

1.4 | Fluortartalmú polimerek új típusai 1.5 | 3.5 | és alkalmazásai

Tárgyszavak: fluorelasztomer; Viton; új típusok; hidegállóság; duzzadás; poli(vinilidén-fluorid); latex; habszerkezet; kompozit; lángállóság.

A fluortartalmú polimerek megjelenésük óta a műanyagok „arisztokráciájához” tartoznak, és ez a jövőben sem fog változni. A fejlesztések eredményeképpen megjelent új típusok közül a következőkben a DuPont Dow Elastomers cég legújabb Viton fluorelasztomerjeit és az AtoFina cég poli(vinil-fluorid) latexből készített habosított termékeit mutatjuk be.

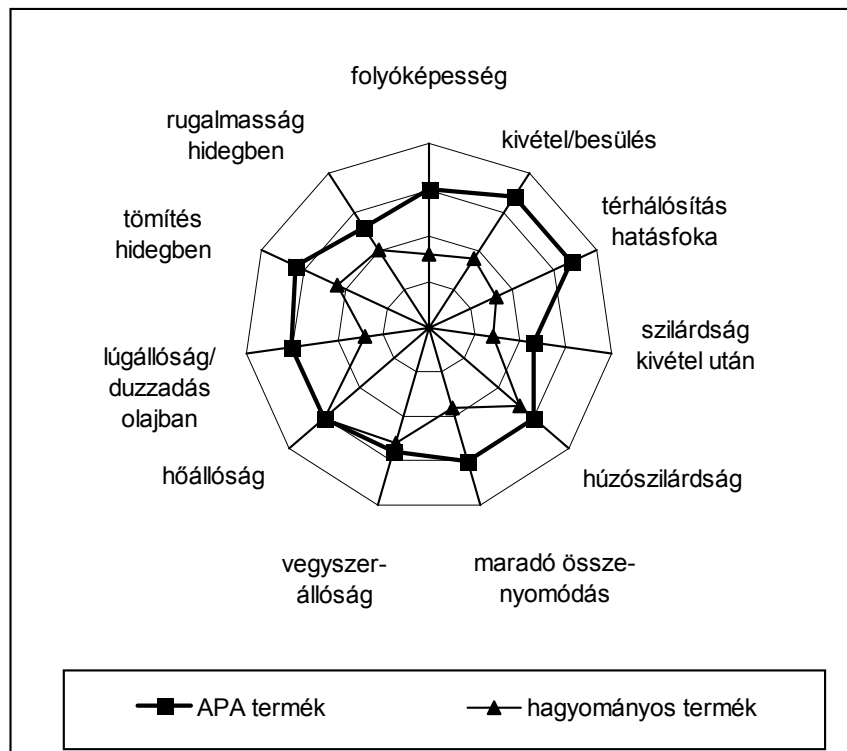
Viton fluorelasztomerek

Az eddig használt fluorelasztomerek számos előnyös tulajdonságuk mellett (jó olaj- és oldószerállóság, vegyszerállóság, hőállóság) bizonyos hátrányokat is mutatnak más elasztomerekhez képest. Ilyen negatívum például a fluorelasztomer-alapú keverékek rossz folyóképessége, a nehézkes feldolgozás (gyakran beragadnak a szerszámba, nehezen vehetők ki a kész darabok); hosszú a térhálósodási idejük, melegen gyenge a tépőszilárdságuk, alacsony hőmérsékleten pedig nem kielégítő a rugalmasságuk. A hátrányok ráadásul többnyire csak egymás kárára javíthatók. A fluorelasztomerek tulajdonságyegyüttesét az alkalmazott monomerek egymáshoz viszonyított mennyisége és elrendeződése, valamint a térhálósításban részt vevő funkciós csoportok mennyisége és elhelyezkedése határozza meg. A reológiai (folyási) tulajdonságokat az elágazottság mértéke határozza meg: minél több az elágazás, annál kisebb a plaszticitás és a hidegfolyás.

Új típusok

A DuPont Dow Elastomers cégnek sikerült tovább javítani a Viton fluorelasztomerek tulajdonságait anélkül, hogy a meglévő egyéb tulajdonságokat rontotta volna (1. ábra). A módosításban szerepet játszott mind a főlánc, mind az elágazások módosítása, de módosultak a láncvégek és a térhálósításhoz használt monomerek is (CSM = cure site monomer). Az új Viton poli-

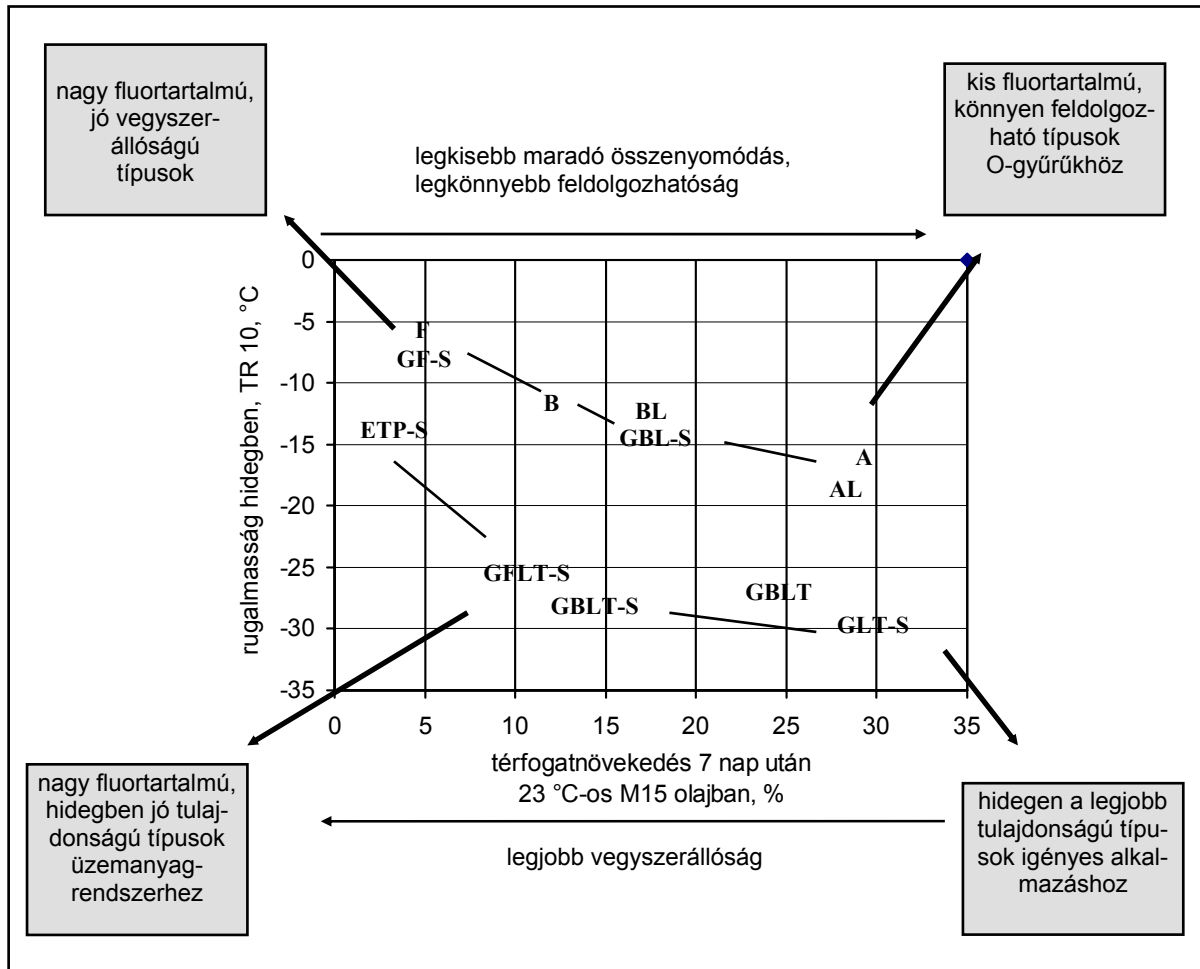
mereket az APA (advanced polymer architecture = továbbfejlesztett szerkezetű polimer) betűszóval különböztetik meg a hagyományos típusoktól. Az új típusok duzzadása és hidegállósága az összetétel függvényében a 2. ábrán látható.



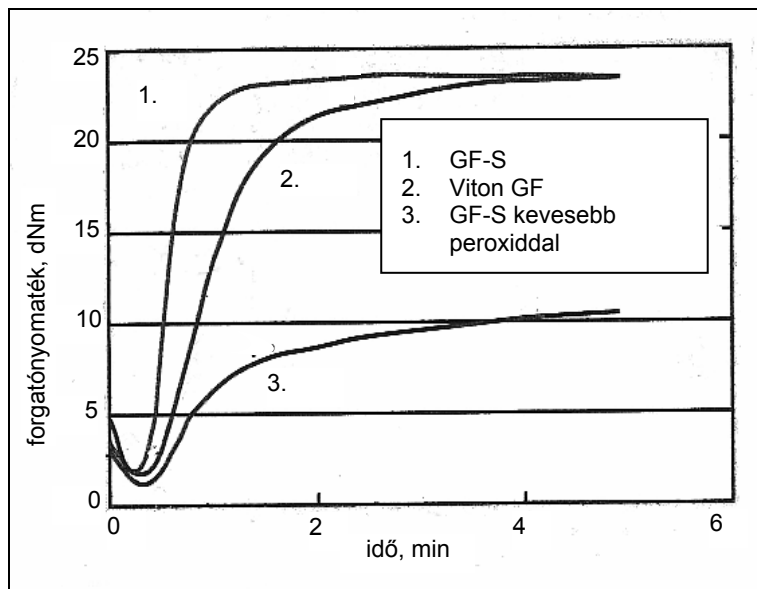
1. ábra Az APA és a hagyományos fluoropolimer tulajdonságainak összehasonlítása

A folyóképesség és a fröccsöntési jellemzők

A jobb folyóképesség miatt lényegesen hosszabb folyási utak érhetők el, és csökken a fröccsnyíláson kilépő anyag duzzadása. Egy vizsgálatban a hagyományos GLT-keverékek mintegy 40%-a hozzátapadt a szerszámhoz, ezzel szemben a GLT-S keverékeknél ez a hányad mindössze 1% volt, tehát alkalmazható az automatikus kivétel. A hagyományos GLT keverékek feldolgozásakor kb. 10 darab után tisztítani kellett a szerszámokat, a GLT-S keverékek esetében még 50 ciklus után sem volt erre szükség. A 3. ábra a Viton GF és GF-S gumik reometriás görbéit hasonlítja össze, amiből látható, hogy még kis peroxidtartalommal is gyors térhálósodás érhető el. Az APA típusokkal elérhető nagyobb térhálósági fokot jelzi a kisebb maradó összenyomódás (a Viton GF ezen értéke 232 °C-on 2 h hosszútávú utókezelés után 73%, 24 h után 44%, a GF-S maradó összenyomódása ugyanilyen körülmények között 26, ill. 20%), valamint a lassú feszültség-relaxáció – még olaj jelenlétében is. Ez ugyancsak javítja a hosszú távú tömítőképességet.



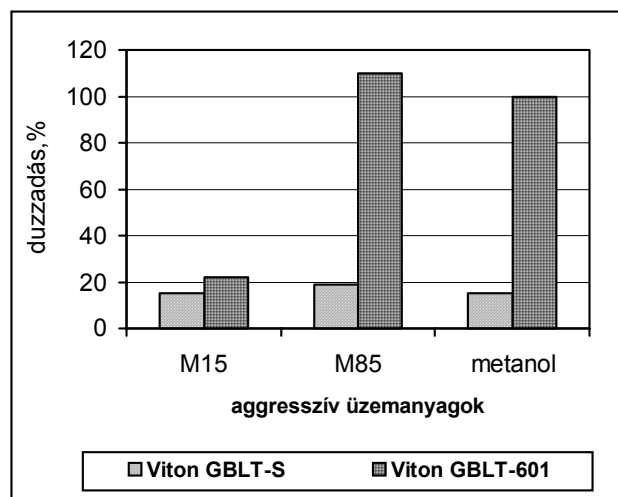
2. ábra Az APA és a hagyományos típusok összehasonlítása



3. ábra Különböző fluorelasztomerek reométerben mért görbéi

Felhasználás alatti jellemzők

A fluorelasztomerek viselkedése alacsony hőmérsékleten nem olyan kedvező, mint más elasztomereké. A polimer szerkezetének megváltoztatása azonban itt is hoz javulást: a GBLT-S gumiból készült O-gyűrűk -43 °C -ig, míg a GBLT típusból készültek csak -40 °C -ig tömítenek megfelelően. A fluorelasztomerek amúgy is jó vegyszerállóságát tovább lehetett javítani a molekulaszervezet módosításával. 70 °C -os, 96%-os kénsavban a GF-S típus szakítószilárdsága 1 hét után 1%-nál kevesebbet változik, szakadási nyúlása is kisebb mértékben, 13%-kal csökken, mint a GF típusé (9, ill. 14,5%). 100 °C -os forró vízben a GBLT-S típus ólom-oxid nélkül is csak 2% duzzadást mutat, míg a GBL típus 7%-ot duzzad. Az új Viton GBLT-S típus a metanoltartalmú üzemanyagokban vagy akár tiszta metanolban is jóval kevésbé duzzad, mint a korábbi típusok (4. ábra). A nagyobb stabilitás és a sűrűbb térháló kb. 20%-kal kisebb üzemanyag-áteresztő képességet eredményez, mint a hagyományos típusok. A piaci várakozások szerint az új típusok iránti érdeklődés miatt az eladások kb. évi 7%-kal fognak nőni, szemben a hagyományos típusok évenkénti kb. 2%-os növekedésével.



4. ábra Egy új és egy régi fluorelasztomer duzzadása agresszív üzemanyagokban 23 °C -on 168 óra után

Lángálló, fluortartalmú polimerhab kompozitok

Az AtoFina Chemical cég philadelphiai (USA) részlegében egy szabadalmaztatás alatt álló technológiát fejlesztettek ki, amelynek segítségével habosítószer alkalmazása vagy ömledékfeldolgozás nélkül poli(vinilidén-fluorid) (PVDF) tartalmú, lángálló polimerhab kompozitokat lehet előállítani. Az

új eljárás az AtoFina Kynar márkanevű PVDF latexére épül, amelyet üvegpap-lannal vagy más erősítőanyaggal kombinálnak. A keletkező, nyílt pórusú kompozit rendkívül kevés füstöt és lángot adott a tűzállósági vizsgálatokban. Az anyag lényegében nem éghetőnek tekinthető.

A Kynar PVDF átlátszó az UV-sugárzással szemben, időjárásálló és még magas hőmérsékleten is vegyszerálló. A lehetséges alkalmazások között szerepel hőformázott tűzgátló panelek gyártása közlekedési eszközökbe, építkezésekhez vagy kőolaj-feldolgozáshoz. Szóba jöhet még kábelvédő csatorna-ként magas épületekben, bevonatként tűzoltóruhák felületén, de védőburok-ként használható olyan, egyébként égésgátolt anyagok felületén is, amelyek kémiai hatással szemben érzékenyek. Lehetséges, hogy a technológia kereskedelmi terjesztését licencceladással próbálják meg elősegíteni.

Nincs szükség habosítószerre

Bár a fluorpolimerek hagyományos módon is habbá extrudálhatók kémiai habosítókkal vagy gázinjektálással, az AtoFina módszer előnye, hogy a latex kombinálható a szál (paplan vagy szövet) hordozóval. Az eljárás első lépése a vázanyag átítatása a vizes alapú PVDF latexszel. A szabadalmaztatás alatt álló eljárás „lelke” egy fagyasztva szárítási módszer (amelynek részletei egyelőre nem publikusak), amelynek segítségével a szerszámba zárt nedves termék száraz, szilárd habbá alakul. Az elpárolgó vizet levegő helyettesíti, és így meglehetősen homogén, nyílt pórusú hab képződik. A fagyasztva szárítás 3–12 órát vesz igénybe, de 60 °C körüli meleg szárítással a ciklusidő 20 percre is lecsökkenthető. A kapott hab sűrűsége a latex szilárdanyag-tartalmától függ. A töltetlen, nem habosított PVDF sűrűsége 1,78 g/cm³; az AtoFina eljárásával készülő habok sűrűsége 0,25 g/cm³ vagy kevesebb. A porozitás 85% vagy annál nagyobb is lehet. Bizonyos sűrűségtartomány vagy különleges habtextúra kialakításához oldószereket is kis mennyiségben hozzá kell adni a rendszerhez az egyenletes pórusszerkezet és eloszlás érdekében.

Az éghetőségi vizsgálatok eredményei

Jóllehet a szabványos éghetőségi mérések még folyamatban vannak, már a kezdeti laborvizsgálatok is azt mutatták, hogy ezeknek a struktúráknak igen jó a lángállóságuk. A technológia legkülönfélébb szál anyagok alkalmazását teszi lehetővé – bevihető üvegszál, szénszál, természetes szál vagy akár vezető fémszál is, vágott szál, hosszú szál paplan, szövet stb. A laborvizsgálatokban egy- vagy többretegű üvegszál paplanokat használtak, amelyek véletlenszerűen orientált vágott üvegszálat tartalmaztak. Egy kb. 10x15 cm-es téglalap alakú próbatesttől kb. 5 cm-re helyeztek el egy propángázlángot, és mérték azt az időt, amely alatt a minta másik felülete átmelegszik, majd átég. Összehasonlításképpen kezeletlen üvegszálpaplant, valamint 1/8" (kb.

3 mm) vastag alumíniumlemezt használtak. Az 1. táblázatban összefoglalt eredmények azt mutatják, hogy a fluortartalmú műanyaghabok kedvező tulajdonságokat mutattak az összehasonlító próbákhoz képest. Az átégés ideje nőtt a hab sűrűségével, valamint az alkalmazott üvegszálak rétegek számával. Bizonyos esetekben az átégési idő nem a vastagsággal arányosan nőtt. A hőelemes mérés azt mutatta, hogy a felületi hőmérséklet az átégés előtt kb. 950 °C volt. Figyelemre méltó, hogy a lánggal szemközi oldal percekig szobahőmérsékletű maradt, akár kézzel is meg lehetett fogni.

A fenti példák is mutatják, hogy a régen ismert fluortartalmú polimerek szerkezetének ill. feldolgozástechnológiájának továbbfejlesztésével új, eddig ismeretlen tulajdonságú, hasznos termékek készíthetők.

1. táblázat

A PVDF-latexből és üvegszálpaplanból készült habok átégetési vizsgálatainak eredményei (10x15 cm-es lapok)

Minta	Vastagság, mm	Szerkezet	Sűrűség, g/cm ³	Átégési idő, s	Átmelegedési idő, s*
1	9,5	PVDF/1 üvegréteg	0,33	80	–
2	9,5	PVDF/1 üvegréteg	0,26	65	–
3	9,5	PVDF/1 üvegréteg	0,21	45	–
4	9,5	PVDF/1 üvegréteg	0,11	40	–
5	9,5	PVDF/2 üvegréteg	0,27	120	>60
6	9,5	PVDF/3 üvegréteg	0,28	130	–
7	15,9	PVDF/2 üvegréteg	0,26	>300	>120
8	19,0	üvegpaplan	0,0155	4	<4
9	3,2	alumíniumlemez	2,7	90	<10

* Az az idő, amíg a lánggal szemközi oldal szobahőmérsékletű maradt.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Eine neue Ära der Fluorelastomere. = Gummi Fasern Kunststoffe, 55. k. 11. sz. 2002. p. 704–706.

Sherman, L. M.: PVDF latex foam composites provide high flame resistance. = Plastics Technology, 48. k. 11. sz. 2002. p. 47, 49.