

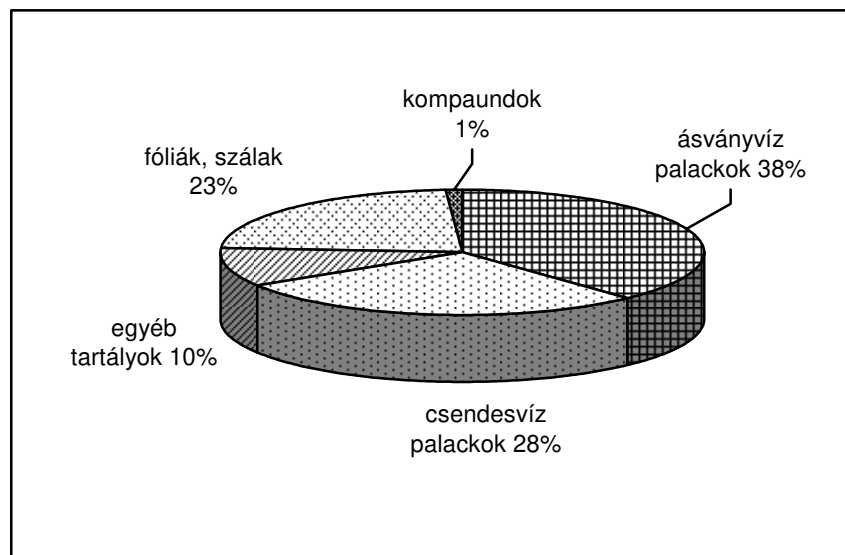
Hőre lágyuló poliészterek: kompaundok és alkalmazások

A PET nem csak a palackok kedvelt alapanyaga, kompaundjai fontosak az autóipar és a villamosipar számára is. A PBT kompaundok piaca is növekszik; megjelent az első olyan kompaund, amelynek folyóképességét nanorészecskék hozzáadásával növelték. A ciklikus oligomerekből kiinduló PBT a hőre keményedő gyantáknál szokásos technológiákkal dolgozható fel, azonban tulajdonságait tekintve a hőre lágyuló műanyagokhoz tartozik.

Tárgyszavak: PET; PET kompaund; PBT, PBT kompaund; autóipar; nanorészecske; piaci adatok.

Poli(etilén-tereftalát) kompaundok

A poli(etilén-tereftalát) (PET) kompaundok piacának elemzése nem könnyű feladat a fogalmak összemosódása miatt. A PET kompaundok és a PET palackanyagok előállításához speciális alappolimerekre van szükség, mégis a legtöbb piaci tanulmányban a PET kompaundokhoz használt polimereket az általános PET típusokhoz sorolják. Miközben Európában 1994 és 2004 között a PET piaca általában 16%-kal nőtt, a PET kompaundok piaca csak mintegy 3%-kal. *A nyugat-európai PET piac 2004-ben 1,8 millió tonna volt, a felhasználási területekről az 1. ábra ad tájékoztatást. A kompaundok részarányát kb. 1%-ra becsülik, ez hozzávetőlegesen 18 000 tonnát tesz ki.*



1. ábra. A PET alkalmazási területei Európában 2004-ben

Az 1. táblázatban a nyugat-európai PET felhasználás és gyártási kapacitás adatok láthatók a 2001–2004 közötti időszakra vonatkozóan. Rendszerint ugyanazok a nagy cégek (**Invista, Eastman, M&G, Wellman**) gyártják a kompaundokhoz szükséges speciális PET típusokat is, mint a nagy mennyiségben felhasznált palack- vagy szállítópusokat. A nagyobb közép-európai gyártók (pl. Lengyelországban vagy Szlovákiában) viszont csak palacktípusokat gyártanak. *A PET kompaundok főbb gyártói az Allied Signal, a Bayer, a DSM, a DuPont és a Ticona.*

1. táblázat

PET felhasználás és gyártási kapacitás Nyugat-Európában 2001 és 2004 között

	2001	2002	2003	2004
Felhasználás, t	1 800 000	1 820 000	1 900 000	1 940 000
Kapacitás, t	2 000 000	2 150 000	2 170 000	2 170 000

A PET-nek vannak speciális tulajdonságai (pl. nagy szilárdság és merevség, jó vegyszerállóság, felületi keménység), amelyek alkalmassá teszik arra, hogy kompaundjai jól kiegészítsék a poli(butilén-tereftalát) (PBT) kompaundok skáláját a merevebb, kisebb kúszású és nagyobb hőállóságú specialitások irányában. A terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT) általában 20 °C-kal haladja meg a PBT típusokét. *A merevséget és a hőállóságot legjobban üvegszál hozzáadással lehet javítani, ezért a legtöbb PET-kompaund üvegszállal erősített.*

A PET-nek csekély a vízfelvétele, és ezért a PET termékek mérettartósága is jó. Ha még égésgátló adalékot is tartalmaz, kitűnően alkalmazható a villamos és az elektronikai iparban. Vannak olyan típusok is, amelyek az UL hőmérsékleti index szerint 150 °C-os értéket mutatnak. *A nagy töltőanyag-tartalmú (45% üvegszálat vagy vegyesen üvegszálat és ásványi szálat tartalmazó) PET kompaundok akár öntött fémek vagy hőre keményedő gyanták kiváltására is alkalmasak.*

A PET kompaundok főbb alkalmazási területei a következők:

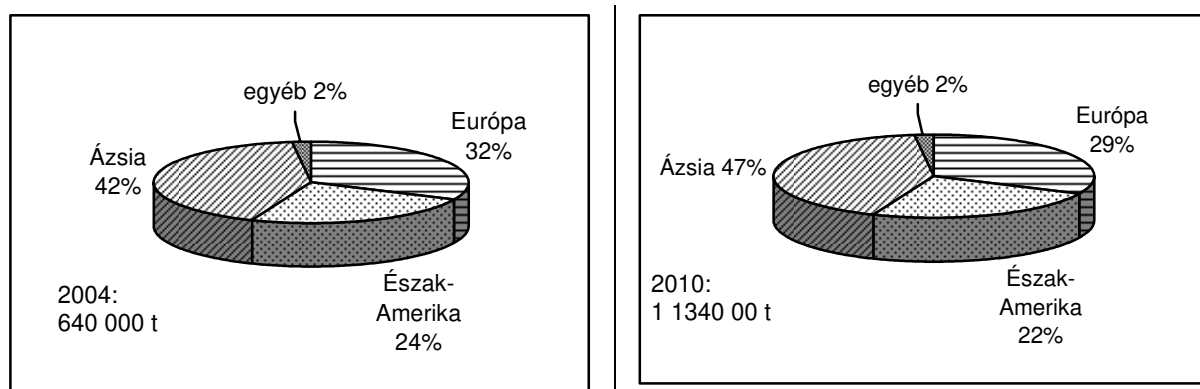
- készülék- és motorházak, ahol nagy méretpontosságra és szilárdságra van szükség. Mágneskapcsolók házainál és tekercstesteknél azt használják ki, hogy a PET kompaundok magas hőmérsékleten is megőrzik merevségüket,
- tűzhelyfogantyúk, vasalótalpak, gépkocsi-ablaktörlő háza, fényszóró foglalata – ezeknél az alkalmazásoknál a nagy szilárdság mellett szükséges a hőállóság, a speciális felületi jellemzők (felületi fényesség, UV-állóság, színállóság stb.),
- villamos alkatrészeknél (pl. tekercstestek, motoralkatrészek, hálózati kapcsolók) egyidejűleg van szükség a mechanikai szilárdságra és a csökkentett éghe-tőségre.

A PET különösen az autóiparban tesz jó szolgálatot, pl. kisebb hajtóműházak, to-lóajtók, ablaktörlőelemek, ablakemelők gyártásában. Ezeknél az alkatrészeknél első-sorban fémek (öntvények) helyettesítésére használják a hőre lágyuló poliésztereket. A

szükséges merevség erősítőszálak (üveg- vagy ásványi szálak) segítségével beállítható. Az erősített műanyagok alkalmazásával csökkenthető a gépkocsik tömege, a darabok század milliméter pontossággal legyárthatók és méreteiket hosszú távon is megtartják – ami pl. hajtóműelemek, fogaskerekek esetében nagy előny. A PET kompaundoknál klimatikus hatásra nem várható méretváltozás, és a nedvességfelvétel is elhanyagolható. Az ablaktörlő hajtóműje például igen erős igénybevételnek van kitéve: a motor tengelyének forgómozgását egy csigas meghajtás alakítja át periodikus lengőmozgássá. Az ilyen meghajtásokban a kitérés szélső pontján különösen nagy igénybevételek lépnek fel, és a PET kompaundból készült meghajtás kellően erős és nem zajos. A fröccsöntés során a csapokat eleve behelyezik a szerszámba és körülöntik, így csökkenteni lehet a szükséges szerelési lépések számát is.

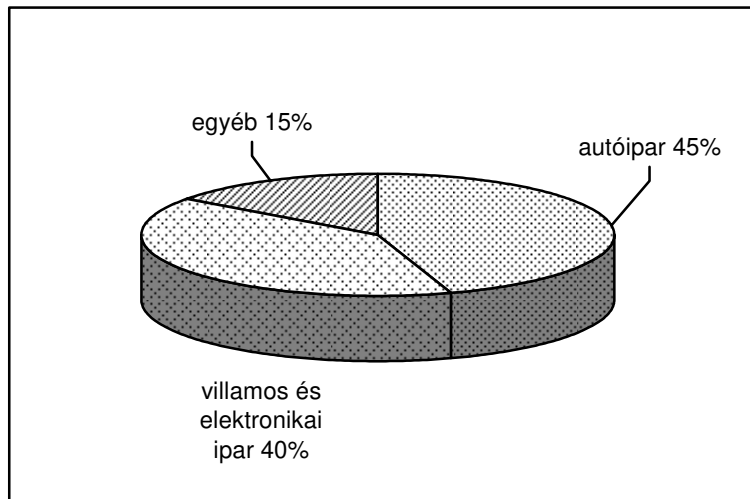
Poli(butilén-tereftalát) (PBT) és kompaundjai

2004-ben a PBT termelés világszerte kb. 640 000 tonnára nőtt, ami 2003-hoz képest mintegy 10%-os növekedést jelent. Európában a PBT felhasználás 185 000 tonnáról kb. 200 000 tonnára nőtt, ami ugyancsak 8%-ot meghaladó növekedés. *A világ régióiban a PBT növekedése a jövőben eltérő mértékű lesz, pl. Európában évi 6–7% várható, és ezért a régiók piaci részesedése is változni fog (2. ábra).*



2. ábra. A PBT felhasználásának megoszlása régiók szerint 2004-ben és 2010-ben

A gyors növekedés a PBT kedvező tulajdonságainak köszönhető: jó mérettartóság, merevség, jó hőállóság, csekély vízfelvétel, jó siklás, csekély kopás, vegyszerállóság. A legfontosabb alkalmazási területek továbbra is az autóipar és a villamos valamint az elektronikai ipar (3. ábra). A növekedés nagy része az autóvilamossági elektronikához kapcsolható, de ez a terület a közeljövőben várhatóan telítődni fog, és természetesen mindez függ magának az autógyártás növekedési ütemétől is. Más területeken is számítani lehet arra, hogy a PBT fémeket helyettesít, pl. fényszórókban, de a háztartási gépekben is (kávéfőzők, olajsütők stb.).



3. ábra. A PBT felhasználása alkalmazási területek szerint

Az éves átlagban 7%-os növekedést az ázsiai fejlődés fogja meghatározni. A PBT gyártókapacitások Európában 2004-ben nem változtak. A **Bayer** és a **DuPont** 2004 elején indított egy vegyes vállalatot Dubaiban 80 000 tonna éves kapacitással. A **BASF** is arra készül, hogy a várhatóan növekvő ázsiai igényeket egy helyi vegyes vállalat alapításával fedezze. A **Toray** céggel közösen, Malaysiában épített üzem kapacitása 60 000 tonna lesz, és 2006-ban kezdi meg működését. A fő gyártók a világpiacon a **BASF**, a **GE Plastics**, a **DuPont**, a **Ticona**, a **Lanxess**, a **DSM**, a **Degussa**, Ázsiában pedig a **Chang Chun**, a **Mitsubishi**, a **Toray** és a **Win Tech**.

Alkalmazási trendek

A gyártási költség csökkentése céljából a feldolgozók minél jobb folyóképességű polimereket várnak a gyártóktól. A **BASF** 2004 vége óta kínál *Ultradur High Speed* néven egy nagy folyóképességű típust, amelynek a viszkozitását nanorészecskék segítségével sikerült kb. felére csökkenteni anélkül, hogy a mechanikai tulajdonságok lényegesen romlottak volna. A **Lanxess** is kijött a *Pocan Xtremeflow* típussal, amely ugyancsak nagy megtakarítást tesz lehetővé a feldolgozók számára. Az ilyen típusok segítségével olyan finom szerkezetű fröccsdarabok (pl. elektronikai összekötő elemek) is legyárthatók, amelyeket a hagyományos PBT típusokból eddig nem sikerült megbízhatóan előállítani. Egy másik divatos alkalmazási terület a hátsó ablaktörlőelemek gyártása üvegszállal erősített PBT-ből, ahol a jó felületminőségre és a nagy merevségre egyszerre van szükség. Ilyen anyagokkal (pl. *Ultradur B4040 G10*) a színesfém öntvények olcsón helyettesíthetők.

Az égésgátlás területén a veszélyes anyagokra és az elektronikai hulladékokra vonatkozó, 2006-ban érvénybe lépő európai szabályok miatt a fejlesztés valamelyest lelassult, és ismét több figyelmet kell majd fordítani a halogénmentes égésgátlásra.

Ugyanis egyes halogéntartalmú égésgátlókat támadnak azok egészségkárosító hatása miatt. A vita még nem dőlt el véglegesen, és lehet, hogy csak egyes, valóban bizonyítottan veszélyes halogéntartalmú égésgátlókat tiltanak ki végleg a piacról. A halogéntartalmú égésgátlók különben igen hatékonyak, és teljes kiiktatásuk komoly műszaki és gazdasági következményeket vonna maga után. *A gépkocsikban egyre több elektronikai egységet használnak, és a gyártók általában megkövetelik a V0 éghetőségi fokozatot a felhasznált műanyagoktól.*

A PBT hőállósága a legtöbb háztartási alkalmazásban kielégítő. A feldolgozhatóság mellett a potenciális felhasználók másik gyakori kívánsága a nem töltött és erősített PBT típusok ütésállóságának javítása – ami különösen a dugaszolóaljzatoknál fontos. A fényszóróknál nagyon fontos, hogy az alkalmazott anyagok illóanyagkibocsátása alacsony legyen, hogy ne „párásodjon” a fényszóró lencséje. Fontos továbbá a szerszámból való könnyű eltávolíthatóság, valamint a merevség és ütésállóság megfelelő aránya. Ha ezeket a problémákat sikerül megoldani, akkor a poliamid és a polikarbonát helyettesíthetővé válik PBT-vel. A poliamid a viszonylag nagyobb vízfelvétele miatt, a polikarbonát pedig a magas ára és a korlátozott feldolgozhatósága miatt van hátrányban a PBT-hez képest. A **BASF** fejlesztői jelenleg azon dolgoznak, hogy a nagy folyóképességű *Ultradur High Speed* előnyös tulajdonságait lehetőség szerint az égésgátolt típusokra is kiterjesszék, és azok feldolgozhatóságát is javítsák. Folyamatos igény van a felhasznált adalékanyagok árának csökkentésére is – természetesen a különleges kompaundok tulajdonságainak romlása nélkül.

Nagy folyóképességű PBT nanorészecskék felhasználásával

A **BASF**-nél egy speciális megoldás segítségével sikerült jelentősen csökkenteni a PBT ömledékvizkozitását. Az új *Ultradur High Speed* üvegszáltartalma ellenére kb. kétszer olyan jó folyóképességet mutat, mint a szokásos *Ultradur* típusok – anélkül azonban, hogy mechanikai jellemzői, zsugorodása, mérettartása és egyéb jellemzői romlanának. Az eredmény annak köszönhető, hogy megfelelően kialakított nanorészecskéket adnak a rendszerhez, így *ez a kompaund az első, iparilag is bevezetett termék, amelynek folyóképességét nanotechnológia segítségével javították.* Az 50–300 nm méretű részecskéknél nem csak a méret betartására kell ügyelni, hanem azok rendkívül egyenletes eloszlására is, ami ugyancsak különleges technológiai megoldást kíván.

A szerkezeti viszkozitás állandó értéke mellett az ömledékvizkozitás jelentősen csökken, például egy 30% üvegszálat tartalmazó kompaundé kb. 50%-kal (260 °C-on mérve). Ennek számos előnye van a fröccsöntés során: rövidebb ciklusidő, kisebb befroccsöntési és utónyomás, nagyobb kihozatali teljesítmény, kevesebb fröccsnyílás, kevesebb forrócsatorna, vékonyabb falú termékek, több ásványi adalék hozzáadásának lehetősége, kisebb vetemedés stb. Ezek egy része a technológiai paraméterek beállításával, mások konstrukciós lehetőségekkel vannak kapcsolatban. A piaci bevezetés előtt az új terméket már bevált *Ultradur* felhasználóknál széles körben kipróbálták, és pozitív visszajelzéseket kaptak. Az új típust a többi PBT-hez hasonlóan elsősorban az autópárhuzban és az elektronikai iparban fogják alkalmazni.

Hőre lágyuló PBT ciklikus oligomerekből

2005 elején a **Cyclics Corp** egy forradalmian új műanyagcsaládot hozott a piacra, amely egyesíti a kis viszkozitású hőre keményedő gyanták feldolgozási előnyeit a recikálható hőre lágyuló műszaki műanyagok jó tulajdonságaival. A cég 1999-ben alakult meg abból a célból, hogy hasznosítsa a **General Electric** szabadalmazott technológiáját. *Az első, kb. 2500 tonnás kapacitású üzem PBT oligomereket állít elő, amelyek viszonylag alacsony hőmérsékleten olvadnak, és a keletkező, vízhez hasonló viszkozitású folyadék könnyen impregnál pl. erősítőszálakat, szöveteket, vagy fogad be nagy mennyiségű ásványi töltőanyagot. További melegítés hatására azonban a ciklikus monomerek gyűrűfelfnyílásos polimerizációval hőre lágyuló poliésztert képeznek.*

Ezzel a megoldással megkerülhető egy csomó probléma, amely eddig a szálerősített hőre lágyuló kompozitok előállításának útjába állt, de a technológia használható rotációs öntésnél, öntésnél, fröccsöntésnél és porbevonásnál is. A hőre keményedő gyantáknál használt számos technológia, pl. a *transzferöntés* (RTM = resin transfer molding), a *vákuumöntés*, *impregnálás* stb. *könnyen adaptálható*. 60–70% erősítőszálat tartalmazó szerkezetek is könnyen előállíthatók, sőt a polimerizáció elhagyásával az impregnált erősítőanyagok visszahűtve úgynevezett *prepregeket* (előimpregnált félkész termékeket) adnak, amelyek egy második, magasabb hőmérsékletű feldolgozási lépésben erősített hőre lágyuló termékekkel alakíthatók át. Nanokompozitokban kimutatták, hogy a kis viszkozitású PBT-oligomerek alkalmazása elősegítette a nanoagyag-lemezek exfoliációját (az elemi lemezek szétválását és egyenletes eloszlását), ami nagymolekulájú ömledékekben jóval nehezebben érhető el.

A **Cyclics** első gyártóüzeme a **BASF** németországi telephelyén valósult meg. A **Cyclics** normál PBT-ből indul ki, és depolimerizációval ciklikus oligomereket állít elő. A **Cyclics** a gyár kapacitásának teljes kihasználásával számol, és *2009-re önálló üzem létrehozását tervezi 25–50 000 tonna/év kapacitással. A kezdeti ár nagyobb rendeléseknél kb. 13 USD/kg lesz, ha azonban elérik a nagyüzemi méretet, az ár meg fogja közelíteni a normál PBT árát.* A **Cyclics** cég bizonyos felhasználókkal kizárólagos fejlesztési szerződéseket írt alá, pl. a **Dow Automotive** céggel autóiipari (személygépkocsi, teherautó, busz) és vasúti alkalmazások fejlesztésére. A **Dow** érdeklődik fröccsöntési, RTM és SMC (sheet molding compound = préslemez kompaund) alkalmazások iránt, amelynek segítségével karosszériaelemek, rakodófelületek, ütközőmerevítők stb. gyárthatók.

Az **Alcan Composites** építőipari és általános ipari fejlesztéseken dolgozik, pl. olyan impregnált szalagok kifejlesztésén, amelyek segítségével vasbeton elemeket lehet utólag megerősíteni. Egy ír cég a **Mitsubishi Heavy Industries** és a **Cyclics** cégekkel együtt fejleszt kompozit szélturbinalapátokat, amelyben epoxigyantával és PBT oligomerrel impregnált prepregeket vegyesen használnak. A finn **Ahlstrom Glassfibre Oy**-vel közösen is folynak szélturbina-fejlesztések, amelyekben a finn cég erősítőanyagait használják fel. A ferrarai **P. Group** a PBT oligomereket rotációs öntés céljára kompaundálja. Az **Emerson and Cuming** cég üreges üvegyönggyel töltött szín-

taktikus habokat állít elő, amelyeket megmunkálható félkész termékek (rudak, lemezek, tömbök) formájában értékesít.

A **Cyclics** cég két PBT típusal kezdte a termelést, de hamarosan megjelenik más poliészter- és polikarbonát típusokkal is. A PBT oligomerek képesek arra is, hogy más gyantákkal, pl. epoxigyantákkal kopolimerizáljanak, reaktív extrúzióval pl. kísérleti TPE (termoplasztikus elasztomer) mintákat állítottak elő. A két kezdeti PBT-oligomer a *CBT 100* és *CBT 200* nevet viseli. Az elsőt főként fröccsöntésre, rotációs öntésre, kompaundálásra, nanokompozit és hőre lágyuló mesterkeverékek készítésére ajánlják. 180 °C-on olvad és 190–240 °C közötti hőmérsékleten dolgozható fel. Gyorsan ható katalizátora segítségével a keményedési idő néhány másodperctől néhány percre terjed – az alkalmazott hőmérséklettől függően. A második típus hosszabb feldolgozási időkre gyártották, elsősorban kompozitokkal kapcsolatos munkákhoz, öntéshez és bevonáshoz. Ez 160 °C-on olvad és 170–220 °C között dolgozható fel, kötési ideje néhány perctől néhány óráig terjed. Mindkét gyantatípus viszkozitása 170–220 °C tartományban 10–40 cP. A kikeményedett PBT gyanta mechanikai tulajdonságai legalább olyan jók, mint a kiindulási gyantáé. A polimerizáció után a molekulatömeg majdnem kétszerese a kiindulási értéknek, és ez előnyös az időjárás- és kopásállóság tekintetében – anélkül azonban, hogy a feldolgozhatóság romlana.

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

Taut, M.: PET-Compounds. = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 126–131.

Ginss, C.: Polybutylenterephthalat (PBT). = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 128–131.

Weiss, C.; Eipper, A.: Erfolg durch Nanotechnologie. = KunststoffTrends, 2005. 1. sz. p. 30–31.

Naitove, M. H.: Engineering thermoplastic processes like a thermoset = Plastics Technology, 51. k. 1. sz.. 2005. p.27–28.

Orvosi célokra kifejlesztett PP-k a Basell-től

A **Basell** cég kifejezetten az orvosi technika (injekciós tűk, diagnosztikai és terápiás edényzet stb.) céljára fejlesztette ki *Purell* márkanevű polipropilénjeit, amelyeket az **Ultrapolymers** cég (Augsburg) forgalmaz. Az ilyen polimerek bevezetése a piacra hosszadalmas és fáradtságos munka, mert be kell szerezni a különböző országok egészségügyi hatóságainak jóváhagyását, továbbá szavatolni kell az összetétel változatlanágát és vállalni kell a hosszú időtartamú szállítás biztonságát. A típusválasztékban homopolimerek, heterofázisos és random kopolimerek vannak, közöttük metallocén katalizátorral szintetizált polimerek is. 230 °C-on 2,16 kg terheléssel mért folyási számuk 1,8 g/10 min-tól (ilyen a *Purell RP 270G* jelű extrúziós típus) 75 g/10 min-ig (*HP 570U*) terjed. A *Purell EP 274P* alacsony hőmérsékleten is ütésálló PP. A *Purell HM 6711*-et a nagy folyási szám (60 g/10 min) és a nagy merevség (1700 MPa) jellemzi; ez a polimer átlátszó, gamma-sugárzással sterilizálható és kevésbé hajlamos a vetemedésre.

Plastverarbeiter, 55. k. 7. sz. 2004. p. 55.

P. K.-né