

Poliamidok teljesítményének növelése adalékokkal

A poliamidok a műszaki műanyagok legnagyobb csoportját alkotják, sok területen képesek kielégíteni a követelményeket, és ezért nagyon széles az alkalmazási területük az autóiipartól az elektromos és elektronikai iparon keresztül a különböző műszerek szerzőmök és ipari alkatrészek gyártásáig. Fejlesztésükben nagy szerepet játszanak a különböző adalékanyagok, amelyekkel a poliamidot alkalmassá teszik az adott alkalmazásra és az általuk elérhető teljesítmény fokozására. Adalékok segíthetnek a poliamidok tulajdonságainak megőrzésében a reciklálás során is.

Tárgyszavak: poliamid; adalékanyagok; funkcionális adalékok; reciklálás; vizsgálat; üzemanyagcellás elektromos autó.

Funkcionális adalékok speciális alkalmazásokhoz

A Dow Performance Silicones két szilikonbázisú adalékanyagát ajánlja a poliamidokhoz – a *Dow Corning® HMB-1103* mesterkeveréket és a *Dow Corning® 31-441* adalékot – amelyek a teflonhoz hasonló surlódáscsökkentést és kopásállóságot eredményeznek, de annál sokkal kisebb (1,5–3,5%) koncentrációban, tehát gazdaságosabban. A szilikon port tartalmazó *Dow Corning 43 821* adalékot fém foszfinátokkal együtt használják üvegszállal erősített PA6 és PA66-ban égésgátlóként.

Az Ascend Performance Materials *Vydyne HR* néven hidrolízisnek ellenálló PA66 kompaundot fejlesztett ki, amelynek tulajdonságai nagyon közel állnak a PPA (polifitálamid) tulajdonságaihoz, de annál jobb a hegesztési szilárdsága. Ezzel az új termékkel a cég a magasabb hőmérsékletű alkalmazás iránti igényt kívánja kielégíteni, amely a jelenlegi motorfejlesztéseket segíti.

Ugyancsak a legújabb fejlesztéseknél megkövetelt magasabb hőmérséklet és a kisebb méreteknél szükséges nagyobb hűtési sebesség ösztönözi a *megnövelt hővezető képességű poliamidok* fejlesztését az autóiipar és az E&E alkatrészek céljaira. Hővezető képességet növelő ásványi töltőanyagokat ajánl a Quarzwerke divíziója, a HPF The Mineral Engineers cég *Silatherm* márkanéven. Az ezekkel adagolt poliamidokat LED lámpákban, elektromos autókban az elemek burkolatában a gyorsabb hőelvezetés céljából használják.

A hővezetővé tett poliamidok használhatók az integrált áramkörökben, az ún. MID (molded interconnect device) fröccsöntött kapcsoló elemekben, amelyek a mikroelektronikai alkatrészek, pl. kapcsolók, érzékelők gyártásánál fontosak. Ezekben a nagyon kisméretű MID elemekben az elektromosan vezető fémet a fröccsöntött elem

felületére viszik fel. Az alapnak használt műanyagoknak elektromosan szigetelőnek, de hővezetőnek kell lennie, és egyúttal minimalizálni kell a hőtágulási együtthatóját is, hogy elkerülhessék a törési jelenségeket a fém és a műanyag érintkezésekor.

A német Ensinger cég kompaundjaiban grafit, réz, bórnitrid és alumínium-oxid adagolásával érik el a hővezető képességet. Fejlesztéseik során megvizsgálták az ásványi töltőanyagokat a hőtágulási együttható szempontjából is. Vizsgálataikat PPA-nál végezték, és azt találták, hogy ez a hatás a hőmérséklettől is függ. Megállapították azt is, hogy vannak olyan töltőanyagok, pl. az alumínium-oxid, amelyek egyszerre növelik a hővezető képességet és csökkentik a hőtágulási együtthatót.

Módosított poliamidok hidrogéntartályok alapanyagaiként is szóba jönnek. Ezeket ma még csak nagyon kis mennyiségben használják, de az érdeklődés nagy. Japán, például a 2020-as Olimpiai Játékok idejére mintegy 160 hidrogén töltőállomást tervez és 40 000 elektromos autót szeretne látni az útjain. A Toyota *Mirai* üzemanyagcellás elektromos autójában a hidrogéntartály belső rétegét a japán UBE cég ütésálló PA6 típusa, az *UBE Nylon 1218IU* alkotja. Ennél az alkalmazásnál a fő követelmény a hidrogénnel szembeni szigetelő (barrier) hatás és a jó mechanikai tulajdonságok alacsony hőmérsékleten.

A DSM is nemrég fejlesztette ki PA6 típusát a magas nyomású tartályok gyártására. Az *Akulon Fuel Lock* terméket már használták CNG (sűrített földgáz) tartályok gyártásában, de tesztelték a magasabb nyomást igénylő hidrogéntartályokra való alkalmazás szempontjából is. *A hidrogéntartályoknál 350–700 bar, a CNG-nél 200–250 bar a követelmény.* A DSM a jövőben az *Akulon Fuel Lock* típusát egy másik poliamidjából, az *EcoPaXX PA 410*-ből előállított folytonos fonállal erősített termoplasztikus szalaggal fogja kombinálni.

Ütésállóságot növelő adalékok

A megfelelő ütésállóságot növelő adalék megtalálása kihívást jelent, mivel a hatásos modifikátorok csökkentik a hőállóságot, a terhelés alatti behajlás hőmérsékletet (HDT), valamint rontják a hajlítási és szilárdsági tulajdonságokat is. Az autóiipari alkalmazásoknál azonban a HDT az ütésállósághoz hasonlóan kritikus tulajdonság, főleg a motortéri alkalmazásoknál. Erre a problémára kínál megoldást az amerikai Vertellus cég, amelynek *ZeMac kopolimerje* az ütésálló modifikátor negatív hatásait korrigálni képes. Jelenlétében nem csökken a HDT és az egyéb tulajdonságok is kedvezőek maradnak. Javul a hidrolízissel szembeni ellenállás is.

Az amerikai Addivant a *Royaltuf 498* mellett bevezette a piacon a nagyobb teljesítményű *Royaltuf 527* típusát, amely a korábinál alacsonyabb hőmérsékletig, -40 °C -ig hatásos, és az alkalmazandó mennyiség is kisebb. Ez utóbbi azért fontos, mert az ütésállóságot fokozó adalékok általában növelik a viszkozitást és ezáltal nehezítik a kisebb falvastagság elérését. Az új modifikátor további előnye, hogy kisebb a sárgulási indexe.

A japán Mitsui Chemicals új ütésálló modifikátora, az etilén-1butén kopolimer, a *Tamfer M* családhoz tartozó *MH 7510* az ütésállóság növelése mellett megtartja a jó

folyási tulajdonságokat, jól diszpergálható, és ezért az alkalmazásával gyártott PA66 felületi minősége és fénye alig marad el a modifikálatlan PA66-tól.

Két új maleinsavanhidriddel ojtott polimert hozott piacra a francia Arkema a poliamidok módosítására. Az *Orevec IM 1800* $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig biztosít megfelelő ütésállóságot. Az *Oravec IM 300* jobb folyóképességének köszönhetően jól alkalmazható kisebb méretű, bonyolult alkatrészek gyártására.

Térhálósító és molekulatömeg-szabályzó adalékok

A magas hőmérsékleten történő alkalmazhatóság – és ezzel együtt a mechanikai tulajdonságok és a vegyszerállóság javítása – érdekében gyakran alkalmazott eljárás a térhálósítás. Az egyik lehetőség a térhálósító szer hozzáadása és aktiválása az ömledékképzés során. Ebben az esetben azonban komoly kihívást jelent a térhálósítás pontos beállítása. A másik lehetőség az aktiválás az ömlesztés után. Ezt javasolja az amerikai Teknor Apex, amelynek térhálósító adalékát a kompaundhoz adagolják, de az aktiválás csak egy későbbi lépésben történik elektronsugárzással. Ez az utólagos térhálósítás eredményesen alkalmazható az autóiipari alkatrészeknél is, *akár a motortérben is lehet a fémet térhálós PA66-tal helyettesíteni.*

A svéd Nexam Chemical egyik *Nexamite* térhálósító adaléka hő hatására aktiválódik. Ez végbemehet külön folyamatban, de a magas hőmérsékleten történő használat során is, például a motortéri alkatrészeknél. A cég adalékával térhálósított üvegszál PA66-nál a hővel történő kezelés után nagyobb szilárdságot mértek, ami azt jelenti, hogy a magasabb hőmérsékleten még nő is az élettartam. A Vertellus cég *ZeMac* kopolimerjét és a *Nexamite* technológiát együtt alkalmazva jól szabályozható a poliamidok molekulatömege és térhálósodása a reciklálás során is, vagyis pontosan beállítható a további feldolgozáshoz szükséges ömledékviszkozitás.

A német Brüggemann Chemical cég *Bruggolen TP-M1417* adalékával a magasabb viszkozitású poliamid hulladékok reciklálása során, megfelelő koncentrációval beállítható a kívánt, például a fröccsöntéshez szükséges viszkozitás. Megállapították azt is, hogy az adalékkal gyártott reciklált PA66 mechanikai tulajdonságai (merevség, szilárdság és ütésállóság) nem egyszerűen azonosak, de felül is múlják a vele azonos viszkozitású eredeti PA66 fröccsgranulátummal elérhető tulajdonságokat. Az adalékot a friss PA66-t használó kompaundálók is használhatják a vevők által kívánt *molekulatömeg beállítására*. A cég a reciklátumok feldolgozhatóságának javítására, a folyamat stabilizálására a *Bruggolen P31* termékét ajánlja, amely kenőanyag, antioxidáns és gócképző elegye.

Mechanikai tulajdonságok javítása lapos üvegszállal

Az üvegszálat nem tekintjük adalékanyagának, de mégis érdemes megemlíteni a kínai Chongqing Polycomp International Corp (CPIC) cég legújabb fejlesztését. Lapos keresztmetszetű üvegszálat alakítottak ki a szokásos körkeresztmetszet helyett. Az új üvegszálból nagyobb mennyiség adagolható és a mechanikai tulajdonságok is javul-

nak. Lapos üvegszál esetén ugyanis kisebb a nyíró hatás, a surlódás az ömledékben, ezért javul az üvegszál diszpergálhatósága a polimerben.

Poliamidok reciklálása

A hulladékokból visszanyert reciklált műanyagok alkalmazása a fenntarthatóság és a gazdaságosság érdekében egyre nagyobb jelentőségűvé válik. Feldolgozhatóságukat nagymértékben segítik és javítják az adalékanyagok, amelyek azonban nemcsak utólag adhatók a polimerhez, hanem szinte mindig jelen vannak már a reciklálásra kerülő hulladékban. Ezért végeztek átfogó vizsgálatot a Fraunhofer Intézet kutatói a halogénmentes égésgátlót tartalmazó poliamidok reciklálására. Erre a termékcsoporthoz azért esett a választásuk, mert *a halogénmentes égésgátlók már a piac 70%-át adják*, és az égésgátlót tartalmazó poliamidokat évtizedek óta nagy mennyiségben használják számos alkalmazási területen, így a keletkező hulladék mennyisége is számottevő. Eddig azonban az égésgátlót tartalmazó hulladékok döntően égetésre kerültek, mivel az anyagában történő hasznosítás, a reciklálás több problémát is jelent. Különösen igaz ez az ún. post-consumer (használat utáni) hulladékoknál, amelyekkel kapcsolatban egyelőre nem eldöntött, hogy az összegyűjtött hulladék osztályozása és tisztítása gazdaságos-e. A gyártási folyamatokban keletkező tiszta, egynemű hulladékok reciklálása azonban egyértelműen kívánatos és eredményesen elvégezhető, ezt kívánták alátámasztani egy modell kísérletsorozattal.

Halogénmentes égésgátlót tartalmazó poliamidok újrafeldolgozhatóságának vizsgálata

A vizsgálatosorozatban üvegszálalás PA66-hoz alumínium-dietilfoszfinátot és más foszfortartalmú vegyületeket tartalmazó égésgátlót keverték. A reciklálás szimulálására az így kapott PA66 kompaundot ötször extrudálták és minden lépésben granulátumot is készítettek. Az extrudálásra vákuumos gáztalanító zónával ellátott, egyirányban forgó kétcsigás extrudert használtak. Az extrudálási lépések között a granulátumot szárították, és a vizsgálatok céljaira fröccsöntött próbatestet állítottak elő. A használat közbeni öregedés figyelembevétele érdekében a próbatesteken és a granulátumon is gyorsított öregítési teszteket is végeztek. Az első extrudálás után kapott próbatesteket 120 °C hőmérsékleten 0, 240, 480, 720 és 960 órán keresztül tartották. A granulátumnál csak a 240 és a 480 órás öregítést végezték el, majd ebből a granulátumból is próbatestet fröccsöntöttek.

Első lépésként vizuálisan értékelték az extrudált és öregített próbatesteket. A próbatestek színváltozás alapján megállapították, hogy mind az extrudálás, mind az öregítés során sárga, sőt barna elszíneződés lépett fel a folyamat előrehaladása függvényében. A legerősebb elszíneződést azoknál a próbatesteknél kapták, ahol az öregítést granulátum formában végezték és utána fröccsöntötték a próbatestet.

A mechanikai tulajdonságok közül a szakítószilárdságot és a rugalmassági moduluszt mérték. Az öt extrudálási ciklus után a szilárdság 40%-kal, a modulusz 17%-kal

csökken. A mérésekből megállapítható volt, hogy a halogénmentes égésgátlót is tartalmazó minták modulusa az extrudálás során kevésbé csökkent, mint a csak üvegszálat tartalmazó mintáké. A szilárdság tekintetében ez nem volt megfigyelhető, a szilárdságcsökkenést az égésgátló nem befolyásolta. További vizsgálatokkal kimutatták, hogy a mechanikai tulajdonságok változása az erősítő üvegszálak rövidülésével függnek össze. A polimer károsodását kizárták, a molekulatömeg-eloszlás ugyanis nem változott. Az üvegszálak hossza a várakozásnak megfelelően az extrudálási ciklusok számával csökkent, az égésgátló azonban ezt nem befolyásolta. Az üvegszálak rövidülése ugyanakkor nem rontotta az éghetőségi vizsgálatok eredményét. A minták az ötödik extrudálási ciklus után is V0 fokozatúak voltak. Elvégezték az öregítés után is a mechanikai és az éghetőségi vizsgálatokat. Az eredmények szerint az öregítés nincs szignifikáns hatással sem a mechanikai tulajdonságokra, sem az éghetőségre. A granulátumban öregített, és erősebben elszíneződött mintáknál sem kaptak rosszabb eredményeket.

Az elvégzett vizsgálatok egyértelműen arra mutatnak, hogy az üvegszálás és égésgátló poliamid hulladékok reciklálása jó hatásfokkal megvalósítható. A pozitív eredmény erősíti azt is, hogy a műanyagok szakszerűen végzett reciklálása egyre nagyobb jelentőséget nyerhet a fenntartható alapanyag-felhasználásban. A reciklálás során a tulajdonságok romlásának megakadályozásához, illetve a kívánt tulajdonságok beállításához legtöbbször adalékanyagokra, stabilizátorokra, molekulatömeg-szabályozókra stb. lehet szükség. A technológia és a megfelelő adalékok optimalizálása a reciklálás során is lehetővé teszi a kívánt tulajdonságprofil gazdaságos elérését.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Markarian, J.: Adding more performance to PA = www.compoundingworld.com
2018. Febr. p. 17–23.

Schultheis, C., Metsch-Zilligen, E., Pfaender, R.: Sekundärrohstoffe der Zukunft = Kunststoffe, 108. k. 8. sz. 2018. p. 85–88.