

Gumi helyett „hőre lágyuló vulkanizátumok” és poliuretánelasztomerek

Tárgyszavak: TPV; gyártók; gyártmányok; autógyártás; vegyszerállóság; hőállóság; motortér; poliuretánelasztomer; görgők.

A klasszikus gumik helyett számos helyen régóta használják az egyszerűbb felépítésű és könnyebben feldolgozható, polimerekkel rokon hőre lágyuló elasztomereket, amelyek különböző típusait különféle elnevezésekkel illetik. Egyik ilyen változatuk a „hőre lágyuló vulkanizátumok”, amelyeknek számos új típusa jelent meg a piacon. Nagy igénybevételnek kitett helyeken pedig szívesen használnak poliuretánelasztomereket.

A hőre lágyuló vulkanizátumok új generációja

A „hőre lágyuló vulkanizátumok” (TPV) legújabb családját, a „*szuper TPV*”-ket egyes drága hőre keményedő gumitípusok kiváltására fejlesztették ki, és azt várják tőlük, hogy az ipar újabb területein növeljék az érdeklődést a hőre lágyuló elasztomerek iránt. A most *megcélzott terület a gépkocsi motorháza, ahol az alkatrészek magas hőmérséklet (135–170 °C), valamint olajok és zsírok egyidejű hatásának vannak kitéve.*

A hagyományos TPV típusokban PP mátrixot kombinálnak EPDM gumival. Az új típusok szerkezete hasonló, de más komponenseket alkalmaznak. A **Dow Corning** cég pl. térhálós szilikongumit oszlat el poliamid vagy hőre lágyuló poliuretán (TPU) mátrixban (összefoglaló rövidítésük: TPSiV). Egy másik, kevésbé egzotikus TPV családban PP marad a mátrix, de EPDM helyett sztirolelasztomerekkel kombinálva (**Teknor Apex, Goodyear Chemical**). Ezeknek a TPV típusoknak kisebb a maradó deformációja, jobb az olajállósága és a tapadása, mint a hagyományos típusoké. Elsősorban különleges igénybevételnek kitett tömítések, diafragmák, fogantyúk felületének fröccsöntésére szánják őket.

Autóipari alkalmazásra szánt típusok

A **DuPont** cég új, „*műszaki TPV*”-ket (ETPV) hozott forgalomba, amelyek *kopoliészter mátrixot kombinálnak erősen térhálósított, módosított etilén/akrilát*

(AEM) elasztomerrészecskékkel. Az ETPV típusok 60 és 90 Shore A keménységben extrudálhatók vagy fröccsönthetők – mindkettőből van normál és hőstabilizált változat. A normál típusok 150 °C-on 1000 órát, a stabilizált típusok 3000 órát bírnak ki. A gépkocsigyártásban alkalmazhatók: gyújtógyertyafedelek, légfékcsövek, üzemanyag-szellőző csövek és még számos hasonló alkatrész céljára. A fejlesztés fő motiváló ereje a motortérben elhelyezett alkatrészekkel szembeni egyre nagyobb villamos követelmény és az illékony gőzök kibocsátását korlátozó, egyre szigorodó szabványok. Azt ETPV-k a 40–160 °C hőmérséklet-tartományban ellenállnak az autóiipari folyadékok hatásának is. Jó eredményeket értek el a még magasabb, 180 °C-ig ellenálló típusok kifejlesztésében. Egy háromrétegű üzemanyag-vezetéknek a külső felületét készítették ETPV-ből, amely közvetlenül érintkezik a magas hőmérsékletű folyadékokkal. A középső réteg diffúziógátló, a legbelső réteg pedig vezető. Az új konstrukció csökkenti az emissziót és olcsóbb, mint az eredeti gumicső, amelyet helyettesít.

A **Zeon Chemicals** kb. másfél éve vezette be új, szuper-TPV családját, amelyben *PA 6 mátrixot kombinál térhálós poliakrilát (ACM) elasztomerrel.* A későbbiekben mátrixként kopolielesztet is kíván alkalmazni. A cél itt is a hőállóság és az olajállóság javítása. A vizsgálat szerint a TPV-k 3000 óra hosszat működképesek maradnak 150 °C-os olajban, és „túlélnek” 175 °C-os rövid idejű hőmérsékletcsúcsokat is. Az új anyagok egyik vonzó tulajdonsága, hogy rendkívül jól tapadnak töltetlen, erősített és hőálló poliamidokhoz, ami a ráfröccsöntés során nagy előny. Jelenleg 80 és 90 Shore A keménységű változatok kaphatók, és hamarosan megjelenik a 70 Shore A típus is. A Zeon anyagai vetekszenek a Dow TPSiV anyagaival, esetenként ellenállóbbak azoknál forró folyadékok jelenlétében.

A **Dow Corning** cégnek természetesen sokféle TPSiV gyártmánya van, és ezek közül ki lehet választani forró vegyszereknek kitűnően ellenálló típusokat. *Egyes alkalmazásokban fémhuzallal erősített PTFE [poli(tetrafluoretilén)] fékfolyadék- és üzemanyag-továbbító csöveket is lehetett poliamidalapú TPSiV típusokkal helyettesíteni.* Az utóbbiaknak jobb a kopásállósága, elfogadható az égésállósága, jó a kihajlással és a korrózióval szembeni ellenállása és mindenekelőtt könnyebb a feldolgozása, ami csökkenti a selejtszázalékot és az általános költségeket. Más TPSiV típusokat inkább a telekommunikációs ipar, a fogyasztói elektronika vagy az orvosi elektronika számára fejlesztettek ki. Mobiltelefonok fedeleinél a TPSiV jó hőállósága, alacsony hőmérsékleten is nagy rugalmassága, kopásállósága, a két komponensű fröccsöntéskor más műanyagok iránti jó tapadása, időjárás-állósága, színezhetősége és rövid fröccsciklusokat lehetővé tevő feldolgozhatósága jelentették azt a tulajdonságegyüttest, amellyel más anyagok nemigen tudtak versenyezni. Fogyasztói elektronikai alkalmazásokban nem elhanyagolható a kellemes tapintás sem.

Sztiroltartalmú TPV-k

A **Goodyear** cég a közelmúltban kezdett alkalmazni egy új térhálós sztirolalapú elasztomer mesterkeveréket hagyományos poliolefinalapú és SEBS típusú hőre lágyuló elasztomerek (TPE) rossz olajállóságának és maradó deformációjának javítására. A *Serel mesterkeverékek sztirol-butadién elasztomert (SSBR) tartalmaznak PP márixban*. PP-vel vagy SEBS-sel keverve az SSBR jó tulajdonságú TPV-eket eredményez, amelyek nedves csúszási súrlódása és tartós tapadása is a pozitív változások közé tartozik. A *Serel* mesterkeverékeknek vannak előtérhálósított és térhálósítható típusai is. Az újfajta TPV típusokkal jobb fogantyúkat, markolatokat vagy tömítéseket lehet készíteni, miközben megmaradnak a TPE-k olyan előnyös jellemzői, mint a kisebb ciklusidő és a tervezés szabadsága. Az új anyagokat villamos kéziszerszámok fogantyúihoz, víz és szennyvízcsövek szigeteléséhez, ablakokhoz és vízi járművekhez szánják.

A **Teknor Apex** cég megmaradt a PP márix mellett, de TPV típusaiban sztirol blokk-kopolimereket (SBC) alkalmaz EPDM helyett. Az így kapott „STPV” jobb rugalmas visszaalakulást, kisebb maradó deformációt mutat (5% 125 °C-on, a korábbi 25–50% helyett). A hagyományos TPV típusoknál 20%-kal nagyobb szakítószilárdságot és forró olajjal szemben jobb ellenállást értek el. A kutatók szerint a javulás oka egy másodlagos nanométeres kemény PS-doménszerkezet létrejötte az elasztomerfázison belül. Ez növeli a térhálósági fokot és növeli a modulust. Az alkalmazási területek itt is tömítések, csatlakozók, villamos szigetelések stb., ahol jobb tulajdonságokra van szükség, de gazdasági szempontból nem engedhetők meg a drágább, „műszaki” típusok.

A **Solvay Engineered Polymers NexPrene 9000** néven vezetett be vulkanizálható hőre lágyuló polimereket. A sorozat jelenleg kilenc típusból áll, amelyek keménysége 40 Shore A-tól 50 Shore D-ig változik. A sorozat a már bevált *NexPrene 1000* jelű elasztomersorozatot egészíti ki, amelyet széles körben használnak a autóiparban, az orvostechikában, az építőiparban és a vízszelésben. A *NexPrene 9000* különleges vulkanizációs technológiát alkalmaz az elasztomerfázis dinamikus vulkanizációjára, amelyet folyamatosan oszlatnak el a poliolefinmárixban. Az új típusok lágyabb fogást, élénkebb színezést és tervezési előnyöket kínálnak.

A **Polyone** cég *OnFlex S* jelű hőre lágyuló elasztomerjei között égésgátolt típusokat is megjelentetett. A 25 és 85 Shore A közti keménységű típusok 1,5 mm-es mintán mérve kielégítik az UL94 V0 fokozat követelményeit, az IEC izzóhuzalos vizsgálatát 960 °C-on, 2 mm vastagság mellett – tehát jól alkalmazhatók villamos és elektronikai célra, de használhatók háztartási gépekhez, kábelekhez és az autóiparban is. A termékek kaphatók előszínezett vagy feldolgozás közben színezhető, semleges tónusokban is.

Melegen önthető poliuretánelasztomerek

A gépgyártás elképzelhetetlen elasztomerek nélkül: rezgés és ütéscsillapító, tömítő, hangszigetelő, erőátvivő szerepük kulcsfontosságú lehet. A hagyományos gumik sokszor alkalmazhatóságuk határaihoz jutottak, ezért helyettük gyakran alkalmaznak jobban terhelhető önthető poliuretán (PUR) elasztomereket. *A hagyományos kaucsukokhoz képest a poliuretánok töltőanyagok vagy lágyítók alkalmazása nélkül is szélesebb keménységtartományban állíthatók elő, és rendkívül jó a behasadással és továbbszakítással szembeni ellenálló képességük és a kopásállóságuk.*

Az önthető poliuretánok alkalmazási területe meglehetősen széles (pl. villás targoncák villáinak bevonata, öntisztító sziták a bányászatban, csőgörények az olaj- és gáziparban, oldószerálló levonókések szitanyomáshoz, nyomóhengerek aratógépekben), ahol nagy szilárdságra és nedvességállóságra van szükség. Ugyancsak a nagy követelményeket támaztó alkalmazások közé tartozik a rugalmas kuplungok közgyűrűje, amelynek nagy ütésekkel kell csillapítania és komoly nyomásnak is van kitéve – mindezt extrém klimatikus körülmények között. A behasadással szembeni ellenállás nagyon fontos pl. olyan hengerbevonatoknál, amelyeket az üvegszálgyártáshoz vagy a szintetikus szálak gyártásához használnak, ill. a fonógépek tárcsáinál, ahol percenként 15000 körüli fordulatszám lép fel. Léteznek speciális PUR elasztomerek alacsony hőmérsékletű alkalmazásokra, és hidraulikafolyadékokkal, olajokkal, nagynyomású vízzel stb. szemben ellenálló típusok is.

Szerkezet és tulajdonságok

A PUR elasztomerek felépítése a gumikhoz képest általában elég egyszerű. Lényegében három fő elemből épülnek fel: izocianátból, polioltól és térhálósítóból. *A jobb minőségű PUR elasztomereket ma többnyire két lépésben szintetizálják: elsőként az izocianátból és a polioltól úgynevezett előpolimert készítenek, amelyet egy második lépésben térhálósítanak.* Az előpolimert egyszerűen összekeverik a térhálósítóval, majd tetszés szerinti formába öntik. Az építőelemek a formában viszonylag gyorsan elasztikus terméké alakulnak. *Az építőelemek kombinációjával nagyon sokféle termék állítható elő, szinte a vevő kívánsága szerint lehet megválasztani a fizikai és a kémiai tulajdonságokat. A tulajdonságokat az ún. merev és lágy szegmensek aránya és szerkezete határozza meg.* Az uretáncsoportok az ún. merev szegmensbe, a polioltok pedig az ún. lágy szegmensbe tömörülnek, amelyeket azonban egymással kémiai kötések kapcsolnak össze, így csak mikrométerű fázis-szeparáció alakulhat ki. A merev és lágy szegmensek mozgásának összjátéka a nyújtás során alakítja ki a kedvező mechanikai jellemzőket. A dinamikus terhelhetőséget és a szakítószilárdságot inkább a merev szegmensek, a rugalmasságot és a gumyszerű jellemzőket a lágy szegmens megválasztása határozza meg. A poliészter-polioltok pl. jó dinamikus tulajdonságokat eredm-

nyeznek, a polikarbonát-poliolok pedig a szokásosnál nagyobb hidrolízisállóságot mutatnak.

Poliuretángörgők raktári kocsikhoz

*A modern polcos tárolórendszerekben mozgó járművek görgői rendkívül nagy igénybevételnek vannak kitéve. A szűk hely miatt a méretek kicsik, a terhelés több tonna, szűk helyen kell megfordulni, nagy dinamikus terhelésnek vannak kitéve az áru felvételekor és lerakásakor. Ha a deformációs energia egy része hővé alakul (ami elkerülhetetlen), az erősen igénybe vett görgők felmelegednek, ami azonban nem veszélyeztetheti a közlekedés biztonságát. A kerekek állás közben nem szenvedhetnek maradó deformációt, különben rázkódni fog a rakomány menet közben. A padló egyenetlenségei, a gyorsítások, lassítások, fordulások komoly kopást okozhatnak, a forgácsok, szilánkok, padlókiszögellések pedig komoly vágó-szűrő hatást fejthetnek ki. Mindezzel együtt a görgőknek rugalmasnak kell maradniuk, különben nagyon megnő a talajra kifejtett nyomás. Ilyen esetekben gumi helyett szívesebben alkalmaznak PUR elasztomert. Szélsőséges igénybevétel esetén szívesen használják a naftiléndiizocianátot (*Desmodur 15*, Bayer AG), amely rendkívül tartós stabilitást és mérettartást tesz lehetővé. Még hosszú állás után sem lép fel maradó deformáció. Az ilyen rendszerek 80 °C-on tartósan, 120 °C-on rövid ideig terhelhetők. Erre akkor van szükség, ha a görgőket terhelés alatt működtetik. A megfelelően kialakított PUR elasztomerek előbb mennek tönkre mechanikailag, mint termikusan. Az ajánlott elasztomer mechanikai hiszterézisciklusa nagyon lapos, ami azt jelenti, hogy jól csillapítja a technikai igénybevételt, mégsem melegszik erősen.*

Még a jól megválasztott anyagok esetében is vigyázni kell azonban az alkalmazási körülményekre. A víz jelenléte a hidrolízis miatt (különösen magas hőmérsékleten) jelentősen gyorsíthatja a kopást és az anyag mechanikai tönkremenetelét. A hidrolízis elsősorban a poliészter típusú lágy szegmenseket támadja, de az uretánkötésekre is veszélyes lehet. Különösen veszélyes az erősen savas vagy lúgos vizes környezet, amely gyorsítja a hidrolízis sebességét. A poliészterszakaszok hidrolízise azonban nem egyszerűen vízzel való érintkezés hatására alakul ki, hanem nagy mennyiségű víz jelenlétében, és akkor is csak hosszú idő után. *Az európai éghajlati viszonyok között alkalmazott poliuretángörgőket nem kell külön stabilizálni, különleges igénybevételek esetén azonban célszerű hidrolízisálló polioloikat használni.*

Természetesen a görgők élettartamát nem csak a kémiai összetétel határozza meg, hanem az alkalmazás fizikai körülményei is. Ügyelni kell a padlók tisztaságára, hogy homok és éles szilánkok ne károsítsák a görgők felületét, és lehetőleg arra is ügyelni kell, hogy hirtelen éles kanyarokkal, hirtelen fékezésekkel és gyorsításokkal ne terheljék túl a görgőket.

Dr. Bánhegyi György

Leaversuch, R.: Super TPVs. = *Plastics Technology*, 50. k. 8. sz. 2004. p. 56–61.

Vulcanisable thermoplastics satisfy a range of applications. = *European Plastics News*, 31. k. 8. sz. 2004. szept. p. 38.

TPEs with added flame retardancy. = *European Plastics News*, 31. k. 8. sz. 2004. szept. p. 38.

Künne, B.; Langenohl, A.; Albus, S.: Höchstleistung auch im Grenzbereich. = *MM Das Industrie Magazin*, 41. k. 2004. okt. 4. p. 42–47.