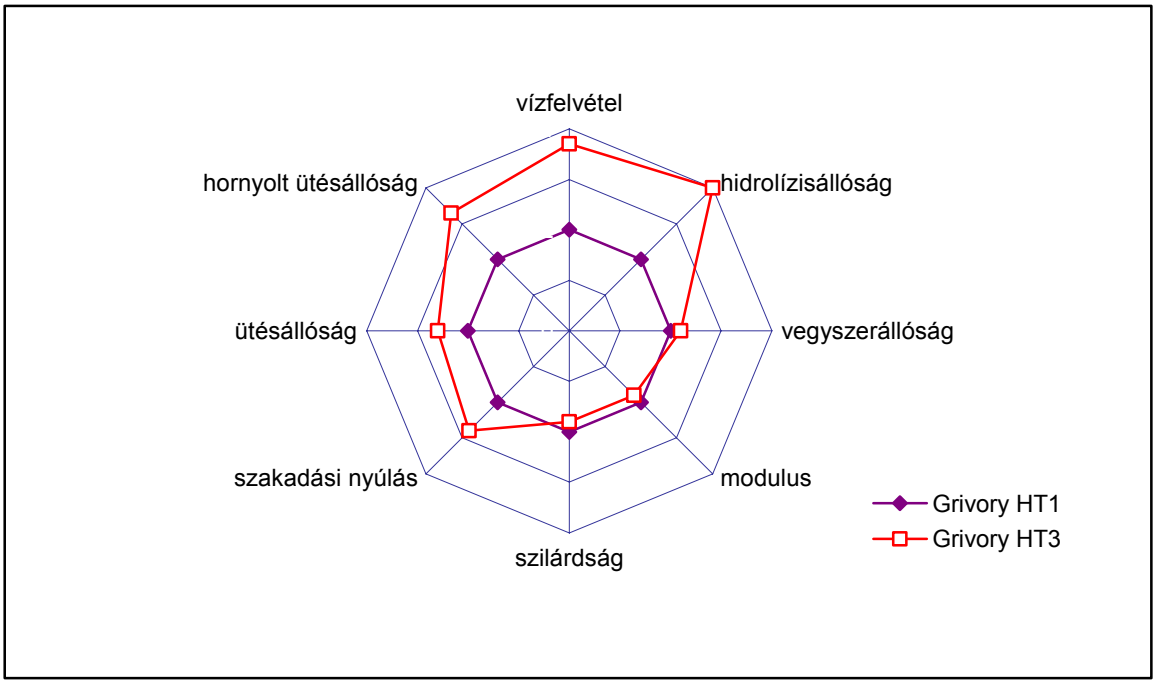
A *Grivory* család más anyagai, a *Grivory HT1* (PA6T/6I) és a *Grivory HT2* (PA6T/66) is sikeresen használhatók fémhelyettesítésre, pl. könnyűfém (Zn, Al, vörösréz) öntvények esetében. A *Grivory HT3 teljesen új poliftálamid,* amelyben hosszú láncú diaminokat alkalmaztak, és ezzel javították a *HT1-hez* és a *HT2-hez* képest a tulajdonságokat, ami teljesen új alkalmazási területeket is megnyitott a poliftálamidok számára.



1. ábra Az új poliftálamid, a *Grivory HT3* hidrolízisállósága a korábbi *Grivory HT1*-hez és annak hidrolízisálló változatához (jelölése: *HT1 GF50**) képest

A poliamidok általában hajlamosak a vízfeltételre, aminek eredményeként ugyan szívósabbá, ütésállóbbá válnak, de csökken a modulusuk és a szilárdságuk. Az aromás poliftálamidoknál ez a hajlam nem olyan kifejezett, mint az alifás poliamidoknál, de az eddigi típusoknál még nem volt elhanyagolható. A *Grivory HT3* típusnál azonban ezt tovább sikerült csökkenteni – a *HT1* típushoz képest mintegy 50%-kal. Ez jelentősen javította a mérettartóságot és csökkentette a kúszási hajlamot. *A hosszabb lánc a diaminkomponensben javítja a hidrolízisállóságot is.* Jól látható ez például a víz/glikol elegyben 135 ºC-on mért „felezési idő" jelentős növekedéséből. Ezt úgy mérik, hogy valamely fizikai tulajdonság, pl. a szakadási nyúlás vagy a szakítószilárdság értékét mérik a tárolási idő függvényében, és statisztikailag állapítják meg azt az időszakot, amely alatt az átlag az eredeti érték 50%-ára csökken. A *HT3* típusnál a szakadási nyúlásra 1800 h, a szakítószilárdságra 2300 h felezési idő adódott, ami 80%-os, ill. 50%-os növekedés a *Grivory HT1-GF50* típushoz képest *(1. ábra)*. A *HT3* megcáfolja azt a poliftálamiddal kapcsolatban elterjedt véleményt, hogy ugyan nagy a merevsége, de elég rideg, ugyanis elég nagy szakadási nyúlást és ütésállóságot mutat. Ez még az erősített (pl. sok üvegszálat tartalmazó) típusokra is igaz. Vegyszerállósága jó, mint min-

den poliftálamidé, a forró olajjal érintkező alkalmazásokban pedig különösen kiváló *(2. ábra)*.



2. ábra A Grivory HT1 és HT3 tulajdonságprofiljának összehasonlítása

A *Grivory HT* család fémhelyettesítőként jól bevált az autóiparban, ahol az összes felsorolt jó tulajdonságára szükség van. A kis permeabilitás és a jó hő- és vegyszerállóság miatt különösen szívesen használják a különböző közegek (víz, üzemanyag, hűtőfolyadék, olaj stb.) szállításánál különböző csatlakozóelemek gyártásához. Az elektronikában egyre kisebbek az alkatrészek, tehát méretpontosnak kell lenniük, ugyanakkor (a miniatürizálástól nem függetlenül) folyamatosan nő a készülékek üzemi hőmérséklete, tehát javítani kell az alkatrészek hőállóságát. Fontos követelmény az égésállóság, és mivel a *HT3* halogén- és foszformentes égésgátlót tartalmaz, kielégíti a WEEE és a RoHS irányelveket. Az eddigi foszfor- és halogénmentes PPA típusok meglehetősen korrozívnak bizonyultak a fröccsgépek alkatrészeire nézve, amihez képest a *HT3* igen kedvező tulajdonságokat mutat. Az Ázsiában gyártott mobiltelefonokban most jelentek meg az első *HT3-ból* készült konnektorok. Tekintettel arra, hogy az ún. „reflow” forrasztásnál, amire az új, ólommentes forraszanyagoknál szükség van, a hőmérséklet a 260 ºC-ot is eléri, a legkisebb nedvességtartalom is felületi hibákat, „pörsenéseket” okoz. A *Grivory HT3* kiküszöböli ezeket a problémákat, a JEDEC osztályozás szerint is a legjobb, 1. osztályba tartozik.

A jó hidrolízisállóság azt is lehetővé teszi, hogy pl. presszókávéfőző alkatrészeit gyártsák belőle, ahol állandóan nagy nyomású forró vízgőz hatásának vannak kitéve. Ehhez persze arra is szükség van, hogy az anyag rendelkezzék az élelmiszerekkel és az ivóvízzel való érintkezésre kiadott engedéllyel – amelyet mind az európai, mind az

USA hatóságok megadtak. A *HT3* olvadáspontja 295 ºC, amely ugyan alatta marad a *HT1* 325 ºC-os és a *HT2* 310 ºC-os értékének, de még mindig nagyon magas – jóval nagyobb, mint a PA6 vagy akár a PA66 kristályos olvadáspontja. A feldolgozáskor ajánlott ömledék-hőmérséklet 305 és 330 ºC közötti, ahol az alacsonyabb hőmérséklet a töltetlen, a magasabb az üvegszállal erősített típusokra vonatkozik. A zsugorodás, a vetemedés és a befagyott feszültségek csökkentése érdekében az ajánlott szerszámhőmérséklet 115–140 ºC, vagyis nyomás alatt levő vizes temperálással elérhető. A *Grivory HT3* kapható normál és hőstabilizált változatban, töltetlenül vagy 30, ill. 50% üvegszáltartalommal. A *Grivory HT3* egyik komponensét megújuló nyersanyagból, ricinusnövényből állítják elő, vagyis ezzel csökkentik a kőolaj-felhasználást és a CO_2 kibocsátást.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Toensmeier, P. A.: Polyamide 6 grades are claimed to meet new gas-permeation rules. = Plastics Engineering, 64. k. 5. sz. 2008. p. 36–38.
Kaisser, M.: Die nächste Generation Polyphthalamid. = Kunststoffe, 98. k. 8. sz. 2008. p. 111–113.

MŰANYAG ÉS GUMI
a Gépipari Tudományos Egyesület, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok havi műszaki folyóirata

2009. január: Műanyagipari alap- és segédanyagok	**2009. február: Műanyagok az autóiparban**
Wallis J.: Hőtechnikai válaszok a műanyag- és gumiipar kihívásaira *SABIC – innováció a csomagolásban* *Dr. Nagy M., Pazurik I. és tsai: Fényemittáló polimerek* *Dr. Orbán S., dr. Pásztor M.: Bioműanyagok a környezetvédelem és a klímavédelem szolgálatában* *Dr. Majoros J. I., dr. Marsalkó M. T., dr. Kennedy, J. P.: Pontos szerkezetű, nyolc poliizobutilén karú, csillag alakú polimerek szintézise és jellemzése okta(hidro-dimetil-sziloxi)oktaszilszeszquioxán maggal* *Dr. Bertrand, J.: Feldolgozást segítő adalékok optimális felhasználása – Alapelvek és alkalmazások* *Állandó rovatok: iparjogvédelmi hírek; műanyagipari újdonságok; zöld szemmel a nagyvilágban.*	*Dr. Lehoczki L.: Műanyagok autóipari alkalmazása* *Pais N.: Újraindult a kompozit autóbuszok gyártása a NABI Kft. kaposvári gyárában* *Blasco, G., Bulkai A. és tsai: Tyretest – roncsolásmentes vizsgálóberendezés kifejlesztése az újrafutózásra kerülő gumiabroncsok kiválasztásának javítására* *Grőb P.: Poliuretán integrálhab termékek autóipari alkalmazása és vizsgálata* *Dr. Lukács P., dr. Ronkay F.: A gépjármű-recycling aktuális feladatai a szerves hulladékok hasznosítása vonatkozásában* *Műanyagokkal az energiatakarékosságért – építőipar, csomagolástechnika, közlekedés, megújuló energiák* *Állandó rovatok: egyesületi hírek; iparjogvédelmi hírek; gumiipari hírek; műanyagipari hírek; műanyagipari újdonságok.*

Szerkesztőség: 1371 Budapest, Pf. 433.
Telefon: +36 1 201-7818, 201-7580
Fax: +36 1 202-0252

www.quattroplast.hu

Röviden….

Új TPE kompaundok az orvostechnika számára

A **Kraiburg GmbH** (Waldkraiburg, Németország) *THERMOPLAST M* néven kompaundcsaládot fejlesztett ki gyógyszeripari és orvostechnikai alkalmazásokhoz. A termékek minősége kielégíti a DIN ISO 10993/5/10/11 és az USP Class VI előírásokat. A TPE igen jól tapad a PE-HD-hoz, PP-hez, ABS-hez és PC/ABS-hez, ami miatt a kétkomponensű termékek is (pl. membránok, tömítések, szelepek) biztonságosan alkalmazhatók vérrel érintkező eszközökben. Az új THERMOPLAST M kompaundok ezenkívül forró gőzzel sterilizálhatók 134 ˚C-ig, és ellenállnak a gamma-sterilizálásnak is.

A cég 2 évre vállalja, hogy a TPE kompaundokat azonos minőségben szállítja a megrendelőinek.

O. S.

09.03.2009. KI (212989)
www. kraiburg-tpe.com

Finomszerkezetek kialakítása a nanométeres tartományban

A világhírű optikai vállalat, a **Jenoptik AG.** (Jéna, Németország) egy új melegprégelési eljárást dolgozott ki, amellyel a nanométeres tartományban lehet műanyagszerkezeteket létrehozni. Az eljárás fejlesztése és megvalósítása 1,3 millió EUR befektetést igényel, amelyből 500 ezer EUR-t a thüringiai tartomány vállalt. A nagy felületeken és a belső rétegekbe is hatoló szerkezetmódosítást nagy felbontású elektronsugaras litográfiával kívánják elérni. A mikroszerkezeteket elsősorban az orvostechnikában, pl. a szemgyógyászatban fogják hasznosítani, de alkalmazásuk kiterjed majd a félvezetőiparra és a néhány nanoliter folyadékmennyiségeket kezelő biotechnikára is.

O. S.

K-Zeitung, 40. k. 2009. 5. sz. p. 12.

Új adalékok ütésálló PVC profilokhoz

A **Rohm and Haas** (Philadelphia, Pennsylvania, USA) PVC profilextrúzióhoz használható, akrilátbázisú *Paraloid* sorozatát két új adalékkal bővítette. A *KM-361* a PVC profilnak kiváló ütésállóságot és időjárás-állóságot ad, a *KM-370* típust pedig az ún. Ca-Zn csomagban kínálják. Az új termékeket Európában a **Nordmann, Rassmann – NRC** (Hamburg, Németország) forgalmazza.

O. S.

05.03.2009. KI (212963)