

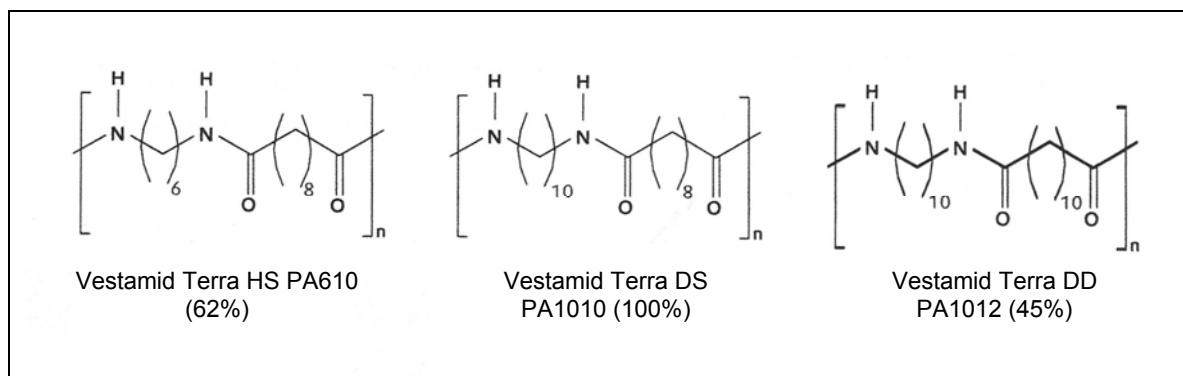
Környezetbarát és hőálló poliamidok

Megújuló nyersanyagforrásokból ma már műszaki műanyagokat is gyártanak. Ezek iránt elsősorban az autóiparban érdeklődnek. A fejlesztők arra törekednek, hogy a biopoliamidok tulajdonságai azonosak vagy még jobbak legyenek, mint a hagyományos típusoké. A villamosipar új fejlesztései a nagy hőállóságú poliamidokat igénylik.

Tárgyszavak: poliamidok; kompaundok; biopolimerek; műszaki műanyagok; autóipar; villamosipar; háztartási gépek.

Megújuló nyersanyagforrásból származó biopoliamidok

Eltérően más megújuló nyersanyagforrásból származó polimerektől a biopoliamidok nagy értékű műszaki műanyagok. Már ma is gyártanak belőlük olyan alkatrészeket, mint hidraulikus kuplungvezetékeket, légfékvezetékeket, üzemanyagvezetékeket, ahol jól beváltak. A vezetékeken kívül más autóipari alkalmazások is ismertek. A gépkocsi környezetbarát jellegét a meghajtás hatékonyságának javítása és tömegének csökkentése mellett azzal is lehet fokozni, hogy a gyártásukhoz használt nyersanyagok ökológiai jellemzőit javítják. Manapság már az autók tömegének kb. negyedét teszik ki a különböző műanyagok. A jelenleg használt műanyagok több mint 99%-a fosszilis nyersanyagforrásból készül. Eddig a legtöbb megújuló nyersanyagból (többnyire biológiai forrásból) származó műanyagot csomagolótechnikai célra használták fel. A poliamidok többsége is fosszilis nyersanyagból készül, de ennek a nagy értékű műszaki műanyagcsoportnak vannak jól bevált tagjai, amelyek egyes komponensei biológiai forrásból származnak. Az **Evonik Industries AG** egy sor ilyen polimert gyárt, amelynek egyik nyersanyagforrása a ricinusnövényből nyerhető olaj. Ezek között van a *Vestamid Terra* márkanéven kapható PA610, a PA1010 és a PA1012 (1. ábra). A rövid láncokat tartalmazó PA610 hőállósága a legjobb a három közül, ezért azt motortérbeli alkalmazásokban is fel lehet használni. A közepes láncú PA1010 nagy merevsége miatt a mechanikailag igénybevett termékek gyártásához használható. A leghosszabb láncú PA1012 pedig ütésállóságával tűnik ki. A felsorolt típusok jellemzőit az 1. táblázat foglalja össze. A poliamidoknál általában minél hosszabb az alifás lánc, annál nagyobb az ütésállóság és az oldószerállóság. Ezzel együtt csökken a vízfelvétel és a kúszási hajlam. Másrészt viszont a rövidebb láncok esetében javul a hőállóság (magasabb a kristályos olvadáspont). A biopoliamidoknál elég széles választék áll rendelkezésre a lánc hossz vonatkozásában, ezért sokféle alkalmazáshoz lehet megfelelő anyagot találni. *Kevés olyan hasonló árfekvésű műanyagcsalád van, amely hasonlóan széles választékot kínál.*



1. ábra Különböző biopoliamidok szerkezeti képlete és maximális megújuló nyersanyagtartalma

1. táblázat

Néhány poliamid (köztük három biopoliamid) tipikus jellemzői

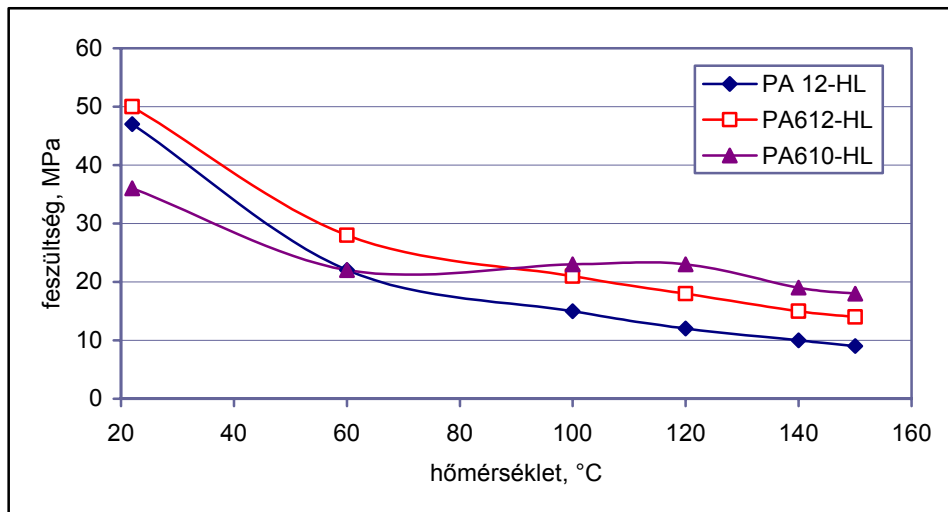
Tulajdonság	PA610	PA1010	PA1012	PA12
Bioanyagtartalom, %	63	100	45	0
Sűrűség, g/cm ³	1,08	1,05	1,04	1,01
Olvadáspont, °C	222	198	181	178
Vízfelvétel (telítés 23 °C), %	3,3	1,8	1,6	1,4
Szakítószilárdság, MPa	61	54	40	46
Nyúlás folyáshatárnál, %	5	5	5	6
Szakadási nyúlás, %	>50%	>50%	>50%	>50%
Húzó rugalmassági modulus, MPa	2100	1700	1400	1350
Hornyolt ütésállóság (23 °C), kJ/m ²	7	11	17	16
Hornyolt ütésállóság (-30 °C), kJ/m ²	6	14	16	9

Hidraulikus kuplungvezetékek és teherautó-fékvezetékek

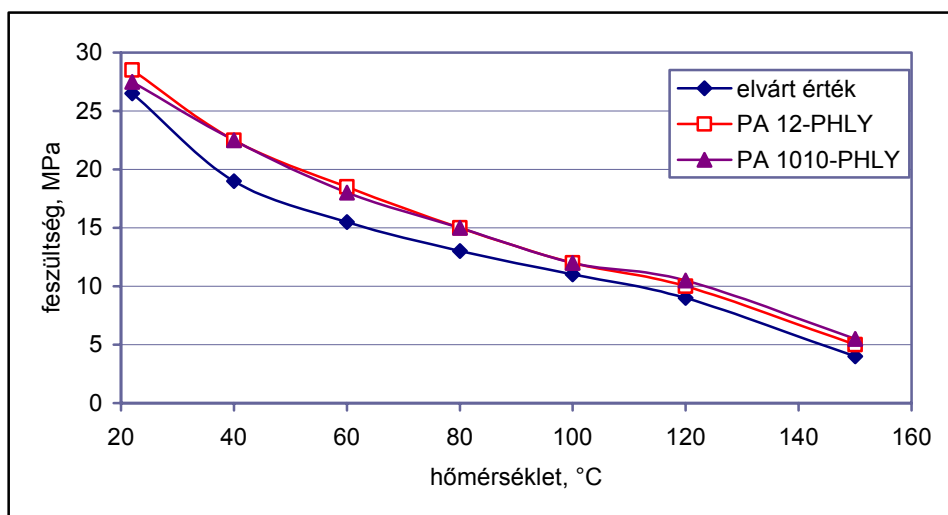
A hidraulikus kuplungvezetékeket belső olajnyomás alatt működtetik és a motor közelében helyezkednek el, ezért vegyszer- és hőállóknak kell lenniük. A P610 hőállósága kb. 40 °C-kal jobb, mint a szokásos PA12-é, és ellenáll mind a motorolaj, mind a sós víz hatásának. A csövek stabilitását többek között a repesztési nyomással mérik. 100 °C feletti hőmérsékleten a PA610 HL csövek nagyobb repedési nyomást mutatnak, mint a PA12 HL csövek (2. ábra).

A hidraulikus vezetékek összes követelményét az alappolimer nem elégíti ki, ehhez kompaundokat kellett kifejleszteni. Ugyanez mondható el a teherautók fékrendszerében használt nagynyomású légvezetékekről. A DIN 74323 szabvány írja le az ilyen vezetékekkel szembeni követelményeket, amelyeket eddig főként PA12 kompaundok-

kal elégtettek ki. Ezek a polimerek különösen a nagy modulus (mérettartóság) és a hajlítási ellenállás miatt alkalmasak erre a célra. Az ilyen célra használt polimerek húzó E-modulusának 450 és 600 MPa közöttinek kell lennie. Ennek a feltételnek a PA12 mellett a PA610 is megfelel. A magas hőmérsékletű (80 °C feletti) repesztési nyomás itt is nagyon fontos paraméter. 100 °C feletti hőmérsékleten a PA1010-PHLY csövek repesztési nyomása a célérték és a PA12 esetében mért érték felett marad (3. ábra). Fontos még a kopásállóság is, mert a csöveket kötegekben szerelik fel és a csövek egymáson súrlódhatnak. A PA1010 PHLY az igen szigorú kopásállósági vizsgálatokban is és a gyakorlatban is jónak bizonyult.



2. ábra Különböző poliamidkompaundokból készült hidraulikus kuplungvezetékek repesztési nyomásának hőmérsékletfüggése

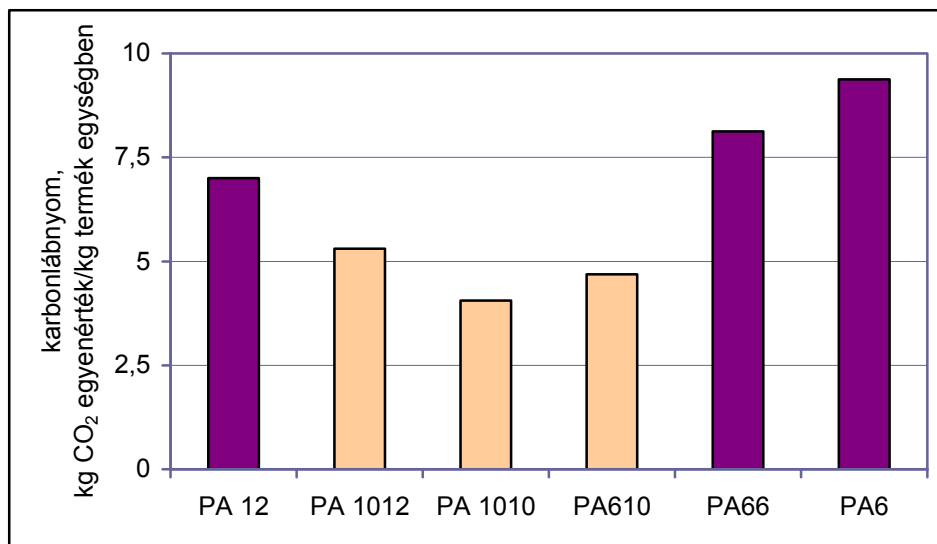


3. ábra Különböző poliamidkompaundokból készült hidraulikus kuplungvezetékek repesztési nyomásának hőmérsékletfüggése. (8 mm külső átmérő, 1 mm falvastagság)

Mivel az autókat különböző éghajlatokon használják, a beépített vezetékeknek különféle időjárás-állósági követelményeknek kell eleget tenniük. A természetes öregítési hatások mellett a gépkocsikban pl. $ZnCl_2$ és különböző fagymentesítő sókeverékek hatását is vizsgálni kell. A PA1010 és a PA1012 nemcsak a $ZnCl_2$, hanem az egyes üzemanyagokban használt etanol, a gépolaj és az akkumulátorsav hatásának is ellenáll.

Környezetbarát jelleg

A biopoliamidok gyártása során átlagosan mintegy 50%-kal kevesebb széndioxid szabadul fel, mint a szintetikus versenytársak esetében (4. ábra). Sok további elképzelés van arra vonatkozóan, hogy hogyan lehetne tovább növelni a biopoliamidok mennyiségét a gépkocsikban. Sokszor kompromisszumot kell keresni a műszaki és az ökológiai követelmények között. Adott esetben ez pl. úgy érhető el, hogy többrétegű csöveket használnak, amelyekben PA12 és biopoliamidrétegeket kombinálnak. A biopoliamidok előnye az is, hogy kisebb a sűrűségük, mint a hagyományos poliamidoké. (PA6, PA 66: $1,13 \text{ g/cm}^3$; PA610: $1,08 \text{ g/cm}^3$; PA1010: $1,05 \text{ g/cm}^3$; PA 1012: $1,04 \text{ g/cm}^3$). A különbség nem nagy, de a könnyűszerkezetes építésmód esetében minden gramm számít, amellyel eddig mintegy 5–9%-os tömegcsökkenést sikerült elérni.



4. ábra Különböző kőolajbázisú és biopoliamidok gyártásakor felszabaduló szén-dioxid mennyisége (karbonlábnyom) (kg CO₂ egyenérték/kg termék egységben)

Hőálló műanyag villamos csatlakozások

A „fehérárunak” nevezett háztartási gépek piaca óriási, az USA-ban 2010-ben mintegy 160 milliárd USD volt. Ez a piaci szegmens a középosztály életszínvonalát is

egyértelműen befolyásoló tényező. 2015-ig folyamatosan növekvő igényt prognosztizálnak részben az új piacok megnyílása, részben (elsősorban Európában) a környezetudatos magatartás terjedése miatt. Az elektronikai részegységek már a legegyszerűbb készülékekben is megjelennek, amit a fejlődő szenzortechnika is indokol (2. és 3. táblázat). *A nyomtatott áramkörök és a szenzorok közti kapcsolatot különböző csatlakozások biztosítják, amelyek műanyag tartóelemekből és fémkontaktusokból állnak.* A műanyag egyrészt a mechanikai stabilitást, másrészt a fém alkatrészek szigetelését biztosítja.

2. táblázat

Szenzorok használatát igénylő háztartási berendezések

Háztartási gép/funkció		
Hűtés	Mosás	Főzés/melegítés
Hűtőszekrények	mosógépek	tűzhelyek
Fagyasztógépek	szárítók	sütők
Klímaberendezések	mosogatógépek	mikrohullámú berendezések
		szárítógépek

3. táblázat

Különböző háztartási berendezésekben levő rácsos csatlakozások száma és a becsült összeurópai piac mérete

Háztartási gép fajtája	Csatlakozás/készülék	Piac becsült nagysága (tonna műanyag)
Mosogatógép	40	480
Szárítógép	30	160
Hűtőgép	15	390
Fagyasztó	15	100
Mosógép	28	730
Összesen	átlagosan 25,6	1860

A háztartási gépek számának növekedése magával hozta az egyre nagyobb fokú szabványosítást és a moduláris elrendezést. *A szabványosítás része a rácsos (raszter) elrendezés, amely moduláris szerelést tesz lehetővé.* A dugaszoló csatlakozásokkal a sok jelet egy kábelforbácson keresztül vezetik, pl. a szenzorokból a központi egységbe. Ez csökkenti a szerelés idejét és az elkövethető hibák számát is. A környezettudatosság eredményeként egyre terjednek a halogénmentes égésgátolt műanyagok és az ólommentes forrasztóanyagok, amelyek nagyobb műszaki követelményeket állítanak a felhasznált alapanyagokkal szemben.

Tendenciák a termék- és technológiafejlesztésben

A távvezérelhető intelligens háztartási eszközök nemcsak a mosószer-felhasználást csökkentik, hanem az energiafelhasználást is. A jövőben az is lehetségessé válik, hogy a háztartási gépek energiafelhasználását okostelefonon vagy más eszközön kövessék. Ehhez kapcsolódik a több országban bevezetésre kerülő „intelligens hálózat” is, amely regionális vagy országos szinten optimalizálja az áramfelhasználást. Ez csökkenti az egyéni felhasználók villanyszámláját éppúgy, mint a környezeti terhelést. Az intelligens hálózat működhet magán a villamos hálózaton vagy az internet közbeiktatásával. Az ipar más területein már bevált a távdiagnosztika, amelynek lényege, hogy a berendezések bizonyos tesztet elvégeznek magukon, majd annak eredményeit egy távolabb levő ellenőrző központba küldik, ahol azt kiértékelik, és ha szükséges, akkor ugyancsak távközlési eszközök segítségével beavatkoznak. Ez alkalmas pl. a karbantartási időpontok szükség szerinti előrehozására vagy éppen elhalasztására is.

4. táblázat

Rácsos csatlakozások jellemzőinek áttekintése

Rácsos csatlakozások 5,0 mm / 2,5 mm			
Jellemző	Indirekt csatlakozás, felületi forrasztás	Indirekt nyomtatott áramköri csatlakozás hullámforrasztás	Direkt nyomtatott áramköri csatlakozás
Rácsméret	2,5 vagy 5 mm	2,5 vagy 5 mm	2,5 vagy 5 mm
Áramerősség	<16A	<16A	<6A
Feszültség	<250 V (váltó)	<250V (váltó)	<250V (váltó)
Ház anyaga	PA4T, PPA	PBT, PA6, PA66	PBT, PA6, PA66
Forrasztási technológia	SMT (felületi), PiP	hullám	
Piaci részesedés	kb. 2%	50%	48%
Tendencia	erős növekedés	növekedés	növekedés

A szabványosított csatlakozásokban az ún. rácsos csatlakozások azt jelentik, hogy a szomszédos csatlakozások közti távolság pontosan definiált (pl. 5 mm). A termékek léteznek lapos csatlakozóként (közvetett csatlakozás) és nyomtatott áramköri csatlakozóként (közvetlen csatlakozás), névleges áramteljesítményük 6–16 A. A 2,5 mm-s rácsos csatlakozások jóval filigránabbak, kisebb helyet foglalnak el és a kisebb áramok tartományában használják őket (4. táblázat). A csatlakozókat leíró szabványok meghatározzák a csatlakozóház (felső rész) és hegesztővázat (alsó rész) méretét, valamint a pozíciók jelölését (kódolását). *A csatlakozások könnyen szerelhetők és kizárják*

a téves felszerelés lehetőségét. Nincs szükség külön színkóddal jelölésre sem, a méret kisebb és az összes csatlakozás egy műveletben elhelyezhető. Ez azt is jelenti, hogy a szerelés automatizálható, kevesebb élőmunkát igényel. Az anyagi megtakarítás mellett a minőség is javul, kevesebb a laza csatlakozás. Európában a korábban használt illeszkedő/rászoruló kontaktus helyett az utóbbi időben a szigetelést eltávolító kontaktus (IDC = Insulation Displacement Connection) terjedt el. Korábban a csatlakozást rásajtották a vezetőre, az újabb megoldás azonban egyszerűbb és könnyebben automatizálható. Ez összhangban van a szabványosítás és a globalizált termelés elterjedésével. A rácsos csatlakozóelrendezést Európában már jó 20 éve használják, és már az USA-ban is kezd terjedni. Elterjedését Ázsiában és Amerikában gátolja, hogy ott a legtöbb szerelősor még hagyományos (sajtott) illeszkedésekre épül, és az IDC technológia bevezetésének magasak a költségei.

Környezetbarát forrasztás

A felületi forrasztás, amelynek megvannak maga előnyei és hátrányai (5. táblázat) a háztartási készülékek gyártásában is egyre fontosabb szerepet játszik. A különböző forrasztási technológiákat a 6. táblázat hasonlítja össze. A környezettudatos tervezés több annál, mint hogy csupán elkerüljék a törvényben tiltott anyagok használatát: figyelembe kell venni a termék egész életciklusát, a széndioxid-kibocsátást, a felhasznált ásványi anyagok ritkaságát stb. *A termelő felelőssége a termék iránt egyre inkább a bölcsőtől a sírig terjed.* A környezetvédelmi szempontok a villamos szabványokat is befolyásolják (ld. pl. az IEC 60335-1 követelményrendszerét az izzóhuzalos hőállósággal kapcsolatban, 7. táblázat).

5. táblázat

A felületi forrasztás előnyei és hátrányai

Előnyök	Hátrányok
<ul style="list-style-type: none"> • helytakarékos • gazdaságos nyomtatott áramkörök (nincsenek furatok) • jobb ütés- és rázásállóság • jobb nagyfrekvenciás jellemzők • egyszerűbb forrasztás (a furatok átmelegítése nehezebb) • egyszerűbb elektromágneses árnyékolás • a gyártás könnyebben automatizálható • csak egy forrasztási lépés 	<ul style="list-style-type: none"> • nagyobb forrasztási hőmérsékletre van szükség • a kisebb távolságok megnehezítik a nyomtatott áramkör tisztítását • nehezebb vizuálisan ellenőrizni • jó csatlakozásra van szükség • a szerelés nehezebb, mint a hullámhegesztés esetében • kisebb mechanikai szilárdság, mint a hullámhegesztés esetében • több anyag hőtágulását kell összehangolni

Három forrasztási technológia összehasonlítása

<p>SMT (Surface Mount Technology = felületi szerelési technológia) A felületi forrasztás a 90-es években vált dominánssá. Az SMT technológia nagyobb sűrűsége és kisebb költsége magyarázza elterjedtségét.</p>	<p>PTH (Pin-Through-Hole = furaton átmenő tűske) Olyan nyomtatott áramköröknél előnyös, amelyeknél sok az átmenő furat. Olcsóbb tervezhetőség. Nagyobb időigény és további munkafázis kevesebb komponens esetében.</p>
<p>PiP (Pin-in-Paste = tűske a forrasztópasztába) A PiP technikát abból a célból találták ki, hogy egyesítse az átmenő dugaszolóaljzatos technika és az SMT előnyeit. Az SMT nagyobb fokú kiterjesztésével a hullámforrasztást lényegében csak a dugaszoló csatlakozásra alkalmazzák. Lényegében csak felületi forrasztási eljárás.</p>	

A felügyelet nélkül hagyott háztartási gépekre vonatkozó IEC 60335 szabvány követelményei

		Felügyelet nélkül hagyott berendezések csatlakozásai
		>0,2 A
		szigetelő műanyag min. GWFI 850 °C
GWT 750 °C a kitett alkatrészek esetében		GWIT 775 °C az anyagból készült próbatesteken
izzóhuzalos vizsgálat, gyulladás	izzóhuzalos vizsgálat, nincs gyulladás	
szúrólángos vizsgálat min. V2		

(Rövidítések: GWFI = Glow Wire Flammability Index, izzóhuzalos gyúlékonysági index, GWT = Glow Wire Temperature, izzóhuzal hőmérséklete, GWIT = Glow Wire Ignition Temperature, izzóhuzalos gyulladási hőmérséklet; az utóbbi két követelmény vagylagos.)

Az ismertett technológiai fejlesztések miatt a csatlakozások készítéséhez használt műanyagokkal szembeni követelmények erősen emelkedtek. Az ólommentes forrasztás miatt magasabb hőmérsékletet kell kibírni, a terhelés alatti behajlási hőmérsék-

letnek (HDT) jóval 250 °C fölött kell lennie. Ezeknek a követelményeknek már az olyan, eddig bevált anyagok, mint a PA66 vagy a PBT nem felelnek meg. Ehhez járul még az a követelmény, hogy az égésgátlók nem tartalmazhatnak halogént. Ez a magas hőállóságú műszaki műanyagok esetében különösen nagy probléma, mert a feldolgozási hőmérséklet is olyan magas, hogy sok halogénmentes égésgátló már a bedolgozás során elbomlik. Mások nem elégítik ki a mechanikai tulajdonságokkal szembeni elvárásokat vagy korrozívak. Olyan, anyagában égésgátolt polimerek, mint az LCP (folyadékkristályos polimer) kis forrasztási szilárdságot eredményeznek és kicsi a kúszóáram-szilárdságuk (CTI index). Az IEC 60335 szabványban előírt izzóhuzalos vizsgálat követelményét a halogénes égésgátlókkal viszonylag könnyen lehetett teljesíteni, az alternatív megoldásokkal nem olyan könnyen. Az egyik olyan anyag, amely megfelelt a követelményeknek, a DSM által kifejlesztett hőálló poliamid 4T (*Stanyl ForTii* márkanéven), amelyből 30% üvegszállal erősített változat is rendelkezésre áll [ld. a 8. táblázatot, amely a poliftálamid (PPA) és a PA4T jellemzőit hasonlítja össze].

8. táblázat

Két hőálló villamos csatlakozóanyag, a poliftálamid (PPA)
és a *ForTii* márkanévű PA4T poliamid jellemzőinek összehasonlítása
(mindkét típus 30% üvegszálat tartalmaz)

Tulajdonság	PPA (30%GF V-0)	ForTii (30% GF V-0)
Terhelés alatti behajlási hőmérséklet (A, 1,8 MPa), °C	281	305 °
Olvadáspont, °C	310 °C	325 °C
E-modulus, MPa	10000	12000
Szakadási nyúlás, %	2	2
Szakítószilárdság, MPa	150	155
Charpy ütésállóság, kJ/m ²	8	10
Éghetőség (UL94)	V-0 (0,4 mm)	V-0 (0,2 mm)
Izzóhuzalos vizsgálat (775 °C-on)	nem	igen (0,4 mm)

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Brehmer, B.: Beständig und umweltfreundlich = Kunststoffe, 102. k. 3. sz. 2012. p. 72–75.

Degenhardt, M.: Steckverbinder für Haushaltgeräte= Kunststoffe, 102. k. 4. sz. 2012. p. 87–91.