

## Üzemanyagokkal érintkező műanyagok

A petrokkémiai iparban kiterjedten alkalmazzák a műanyagokat, különösen korrozív közegekben. A cikkben nagy sűrűségű polietilén, poliamid és poli(vinilidén-fluorid) ellenálló képességét vizsgálták különböző üzemanyagokkal szemben.

*Tárgyszavak: műszaki műanyagok; petrokkémiai ipar; üzemanyagok; vegyszerállóság; autóipar; üzemanyagtartály.*

### Műanyagok a petrokkémiai iparban

A petrokkémiai ipar teljes feldolgozási folyamatában jelen vannak a műanyagok a kőolaj- és földgázutatástól, a kitermelésen és feldolgozáson keresztül egészen a gépkocsikban való felhasználásig. Példaként lehet említeni a tengeri kőolaj-kitermelésben használt rugalmas csöveket, az olaj- és földgázelosztásban használt csöveket, tartályokat, szivattyúelemeket, bevonatokat stb. *A műanyagok különösen korrozív környezetben jelentenek felbecsülhetetlen előnyt a fémekkel szemben.* Ahogy a fémekből, a műanyagokból is többféle anyagfajta áll rendelkezésre, és az adott alkalmazáshoz a megfelelő típus kiválasztása kritikus lehet a siker szempontjából. Itt most három műanyagcsalád tagjait vetjük össze a kőolajipari alkalmazások szempontjából: *a polietilént (PE), a poliamidot (PA) és a poli(vinilidén-fluoridot) (PVDF).* Az anyagválasztáskor figyelembe kell venni a kiindulási jellemzőket éppúgy, mint azok hosszú távú változását. A műanyagok ugyan kevésbé vannak kitéve a vegyi korróziónak pl. savas közegben, mint a fémek, de ha nem megfelelő a tervezés és a felhasználás, idővel csökkennek mechanikai jellemzőik, hőállóságuk, és duzzadhatnak is a szerves közegekben.

Egy vizsgálatosorozatban különböző műanyagokat tettek ki legfeljebb 6 hónapon át 10–85% etanolt tartalmazó üzemanyagok és biodízel hatásának 40–60 °C közti hőmérsékleten. A mechanikai tulajdonságok követésével értékelték a stabilitást, de permeációs vizsgálatokat is végeztek annak megállapítására, hogy mennyire tartják meg a műanyagok a beléjük zárt üzemanyagot és milyen hatékonyan védik tőlük a környezetet. A PVDF-ről már korábban kimutatták, hogy hosszú időn át sem változik az üvegesedési hőmérséklete, ha üzemanyaggal érintkezik, ezért jó lehetőséget kínál ilyen termékek gyártására.

#### *Anyagcsoportok, vizsgálati módszerek*

A vizsgálatokhoz a jelenleg széles körben használt C, CE10a üzemanyagot és a 20%-os biodízelt választották, de bevették a vizsgálatba a CE85a üzemanyagot, amely

elég agresszív hatású, és hosszú távon várható az elterjedése. Ezekből az üzemanyagokból olyan különösen agresszív verziókat is teszteltek, amelyek *peroxid-származékokat és rézionokat is tartalmaznak*, ezek ugyanis negatívan befolyásolhatják (iniciálják és katalizálják) a műanyagok degradációját. PVDF-ből több fajtát is vizsgáltak az **Arkema** termékei közül (*Kynar 740, Kynar Flex 2850, Kynar Flex 2800*), amelyek a leginkább elterjedtek ilyen alkalmazásokban. Összehasonlításképpen bevettek egy PA12 típust, amelyet ugyancsak használnak üzemanyag-vezetéknek és egy PE-HD típust, amely esetenként ugyancsak szerepel ilyen alkalmazásokban. A tesztüzemanyagok összetétele a következő volt:

- C: 50% toluol, 50% izooktán,
- CE 85a: 7,5% toluol, 7,5% izooktán, 85% etanol,
- CE 10a: 45% toluol, 45% izooktán, 10% etanol,
- B20: 20% biodízel, 80% dízel.

A 40 °C-os hőmérsékletet úgy választották meg, hogy közel legyen az *UL971* által előírt értékhez (az szobahőmérsékletű és 38 °C-os vizsgálatokat ír elő). 60 °C volt az a biztonságos felső határ, ahol még a belobbanás veszélye nélkül lehetett használni az üzemanyagokat. Ezeket a hőmérsékleteket gyakran használják a permeációs vizsgálatokban is. A mintavételeket eleinte rövidebbre választották, hogy követni lehessen az oldószerekkel való telítődést és a korai változásokat, mert 6 hét után már lelassulnak a változások, és 6 hónapig biztosan kialakul az egyensúlyi állapot. Végül 3 nap, 1 hét, 2 hét, 6 hét, 3 hónap és 6 hónap után vettek mintát. A mintákat egy kuktafazékhoz hasonló, nyomásmérővel és egyéb csatlakozásokkal ellátott nyomástartó edénybe helyezték el, amely 11 bar-ig terhelhető 38 °C-on, de szereltek rá egy 6 bar-nál nyitó biztonsági szelepet, hogy a nyomás ne közelíthesse meg a kritikus értéket. Különleges robbanásbiztos szárítószekrényeket használtak a termosztáláshoz, ahol a fűtőelemek nem abban a térben vannak, ahol a minták. A mintahőmérsékletet 4 óránként automatikusan rögzítették.

#### *Mechanikai jellemzők, tömeg- és méretváltozás, permeációs adatok*

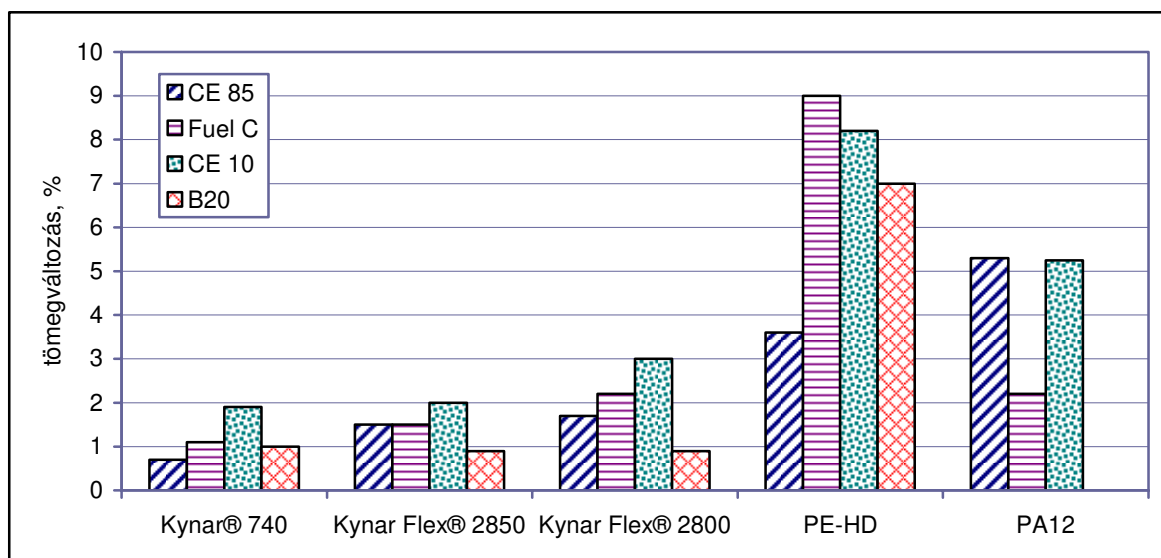
*ASTM 638/I* típusú próbatesteket fröccsöntöttek minden anyagból, a szilárdsági mérést az *ASTM D638* szabvány szerint végezték, a szakítási sebesség 2 inch/min (50,8 mm/min) volt. A teljes próbatest folyadékban volt, majd az adott időpont elérésekor kivették, letörölték és rögtön mérték. A szakítópróbatestekből hőmérsékletenként és anyagonként 40 próbatestet vágtak ki, és ezeken mérték a tömeg- és méretváltozást. A permeációs értékeket vékony (0,015 inch = 0,38 mm) és vastag, 3/8 inch (9,53 mm) külső átmérőjű, 300 mm hosszú csöveken mérték. A szivárgásmentességet nitrogéngázzal feltöltött próbatesten vizsgálták víz alatt. A reprodukálhatóság érdekében anyagonként és hőmérsékletenként három párhuzamost vizsgáltak. Az áteresztést tömegméréssel követték, és a *Fick törvény feltételezésével* számították. A tömegcsökkenést legalább nyolc pontban mérték és a csökkenést egy illesztett egyenesből állapították meg. Különböző intézkedésekkel sikerült a mérési hibát 5%-ról 0,3%-ra mérsékelni.

A permeabilitás nagyon fontos jellemző, különösen többrétegű szerkezetekben, amelyek akár fém alkatrészeket védenek vegyszerektől, akár a környezetet a káros anyagok kijutásától. A *Kynar Flex* pl. föld alatti csővezetékekben használatos diffúziógátló anyagként. Itt nemcsak a környezetet, hanem a többi réteget is védi az üzemanyag hatásától. A mért permeabilitási adatokat az 1. táblázat foglalja össze. Az adatokból látható, hogy a PVDF alapú membránok áteresztőképessége nagyon kicsi az üzemanyagok széles körével szemben, a PA12 nem jó a nagy alkoholtartalmú üzemanyagok esetében, a PE-HD pedig a C és a CE10a üzemanyagok esetében.

1. táblázat

A vizsgált anyagok permeabilitási adatai különböző közegekben  
40 °C-on, g/m<sup>2</sup> nap egységben

Anyag/közeg	CE85a	C	CE10a	B20
PVDF	0,94	0,22	1,8	0
PVDF Flex 2850	1,3	0,4	2,2	0
PVDF Flex 2800	2,25	1,06	4,1	0
PE-HD	12,81	208,3	206,7	14,27
PA12	259,3	19,7	19,3	0



1. ábra 40 °C-on mért tömegváltozások

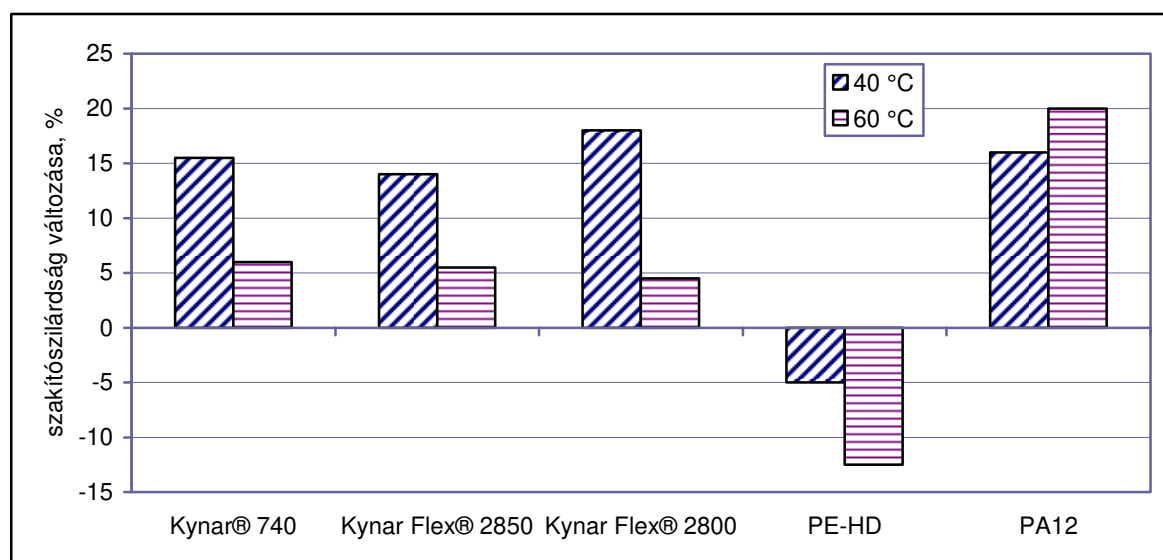
A tömegváltozásokat az 1. ábra mutatja. A tömegváltozás kvalitatív összhangot mutat a permeabilitással (ami nem csoda, hiszen a permeabilitás az oldhatóság és a diffuzivitás szorzata), tehát azok a műanyag/üzemanyag párok, ahol nagy volt a diffuzivitás nagy tömegnövekedést is mutatnak, ami a beoldódott üzemanyag következménye. Ezzel teljes összhangban vannak a szakítószilárdság adatai is (2. táblázat).

A PA12 esetében az alkoholkomponens hatása kettős: kioldja a lágyítót (a termék ridegebbé válik) és beoldódik helyette a polimerbe. A biodízel és a PA12 esetében kisebb a tömegváltozás, és kicsit még nő is a szilárdság az átkristályosodás miatt. A PVDF-nél megfigyelhető szilárdságnövekedés ugyancsak átkristályosodással magyarázható. Az átkristályosodás a részben kristályos polimereknél az üvegesedési hőmérséklet és a kristályos olvadáspont közti hőmérsékleteken jelentkezik. A PE-HD a CE10a üzemanyag kivételével egész jól megtartotta a szilárdságát. A 2. ábra a B20 biodízelben különböző hőmérsékleteken végzett 6 hónapos áztatások hatását mutatja a szakítószilárdságra. A PVDF minták szakítószilárdsága érdekes módon kisebb mértékben csökkent, a PE-HD-nél viszont a csökkenés nagyobb mértékű volt. A biodízel esetében előfordulhat, hogy a szójából készült metil-észter nem stabilizált, és peroxidok képződhetnek benne, ami aztán alkoholok, aldehidek, savak képződését eredményezi, és agresszívebb közegként viselkedik. Az oxidatív hatásra a PE-HD és a PA12 érzékenyebb, mint a PVDF.

2. táblázat

A vizsgált anyagok szakítószilárdságának %-os változása 6 hónapos 40 °C-os áztatás után

Anyag/közeg	CE85a	C	CE10a	B20
PVDF	-0,61	10,72	-2,21	15,49
PVDF Flex 2850	-1,42	4,39	-4,62	14,22
PVDF Flex 2800	-0,79	8,03	8,96	17,92
HDPE	-3,03	-2,91	-13,19	-4,91
PA12	-21,71	6,78	-19,79	16,17



2. ábra Különböző hőmérsékleten B20 biodízelben 6 hónapig végzett áztatás hatása különböző műanyagok szakítószilárdságára

*Az összehasonlító vizsgálatok eredményeként elmondható, hogy a PVDF az üzemanyagok széles körével szemben ellenálló, a PA12 nagy alkoholtartalmú közegekben gyengébben viselkedik, a PE-HD pedig a legkisebb polaritású közegekben viselkedik gyengébben.*

## **Többrétegű műanyag benzintartály**

A legújabb „plug in hibrid” kocsik, mint amilyen a **General Motor’s Volt** kocsi, lényegesen kevesebb szénhidrogén üzemanyagot fogyasztanak, mint a jelenlegiek, ugyanakkor nagy problémát jelentenek a tervezőknek, többek között az üzemanyagtartály megtervezésekor. Mivel a robbanómotor ritkábban megy (akár 45 km-s villamos meghajtású szakaszok is lehetnek), feldúsulnak az üzemanyagpótlók és többletnyomást okoznak. A nyomás deformálhatja az üzemanyagtartályt és így az hozzáérhet más (adott esetben meleg) szerkezeti elemekhez – éppen ezért ezeknek a gépkocsiknak a tartályát vagy acélból készítik, vagy ha műanyagból vannak, akkor fém alkatrészekkel erősítik őket.

A német **TI Automotives** cég 2009-ben elkezdett fejleszteni egy fűvási eljárást (*TATP – Tank Advanced Process Technology*) teljesen műanyagalapú, nyomásálló üzemanyagtartályok gyártására, amely 2012-ben lépett gyártási szakaszba. Az előformát nagynyomású levegővel alakítják, amikor a két szerszámfél még nem záródik teljesen össze, majd a részlegesen megformázott darabot az osztósík mentén kettévágják, ezután egy robot behelyezi az üzemanyag-ellátó rendszer kulcselemeit, majd a szerszám teljesen zár és megtörténik a végső alakítás. A *DMT –Double Molded Tank* technológia ezt még egy lépéssel tovább fejleszti: kezdeti alakítási lépésben előállított héjak közé még egy másodlagos fűvott üzemanyagtartályt hoz létre, és az így kialakított tartály 0,5 bar nyomást is elvisel jelentős deformáció nélkül. Ez duplája annak a nyomásértéknek, amelyet a General Motor’s a *Volt* gépkocsi tüziorganyzott acéllemez tartályai számára maximálisan megenged. A jelenlegi megoldásban a belső tartály teljesen elszigetelt, de ez nem szükségszerű. Az autógyártó OEM cégek érdeklődnek a technológia iránt, és jelenleg egy európai és két ázsiai hibrid autógyártóval van szerződésük bevezetésére. A *DMT* technológiával előállított üzemanyagtartály tömege csak 20%-kal nagyobb, mint az előző *TATP* technológiával gyártotté. Ezt a falvastagság csökkentésével érték el, miközben a gyártási ciklusidő majdnem duplájára nőtt, de a gyártók számára az elérhető tömeg- és árcsökkenés nagyobb előnyt jelent. Ugyanilyen döntő szempont, hogy ne kelljen változtatni a karosszéria és más elemek geometriáján a hibridautókban. Természetesen a fejlesztők nem ülhetnek babérjaikon, mert a könnyű acélszerkezetek gyártása is folyamatosan fejlődik.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Gingras, J., Zerafati, S.: Plastic materials for fuel-handling applications = *Plastics Engineering*, 68. k. 5. sz. 2012. p. 18-20, 22.

Smith, Ch.: TI plugs in to hybrid vehicles = *European Plastics News*, 38. k. 4. sz. p. 16.