

Új fejlesztések a poliamidoknál

Rövid áttekintést adunk új poliamid típusokról, elsősorban adalékokat tartalmazó kompaundokról, amelyeket az autóiparban, a elektromos és elektronikai iparban és a gépgyártásban lehet felhasználni

Tárgyszavak: égésgátlás, fenntarthatóság, természetes nyersanyagok, színező mesterkeverékek, csúsztatók

A poliamidok legfontosabb alkalmazási területei

A poliamidok évtizedek óta vezető szerepet játszanak a fémek műanyagokkal történő kiváltásában. Tulajdonságaik alapján a poliamidok a legsokoldalúbban alkalmazhatók a műszaki műanyagok között. A két legfontosabb típus, a PA 6 és a PA 66 alkalmazási területei lényegében azonosak, mindazonáltal a PA 6 alkalmazásának azonos mechanikai követelmények esetén is korlátjai vannak. Ugyanis a PA 6 hőállósága és hidrolitikus stabilitása kisebb.

A legfontosabb alkalmazás az *autóipar*, ahol a poliamidok egyre nagyobb mértékben jelennek meg a fémek helyett a kisebb méretű alkatrészekről a nagy felületű karosszéria elemekig. Megtaláljuk a poliamidot az igényes motortéri alkalmazásokban is.

A poliamidok jó feldolgozhatósága és kedvező elektromos tulajdonságai alapján már a kezdetektől fogva fő szerepet játszottak az elektromos, majd az elektronikus alkatrészek gyártásában (*E&E alkalmazások*). Itt elsősorban a csökkent éghetőségű típusok kerülnek alkalmazásra. A jó feldolgozhatóság alapján a poliamid előnyösen használható a miniatürizált termékek fejlesztésében.

Széleskörűen használják a poliamidokat különböző *tartós fogyasztási eszközök és ipari készülékek* gyártásában, ahol a mechanikai tulajdonságok mellett a poliamidok jó felületi tulajdonságait hasznosítják. Fogyasztási eszközök közül említésre méltó a poliamidok használata a sporteszközökben, például a síkötéseknél. Jó öregedési tulajdonságai alapján újabban poliamidból készítik a szabadtéri színpadok, stadionok üléseit az olcsóbb PP helyett.

Élelmiszerek, gyógyszerek és más érzékeny termékek csomagolására az oxigénnel, a széndioxiddal és a különböző aromákkal szembeni diffúziózáró hatás teszi alkalmassá a poliamidokat. A csomagolás szempontjából fontos, hogy kiemelkedő a poliamidfóliák szűrő igénybevételével szembeni ellenállása.

A poliamidok tulajdonságai hatékonyan javíthatók adalékokkal, erősítőszálakkal. Ennek is köszönhető, hogy a poliamidalapú kompaundok folyamatosan kulcsszerepet játszanak az új igényes alkalmazásoknál, az elektromobilitásban, a drónoknál és a robotikában is. Az utóbbi fejlesztéseknél már elkerülhetetlen a fenntarthatósági szempontok figyelembevétele is. Jellemző trend a biobázisú poliamidok növekvő használata. Ez az igény főleg a személyes elektronikus termékekben, például a mobiltelefonokban használt poliamidoknál merül fel.

A PA 6 és PA 66 mellett sokkal kisebb mennyiségben a műanyagipar egy sor más poliamidot is használ. A PA 46 és az aromás egységeket is tartalmazó poli-ftálamid (PPA) felülmúlja a PA 6 és PA 66-ot hőállóság tekintetében, de drágábbak is azoknál. Széles körűen használják mind az autóiparban, mind az E&E területen, ahol a használat során magasabb hőmérsékleti követelmények vannak.

Viszonylag elterjedt a PA 11 és a PA 12 is. A PA 11 gyártása 100%-ban megújuló nyersanyagon alapul, a PA 12 nyersanyaga, a laurinsav is gyártható megújuló nyersanyagból, egyelőre inkább butadiénből gyártják. Több olyan poliamid is van – a PA 410, 610, 1010 –, amelynél a savkomponens a ricinusolajból gyártott szebacinsav, így ezek részben megújulók. A fenti poliamidoknak közös jellemzője, hogy a bennük levő hosszú szénlánc következtében viszonylag gyengébb mechanikai tulajdonságok mellett kisebb a nedvességfelvételük, jobb az ütésállóságuk és a kémiai ellenállóképességük. Az autóipar főleg csövek és kábelek alapanyagaként használja ezeket.

A jelen legfontosabb követelménye: égésgátlás – kompromisszumok nélkül

A fenti alkalmazások nagy részében – főleg az új high-tech területeken – alapkövetelmény a lángállóság, mégpedig az amerikai UL94 és az inkább Európában használt izzóhuzalos szabványnak való megfelelés. Amellett, hogy sokszor mindkét szabványt ki kellene elégíteni, a PA kompaundoknak egy sor más tulajdonságra is figyelni kell: a feldolgozhatóság különböző elemeire, a korrózió elkerülésére és a fenntarthatóságra, főleg a recikálhatóságra is. Egy ismert tanácsadó cég tulajdonosa, Avakian szerint egyre gyakrabban vizsgálják a jó éghetőségi tulajdonságok megmaradását a recikálás során. A legtöbb vizsgálat azt mutatja, hogy a halogéntartalmú égésgátlók megtartják hatásukat a recikálás során is, míg a foszfort- és nitrogént tartalmazó égésgátlók hajlamosak a lebomlásra. A kisebb molekulásúlyú, halogéntartalmú égésgátlóknál ugyanakkor felmerül a toxicitás és a korrózió kockázata, ami miatt Európában közel 20 év óta nem alkalmazzák ezeket az E&E területen. A halogénmentes égésgátlók iránti igény elsősorban Európában erős, ahol a 2020-ban elfogadott Zöld Megállapodás és az ezen alapuló szabályozás is a halogénmentes égésgátlók használatát preferálja.

Folyamatosan jönnek ki újabb fejlesztések az égésgátlók területén. Újabban brómozott polimeralapú égésgátlókat is vizsgálnak sikerrel, és a melamincianurát is szóba jön a poliamidoknál. Ígéretesnek tartják a szerves foszforvegyületeket, amelyek nem illékonyak és jól igazíthatók a különböző polimerekhez. Az amerikai **Huber** cég új nitrogén-foszfor technológiát szabadalmaztatott. Az eszerint gyártott égésgátlója a *Safire 400*, amely egy új melamin poli (Zn-foszfát). A cég szerint a termék hatása kettős, fellép a habosodás és a szenesedés is. A *Safire 400* jól használható együtt más foszfinátokkal, vagy a cég által gyártott Al-trihidrát (ATH), illetve a Mg-hidroxid (MDH) alapú égésgátlókkal.

A cég MDH terméke a *Magnifin MDH*, amelyből 30–55%-ot adagolnak a 10–20% üvegszálat tartalmazó PA-kompaundhoz az UL94 V0 fokozat eléréséhez. Ennek a kompaundnak a CTI indexe 600V. Mivel az égésgátló fehér színű por, ezek a kompaundok tetszés szerinti színben gyárthatók. A Huber cég alumínium bázisú terméke a *Martoxid TM-4000*, amely mellett, hogy csökkenti az éghetőséget, a hővezető képességet 2,5 W/(m·K) értékre növeli, és javítja a mechanikai tulajdonságokat is.

Az amerikai **FRX Polymers** cég *Nofia* néven gyártja poli-foszfónát égésgátlóit. A cég közölte, hogy égésgátlóját alkalmasnak találták az elektromos gépkocsiban használt nagyteljesítményű

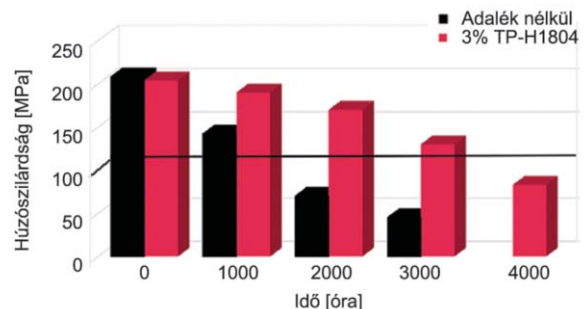
PA kompaund előállítására. Ennek alapján a cég rövidesen *Nofia FR*-t tartalmazó PA alapú mesterkeverékekkel jelentkezik a piacon.

A svájci **Clariant** *Exolit OP* termékcsaládjá kémiaiilag alumínium dietil-foszfinát (DEPAL), amely a cég *EcoTain* koncepciója szerint megfelel a fenntarthatósági követelményeknek is. Poliamidokban az *Exolit UL94 V0* fokozatot eredményez egészen 0,4 mm vastagságig, és emellett magas szinten maradnak az elektromos tulajdonságok (CTI 600V), a hőstabilitás és a mechanikai tulajdonságok is. A cég fejlesztői jelenleg új, az eddiginél jobb izzó huzalos teszteredményt adó *Exolit* típusok fejlesztésén dolgoznak, amelyek ezáltal alkalmasak lesznek felügyelet nélkül hagyható háztartási készülékek gyártására. A cég szerint nő az igény az *Exolit OP* termékcsalád *Terra* nevű típusai iránt, amelyek 100%-ban megújuló alapanyagból állnak. A Clariant cég a halogénmentes égésgátlók iránti kereslet növekedését érzékelve, új kapacitást épít az *Exolit OP* gyártására a cég kínai telephelyén. A beruházás költsége 57 millió euró, üzembehelyezését 2023-ra tervezik.

A német **Budenheim** cég a közelmúltban hozta ki a *Budit 17* típusú halogénmentes égésgátlóját, amely melamin polifoszfat szinergikus adalékokkal. A termék különösen alkalmas az üvegszállal erősített, az E&E területen használt PA kompaundok gyártására. Ezzel az adalékkal az izzóhuzalos vizsgálatnál 800 °C érhető el, az UL 94 V0 0,8 mm felett biztosítható. A termék nem korrozív, és használatkor az égésnél fejlődő füst mennyisége és mérgező képessége kicsi.

Az adalékgyártók további újdonságai

A poliamidok stabilizálása területén a halogén- és rézmentes hőstabilizátorok kerülnek előtérbe, mivel ezeknél nem áll fenn az éghetőség romlásának kockázata. A **Brüggemann** cég újdonsága a *Bruggolen TP-H2062*, amely nem tartalmaz fémet, halogént, és tartós stabilitást biztosít 120–170 °C között. Elektromosan semleges, ezért nem jelent korróziós kockázatot. Még magasabb – 160–190 °C – hőmérséklettartományban alkalmazható a *Bruggolen TP-H1804*. Ennek alapján belső égésű motoroknál motortéri használatra is javasolják. A *Bruggolen TP-H1804* típusal elérhető hatást mutatja az 1. ábra.



1. ábra. A *Bruggolen TP-H1804* stabilizátor hatása 190 °C-on történő öregítésnél

A Brüggemann céggel együttműködve fejlesztette ki a német **Grafe** mesterkeverék gyártó cég *PA-Tekolen* nevű hőstabilizált narancsszínű mesterkeverékét. Erre a nagyfeszültségű, áramalatti komponensek jelölésére használt RAL 2003 színű mesterkeverékre nagy az igény a nagyfeszültségű kapcsolók és a nagyfeszültségű kábelek burkolására, de az elektromos autók gyártásánál is. Ezeknél az alkalmazásoknál nemcsak a mechanikai tulajdonságoknak, hanem a színnek is stabilnak kell maradnia hosszú távon a magas hőmérsékletű használat során. A vizsgálatok szerint a *PA-Tekolen* mesterkeverékekkel 130 °C-on 1000 óra használati idő érhető el színváltozás nélkül. Ugyanerre az alkalmazási területre fejlesztette ki a német **Lanxess** cég hőálló *RAL 2003* narancs festékét poliamidok és más polimerek számára. A *Macrolex Orange HT* oldható, halogénmentes, hő- és időjárásálló.

A **Cabot** új speciális korom (carbon black) terméke, a *Black Pearls 1180HD* nagyon finomszemcsés, amely kiváló színező erővel rendelkezik alacsony adagolás mellett is biztosítva ezáltal, hogy ne romoljanak a mechanikai tulajdonságok. Az alacsony koncentrációnak köszönhetően kisebb az égésgátlóval való kölcsönhatás, aminek köszönhetően javul a lángállóság. Az új koromtermék optimalizált diszpergálhatósága és morfológiája javítja a szigetelőknél releváns CTI indexet és a dielektromos tulajdonságokat.

A fröccsöntésre szánt PA típusok általában tartalmaznak kis mennyiségben kenőanyagot (lubricant) a szerszámtól való leválás segítésére. Ezek az anyagok kicsit nagyobb koncentrációban javítják a folyóképességet is, de óvatosság szükséges, hogy ne lépjenek fel negatív mellékhatások. A német **Baerlocher** cég különböző összetételű csúsztatókat kínál a poliamidokhoz: fémsztearátokat, EBS (etilén-bisz-stearamid) viaszt és speciális szappanként a behénsav ($C_{21}H_{43}COOH$) fémsóit. A cég szakértője szerint a fémszappanoknál fontos a fém és a zsírsav lánchosszának, valamint a vele együtt használt viasz optimális megválasztása. Az alumínium sztearátok kifejezetten javítják a felületi minőséget az üvegszállal erősített kompaundoknál, mégis sok kompaundáló kerüli az alumínium sztearátok alkalmazását, mivel a nagyon nagy folyóképességű por nehezen homogenizálható más adalékokkal. A probléma megoldásaként a Baerlocher cég granulált formában kínálja az alumínium sztearátot, sőt vállalja az igények szerint additív mesterkeverékek készítését is. Ezek a „one-pack” termékek pormentes, pontos adagolást biztosítanak.

A Baerlocher új terméke a *kalcium behenát*, amely amellet, hogy részben megújuló nyersanyagot használ, olcsóbb megoldást kínál a poliamidokban használt kalcium-montanát csúsztató alternatívájaként. Az új termék hosszú szénláncának köszönhetően a migráció nagyobb koncentrációknál is kicsi, ami komoly előny a kisebb molekulású kalcium sztearátokkal szemben.

A Budenheim cég az égésgátlókon kívül ugyancsak a szerves foszforvegyületekre alapozva kémiai habosító adalékokat is gyárt *Budit F* márkanevvel. Poliamidok habosításához a *Budit F24* típust ajánlják, amely vízmentes, azaz kötött vizet nem tartalmaz. Ez a hidrolízisre érzékeny poliamidoknál döntő fontosságú. A cég szerint a Budit F24 a fizikai habosítóknál egyenletesebb cellaszerkezetet, jobb felületet (kevesebb behúzódot) eredményez. Jobb a feldolgozhatóság is ezzel a termékkel, mert a jobb folyóképességnek köszönhetően rövidebb ciklusidők érhetők el a fröccsöntésnél.

Információk poliamidgyártóktól

2022 januárjában jelentette be a belgiumi székhelyű **Solvay Omnix ReCycle** termékcsaládját, az első nagyteljesítményű, legalább 33% reciklátumot tartalmazó poliamidcsaládot. A reciklált hányad 70%-ban ipari, 30%-ban használat utáni hulladékból áll. Az új terméket 50% üvegszállal erősítve kínálják. A cég szerint az Omnix ReCycle tulajdonságaiban felülmúlja a standard PA 6 és PA 66 típusokat, tartósabbak azoknál és nagyon jó felületi minőséget biztosít. A típust elsősorban a háztartási kisgépek gyártására ajánlják, de várható az autóiipari alkalmazás is. A termék a szokásos fröccsgépeken feldolgozható.

A 2020-as Solvay-BASF-DOMO tranzakció lezáródása után 2022 februárjától a *Technyl* márkanevet a **Domo Chemicals** használja. Már forgalmazza teljes Technyl választékot benne a *Technyl 4 Earth*, a *Technyl Star* és a *Technyl Protect* termékeket.

A **BASF** a korábbi Technyl minőségeket saját Ultramid márkaneve alatt forgalmazza. Új terméke a 2022 májusában forgalomba hozott *Ultramid A3U44G6 DC*, amelyet az e-mobilitás

minőségi igényeinek kielégítésére fejlesztettek ki. A BASF ugyanakkor növelte Ultramid termékeinek gyártási kapacitását Indiában reagálva a növekvő keresletre.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Markarian, J.: Powering up polyamids – Compounding world 2022. február p. 35 és
www.compoundingworld.com

Applications of Polyamide/Nylon Products
<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyamide-pa-nylon/key-applications>