

Feljövőben a duroplasztok – elsősorban a járműipar jóvoltából

A „klasszikus” hőre keményedő műanyagok iránt az elmúlt évtizedekben erősen csökkent az érdeklődés, de úgy tűnik, ezek visszatérőben vannak, nem kis mértékben az autógyártás jóvoltából. Emiatt újabb, speciális típusokat is kifejlesztettek. Gyártásuk – a hőre lágyulókhoz hasonlóan – világméretben koncentrálódik. Töretlen a szállal erősített poliészter- és epoxigyanták alkalmazása, különösen a járműgyártó iparban. Renaissanceukat élék a természetes szállal erősített műanyagok. A hőre keményedő anyagokat a hagyományos sajtolás mellett fröccsöntéssel is fel lehet dolgozni.

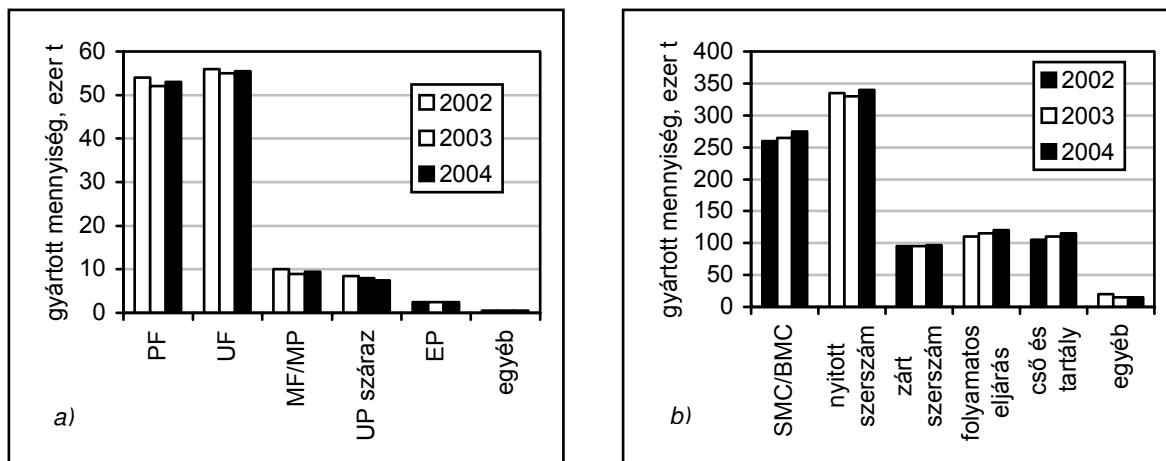
Tárgyszavak: fenoplaszt; aminoplaszt; poliészter; epoxigyanta; folyékony szilikonelasztomer; üvegszál; szénszál; természetes szál; gyártáskoncentráció; gépgyártás.

Átszerveződés a hőre keményedő műanyagok gyártásában

A globalizáció és a gyártók koncentrálódása a hőre keményedő műanyagok gyártóira is kiterjed. A sajtolóanyagokat gyártó és eddig a **Perstorp** csoporthoz tartozó **Vyncolit N.V.** az észak-amerikai **Zweig Vyncolit North America Inc.** (korábban **Rogers Corporation**) céggel együtt a **Sumitomo Bakelite Gesellschaft** tulajdonába került. A **Bakelite AG**-t (Iserlohn, Németország) a **Borden Chemical (USA)**, a fenolgyanták és speciális termékek egyik vezető gyártója vásárolta meg. A közelmúltban **Vantico**, korábban **Ciba** néven epoxigyantákat és térhálósítókat kínáló cég a **Huntsman** birtokába került. Az USA-ban a **Dow Chemical Derakane** márkanéven forgalmazott epoxi/vinilészter gyantái átkerültek az **Ashland Specialty Chemical** cég érdekeltiségébe.

A **DSM Composite Resins** cég **Euroresins** néven elosztóhálózatot épített ki Európában, hogy ezt a térséget el tudja látni poliésztergyantákkal és rendszerkomponensekkel, amelyekhez felhasználási eljárásokat is kínál.

A hőre keményedő műanyagok mennyiségének több éves visszaesése után 2004-ben 2,6%-kal növekedtek az igények, ami részben az ázsiai import csökkenésének, részben az európai export növekedésének volt köszönhető (1. ábra). A kedvező folyamat 2005 első felében folytatódott, de a második félévben megtorpant, mert a termékek egy része a raktárkészleteket növelte.



1. ábra Az Európában gyártott hőre keményedő sajtolóanyagok mennyisége 2002–2004-ben. a) kép: klasszikus sajtolóanyagok; b) kép: üvegszálas sajtolóanyagok a feldolgozási eljárás szerinti megosztásban

A „klasszikus” hőre keményedő műanyagok

A *fenol-formaldehid gyanták (PF)* és a belőlük készített sajtolóanyagok felhasználását sújtja az építőipar visszaesése és a *gépkocsik által megtett kilométerszám csökkenése*; az utóbbi jelenség miatt kevesebb fékbetétre van szükség. Valamivel jobb az ún. *speciális fenolgyanták helyzete, amelyekből a gépkocsikhoz erősen terhelt alkatrészeket és elektromos/elektronikus eszközöket készítenek*. Ezekből az igénynövekedést 5–15%-ra becsülik, de ez sem pótolhatja teljesen a hagyományos típusok iránti kereslet csökkenését. Speciális fenol-formaldehid gyantákból 2004-ben kb. 15 ezer tonnát használtak fel.

Az üvegszállal és emellett gyakran ásványi töltőanyaggal is *töltött fenol-formaldehid gyantáknak jó a hőállósága, ezért a motortérben is jól beváltak: dugattyút, szíjtárcsát, szívérendszerelemeket készítenek belőlük*. Ezek tömege és ára kisebb az alumíniumöntvényekénél, kúszással szembeni ellenállásuk és formatartásuk pedig jobb a motortérben is alkalmazható hőre lágyuló műanyagokénál (PPS, PPA). *Motortéri alkalmazásra szánszálas PF-típusokat is kifejlesztettek*. Ezek nagy előnye a kis súrlódás. *Szivattyúalkatrészekhez, fogaskerekekhez, csapágyelemekhez ajánlják őket*.

A duroplasztgyártók szorosan együttműködnek a feldolgozókkal és a végfelhasználókkal; nem csak szervízszolgáltatással, hanem tervezési tanácsokkal és prototípusgyártással is segítik őket. Példa erre a **Winckelmann Palsis Motortechnik GmbH** szoros kooperációja a **Mercedes** céggel. Ennek eredményeképpen *2002-ben közösen kifejlesztettek egy kormányzást segítő segédshivattyút (Lenkhilfpumpe) és egy éktárcsát, amelyet Bakelite sajtolóanyagból gyártanak*. Az éktárcsa kitűnően bevált, és a jövőben több gépkocsitípusban is alkalmazzák majd. A hőre keményedő sajtolóanyagból készített tárcsa 70%-kal könnyebb acéلبól gyártott elődjénél, nagy a dinamikus

szilárdsága, hő- és vegyszerálló, halkabban működik és inkább környezetbarát, mint egy alumíniumöntvény. Az elhasználódott tárcsákat a **Winckelmann** cég visszafogadja, anyagukat megőrli és 15%-os arányban bedolgozza az új tárcsák anyagába.

A *karbamid-formaldehid gyanták* (UF) ugyancsak az építőipar válságát szenvedik meg. A 2004-es nagyon csekély növekedés az elmaradt építőipari munkák pótlásának köszönhető. Viszonylag biztos piacot a kapcsolóalkatrészek és a háztartási gépekben pótlendő alkatrészek jelentenek. Ezeknél az alkatrészeknél a hőre lágyuló műszaki műanyagok versenytársként jelennek meg.

Az *aminoplasztokból* (karbamid- és melamingyanták, UF, MF, MP) villamos szerelvényeket, kapcsolókat, WC-üléseket, ajtókilincseket, telefonházakat készítenek közforgalmú intézmények, pl. kórházak számára. Az alapanyagba kevert antivirális, antibakteriális adalék meggátolja az érintés útján terjedő fertőzést.

Az üvegszállal erősített hőre keményedő gyanták

Az üvegszállal erősített műanyagok iránt 2001 óta folyamatosan nő az igény. 2004-ben a növekedés 2% volt, de ebben benne foglaltatnak a hőre lágyuló műanyagok is. *Az üvegszálalás műanyagok felhasználására kedvezően hat a gépkocsigyártás várható 4–5%-os növekedése.* Az üvegszálalás hőre keményedő műanyagok kemény versenytársai lehetnek a hőálló hőre lágyuló műanyagoknak.

A különböző eljárásokkal feldolgozott *üvegszálalás hőre keményedő műanyagok* piaci helyzete erős eltéréseket mutat (*I/b ábra*). A fröccsönthető és sajtolható ún. BMC (bulk moulding compound, gyantával összekevert vágott üvegszál: „nedves” sajtolóanyag, amely egyeseket a savanyított káposztára, másokat a nedves libatollra emlékeztet) felhasználása 2003-hoz képest 2004-ben 5%-os visszaesést szenvedett, de ezt az SMC (sheet moulding compound, gyantával átítatott sajtolható üvegpaplan; sajtolópaplan) iránti igénynövekedés kiegyenlítette, sőt együttesen növekedést észleltek. *Németországban pl. nagy sikere van a Mercedes Coupé SMC-ből gyártott csomagtartófedélének, és A-osztályba sorolt karosszériaelemeket is előállítanak SMC-ből.* A kis zsugorodást biztosító poli(vinil-acetát) adalék és az alacsony viszkozitású alapgyanta remekül színezhető, könnyen feldolgozható és szép felületet ad; emellett hőálló, ezért jól tűri az on-line lakkozást. *Az autógyártók figyelmét felkeltette egy új eljárás, az ún. „magasabb szintű SMC” (Advanced SMC), amelyben a szénszálalás erősítést az üvegszálalás sajtolópaplanok feldolgozásmódjával társítják.* Alkalmazása révén vékonyabb falú, könnyebb elemeket lehet gyártani. Szélesebb körű elterjedését a szénszálalás árának csökkenése segíthetné.

A **Schröder Kunststofftechnik GmbH** (Kierspe) egy eddig poliamidból fröccsöntött 640x49 mm méretű kapocsléceket kezdett SMC-ből sajtolással gyártani. A poliamid ugyanis akár 5% nedvességet is felvett a környezetből, emiatt a hosszú és vékony kapocsléc méretei megváltoztak, alakja deformálódott, ami működési zavarokat okozott; és a nedvesség miatt csökkent a léce átütési szilárdsága. A 23% üvegszálalást tartalmazó, térhálós darab formastabilitása kifogástalan, és nedvességre nem érzékeny. A

cég Osztravában (Csehország) létesített leányvállalatánál 3-4 perces sajtolási ciklus-
idővel évi 5000 darabot fog gyártani ebből a termékből.

*A tekerccseléssel, rotációs eljárásokkal és pultrúzióval (szállítási profilhúzás-
sal) feldolgozott anyagok felhasználása szélesedik.* Különösen az utóbbiak iránt van
kereslet, radarantenna-burkolatok, hídelemek céljára. Az épülő vegyi gyárak és a nagy
erőművek növekedő mennyiségű csövet, tartályt igényelnek. A zárt szerszamos eljárá-
sokban (RTM = transzferöntés; vákuuminfúziós eljárás) használt anyagok felhasználá-
sa stagnál, aminek oka, hogy a korábban is meghatározó kézi laminálást csak részben
sikerült gépesíteni.

*Az infúziós eljárást a hajóépítésben és a rotorlapátok gyártásában kezdték alkal-
mazni,* először a kézi lamináláskor felszabaduló sztirolgőz mennyiségének mérséklésére,
de az eljárás alkalmazása révén egyenletesebb lett a minőség, szebb lett a felület és nőtt
a darabok szilárdsága. Az ilyen nagy darabokhoz hosszú fázékidejű, kis viszkozitású,
speciális gyantákra van szükség, amelyek a térhálósodás megindulása nélkül, tömlőn
szállíthatók az erősítő üvegszálvázhoz. A sztirolban szegény gyantáknak kicsi a zsugo-
rodása. Hogy mégis mégis könnyen folyjanak, diciklopentadién (DCPD) alapú gyantá-
kat alkalmaznak, mindenekelőtt a tengeren használt eszközökhöz. A legújabb ortoftál-
savalapú poliésztergyantákat magasabb követelményeket kielégítő (vízálló, sokáig tá-
rolható, könnyen keményíthető) termékek gyártásához ajánlják.

Az üvegszálás poliészterből készített termékeket, mindenekelőtt a szabadban és a
vízben használt termékeket felületi gyantaréteggel, ún. *gélcoattal* látják el. Ezek minő-
ségét folyamatosan javítják. Az időjárási viszonyok jobb elviseléséhez, *a hajótörzsön
kialakuló hólyagosodás elkerüléséhez izoftálsavból és neopentilglikolból szintetizált
gyantát ajánlanak.*

Háztartási és fürdőszobai berendezések gyártásához erősen töltött, nagy merev-
ségű, karcálló poliésztergyantákat ajánlanak, amelyek sokféle színben kaphatók, és a
belőlük készített elemek javíthatók.

A gyártók nehezen viselik el az alapanyagoknál tapasztalt árspirált. A poliészter-
gyantákhoz szükséges maleinsavból és a glikolokból szűkös a kínálat, az igények –
elsősorban a kínai igények – pedig egyre nagyobbak. A sztirol és a biszfenol-A ára a
kőolaj árától függ, ezért bizonytalan, de egyelőre növekedő irányt mutat.

Az epoxigyanták felhasználásában ugyancsak szerepet játszik a vákuuminfúzió.
Erősödnek az igények a magasabb műszaki teljesítményű termékek, pl. a szénszállal
erősített termékek iránt. Az autoklávos technológia alkalmazása – különösen nagy da-
rabok gyártásakor – költséges beruházással jár. Ezért *a nagyon nagy elemek előállításához – pl. az Airbus 380 típusú repülőgép egyes részeihez – ugyancsak infúziós tech-
nikát használnak.*

Ahhoz, hogy a gyanták reaktivitását hozzáigazítsák a feldolgozási eljárás saját-
ságaihoz, nagy szakismeret szükséges. A lassan térhálósodó gyanták hosszabb feldolgo-
zási időt engednek meg és kevesebb reakcióhőt termelnek, ami előnyös az infúziós
eljárásban és a vastagabb laminátumok gyártásakor. Ha a szerszamból gyorsan akarják
eltávolítani a terméket vagy gyorsan ragasztásra törekednek, reaktívabb epoxikeveréket
kell választani.

Az újabb, nagy teljesítményű gyanták és a korszerű, új feldolgozási eljárások együttesen nagyon jó eredményeket adnak. Egy ilyen új gyantából RTM eljárással készített termék tulajdonságai pl. hasonlóak voltak egy nagy teljesítményű prepregből (előitatott üvegszálváz) sajtolt termékéhez. Kaphatók olyan rövid ciklusidővel feldolgozható gyanták, amelyek a *nyomás alatti gélesztéssel* (Druck-Gelieverfahren) teljesen kitérhálósodott darabokat adnak, ezért meg lehet takarítani az utótérhálósítást. Hidrofób cikloalifás epoxigyantákból szabadban alkalmazott, hosszú élettartamú szigetelőtesteket készítenek.

Epoxigyantából is készítenek felületi bevonatot, gélcoatot. Egy ilyen készítményt karcálló szerszámbevonatokhoz, egy másikat szélérőművek rotorlapjainak felületkezelésére kínálnak.

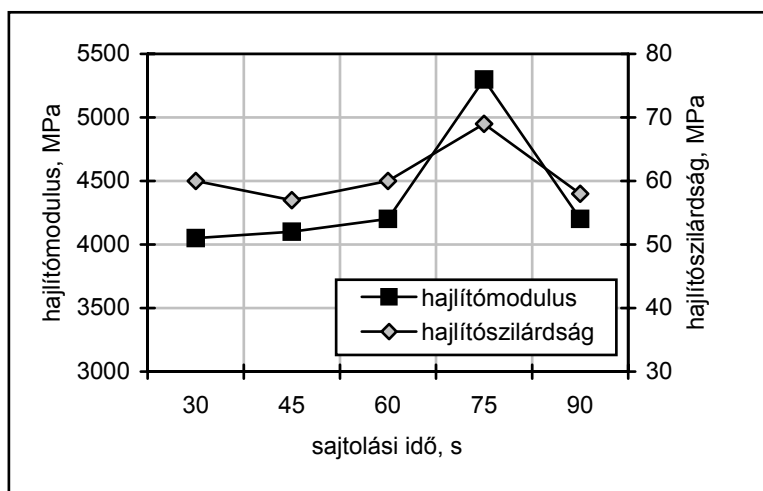
Az epoxigyantáknak nagy szerepe van a ragasztásban is. Olaszországban méhsejtszerkezetű alumíniumlemezekből építettek fel egy *tűzoltóautót*, amelynek összeszerelésekor nem akartak hagyományos kötési technikát – hegesztést vagy csavarozás – alkalmazni. A tűzoltókocsik képviselik ma a közutakon mozgó járművek között a legmagasabb szintű technikát, és rendkívül szélsőséges körülmények között kell megbízhatóan működniük. A gépkocsi nagyon sok és nehéz műszaki berendezést és oltóanyagot visz magával, kívánatos tehát, hogy maga a jármű minél könnyebb legyen. *A gépkocsi elemeit előzetes próbák után ragasztással, Araldite 2015 epoxiragasztóval építették össze. A nagyon könnyű alumíniumelemekből és ugyancsak könnyű és könnyen felvihető ragasztóval felépített gépkocsi jóval kisebb tömegű, mint a hagyományos módon gyártott, hasonló tűzoltókocsik.*

Természetes szállal erősített hőre keményedő műanyagok

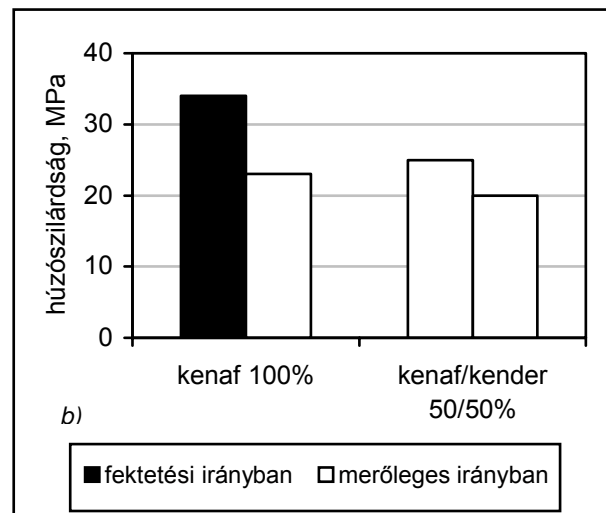
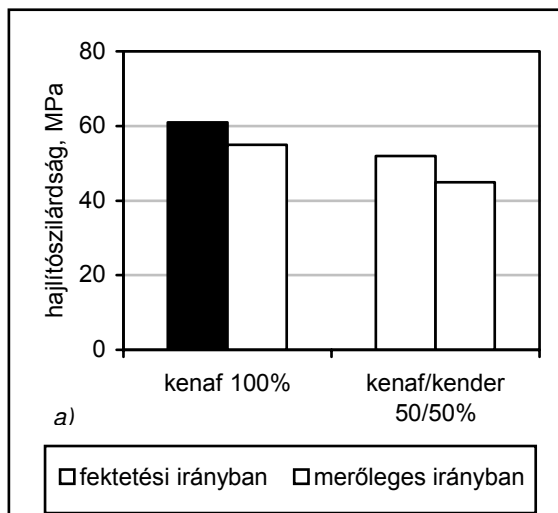
A természetes szálak mint erősítőanyagok nem ismeretlenek a műanyagfeldolgozók és -felhasználók számára, hiszen a faliszttel töltött fenol- és karbamidgyanták (sajtolóanyagok) voltak az első, nagy tömegben alkalmazott műanyagok. Az elmúlt évtizedekben ezekről szinte megfeledkeztek, a figyelem a hőre lágyuló műanyagok, ill. az ásványi töltőanyagok és az üvegszálak felé fordult. Néhány éve ismét megjelentek a *természetes szálak*, amelyeket hőre lágyuló és hőre keményedő mátrixban egyaránt alkalmaznak. *Elsősorban az autógyártás karolta fel az ilyen anyagokat, mert könnyűek, jók a mechanikai tulajdonságaik, mérsékeltek a gyártási költségeik és nem utolsó sorban kevesebb gondal jár az újrahasznosításuk. Az autógyártásnak ugyanis az Európai Parlament 2000/53/EG határozata alapján 2015-ig el kell érnie a használt gépkocsik tömegének 95%-os újrahasznosítását, ebből 85%-ot anyagában, 10%-ot termikusan kell hasznosítani. A természetes szálakat tartalmazó műanyagok tökéletesen elégethetők, a belőlük felszabaduló szén-dioxidot a növények felhasználják, ezért az ilyen anyagok kielégítik a környezetvédelem követelményeit.*

A természetes szállal erősített újabb műanyagokban a faliszten vagy faroston kívül más növényi rostokat (köztük trópusi növények rostjait is) alkalmaznak. A műanyag aránya a kompozitokban általában 30–75 % (m/m) között van. A kaiserslauterni egyetem kutatói a növényi rostokból nem szőtt textileket gyártó **J. Dittrich & Söhne**

GmbH-val (Ramstein-Miesenbach) közösen próbáltak 20%-nál nem több műanyagmátrixot tartalmazó kompozitokat előállítani. Erősítőanyagként az utóbbi cég tiszta kenafszálból, ill. kenaf- és kenderrost keverékéből álló szálpaplanát választották, amelyet akrilátdiszperzióba mártással telítettek. Kiszáritás után a polimertartalom 19% volt. Az optimális sajtolási paraméterek meghatározására mérték a mechanikai tulajdonságok függését a sajtolás időtartamától (2. ábra). A szálpaplan felületegységnyi tömege kb. 950 g/m² volt. Sajtoláskor (200 °C, 120 bar) két előitatott réteget helyeztek egymásra. A vizsgált próbatestek vastagsága 2 mm. A 70 s-os sajtolás után (közben rövid, 10 s-os szerszámnyitással, „levegőztetés”-sel a kondenzációs reakcióban képződő nedvesség eltávolítására) a 3. ábrán látható mechanikai jellemzőket mérték. A tiszta kenafpaplannal erősített kompozit tulajdonságai minden esetben jobbak voltak, mint a kevert szálú erősítőpaplannal készítetté.



2. ábra
A természetes szállal erősített akrilát mechanikai tulajdonságainak függése a sajtolási idő hosszától



3. ábra Tiszta kenaf a), ill. kenaf/kender b) szálpaplannal erősített akrilátkompozit hajlító- és húzószilárdsága

*Kenafpaplannal erősített félkész lemezeket több autóipari beszállítónak adtak kipróbálásra, akik ebből kalaptartót készítettek. Vetemedést, deformálódást nem tapasztaltak. Feldolgozáskor és azt követően nem érzékelték kellemetlen szagot. Elektronmikroszkópos felvételeken a szálak kismértékű tördelődését figyelték meg, de a szálak felületét a polimer jól nedvesítette és jó tapadás alakult ki rajta. A kenafszálakban (és általában a természetes szálakban) szerkezetük révén kimutatható nagyméretű üregek erősen hozzájárulnak a velük készített kompozitok jó hangszigetelő tulajdonságaihoz. A kompozitoknak nagyon csekély mértékű a kipárolgása (fogging). A kompozitok kielégítették a **DaimlerChrysler** cég természetes szállal erősített és sajtolással feldolgozott termékekre (ajtóbetét, műszerfal, kalaptartó stb.) vonatkozó, DBL 5768 számú követelményrendszerét. A félkész termékből egyéb termékek is gyárthatók; a kaiserleuterni egyetemen aktatáskát, felszolgáló tálcát stb. is készítettek belőle. Valamennyi termék gyártásának ciklusideje 2 percnél rövidebb volt.*

Fröccsönthető hőre keményedő műanyagok

A hajdani sajtolóanyagoknak, a fenoplasztoknak és aminoplasztoknak is voltak/vannak fröccsönthető változatai. A hőre keményedő anyagok között azonban ma még viszonylag újdonságnak számítanak a *folyékony szilikongumik* (liquid silicone rubber, LSR) és az elasztomerek, amelyek fröccsöntés közben térhálósodnak szilárd terméké. *Ezek fröccsöntésekor fordított hőprogramot alkalmaznak, mint a hőre lágyuló műanyagok feldolgozásakor.* Itt a polimert hideg vagy enyhén temperált hengerben készítik elő, és meleg szerszámba juttatják be, ahol végbemegy a térhálósodás. A kémiai reakció során képződő illékony melléktermékeket el kell távolítani, ebből a célból szellőztetést, fröccspréglést vagy elszívást alkalmaznak.

Szellőztetéskor a 80–95%-ban megtöltött szerszám zárónyomását lecsökkentik és a szerszámot 0,1–0,2 mm-es résre kinyitják, majd visszazárják és befejezik a fröccsöntést. Fröccsprégléskor a kissé nyitott szerszámüregbe befroccsentik a teljes polimeradagot, majd zárják a szerszámot és ráadják a szükséges nyomást. Ehhez az eljáráshoz merülőéles szerszámot kell alkalmazni, hogy csak a gőzök jöhessenek ki belőle. Ha elszívást használnak, gondoskodni kell a szerszám osztósíkja, a beömlőcsatorna és a kidobók tömítéséről.

Az **Arburg GmbH** (Loßburg) bemutatta „*Allrounder*” elnevezésű fröccsöntő gépeit, amelyek megfelelő kiegészítésekkel folyékony szilikongumik és hőre keményedő elasztomerek feldolgozására is alkalmasak. A gépek hengerét temperálóberendezés és a *Selogica* típusú szabályozó segítségével 45–115 °C között lehet tartani, hogy ne induljon meg itt az anyag térhálósodása. Hogy frikciós hő se melegítse fel az áramló polimert, kis L/D arányú kompressziómentes csigát építenek be a gépbe visszaáramlást gátló zárószerkezet nélkül. „Nedves”, összetapadó üvegszálak anyagok betáplálásához tölcser helyett dugattyús kényszeretetöt, tömöszerkezetet adnak a géphez. A hengerből az anyag merülőfűvőkán keresztül jut a szerszámon belül a szerszámfészek közvetlen közelébe.

Az USA-ban 1975-ben kifejlesztett és Európában 1979 óta gyártott folyékony szilikonkaucsukoknak vannak hidegen és melegen vulkanizálható változatai. Az utóbbiak lehetnek egy- vagy kétkomponensűek (2-K). A kétkomponensűek között is vannak fröccsönthető, ezen belül kémiaiag öntapadó, gyorsan vagy lassan térhálósodó, továbbá olajat „kiizzadó” típusok.

A folyékony szilikongumiból fröccsöntött termékek 180 °C-ig, megfelelő adalékkal 250 °C-ig hőállóak, –50 °C-ig megőrzik rugalmasságukat, széles hőmérséklet-tartományban kitűnő szigetelők, hosszú az élettartamuk, jól tűrik az időjárási hatásokat és az UV-fényt. *Elsősorban az autógyártás számára ajánlják őket*, de hasznosak lehetnek az elektronika, a gyógyászat, a háztartási vizes blokkok és egészségügyi (szaniter) létesítmények számára is.

Összeállította: Pál Károlyné

Bittmann, E.: Duroplaste. = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 168–172.

Temporary improvement for thermosets. = Macplas International, 2005. 4. sz. p. 114.

Schlößler, M.: Kraftbündel. Duroplast-Baugruppen mit integriertem Recyclingkonzept. = Plastverarbeiter, 56. k. 2. sz. 2005. p. 42–43.

Witulski, M.: Rückkehr zum Duroplast. Fertigung von Leistungskörpern durch Verpressung. = Plastverarbeiter, 56. k. 4. sz. 2005. p. 60–61.

Fire engines. = Macplas International, 2005. 4. sz. p. 115.

Medina, L.; Schledjewski, R. stb.: Formpressen duromer gebundener Naturfaserhalbzeuge. = Kunststoffe, 94. k. 3. sz. 2004. p. 92–94.

Schray, J.: Angepasst ans Produkt. Verfahrensfrage: Spritzgießen vernetzbarer Werkstoffe. = Plastverarbeiter, 56. k. 10. sz. 2005. p. 90–92.