

Nagy teljesítményű műszaki műanyagok

A nagy teljesítményű műszaki műanyagok jelentősége sokkal nagyobb, mint az a felhasznált mennyiségekből első látásra következne. Az anyagcsoporthoz számos polimerfajta tartozik. Nagy hőállóságuk mellett sok más előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, és ezért alkalmazásuk bővül a villamosiparban és elektronikában, az autó- és repülőgépgyártásban, valamint az orvostechikában.

Tárgyszavak: nagy teljesítményű műszaki műanyagok; hőállóság; poliszulfonok (PSU, PESU, PPSU); poli(fenilén-szulfid); polimerkeverékek.

A műszaki műanyagok gyorsan növekvő része

Nagy teljesítményű műszaki műanyagok (*high performance materials*) alatt a műszaki műanyagok egy kisebb csoportját értjük, amelyek a szokásos műszaki műanyagokét is meghaladó tulajdonságokkal rendelkeznek. A Műanyagipari Szemle 2004/1. számának 81. oldalán mutattuk be a műanyagok anyagpiramisát, amelyből tájékozódni lehet, hogy a műanyagfajtákat műszaki használati értékük szerint hogyan osztják három fő csoportba.

A nagy teljesítményű műanyagok jellemzői azonban (akárcsak kémiai összetételük) erősen különböznek egymástól. Közös jellemzőjük a nagy hőállóság, a 150 °C fölötti terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT). Ezek a műanyagok nem csak átmenetileg bírják a hőterhelést, hanem tartós használati hőmérsékletük is jelentősen meghaladja a szokásos műanyagokét. Ezenkívül még a következő előnyös tulajdonságok jellemzik őket:

- rendkívül jó vegyszerállóság,
- anyaguk önmagában lángálló,
- rendkívül nagy szilárdság és ütésállóság,
- tervezett molekuláris orientálhatóság a feldolgozás során,
- ellenálló képesség nagy energiájú sugárzásokkal szemben,
- biológiai összeférhetőség,
- rendkívüli tribológiai (csúszási/kopási) jellemzők.

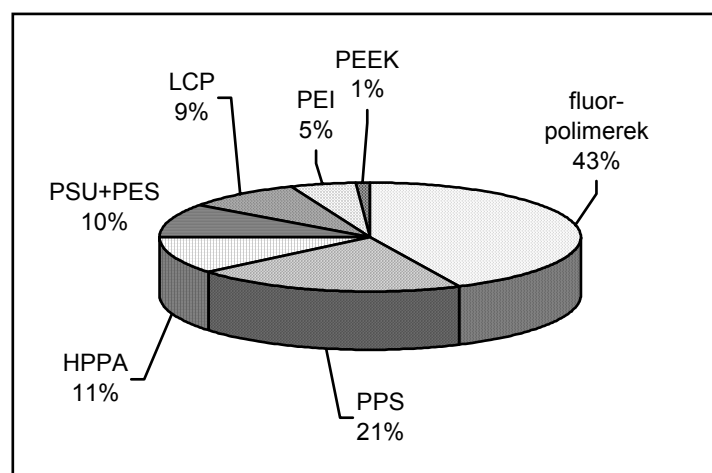
Áruk is széles tartományban (6–70 USD/kg) változik. Viszonylag magas áruk ellenére több ebbe a csoportba tartozó műanyag komoly gazdasági jelentőségre tett szert. 2004-ben teljes termelési mennyiségük elérte a 300 ezer tonnát, értékük a 4,5 milliárd USD-t. Tekintettel arra, hogy műszaki jellemzőik messze meghaladják a tömegműanyagok, sőt még a „közönséges” műszaki műanyagok jellemzőit is, alkalmasak fémek

vagy kerámiák pótlására is, vagy olyan alkalmazások kialakítására, amelyeket korábban egyik szerkezeti anyaggal sem lehetett kielégíteni. Előnyeik között említhető:

- a kis tömeg,
- a szilárdság és szívósság,
- a jó feldolgozhatóság,
- a korrózióállóság,
- a villamos szigetelőképeség.

Kémiai összetételük alapján ezek az anyagok a következő csoportokba sorolhatók (nem egyezik az anyagpiramis szerinti csoportosítással):

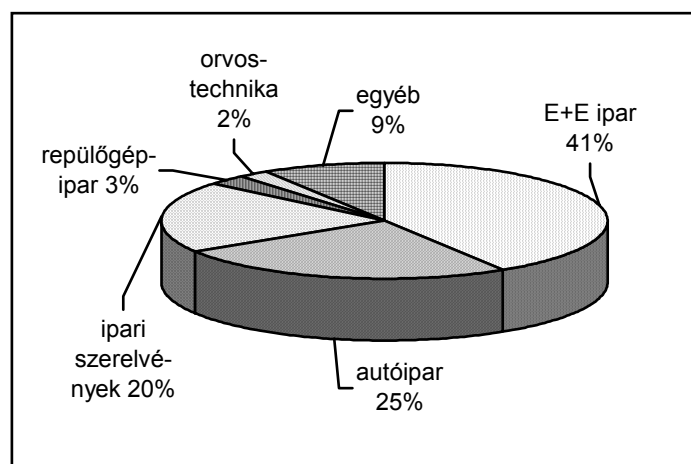
- fluorpolimerek, pl. poli(tetrafluor-etilén) (PTFE) vagy poli(vinilidén-fluorid) (PVDF),
- aromás kénszármazékok, pl. poli(fenilén-szulfid) (PPS), poliszulfon (PSU), poli(éter-szulfon) (PES),
- aromás poliketon és poli(éter-éter-keton) (PEEK),
- poli(éter-imid) (PEI),
- főláncban folyadékkristályos polimerek (LCP),
- merev láncú poliamidok (HPPA).



1. ábra A nagy teljesítményű műszaki műanyagok 2004. évi felhasználásának (300 ezer t) megoszlása a világon anyag típusok szerint.

A különböző csoportokba tartozó polimerek iránt világszerte tapasztalható igényt az 1. ábra mutatja. Az ilyen műanyagok felhasználását főleg az új alkalmazási területek növelik, amelyek elsősorban az elektronikában, az autóiparban és az ipar más területein jelentkeznek. *A repülés és űrtechnika mennyiségi felhasználása nem túl nagy, de reklámértéke továbbra is fontos a alapanyaggyártók számára.* Fontos anyagcsoportokat jelentenek a nagy teljesítményű, hőre lágyuló mátrixszal készített kompozitok, amelyeket többek között ugyancsak a repülés és az űripar használhat fel. *Jelentősen*

növekvő terület az orvosbiológiai alkalmazás (orvosi műszerek, implantátumok stb.). A 2. ábra az alkalmazási területek szerinti becsült megoszlást mutatja. Az adott ipari területhez tartozó különböző termékek ezen műanyagok más és más jellemzőit használják ki, és más súllyal szerepelnek az egyes alkalmazási területen belül. Néhány alkalmazási példát az 1. táblázat foglalja össze.



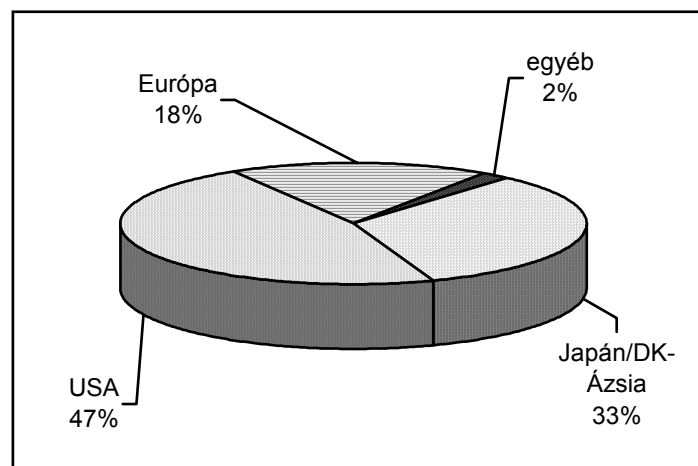
2. ábra A nagy teljesítményű műszaki műanyagok megoszlása felhasználási terület szerint (E+E ipar = elektromos és elektronikai ipar)

1. táblázat

A nagy teljesítményű műszaki műanyagok néhány tipikus alkalmazási területe

Műanyag	Fontosabb alkalmazási területek	Alkalmazási példák
Fluorpolimerek	vegyipar, ipari szerelvények, építőipar, háztartás	készülékek és berendezések erősen korrozív környezetben, korrózióvédő bevonatok, kábel-szigetelések, erősen időjárásálló fóliák, tapadásgátló bevonatok
PPS	villamosipar, elektronika, autóipar, repülőgépipar	motoralkatrészek, kapcsolók, áramkörhordozók, motortérbeli alkalmazások, hűtővízkör, üzemanyagrendszer, szerkezeti alkatrészek
Nagy teljesítményű amorf műszaki műanyagok (PES, PSU, PEI)	villamosipar, elektronika, járműgyártás, repülőgépgyártás, orvostechika, élelmiszeripar, háztartás	alkatrészhozók, csévék, LC-kijelző fólia, olajkeringető rendszer, motoralkatrészek, reflektorok, dialízismembránok, sebészeti berendezések, mikrohullámú edények, csecsemőedények

Műanyag	Fontosabb alkalmazási területek	Alkalmazási példák
LCP	villamosipar, elektronika, távközlés, orvostechika	dugaszolóaljzatok, szenzorok, csatlakozók, csipkártya-leolvasók, mobiltelefonok, pipetták, adagolók, sebészeti berendezések
Nagy teljesítményű poliamidok (HPPA)	járműgyártás, orvostechika, építészet	motortérbeli alkalmazások, olajsűrű, beszívócső, dialízisszivattyúk, csövek és szűrők, szemüvegek, vízrendszer, átfolyásmérő
PEEK	járműipar, repülőgépipar, ipari szerelvények, villamosipar, elektronika, orvostechika	motortér, olajkeringető rendszer, hidraulika, kábelszigetelések és átvezetések, fogaskerekek, félvezetőgyártásban használt alkatrészek, implantátumok, sebészeti berendezések



3. ábra A nagy teljesítményű műszaki műanyagok felhasználása földrajzi területek szerint

A világ régiói az egyes típusokból eltérő mennyiséget használnak fel. A fluorpolimerek és az amorf hőálló polimerek (PES, PSU, PEI) piacából az egyesített észak-amerikai piac (USA/NAFTA) kb. 50%-kal részesedik, míg Japánban és Délkelet-Ázsiában a PPS és az LCP polimerek alkalmazása számottevő, az összesből 50% fölötti részesedéssel. *Európa mindössze a PEEK területén vezető felhasználó (54%).*

A felhasználás földrajzi térségek szerinti megoszlását a 3. ábrán mutatjuk be. Jelenleg a legnagyobb felhasználó az USA, de a délkelet-ázsiai térség gyors növekedési

üteme azt mutatja, hogy átvehetik a vezető szerepet. Európa, iparának lassú növekedése miatt veszít jelentőségéből, de a nagy teljesítményű műanyagok növekedési üteme itt is figyelemre méltó.

*Az eredeti várakozásoktól elmaradva a nagy teljesítményű műszaki műanyagok a világ összes műanyag-felhasználásának ma is kevesebb, mint 1%-át teszik ki, de jó minőségű, hasznot hozó termékként megvetették a lábukat a piacon, és a gyors növekedés azt mutatja, hogy még van tartalékuk. Világszerte 7%-os a növekedés, ami Ázsiában 9%-os, Amerikában 6%-os Európában pedig csak 4%-os. A különböző területeken található főbb piaci szereplőket és márkaneveket a 2. táblázat foglalja össze. Az új gyárak és új gyártók is Ázsiában várhatók. A **Degussa** saját pozícióját erősítendő ezen a téren tulajdonrészt vásárolt egy kínai cégben, amely önálló eljárást dolgozott ki PEEK és PES előállítására, és saját gyártó kapacitásai vannak.*

2. táblázat

A nagy teljesítményű műanyagok márkanevei és gyártói

Műanyag	Gyártó	Márkanév
PTFE	DuPont Dyneon Elf-Atochem Solvay	Teflon Hostaflon Kynar Solef
PPS-kompaundok	Albis Plastics Chevron Phillips Solvay Ticona	Tedur Ryton Primef Forton
PES/PSU	BASF Solvay	Ultrason E,S Radel/Udel
PEI	GE	Ultem
LCP	Ticona DuPont Solvay Sumitomo	Vectra Zenite Xydar Sumika Super
PEEK	Victrex	Victrex

A poli(fenilén-szulfid) (PPS) és alkalmazásai

A PPS semmiképpen nem tekinthető új műanyagnak, hiszen már vagy 30 éve ismerik, mégis csak az utóbbi években sikerült stabilan megkapaszkodnia a műszaki műanyagok piacán. A felhasználás növekedése elsősorban a lineáris PPS típusra érvényes, amelynél még hőállóbb a térhálós PPS. *2004-ben ebből a műanyagból mintegy 40 ezer tonnára volt igény, amelynek nagy része a csendes-óceáni térségre koncentrálódik, hi-*

*szén itt található meg legnagyobb sűrűségben a villamos- és elektronikai ipar. Ezt az ázsiai térséget követi Amerika, majd még kisebb mennyiséggel Európa. A PPS iránti igény a közeljövőben becslések szerint 50 ezer tonna/évre fog emelkedni. A **Ticona** és a **Kureha Industries** vegyes vállalata, a **Fortron Industries** erre az igénynövekedésre próbál felkészülni újabb üzemek létesítésével (Japánban) és a meglévők kapacitásának növelésével (az USA-ban). Szingapúrban egy további üzem létesítésének lehetőségeit vizsgálják. A **Fortron Industries** már eddig is a világ legnagyobb PPS-szállítója volt, és ez várhatóan még inkább így lesz a megvalósuló beruházások következtében. A fő felhasználók, az elektronika mellett a jármű- és a repülőgépipar, amely egyre több fémet próbál kiváltani nagy teljesítményű műanyagokkal és kompozitokkal. Az elmúlt évek energiaár- és nyersanyagár-növekedése valamint a szállítási költségek növekedése az PPS árat is megnövelte. A legnagyobb igény továbbra is az erősített típusok iránt mutatkozik, amelyek erősítőanyag-tartalma elérheti a 65%-ot is.*

A PPS-t p-diklórbenzolból és egy kénvegyületből állítják elő. A terméknek mind a lineáris, mind a térhálós változata por alakú, amelyek olvadáspontja 285 °C, és üvegesedési hőmérsékletük is hasonló (85–100 °C), az utókristályosítás hőmérséklete pedig 110–135 °C. A lineáris PPS előállítására szolgáló technológia abból az 1967-es eljárásból fejlődött ki, amelyet eredetileg a térhálós változat gyártására találtak ki. A lineáris típus hőállósága is kitűnő, a maximális alkalmazási hőmérséklet 240 °C körül van. A lineáris PPS-ből többek között egy többlépcsős folyamat segítségével műszaki szálak is kialakíthatók. A granulátumot extruderben hevítik fel, majd egy megadott hőmérsékleti intervallumban nyílásokon préselik át – ez szabja meg a kialakuló szálak tulajdonságait. A további feldolgozás során a primer szálakat tovább nyújtják és hőkezelésnek vetik alá, aminek eredményeként nagyon jó tulajdonságokkal rendelkező szálak jönnek létre. A szálakat erősített termékek (szőtt és nemszőtt kelmék, filcek) előállítására használják. Készülnek üvegszállal, szénszállal vagy más polimerszállal együtt szőtt, vegyes kelmék is.

Módosítatlan lineáris PPS-ből készülnek csökkentett éghetőségű fóliák és lemezek is extrúzióval. Ezzel a tulajdonságprofíllal az anyag felhasználható vegyszertartályok, motortérbeli alkatrészek, vékony falú repülőgép- és egyéb járműelemek gyártására. Vannak erősített és egyéb módosított granulátumok is, valamint belőlük készült félkész termékek. Az erősített PPS-ből készült termékek egyre több területen bizonyították hasznosságukat. Erősítőanyagként üveg-, szén- és aramidszálakat, valamint acélszálakat használnak. A szálerősített PPS típusok szinte bármelyik szokásos műanyagfeldolgozási módszerrel feldolgozhatók. Mivel az anyag magas hőmérsékleten mechanikailag stabil, rövid ciklusidők érhetőek el. A lineáris PPS feldolgozásakor csak fizikai változás következik be (lényegében lehülés ömledékállapotból szilárd állapotba), míg a térhálós műanyagokban kémiai reakcióknak is le kell játszódniuk, ami több időt igényel.

A PPS-ből készült termékek mintegy 80%-át fröccsöntéssel állítják elő. Ide tartoznak a különféle elektronikai kapcsolók, dugaszolóaljzatok, autóiipari alkatrészek (pl. vízpumpa dugattyúja és háza). Speciális PPS típusokat fúvással is fel lehet dolgozni vékony falú, de mechanikailag stabil termékekké (pl. a légbevezető cső autókban). A PPS-ből készült alkatrész 40%-kal könnyebb, mint a korábban könnyűfémből készült

változat. A motortérben található PPS-ből gyártott merev falú csövek és PPS-szállal erősített elasztomercsővek, vezetékek is (pl. köztes hűtőcsövek, olajkeringető hidraulikacsövek, üzemanyagcsövek). A szervokormányokban eddig aramidszállal erősített csöveket használtak, de azok túl merevek voltak; a rugalmas PPS szállal erősített csövek jobban hajlíthatók, ellenállnak a vibrációnak, csökkentik a zajt. A rövid idejű hőterhelés maximum 160 °C, a tartós terhelés maximum 140 °C lehet. A szilárdság ezeken a határokon belül nem függ a hőmérséklettől. A köztes hűtővezetékeket vagy akár az egész egységet is el lehet készíteni PPS-ből fúvással. A „hideg” oldalt, ahol a hőmérséklet 150–160 °C, már korábban is gyártották műanyagból, a forró oldalt, ahol 2 bar nyomás és 205 °C hőmérséklet uralkodik, még nem. A *Fortron 1115L0* típusú PPS-ből fúvással készült darab azonban ilyen körülmények között is használható. *Az igen stabil polimer jól hegeszthető, nagyobb szabadságot enged meg a tervezőknek a forma kialakításában, és lehetővé teszi különböző funkciók integrálását.* Az egység merev és rugalmas részei így ugyanabból az anyagból készülhetnek, és a rugalmas komponensek alkalmasak a keletkező vibráció felvételére.

A PPS-t használják a tömítéstechnikában is: pl. egy PTFE tömítést PPS karman-tyúval öntenek körül. Itt is több funkció egyesíthető egy termékben. A PTFE gondoskodik a dinamikus tömítésről, és van egy speciális, ráöntött elasztomertömítés is a rendszerben, sőt egy beépített érzékelő is, amely a motorvezérlést tájékoztatja. Régebben ezt a darabot alumíniumból készítették – a műanyagos megoldás azonban olcsóbb és kisebb tömeg beépítésével jár.

A PPS szálak hő- és vegyszerállósága fontos a szűrőközegek gyártásában. PPS vágott szálal tartalmazó szűrőket sikerrel alkalmaztak ipari porszűrőkben (erőművekben, cementgyárakban stb.), ahol erős vegyi- és hőterhelésre lehet számítani.

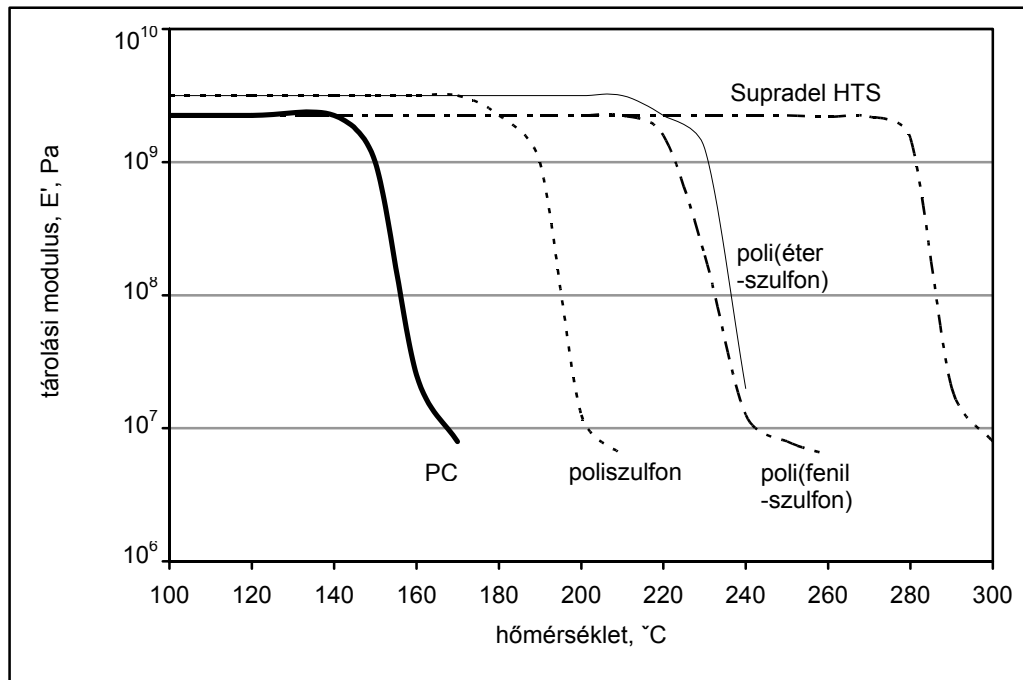
A PPS-tartalmú szálerősítésű kompozitokat szívesen használja a repülőgépipar, mert mérettartóak a repülés során fellépő 100 °C körüli hőmérséklet-ingadozás ellenére, lángállóak és könnyebbek a könnyűfémeknél is. *Korábban a repülőgépek össztömegének 7%-a készült kompozitokból, ma ez a hányad 20%-ra emelkedett.*

A hőállóság az elektronikai eszközökben és a háztartási gépekben is fontos szempont. Számos kapcsolót, dugaszolóaljzatot, csiptartót ma már hagyományos műszaki műanyagok helyett inkább nagy teljesítményű műszaki műanyagból készítenek, mert a korábbiak már nem bírják a korszerű eszközökben fellépő hőterhelést. *A háztartási gépgyártásban előnyt jelent az anyagában lángálló PPS, amelyhez már nincs szükség további adalékokra, hogy teljesítse az éghetőségi követelményeket.* A PPS csekély vízgőzáteresztő képessége és alkalmassága élelmiszerrel való érintkezésre ugyan csak megkönnyíti a konyhai eszközökben történő alkalmazást.

Poliszulfonok és alkalmazásaik

A nagy teljesítményű műszaki műanyagokon belül *a poliszulfonok családjának egyik nagy előnye, hogy amorf szerkezetük miatt többnyire átlátszóak vagy áttetszőek* – ellentétben a részben kristályos anyagokkal, amelyek a fényszórás miatt többnyire átlátszatlanok. Üvegesedési hőmérsékletük azonban olyan magas (*4. ábra*), hogy kristályosság nélkül is a hőálló műanyagok kategóriájába kerülnek, így fémek vagy üveg

helyettesítésére is alkalmasak bizonyos területeken. *A piacon jelenleg lényegében háromféle poliszulfon kapható, a szűkebb értelemben vett poliszulfonok (PSU), a poli(éter-szulfonok) (PES) és a poli(fenil-szulfonok) (PPSU).* Természetesen lehetőség van ezek különböző ötvözeteinek előállítására is, amelyek önálló termékként is megállják a helyüket.



4. ábra Néhány nagy teljesítményű műszaki műanyag üvegesedési hőmérséklete a polikarbonáttal összehasonlítva

A Solvay Advanced Polymers mindhárom poliszulfontípust kínálja, a PSU-t Udel, a PESU-t Radel A, a PPSU-t Radel R márkanéven. A keverékek Mindel márkanéven jelentek meg. A keverékek hőállósága a komponensek közti értékre állítható be, és több más tulajdonságot is a kívánalmaknak megfelelően lehet finoman hangolni. A poliszulfonok előnyei megegyeznek más nagy teljesítményű műszaki műanyagokéval; jellemző tulajdonságaik a hőállóság, a tartósan magas üzemi hőmérséklet, a merevség, a szilárdság, az ütésállóság, a vegyszerállóság (többek között savakkal, lúgokkal szemben), a mérettartóság. A poliszulfonok ütésállósága a polikarbonatéval vetekszik, és nem mutat feszültségrepedezési hajlamot. A Solvay fejlesztésének eredményeként megjelent egy új hőálló polimer is Supradel HTS márkanéven, amely 265 °C-os üvegesedési hőmérsékletével rekorder az amorf műanyagok piacán.

Az egyedülálló tulajdonságprofil miatt ezeket a polimereket szívesen használják az egészségügyben vagy az ivóvízrendszerben. Itt kihasználható a hidrolízisállóság, a klórral és vízkővel szembeni ellenálló képesség, a biológiai összeférhetőség, a nem toxikus jelleg, a sterilizálhatóság, a forró vízzel szembeni ellenállás. A poliszulfonok nyomásállósága és a forró vízzel szembeni vegyi ellenállása olyan jó, hogy akár a ko-

rábban rézből készült elosztók kiváltására is alkalmasak. A tervezők az utóbbi időben egyre többet adnak az esztétikai jellemzőkre – többek között klinikai alkalmazásokban is – és itt előny a szép, víztiszta, ugyanakkor műszakilag megbízható műanyagok alkalmazása. A poliszulfonok eredetileg sárgás vagy borostyán színűek voltak, de az évek elteltével a technológia odáig fejlődött, hogy ma már halványsárga vagy gyakorlatilag színtelen polimereket is elő lehet állítani (pl. *Udel P-1700 HC*, *P-3700 HC*, *Radel A-300 CL 128*, *Radel R-5800 TR*).

A poliszulfonokat is szívesen használják a repülőgépek belső terében többek között jó lángállóságuk, csekély füstképző hajlamuk, jó színezhetőségük miatt. A *Radel R-7000 TR* átlátszó polimer családot éppen ebből a célból fejlesztették ki (pl. térelválasztók, vitrinablakok gyártására). A standard PESU típusok mellett vannak különösen nagy merevségű, szálerősített típusok is, pl. 30% üvegszállal. Ezeket (pl. a *Radel AG-340* vagy az *AG-360* típusokat) inkább a villamos és az elektronikai ipar, valamint az autóipar használja (fényszórók, motortérbeli alkalmazások).

A keverékeket *Mindel* márkanéven hozzák forgalomba, azon belül is három fő csoportban, amelyeket A, B és S jelzéssel láttak el. A *Mindel A* csoport anyagait főként felületek bevonására fejlesztették ki. Az üvegszállal erősített típusokat elsősorban olyan helyeken használják, ahol a jó vegyszerállóságra, villamos szigetelőképesre, lángállóságra, tartós hőállóságra van szükség (pl. olyan kisműködésű kapcsolókban, amelyekben a poliészterek és a poliamidok stabilitása már nem kielégítő). A *Mindel S* olyan keverék, amely tulajdonságait tekintve a polikarbonát és a PSU közé esik. A *Mindel* sorozatba tartozó ötvözetek egyike sem kompatibilis, tehát kétfázisú szerkezetet mutatnak, ezért opak (áttetsző) jellegűek. Ilyen keverékekre ott van szükség, ahol a tiszta komponensek közé eső tulajdonságprofilra van szükség.

A poliszulfonok hagyományos módszerekkel (fröccsöntéssel, extrúzióval, fóliafűvással, fűvással) feldolgozhatók. Ahol a forró ömledék problémát okozhat (pl. vékony falú termékek esetében), a feldolgozás megoldható speciális oldószerek segítségével is. A fröccsöntéshez a fröccsgepek plasztikáló egységét 400 °C-ra fel kell tudni melegíteni. A termék jellegétől és néhány más paramétertől függően a fröccsgegységben a hőmérsékletet PSU feldolgozásakor 325 és 400 °C közé, a szerszámhőmérsékletet 100 és 170 °C közé kell beállítani. PESU és PPSU feldolgozásakor az ajánlott hengerhőmérséklet 360–400 °C, a szerszámhőmérséklet 120–190 °C. A jó hőstabilitás következtében a feldolgozási hulladékok problémamentesen regenerálhatók, majd szárítás után a friss anyaggal együtt újrahasznosíthatók. A 25%-nál nagyobb visszadolgozási arányt azonban minőségi okokból kerülni kell.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Wunderlich, W.: Hochleistungskunststoffe. = KunststoffTrends, 2005. 1. sz. p. 28–29.
Reitzel, G.; Reuschel, G.: Polyphenylensulfid (PPS). = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 132–138.
Göttgens, S.; Sanner, W.: Polysulfone (PSU, PESU, PPSU). = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 139–142.