

A termoplasztikus elasztomerek múltja, jelene, jövője

1. rész

A termoplasztikus elasztomerek (TPE-k) köztes helyet foglalnak el a polimerek és a gumik között. Fő előnyük, hogy a gumik nehézkes feldolgozása helyett a hőre lágyuló műanyagoknál megszokott módon formázhatók. A TPE-knek ma már számos változata ismert, és egyre népszerűbbek nemcsak a felhasználók, hanem a gyártók között is, mert mindkét félnek jelentős hasznot hoznak. Az alábbiakban bemutatjuk a TPE-k múltját, jelenét és közeljövőjét (1. rész), továbbá azt, hogy merre vezethet a további útjuk (2. rész a 2016. 1. számban).

Tárgyszavak: termoplasztikus elasztomerek; TPE; szilikonkaucsuk; autóipar; egészségügy; villamosipar; kétkomponenses termékek.

A múlt

Vannak, akik a termoplasztikus elasztomerek születési éveként az 1950-es évet tartják számon, amikor a Shell cég cipőtalpak céljára gyártani kezdte polisztirol és polibutadién vagy poliizoprén blokkokból (esetleg az utóbbiak hidrogenizált változataiból) felépített *Kraton* márkanévű kopolimerjeit. Mások sokkal messzebbre néznek vissza, amikor a kezdeteket keresik. A TPE-k történetének fontosabb állomásai a következők:

- Egyesek szerint az első TPE-eket már a 19. század első felében is alkalmazták, amikor Charles Goodyear a természetes gumi két hátrányos tulajdonságát, hogy hidegben törékennyé válik, melegben pedig meglágyul és ragacsos lesz, a gumi kénnel végzett vulkanizálásával küszöbölte ki. Mások szerint még ezt az eseményt is megelőzte Thomas Hancock felfedezése, amely szerint hengerléssel csökkenteni lehet a természetes gumi molekulatömegét.
- Németországban a II. világháború előtt kezdték gyártani a sztírol-butadién gumit (SBR) *Buna S* márkanéven. Az USA-ban a háború alatt nagy mennyiségben állították ezt elő az ázsiai természetes gumi helyettesítésére.
- 1975-ben született meg az etilén-propilén-dién terpolimer (EPDM, háromféle monomerből felépülő polimer), amelyben a dién leggyakrabban diciklopentadién (DCPD), etilidén-norbornén (ENB) vagy vinil-norbornén (VNB). A hőre lágyuló mártixba beágyazódó elasztomerrészecskék térhálósodása a keverési fázisban megy végbe (dinamikus vulkanizálás). Ez a polimer egyszerre hordozza a hőre lágyuló polimerek és a gumik előnyeit.

- A Monsanto 1980-ban kezdte forgalmazni *Santoprene* márkanévű termékeit „*termoplasztikus vulkanizátum*”-ként (TPV), és rendkívül erőteljes reklámtevékenységgel támogatta elterjedésüket. A Santopréneket ma az ExxonMobil cég leányvállalata, az Advanced Elastomer System Limited (AES) kínálja. Ez a cég a világ egyik vezető TPE-gyártója.
- A GLS Corporation 1980-ban egészen újszerű, különleges célokra alkalmas TPE-eket fejlesztett ki igen nagy választékban. A cég növekedésével párhuzamosan növekedett a TPE-k iránti érdeklődés.
- Az 1990-es években sok kis cég (amelyek tulajdonosai korábban a Shellnél, a Monsatonál, a GLS-nél dolgoztak) vállalkozott speciális típusok előállítására. Alapelvük a nagyobb gyártókéthől eltérően nem az volt, hogy a cég gyártmányai közül kell kiválasztani a legmegfelelőbbet, hanem az, hogy a gyártónak kell a vásárló számára a feladatnak legjobban megfelelőt kifejlesztenie.

A jelen

A mai TPE-knek hat fő típusa van (amelyek közül néhányat feldolgozás közben vulkanizálnak): ezek a sztírol-blokk-kopolimerek (SBC-k) és ezek keverékei; a kopoliészterek (COPE-k); a poliéter-blokk-amidok (PEBA-k); a termoplasztikus poliuretánok (TPU-k); a termoplasztikus vulkanizátumok (TPV-k) és a termoplasztikus poliolefinok (TPO-k). A piacon egyre több új keverék jelenik meg, az új típusok számát elvileg semmi sem korlátozza.

Az 1990-es években és különösen az új évezred első 13 évében a TPE-k iránti kereslet robbanásszerűen emelkedett, elsősorban az autógyártás érdeklődése miatt, amely ezeknek az anyagoknak az alkalmazása révén érheti el legfőbb törekvését, a gépkocsik tömegének csökkentését, ezáltal az üzemanyagok hasznosításának javítását. Jelentősen nőtt a fogyasztási cikkek gyártásában is a TPE-k felhasználása.

2013-ban a világon 6%-kal több TPE-t vásároltak, mint az előző évben, ami 4 millió tonnát jelent. 2018-ig évi 6–6,3%-os igénynövekedésre számítanak, azaz 2018-ban a világon eladott TPE értéke várhatóan 23,9 milliárd USD lesz, ebből az USA-é 15,3 milliárd USD. A növekedés motorja elsősorban az autógyártás, másodsorban az egészségügy.

A 2013-as düsseldorfi kiállításon (K 2013) számos új elasztomert mutattak be, főképpen az autógyártás számára és a tömegcikk gyártásához. A kiállításra számos korábbi típusnak javított változatát hozták el, de megjelentek teljesen új szerves szilárd és folyékony szilikonkaucsukok és termoplasztikus elasztomerek is.

Az autóipar könnyűszerkezetes modelljeiben a szállal erősített műanyagok bizonyos mértékben kiszorították a TPE-eket, de a lengéscsillapításban, a rugózásban, a tömítésben ma is pótolhatatlanok, mert lehetővé teszik a biztonságosabb, kényelmesebb és gyorsabb utazást. Az új típusok kielégítik a hőállóságra és a vegyszerállóságra vonatkozó egyre szigorúbb követelményeket is.

A DuPont International Operation Sàrl (Genf, Svájc) etilén-akrilát kaucsukjainak (AEM) két új változatát mutatta be Düsseldorfban, amelyek alkalmazása révén üzem-

anyagot és CO₂-emissziót lehet megtakarítani. A *Vamac Ultra HT-OR* magasabb hő- és olajállósága révén különösen alkalmas magas hőmérsékletű töltőlevegő-csövek gyártására. A belőle előállított csövek a forró olajnak és a kipufogórendszerből származó savas gázoknak is ellenállnak. A *Vamac Ultra LS* nagy viszkozitású, fröccsöntött termékek gyártására ajánlott, gyorsan térhálósodó AEM, amely jól feldolgozható, feldolgozásakor ritkábban kell a szerszámot tisztítani, a kész darab kivétele is könnyebb. Nagyobb viszkozitása miatt a terméknek jobbak a mechanikai tulajdonságai, azok jobban terhelhetők pl. olyan kritikus alkalmazásokban, mint a hengerfejek vagy az olajtálcák tömítése.

A Lanxess AG (Köln, Németország) *Keltan Eco* terméksorozatát hat új biobázisú kaucsukkal bővítette. A biobázisú EPDM alapanyaga cukornád, ezért ökológiai „lábnyoma” sokkal kisebb, mint a kőolajalapú EPDM-é. A felhasználónak semmiféle teendője nincs, ha a hagyományos EPDM-ről áttér a biobázisúra, és az általa gyártott termék tulajdonságai sem változnak meg.

A Zeon Cooperation (Düsseldorf, Németország) pálma- és más növényi olajból készít epiklórhidrinkaucsukot (ECO). Jó hőállósága, kis áteresztőképessége, üzemanyag-állósága alkalmassá teszi sokféle gépjárműelem, pl. üzemanyag-vezeték, levegővezeték, membránok, rezgéscsillapító elemek gyártására.

Szilikonkaucsukokból is készítenek gépkocsikba tömlőket. A Wacker Chemie AG (München, Németország) *Elastosil R 416/70* márkanévű, peroxiddal térhálósodó szilárd szilikonjából extrudált csövek felülete nem tapad, és térhálósodás előtt is megőrzi formáját. A vulkanizálás alatt textillel társíthatók, azzal szilárd kötést képeznek. A textillel erősített szilikoncsövek nagy nyomásnak is ellenállnak.

Szilikonelasztomerekből általában nem készítenek a motor hűtökörébe szánt tömítéseket, mert ha ezek a 100 °C-os hűtőfolyadékkal érintkeznek, romlik a rugalmasságuk és a terhelés utáni visszaalakuló képességük, ami nélkülözhetetlen a jó szigeteléshez. A Wacker cég új *Elastosil LR 3022/60* jelzésű folyékony szilikonkaucsukjának (LSR) azonban nagyon kicsi a nyomás utáni maradó alakváltozása. A szigetelőhoronyba helyezett tömítőgyűrű tartós visszaalakuló képessége biztos tömítést szavatol. Egy ilyen tömítés maradó alakváltozása 125 °C-os hűtőfolyadékban végzett 1000 órás tárolás után nem volt nagyobb 50%-nál, emellett a tömítőgyűrű profilja majdnem változatlan maradt.

Az erősen átlátszó szilikonelasztomerek *optikai célokra* is alkalmazhatók. Ilyen átlátszó anyag a Momentive Performance Materials GmbH (Leverkusen, Németország) *Ultra Clear Silopren LSR 7000* és a Wacker cég *Lumisil LR 7600* márkajelű termékcsaládja. Ezekből a folyékony szilikonelasztomerekből készített formadarabok tökéletes átlátszóságuk mellett tartósan elviselik a 200 °C hőmérsékletet. Más átlátszó polimerektől [pl. a polikarbonáttól és a poli(metil-metakrilát)-tól] eltérően nem sárgulnak el, a természetes vagy mesterséges UV-fény sem okoz elszíneződést bennük. Javasolt alkalmazási területeik a járművilágítás, az elektronika, a napenergia hasznosítása, az épületek belső és külső világítása.

Az elasztomerek hagyományos területe a *villamosipar és az elektronika*, mindezekelőtt a kábelgyártás, az energiaátvitel és a csatlakozók szigetelése. A szilikon-

elasztomerek hidrofób felületük miatt a szabadban is jól beváltak, mert kevésbé szennyeződnek, ezért ritkábban igényelnek karbantartást, kisebb az átütés veszélye.

Valódi újdonságot jelentettek a K 2013-on a Wacker cég villamos- és elektronikai ipar számára kifejlesztett *szilikonfóliái*. Ezek jól szigetelnek, jók a dielektromos tulajdonságaik, emellett hosszú mechanikai igénybevétel után sem mutatnak fáradási jelenségeket. Az ilyen fóliák *elektroaktív polimerként (EAP)* is alkalmazhatók, azaz villamos feszültség alatt megfelelő körülmények között képesek megváltoztatni a formájukat. Ez lehetővé teszi újszerű érzékelők, aktuátorok, generátorok kifejlesztését, amelyek felhasználhatók pl. a játékoktól a kapcsolókig és a protézisekig vagy a szivattyúkig számos berendezésben. A cég szabadalommal védett új eljárásával meghatározott vastagságú, nagyon egyenletes vastagságú szilikonfóliákat tud előállítani tisztáteri körülmények között; ezek vastagsága a fólia teljes szélessége és hosszúsága mentén legfeljebb +5%-ban térhet el az előírt értéktől.

A *fogyasztási cikkek és orvosi eszközök* gyártásában nagyon népszerűek a többkomponensű cikkek, amelyekben polimereket és elasztomereket kombinálnak egymással, és amelyeknek erősen kell egymáshoz tapadniuk. A termoplasztikus elasztomerek általában jobban összeépülnek a polimerekkel, mint a hagyományos kaucsukok. Ehhez legtöbbször nem kell tapadóanyagot használni vagy valamelyik anyagot módosítani.

A Kaiburg TPE GmbH & Co- KG (Waldkraiburg) és a franciaországi FDI France Medical (Fitilieu) *mozgásukban korlátozottak járását megkönnyítő, biztonságos eszközöket* (botokat, mankókat, járókereteket) fejlesztett ki (1. ábra). Ezek markolatába, alkartámaszába, hónalj támaszába a *Thermoplast K* sorozatú elasztomerek valamelyikét építik be. A lágy elemek kényelmesebbé teszik az eszközök használatát, emellett elnyelik az ütési energiát, amivel csillapítják a csukló, a könyök és a váll terhelését.



1. ábra TPE párna teszi a járást segítő eszközöket kényelmesebbé



2. ábra TPE-vel tömített szűrőfedéllel zárják le a biológiai hulladékot tartalmazó tartályokat

Ugyanezeket a TPE-ket alkalmazza a Biologie GmbH & Co. KG (Münster, Németország) a *kórházi biológiai hulladék tárolására szolgáló hulladékgyűjtők* szagmentes lezárására. A tartályok fedelére (2. ábra) beépített szűrőanyag elnyeli a kellemetlen szagokat, a fedél TPE tömítőszalagja pedig megakadályozza férgek ki- vagy bejutását.

Kétkomponenses (2K-s) formadarabok gyártásához csak olyan hőre lágyuló műanyagokat lehet alkalmazni, amelyek hőalaktartósága elég magas ahhoz, hogy ne deformálódjanak az elasztomerek vulkanizálása alatt. A polipropilén többnyire elviseli ezt. A Momentive GmbH UV fényel térhálósítható folyékony szilikonelasztomerei azonban alacsony olvadáspontú műanyagokkal is társíthatók. Ez lehetővé teszi olyan formadarabok gyártását is, amelyekben a hőre lágyuló műanyag a második komponensként befröccsentett LSR-t mintegy szerszámfészekként fogadja be, amit az LSR alacsony viszkozitása és az alacsony hőmérsékleten elhanyagolható zsugorodása tesz lehetővé.

Mit hoz a közeljövő?

A TPE gyártásában a beruházó csoportok is jó üzletet látnak, ezért elkezdtek felvásárolni a nagyon mozgékony közepes és nagyobb TPE-kompaundáló vállalatokat, amelyek sokféle változatban viszik piacra a speciális típusokat. Ennek következtében az ilyen dinamikus vállalkozások száma csökken, és a felhasználóknak újra a nagyvállalatok termékeiből kell majd kiválasztani a számukra legmegfelelőbb gyártmányt.

Amióta Észak-Amerikába kezd visszatérni az ipari gyártás, a vállalatok és az üzletemberek fel akarják éleszteni az „amerikai utat”, amelyhez hozzátartozik az innováció és az új termékek kifejlesztése. Az USA-ban legalább három új vállalat lépett be versenytársként a TPE-piacra (kettő mostanában alakult, egy PVC-gyártó pedig tevékenységét TPE-k előállításával bővítette). Kisebb-nagyobb európai és kínai cégek is megjelentek az amerikai piacon új versenytársként, ezeknek azonban nem annyira a fejlesztés, inkább a profitszerzés a fontosabb. Nem csak arra figyelnek, hogy vásárlóik meg legyenek elégedve, hanem arra is, hogy termékeiket minél kevesebb anyagból és minél kisebb költséggel állítsák elő.

A következő években a TPE-gyártás valamennyi résztvevője arra törekszik majd, hogy tevékenysége az előállítás minden szakaszában (a tervezéstől a gyártáson át az eladásig) busás hasznot hozzon. Ez persze csak akkor sikerülhet, ha a termékek kielégítik a vásárlók igényeit, azaz tulajdonságaik egyre jobbak lesznek, anélkül, hogy jelentősebb mértékben drágulnának. Az autógyártás az ilyen termékekkel szeretné a gépkocsik tömegét tovább csökkenteni; a latexeket, gumikat helyettesíteni. Az új TPE típusoknak a korábbiaknál jobban kell tapadniuk más anyagokhoz, és számos helyen szeretnék velük a PVC-t kiváltani. Emellett elvárják, hogy a lehető legkisebb „ökológiai lábnyomot” hagyják maguk után a környezetben. Mindezek nem kis kihívást jelentenek a gyártók számára.

Összeállította: Pál Károlyné

Dieschbourg,Th.: The history and future of TPEs = Plastics Engineering, 70. k. 4. sz. 2014. p. 48–51.

Recht, U.: Der Schlüssel zum Erfolg steckt im Detail = Kunststoffe, 103. k. 12. sz. 2013. p. 26–29.

Griffsichere Gehhilfe dank Thermolast K von Kraiburg TPE = www.kraiburg.tpe.com
TPE macht Filterdeckel für Biotonnen dicht = www.kraiburg.tpe.com