

## Egy-egy újdonság a PVC csövek és a vastag falú PA csövek gyártásában

PVC csövek extrudálásához a KraussMaffei cég olyan 36D-s kétcsigás extrudert fejlesztett ki, amelyen bármilyen receptúrájú PVC keverékből lehet csövet vagy más profilt gyártani. A stuttgarti IKT kutatói pedig vastag falú PA csövek hosszú hűtési ideje alatt bekövetkező megereszkedés elkerülésére dolgoztak ki módosító eljárást, amellyel meg lehet növelni a PA-ömladék viszkozitását.

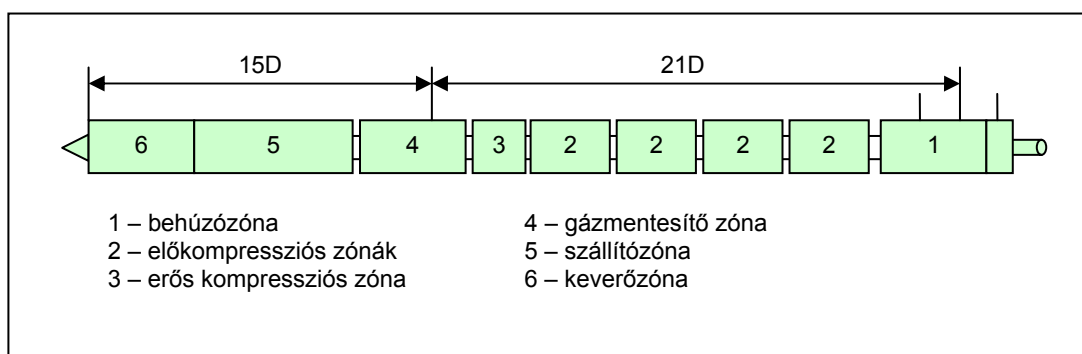
*Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; extrudálás; csőgyártás; PVC; PA66; feldolgozógép; új technológia.*

### 36D-s kétcsigás extruder bármilyen PVC-cső előállítására

Az éles versenyhelyzet miatt a PVC csövek előállítói egyre nagyobb igényekkel lépnek fel a csőextrudáló berendezések gyártói felé. Elvárják, hogy a gyártósorok a lehető legnagyobb teljesítőképességgel, rugalmassággal és a legkedvezőbb ár/teljesítmény viszonyban dolgozzanak. Ezeknek az igényeknek a kielégítésére fejlesztette ki a feldolgozógépeket gyártó **KraussMaffei Berstorff** cég (München) a legnagyobb európai csőgyártóval, a hollandiai **Wavin N.V.**-vel (Zwolle) az *egyszerű gáztalanítás-sal dolgozó 36D-s kétcsigás extrudersorozat elvét*. Az ennek az elvnek alapján felépített extruderek a legkülönbözőbb PVC receptúrák szerint összeállított PVC keverékek feldolgozására alkalmasak, és sima vagy hullámos falú, habosított közbülső réteget tartalmazó kemény PVC (PVC-U), módosított PVC (PVC-M), 30%-nál több töltőanyagot tartalmazó PVC-U és két irányban orientált (PVC-O) csöveket is lehet velük extrudálni.

*Az új módszer „titka” a csigafelépítésben rejlik. A HPG (high performance geometry) csigában meghosszabbították az előmelegítő zónát és az ugyancsak hosszabb szállítózónába új elven működő, dinamikus keverőfejet építettek be (1. ábra). A HPG csigákban belső temperáló rendszer van. Az önmagát szabályozó rendszer a csigacsúcsot erőteljesen hűti, a csiga magjánál viszont egyenletesen előmelegíti a feldolgozott anyagot. Ezáltal nő a rendszer teljesítménye. A 15%-os energiamegtakarítás mellett egyenletesebbé válik az anyag hőmérséklete és optimális lesz az ömladék homogenitása. Számos feldolgozási kísérlettel (különböző arányban finomra őrölt cső- és profilhulladék hozzákeverésével; szokásos, kompakt és habosított réteget tartalmazó csövek extrudálásával) igazolták, hogy a 36D-s kétcsigás extruderekkel nagyon különböző PVC-anyagokat lehet feldolgozni. A piacon ma kapható szokásos extruderekhez képest a 36D-s technológiának számos előnye van:*

- a 26D-s extruderekénél 30%-kal hosszabb előmelegítő zóna adja a különböző receptúrák szerint összeállított anyagok rugalmas feldolgozhatóságát. Egyúttal javítja az anyag előkészítését, lehetőséget ad színezékek adagolására és jól előmelegíti az erősen töltött keverékeket; ezért nagyon homogén ömledéket eredményez,
- a hosszabb előmelegítő zóna révén a fajlagos hajtási energia sokkal kisebb, mint a 26D-s gépeken. Az emiatt csökkenő nyírási energia a fűtési energiában is megmutatkozik,
- a 26D-s gépekenél kétszer hosszabb szállítózóna megnöveli a nyomásfelépítés útját, ezáltal javítja a folyamat stabilitását, az anyaghőmérséklet kézben tartását,
- az optimált geometriájú, 70%-kal hosszabb keverőzóna rendkívül homogén ömledéket készít, és nagyon egyenletesen osztja el az adalékokat.



1. ábra Az egyszerű gázmentesítéssel dolgozó 36D-s kétcsigás extruder csigafelépítése

A homogén keverék következménye a nagyon egyenletes falú, kitűnő minőségű cső, a 10%-kal nagyobb kihozatal és a rendkívül kedvező ár/teljesítmény viszony.

Az új csiga előnye megmutatkozik az erősen töltött keverékeknél is. A magas krétatartalmú keverékek betáplálása sok energiát igényel, ilyenkor különösen előnyös a hosszú előmelegítő zóna. A függőleges adagolás, a gravimetria és a csiga geometriájának összehangolása, a csiga feltöltésének szabályozása minimálisra csökkenti az anyaggal behordott levegőt. Ezáltal az erősen töltött PVC keverékek feldolgozásakor minimálisra csökkenthetők a hibák.

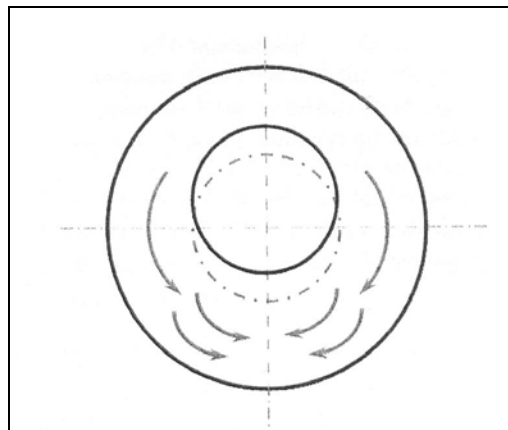
A 36D-s extrudersorokat *Közép- és Kelet-Európában* elsősorban habréteget tartalmazó csövek gyártására alkalmazzák, ezek középső habosított rétegét szárazkeverékből vagy reciklátumból készítik; de hullámos falú, kábelvédő és csatornacsövek is készülnek ilyen gépen. *Észak- és Dél-Európában*, ill. *Törökországban* főképpen szennyvízelvezető csöveket, kompakt és habmagvú PVC csöveket és nyomóvezetékeket gyártanak velük. A *FÁK országokban* (a volt Szovjetunió államaiból alakult Független Országok Közössége) és az *EAE* (Egyesült Arab Emírségek) *országaiiban* nyomócsöveket, kútsöveket és szennyvízelvezető csöveket gyártó berendezések üzemelnek. *Dél-Afrikában* nyomó- és kútsöveket, két irányban nyújtott és PVC-M csöveket, *Dél- és*

Közép-Amerikában különböző épületgépészeti és PVC-M csöveket készítenek 36D-s berendezéseken. Ázsiában nyomócsöveket, kábelvédő és csatornacsöveket gyártanak.

A KraussMaffei Berstorff cég időközben kifejlesztette a kréta közvetlen adagolására alkalmas kiegészítő berendezést, amellyel a már üzemelő berendezéseket igény esetén kiegészíti.

## Vastag falú PA csövek megereszkedésének csökkentése reaktív előkészítéssel

A gépgyártásban és az építőiparban műszaki műanyagokból – többnyire poliamidokból (PA) – készített bonyolult formájú formadarabokat is használnak, amelyeket fröccsöntéssel vagy forgácsolással állítanak elő. Ha csak kis darabszámra van szükség, gazdaságosabb a forgácsolás. Ehhez olyan félkész termékeket extrudálnak, amelyek falvastagsága lehetővé teszi a kívánt darab kimunkálását. Poliamidokból gyakran nagyon vastag falú csövet készítenek, amely méretei miatt lassan hűl le. A hosszú kalibrálási és hűtési folyamat alatt a gravitáció hatására a cső könnyen megereszkedik, a nem teljesen megdermedt ömledék lefelé vándorol, a cső alsó fala megvastagszik, felső fala elvékonyodik; a cső excentrikussá válik (2. ábra). A feldolgozók ezt a jelenséget nagy molekulatömegű és nagy viszkozitású poliamidok alkalmazásával igyekeznek mérsékelni, de az ilyen poliamidok drágák és nehezebben szerezhetőek be. A Stuttgarteri Egyetem Műanyagtechnikai Intézetében (IKT, **Institut Kunststofftechnik, Universität Stuttgart**) kifejlesztettek egy eljárást, amellyel a szokásos kis viszkozitású poliamidokból – PA66-ból – is lehet nagyon kevésbé megereszkedő vastag falú csöveket extrudálni.



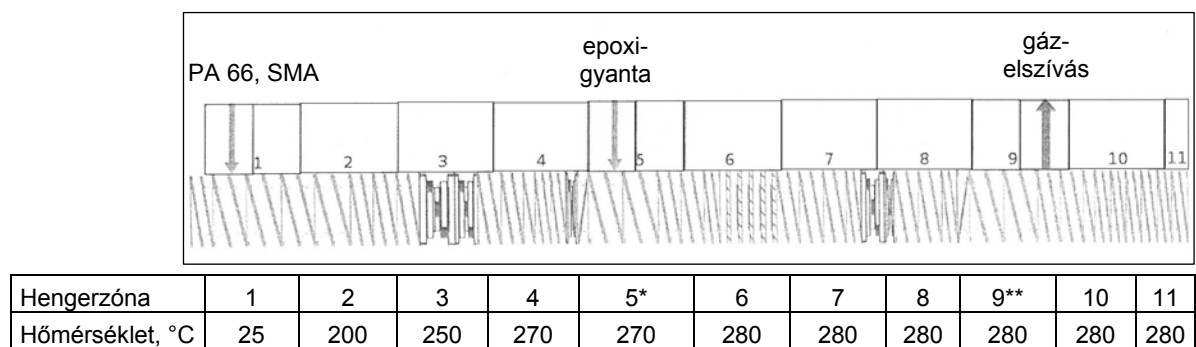
2. ábra A hosszú hűtési idő alatt a cső megereszkedik, excentrikussá válik, falvastagsága egyenetlen lesz

### Reaktív előkészítési lépés

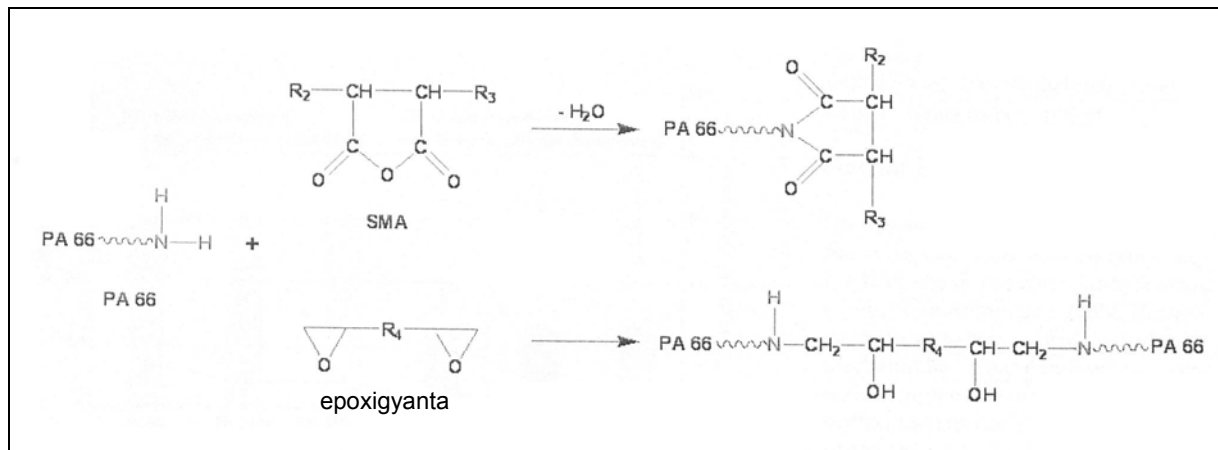
Céljuk az volt, hogy a kis molekulatömegű és kis viszkozitású PA66 (*Zytel101 NCO010* gyártja DuPont) viszkozitását reaktív előkészítő lépésben 10-100-szorosára növeljék. Ehhez olyan viszonylag olcsó funkciós vegyületeket választottak ki, amelyek

kovalens kötéssel tudnak a PA-lánchoz csatlakozni. Az egyik kiválasztott vegyület a sztírol-maleinsavanhidrid (*SMA EF-40*, gyártja Cray Valley), a másik egy epoxigyanta (*EPA, biszfenol-A diglicidéter*, gyártja Sigma-Aldrich). Hőstabilizátorként *Irganox 1098*-at (gyártja BASF) alkalmaztak. Az SMA és az EPA a PA-láncokhoz kötődve megnövelte azok hosszát és megváltoztatta a láncok szerkezetét, ezáltal a PA reológiai és mechanikai tulajdonságait.

A kompaundáláshoz egyirányba forgó, sűrű menetes kétcsigás extrudert (*ZSK26 MC*, gyártja Coperion) alkalmaztak, amelynek csigaátmérője,  $D = 25,5$  mm,  $L/D$  aránya 40,2. A gépet hűtőfürdő és szálgranulátor egészítette ki. A berendezésen egy SMA-val (PA/SMA) és egy SMA és EPA-val (PA/SMA-EPA) módosított PA66 kompaundot készítettek. Az optimált csigakonfiguráció és a henger zónáinak hőmérsékletprofilja a 3. ábrán látható. A kihazatal 4,5 kg/h, a csiga fordulatszáma végig 100/min volt.



3. ábra A csigakonfiguráció és a henger hőmérsékletprofilja, (5\* nyílás a függőleges vagy az oldalsó anyagbevitelhez, 9\*\* vákuumos gázelszívás)



4. ábra Az SMA és az epoxigyanta kémiai reakciója a PA66-tal

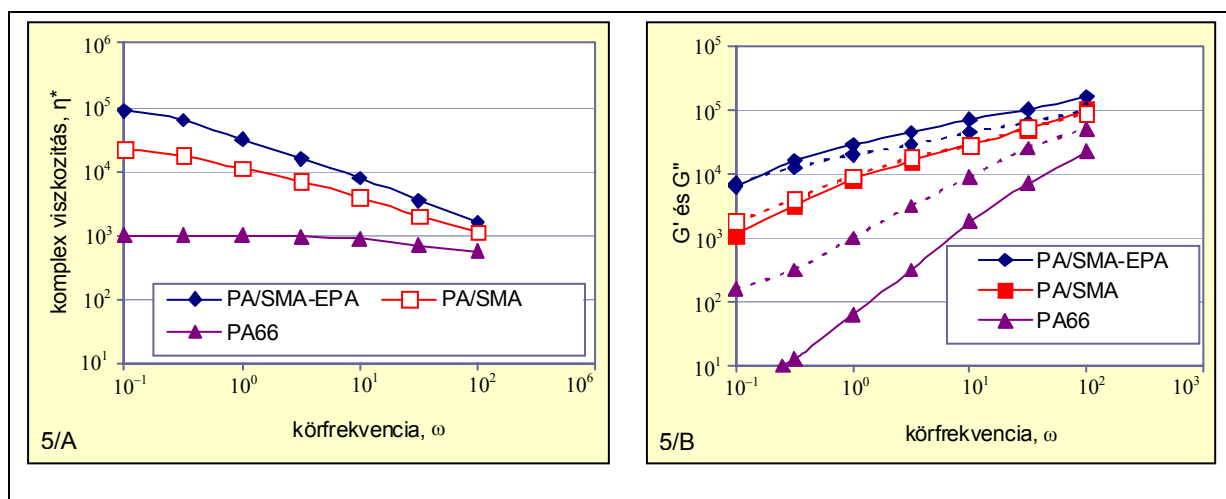
A PA66-ot 80 °C-on 6 óra hosszat szárították, majd gravimetriásan adagolták az 1. zónába. Ugyanide vezették be az SMA-t és a stabilizátort. Az epoxigyantát orvosi

injekcióstűvel az 5. zónába fecskendezték be. A kémiai reakcióban képződő mellékterméket (vízgőz) a 9. zónánál szívták el.

A PA66 amino (-NH<sub>2</sub>) végcsoportjai erősen reakcióképesek, és az SMA-val víz kilépése mellett, az epoxigyantával gyűrűfelnnyílással reakcióba lépnek (4. ábra). A reakció eredményeképpen megnövekszik a lánchosszúság, az epoxigyanta két PA66 molekula között is képes kötést létrehozni. Ezáltal nő a molekulatömeg és természetesen a viszkozitás is

### A reológiai tulajdonságok

A poliamidok reológiai tulajdonságait [a komplex viszkozitást,  $\eta^*(\omega)$ , a tárolási moduluszt,  $G'(\omega)$  és a veszteségi moduluszt,  $G''(\omega)$ ] DSR 200 típusú oszcilláló lap-lap geometriájú reométerben (gyártó Rheometrics) mérték (5. ábra). A lapok átmérője 25 mm, a frekvenciatartomány  $0,1 \leq \omega \leq 100$  rad/s volt.



5. ábra A PA66 és módosított változatainak reológiai tulajdonságai.

5/A kép: A komplex viszkozitás a frekvencia függvényében.

5/B kép: A tárolási modulus ( $G'$ ) és a veszteségi modulus ( $G''$ ) a frekvencia függvényében. Az előbbit a fekete, az utóbbit a szürke szaggatott vonalak jelzik

Az alappolimer és a módosított PA66 kompaundok komplex viszkozitását az 5/A ábra mutatja a frekvencia függvényében.  $\eta^*(\omega)$  (mint az anyagra jellemző és a frekvenciától függő mutatószám) a Cox-Merz törvény értelmében a deformációsebességtől függő nyíróviszkozitásként [ $\eta(\dot{\gamma})$ ] interpretálható. A megereszkedés szempontjából a nagyon kis deformációsebesség mellett mérhető alapviszkozitás a mértékadó. A kapott viszkozitásgörbék alapján  $\omega = 0,1$  rad/s mellett a viszkozitásnövekedés arányát a következő egyenlet írja le:

$$\chi(\omega = 0,1 \text{ rad / s}) = \frac{\eta^*_{\text{mod PA66}}}{\eta^*_{\text{PA66}}}$$

A PA66 viszkozitását 0,1 rad/s deformációsebesség mellett 1-nek véve a PA/SMA viszkozitása 17, a PA/SMA-EPA-é 129 volt. Az alkalmazott technológia segítségével a receptúra változtatásával beállítható a viszkozitás 30-130-szoros ( $30 \leq \chi \leq 130$ ) növekedése. A feldolgozás körülményei között a deformációsebesség sokkal kisebb annál, mint amelynél bekövetkezhetne a feldolgozást megnehezítő szerkezetváltozás okozta viszkozitásnövekedés.

A viszkozitásból kiszámítható a polimerek számátlag molekulatömegének ( $M_n$ ) átlagos értéke. A PA66 alappolimer átlagos molekulatömege 28000 g/mol, a PA/SMA-é ennek 2,5-szöröse: 72 000 g/mol, a PA/SMA-EPA-é négyszerese: 112 000 g/mol volt.

$G'$  és  $G''$  a polimerek viszkózus és elasztikus tulajdonságait tükrözi. A veszteségi modulus ( $G''$ ) és a tárolási modulus ( $G'$ ) hányadosa ( $\tan \delta$ ) annak mutatószáma, hogy az anyag mennyi mechanikai energiát képes tárolni. A három vizsgált polimer  $\tan \delta$  értéke  $\omega = 0,1$  rad/s esetében: PA66: 22, PA/SMA: 1,53, PA/SMA-EPA: 1,1. A molekulatömeg növekedésével csökken a veszteségi modulus, a kompaund elasztikus tulajdonságai erősödnek.

PA66 és a kompaundok  $G'$  és  $G''$  értékeit a 0,1–100 rad/s tartományban a frekvencia függvényében az 5/B. ábra mutatja. Az alappolimer  $G''$  értékei a teljes tartományban nagyobbak  $G'$ -nél, ami arra utal, hogy a PA66 viszkózus tulajdonságai erősebbek az elasztikus tulajdonságoknál. A kompaundok  $G'$  és  $G''$  görbéi egészen kis frekvenciáknál keresztezik egymást, és az elasztikus tulajdonságok válnak meghatározóvá, a kompaundok egyúttal merevebbek is, ami nagyobb molekulatömegükből eredeztethető. Ugyanakkor a polimerek molekulatömeg-eloszlása a kompaundálás után nem változott, ami igazolja, hogy a molekulatömeg-növekedést lánchosszabbodás okozta.

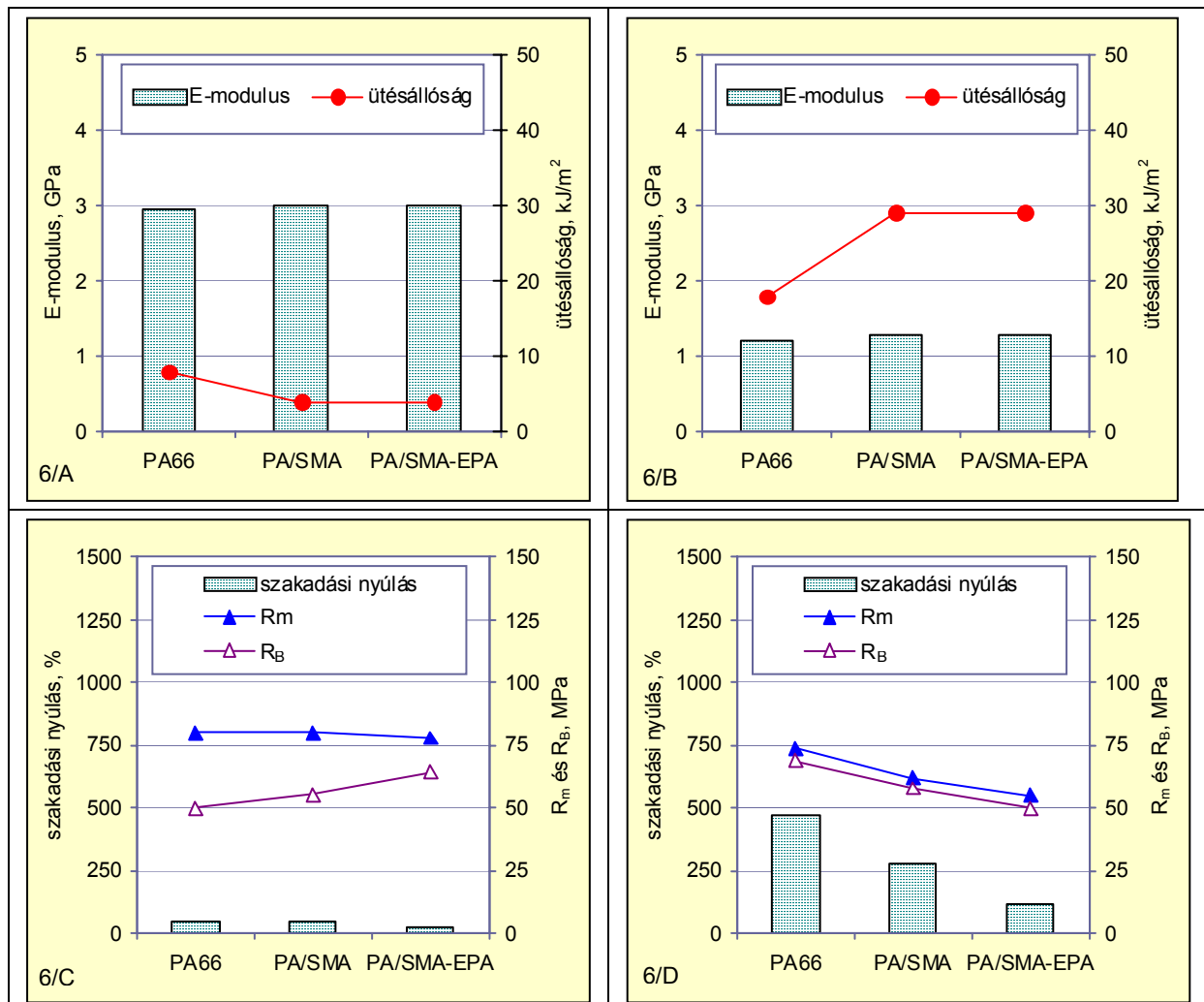
### *A polimerek mechanikai tulajdonságai*

A kompaundáláskor kapott granulátumokból próbatesteket fröccsöntöttek és ezen *DIN EN ISO 527-1* szabvány szerint húzóvizsgálatokat, *DIN EN ISO 179-1* szabvány szerint hornyolt próbatesteken ütővizsgálatokat végeztek fröccsszáraz állapotban és a *DIN EN ISO 1110* szabvány szerinti kondicionálás után. A húzóvizsgálatokból meghatározták a rugalmassági (E) modulust, a húzószilárdságot ( $R_m$ ), a szakítószilárdságot ( $R_B$ ), a szakadási nyúlást ( $\epsilon_B$ ), az ütőpróbából pedig a hornyolt próbatesten mért ütésállóságot. Az eredmények a 6. ábrán láthatók. Az ábrákon jól érzékelhető a kondicionálás alatt felvett nedvesség lágyító hatása.

A módosított PA kompaundok E-modulusa fröccsszáraz állapotban és kondicionálás után is lényegében azonos volt a PA66 alappolimerével. A kompaundok ütőszilárdsága fröccsszáraz állapotban valamivel kisebb, kondicionálás után lényegesen nagyobb volt, mint az alappolimeré.

A PA66 fröccsszáraz állapotban 50%-os szakadási nyúlása kondicionálás után 500%-ra nőtt, a PA/SMA-é csak 260%-ra, a PA/SMA-EPA-é 100%-ra. A legfontosabb műszaki alkalmazásokban a 100%-os szakadási nyúlás tökéletesen kielégítő.

Fröccsszáraz állapotban a három polimer húzószilárdsága is nagyon hasonló volt, a szakítószilárdságban azonban érvényesült az a megfigyelés, hogy minél nagyobb a polimer viszkozitása, annál nagyobb a szakítószilárdság. Kondicionált állapotban a kompaundok húzó- és szakítószilárdsága a nedvesség lágyító hatása révén csökkent.



6. ábra A PA66 és módosított változatainak mechanikai tulajdonságai. Az E-modulus és az ütésállóság fröccsszáraz állapotban (6/A kép) és kondicionálás után (6/B kép); a szakadási nyúlás, a húzószilárdság ( $R_m$ ) és a szakítószilárdság ( $R_B$ ) fröccsszáraz állapotban (6/C kép) és kondicionálás után (6/D kép)

### Vastag falú csövek extrudálása

A három polimerből vastag falú csőszakaszokat extrudáltak 60 mm átmérőjű csigát tartalmazó, 25 L/D arányú extruderen. A csőszerszám kilépő nyílásának külső átmérője 28 mm, a cső belső üregét meghatározó túske átmérője 10 mm volt. A PA66 extrudálásakor a szerszámhőmérsékletet 240–255 °C-on, a PA/SMA extrudálásakor

275–280 °C-on, a PA/SMA-EPA extrudálásakor 280–290 °C-on tartották. A megereszkedést a cső elméleti középpontjának süllyedésével jellemezték. Ez az alappolimer esetében 2,76 mm volt, a falvastagság eltérése meghaladta a 25%-ot. A PA/SMA-ból extrudált csövek középpontja 0,465 mm-rel, a PA/SMA-EPA csövéké pedig mindössze 0,407 mm-rel ereszkedett lejjebb. A módosított poliamidokból készített csövek falvastagság-eltérései  $\leq 5\%$ -on belül voltak, ami kielégíti az ipari gyártás követelményeit.

### *Következtetések*

A kísérletek bebizonyították, hogy *reaktív kompaundálással megnövelhető a PA66 viszkozitása olyan mértékben, hogy a belőle extrudált vastag falú csövek a kalibrálás és hűtés viszonylag hosszú időtartama alatt ne ereszkedjenek meg*. Alkalmas berendezések birtokában a kétcsigás kompaundáló berendezésben módosított PA granulátumot betáplálják a gyártósorba épített egycsigás extruderbe. Ebben kialakul a megfelelő nyomás, amely áthajtja az ömledéket a csőgyártó szerszámon (*1. lehetőség*).

Nem minden extrudáló üzemben van azonban a fenti technológiához alkalmas két extruder. Az ún. egylépcsős eljárásban a kompaundáló extruderből kijövő ömledék nyomását nyomásgenerátorként alkalmazott fogaskerék-szivattyú növeli meg a szükséges mértékben és nyomja át a csőszerszámon (*2. lehetőség*). Ennek az eljárásnak előnye, hogy gazdaságosabb az 1. eljárásnál, mert kimarad a granulálás, a gyártáshoz kevesebb energia, víz és munkaerő kell, az anyagot kevesebb mechanikai és termikus terhelés éri. Hátránya, hogy a kétcsigás extruder és a fogaskerék-szivattyú beszerzése költségekkel jár, amelyek csak bizonyos mennyiség gyártásakor térülnek meg.

A módosított PA66 molekuláláncai olyan hosszúak, hogy a kompaund koncentrátumként is alkalmazható. Ebben az esetben a nagy molekulatömegű módosított PA granulátumból 10%-nyi mennyiséget szárazon összekevernek standard PA66 granulátummal, és ebből a szokott módon, hagyományos egycsigás extruderben állítják elő a csövet (*3. lehetőség*). A cső anyaga bimodális PA lesz, és viszkozitása eléri azt a szintet, amely a megereszkedés meggátlásához szükséges. Más bimodális anyagokhoz képest az ilyen keverékek szilárdsága nagyobb és hosszabb ideig őrzik meg eredeti tulajdonságaikat.

Összeállította: Pál Károlyné

Schneider, H.-P.: Nutzen über Länge = Kunststoffe, 101. k. 5. sz. 2011. p. 81–83.

Bonten, Ch.; Dan Zhang: Reaktive Aufbereitung vermindert „Sagging“-Effekt = Kunststoffe, 101. k. 9. sz. 2011. p. 58–64.