

Fluorpolimerek alkalmazása az egészségügyben és az autóiparban

A fluorpolimerek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, azonban eddig nem tudták feldolgozni őket a hőre lágyuló műanyagoknál szokásos termelékeny módszerekkel. Szerkezeti módosítással sikerült ezt a problémát megoldani, ami a fluorozott polimerek számára új alkalmazási területeket nyit meg.

Tárgyszavak: poli(tetrafluor-etilén); szinterezés; egészségügy; implantátum; autóipar; fröccsönthető PTFE.

Fluorpolimerek választéka

A műszaki haladás, valamint az alkalmazók és törvényhozók által felállított követelmények miatt az egészségügyben alkalmazott polimerekkel szembeni igények folyamatosan nőnek. Manapság nem elég, hogy az adott polimerből a megfelelő alakú és mechanikai erőt elviselő termék létrehozható legyen, hanem a technológia beépített és nélkülözhetetlen elemét kell, hogy képezzék. Adott esetben sterilizálhatónak vagy hőállóknak kell lenniük, megkövetelik a nem toxikus jelleget vagy a vezetőképességet, esetleg célzott hatóanyag-leadást várnak el tőlük vagy reakcióba kell lépniük bizonyos testszövetekkel. Ma már a fluorpolimerek rendelkezésre álló széles skálája mindezen követelményeknek eleget tud tenni – jóval többre képesek, mint az egyszerű teflonbevonatok, amelyeket eredetileg tribológiai okokból vagy a háztartási edények felületének védelmére vezettek be.

Az alappolimer persze ma is a poli(tetrafluor-etilén) (PTFE), amely számos márkánév alatt kapható, pl. *Teflon (DuPont)*, *Kynar (Arkema)*, *Halar (Solvay)*, *Dyneon (Dyneon/3M)*. A PTFE olyan jól ismert előnyökkel rendelkezik, mint a jó tribológiai sajátosságok, a jó vegyszer- és hőállóság. Hátránya viszont, hogy ömledék-módszerekkel (pl. fröccsöntéssel) nem dolgozható fel, csak szinterezéssel. Extrudálása is csak speciális, szinterezési módszerekkel lehetséges, vagy közvetlenül porbevonatként lehet olyan felületekre felvinni, amelyek a hőkezelést kibírják. A PTFE szerkezetének bizonyos módosításai (elsősorban a kopolimerizáció) lehetővé teszi, hogy a kapott polimerek nem csak fröccsönthetők, hanem nagyon érdekes speciális tulajdonságokat is mutatnak. A módosítás lényegében abból áll, hogy a PTFE lánc *fluoratomjait bizonyos helyeken hidrogénre, klórra vagy CF₃ csoportra cserélik ki*. Ez csökkenti a polimerláncok közti kölcsönhatás illeszkedésének szorosságát és a kristályosságot, aminek hatására az eredetileg csak a bomlási hőmérséklet fölött olvadó PTFE normál hőre lágyuló kopolimerré alakul át.

Vesedializátor

A biokompatibilis, szagtalan és íztelen poli(vinilidén fluorid) (PVDF) gyakran fordul elő orvostechikai alkalmazásokban. A leggyakrabban előforduló márkanevek: *Dyflor* (Evonik), *Kynar*, *Solef* (Solvay) és *Dyneon*. Szívesen használják pl. dializátorok készítéséhez. A dialízis egyfajta vértisztítás, amelyet elsősorban vesebetegeken végeznek egy félig áteresztő membrán segítségével. A membrán pórusain az elektrolitok, a karbamid és a húgysav akadálytalanul áthatolnak, a nagyobb fehérjemolekulák és a vörösvértestek azonban visszamaradnak. A membrán vérrrel szemközti oldalán csírámentes víz áramlik. Az ozmózis hatására a kismolekulás anyagok átáramlanak a tiszta vízbe, amely kimossa őket a vérből. A dialízis veszélye az, hogy ha a dialízishez használt víz szennyezett, idegen testek kerülhetnek a páciens vérébe. Ezt támogatják a fizikai folyamatok is, hiszen az esetleges szennyezések koncentrációja a vízoldalon nagyobb, mint a vérben. Ha ilyen szennyeződésre sor kerül, immunreakciók, láz léphetnek fel. Ennek a veszélynek a kiküszöbölésére általában megkövetelik, hogy az *USA Gyógyszerkönyv* szerinti gyógyászati minőségű vizet kell használni. Ahhoz, hogy ez a feltétel teljesüljön, a vizet igen gondosan szűrni kell, és el kell belőle távolítani a csírákat, majd a minőség romlása nélkül kell eljuttatni a pácienshez. A dialízishez használt víz készítéséhez és eljuttatásához használt berendezéseknek meg kell felelniük az orvosi berendezésekre vonatkozó *93/42/EGK Európai Irányelv IIB osztályának* és ezt bizonyítani is kell. A mikroorganizmusok megtapadását gátolja, hogy a PVDF +150 °C-on gőzzel sterilizálható. A PVDF-ből kis felületi érdességű termékek készíthetők, ami megkönnyíti a felületek hatékony tisztítását. Csak így érhető el ugyanis, hogy az esetlegesen megtapadó szennyezések a felületről leoldhatók és eltávolíthatók legyenek. A nemesacéllal szemben a PVDF a sók által okozott korrózióknak is ellenáll.

Analitikai edényzet

A fluoropolimerek további alkalmazási lehetősége a *mikrohullámú feltárás*. A nyomelemek meghatározásához a mintát teljes mennyiségében oldatba kell vinni, de úgy, hogy közben ne szennyeződjön. A feltáráshoz nevezett művelet során nyomást alkalmaznak és valamilyen energiát, manapság egyre gyakrabban mikrohullámot. Ez természetesen erős igénybevételt jelent a felhasznált edényzet számára is. Az edényeknek vegyileg ellenállóknak kell lenniük, a feltáráshoz alkalmazott sav nem támadhatja meg az edény falát. A bevitt energia és a megnövekedett nyomás komoly mechanikai igénybevételt is jelent. A feltárás során a hőmérséklet 200–260 °C-ra is emelkedhet. A részben exoterm reakciók tovább gyorsulnak az emelkedő hőmérséklet hatására, és így szinte autokatalitikussá válnak. Ezzel a folyamat oly mértékben felgyorsítható a normál (izoterm) feltáráshoz képest, hogy az már komoly idő- és pénzmegtakarítást jelent. A kvarcüveg nem bírja az ilyenkor létrejövő hőmérséklet és nyomás együttes hatását. A PEEK, amely egy nagy teljesítményű, vegyszer- és hőálló polimer, általában szélsőséges körülmények között is használható, de a forró salétromsavat az sem bírja, és a mikrohullámokat sem engedi át a kellő mértékben (vagyis nemcsak az oldat, hanem az edény fala is melegszik a mikrohullámok hatására). *Az egyet-*

len megoldást a fluorpolimerek jelentik, azon belül is az átlátszó, fröccönthető perfluor-alkoxi (PFA) polimerek. Ezek -200 és $+260$ °C között használhatók, nem tapadnak hozzájuk a szennyeződések és a legagresszívabb savaknak is ellenállnak. A feldolgozási hőmérséklet (380 és 450 °C között) elég magas, ezért feldolgozásuk különleges felkészültséget igényel. Egy svájci cég, a **Gemü GmbH** pl. ilyen és hasonló fluorpolimerek feldolgozására specializálódott. Ennek része az, hogy a szerszámokat speciális, fluorálló acélból készítik, és az esetlegesen fejlődő, mérges fluortartalmú gázokat hatékony szellőztető rendszerrel vezetik el. A fröccsszerszámokat víz segítségével 150 °C-ra temperálják, ami nagy nyomást okoz a keringető rendszerben. A plasztifikáló rendszer természetesen ugyancsak speciális, fluorálló acélból készül.

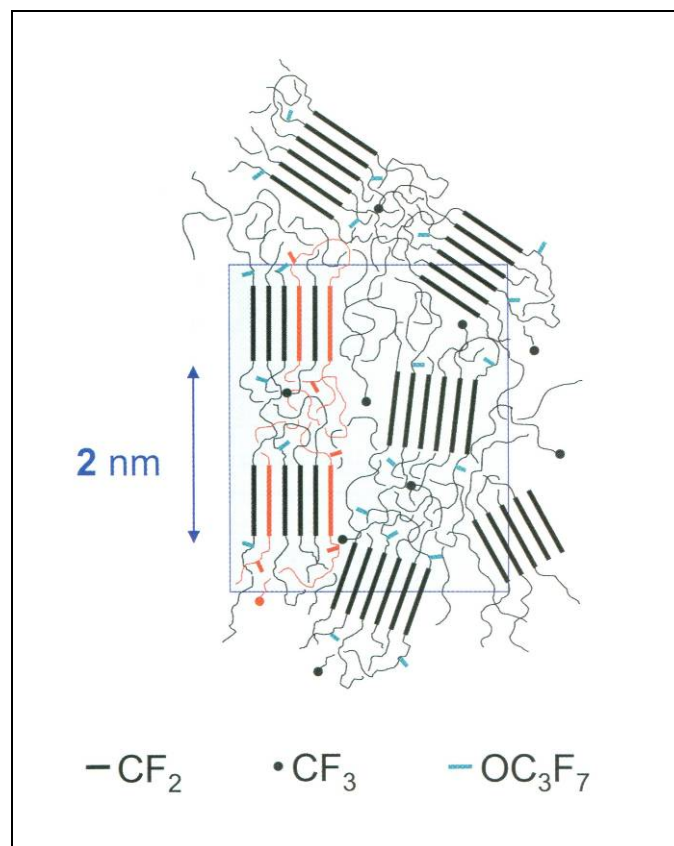
Ki nem aknázott lehetőségek

Az eddig elmondottak messze nem merítik ki a fluorpolimerekben rejlő lehetőségeket – ezt mutatják a különféle egyetemeken folyó kutatások. Egy brazil egyetemen (Sao Paulo) kimutatták, hogy PVDF implantátumokat elektromos térrel stimulálva és kihasználva az anyag piezoelektromos jellegét elő lehet segíteni az ún. osteoblastómák növekedését, vagyis a csont növekedését. Elképzelhető, hogy a törött csontok gyógyulását a jövőben PVDF implantátumokkal lehet gyorsítani. Állatkísérletekben bizonyították, hogy a tisztán titánból készült implantátumokkal szemben a titánt és PVDF-et alkalmazó implantátumok esetében gyorsabb volt a gyógyulás és a csontnövekedés folyamata. Természetesen itt csak egy sikeres kísérletről van szó, az alkalmazás egyelőre távol áll a bevezetéstől. A PVDF piezoelektromos tulajdonságai sok más területen is hasznosak lehetnek, pl. a halláskárosodottak fülimplantátumaiban. A PVDF membrán a frekvenciától és az amplitudótól függő villamos jeleket ad, ezért bizonyos fókig eljátszhatja a dobhártya szerepét. Megfelelő méretezéssel elérhető, hogy a villamos jel összemérhető legyen az idegingerületkével, ezért elvben elképzelhető olyan implantátum készítése, amely külső villamos erőforrás nélkül is segít a halláskárosodottakon. Ebben az alkalmazásban jól jön a PVDF kitűnő feldolgozhatósága és biokompatibilitása.

Módosított PTFE autóipari alkalmazásai

A cikk elején szó volt róla, hogy a PTFE egyedülálló tulajdonságspektrumot mutat, de alapállapotban nem lehet hőre lágyuló technikákkal feldolgozni. A *Moldflon* nevű módosított PTFE termék azonban lehetővé teszi, hogy alkalmazzák a megszokott, nagy formaszabadságot biztosító feldolgozási technológiákat (pl. a fröccsöntést). Ez kevesebb hulladékot és jobb felületminőséget jelent, mint a szinterezés, vagy a félkész termékek forgácsoló megmunkálása, ami a normál PTFE esetében megszokott. A három lépés (prézelés, szinterezés, forgácsolás) helyett elegendő egy lépést (pl. körülfröccsöntést) alkalmazni a feldolgozás során. A PTFE vastagbevonatokat eddig vagy izosztatikus prézeléssel, vagy előgyártmányok felhasználásával készítették. Az első esetben a bevonandó tárgyra ráprézelik a port, majd szinterezik, a másik esetben először a külső réteget állítják elő előgyártmány formájában, és ebben helyezik be

utóbb a bevonásra váró alkatrészt. A *Moldflon* esetében egyszerű ráfröccsöntés is elegendő, amely mindkét előbb említett módszernél egyszerűbb és sorozatgyártásra jóval alkalmasabb. PTFE-ből nehezen készíthetők pl. gömbcsuklók. A *Moldflon* fröccsöntése nem könnyű, jól kell ismerni a szerszámot és nagy feldolgozási tapasztalattal kell rendelkezni, hiszen a *Moldflon* olvadáspontja 320 °C, ömledék-hőmérséklete 360 °C körüli, a szerszámhőmérséklet pedig 260 °C. A ráfröccsöntéshez használt alkatrészt értelemszerűen elő kell melegíteni, majd melegen be kell helyezni a fröccsszerszámba. A mérettűrés miatt adott esetben távtartó és rögzítő elemeket is alkalmazni kell a központi elem pozicionálásakor. Annak érdekében, hogy az ömledék e pozicionáló elemek közelében ne fagyjon meg túl korán, ezeket is elő kell melegíteni. A fröccsöntés során a pozicionáló elemeket visszahúzzák, ami tovább bonyolítja a szerszámot. A termék minőségét alapvetően befolyásolja, hogy a fröccsöntésben szereplő számos paramétert kellően optimalizálták és betartották-e.



1. ábra A hőre lágyuló módszerekkel feldolgozható módosított PTFE szerkezete: a kristályos lamellákat amorf szakaszok választják el egymástól, a tulajdonságokat alapvetően a kristályos részeket összekötő molekulák (piros színnel jelöltek) szerkezete határozza meg

A polimer szerkezete és tulajdonságai

A gömbcsuklók csúszó felületei állandó, időnként ütésszerű nyomó igénybevételnek vannak kitéve és a motor közelében még magas hőmérsékletnek is. A nyomás

és a hőmérséklet ingadozása megköveteli, hogy az anyag nyomásálló legyen, ugyanakkor bizonyos feszültségrelaxációra is szükség van. A kopási igénybevétel miatt kis súrlódási együtthatóra és jó kopásállóságra van szükség. A kenés nélküli működés kisebb fenntartási költséget és nagyobb megbízhatóságot jelent. Az 1. ábra mutatja vázlatosan a *Moldflon* szerkezetét. A részben kristályos polimerek szilárdságát (és főként szakadási nyúlását, ütésállóságát) alapvetően befolyásolja a kristallitokat összekötő molekulák száma, hossza, rugalmassága stb. Az összekötő molekulák valamilyen okból nem kristályosodnak együtt a lamellás kristallitokkal (többnyire azért nem, mert kopolimerizáció vagy polimerizációs hiba miatt „hibákat” tartalmaznak) vagy az amorf részben végződnek, vagy átnyúlnak a szomszéd kristallit területére. A *Moldflon* különlegessége a normál PTFE-vel szemben az, hogy a kristallitok mérete kb. 10-szer kisebb, ezért rövidebb molekulák is elegendően azok összekötésére. A rövidebb molekulák egyben csökkentik az ömledék viszkozitását is – ezért lehet a *Moldflont* fröccsöntéssel, extrúzióval vagy transzferöntéssel feldolgozni. Még ömledék alapú szálhúzás is lehetséges: igen vékony és sima felületű szálak képződnek. Az apró kristályok szoros és egymáshoz kapcsolódó elhelyezkedése miatt a *Moldflon* rendkívül nyomásálló és kismértékű hidegfolyást mutat. A kristallitokon belüli elcsúszási lehetőségek olyan száraz kenést kölcsönöznek az anyagnak, mint ami a grafit, molibdén-szulfid vagy a mikronizált PTFE por esetében ismert. Ez biztosítja a jó kopásállóságot is. A *Moldflon* jellemzőit más perfluorozott műanyagokkal az 1. táblázat hasonlítja össze.

1. táblázat

Néhány perfluorozott műanyag jellemzőinek összehasonlítása

Tulajdonság	PTFE	Módosított PTFE	Moldflon	PFA ¹	MFA ²	FEP ³
Sűrűség, g/cm ³	2,13–2,20	2,13–2,19	2,14–2,18	2,12–2,17	2,12–2,17	2,12–2,17
Szakítószilárdság, MPa	35	35	20–30	30	30	25
Szakadási nyúlás, %	450	600	200–400	400	350	350
Húzómodulus, MPa	500	650	400–600	550	500	550
Tartós terhelés hőmérséklete, °C	260	260	260	250	240	190
Hővezető képesség, W/m.K	0,22–0,23	0,22–0,23	0,22–0,23	0,22	0,22	0,2
Dielektromos tényező, ϵ_r	2,15	2,15	2,1	2,1	2,2	2,15
Éghetőség, UL94 szerint	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MFI ⁴ (372/5), g/10 min	0	0	2–15	2–20	5–30	1–30

¹ PFA : perfluor-alkoxi polimer.

² MFA: tetrafluor-etilén és perfluor-metil-viniléter kopolimerje.

³ FEP: perfluorozott etilén-propilén kopolimer.

⁴ MFI: folyási index.

Megoldandó problémák és lehetőségek

A *Moldflon* normál körülmények között feldolgozva korrozív hatással van az acél alkatrészekre. A csiga és a henger gyártására PFA (perfluor-alkoxi polimer) és FEP (fluorozott etilén-propilén) esetében bevált többek között a német **Uddelholm Deutschland GmbH** által gyártott *Hastelloy C4* és *Inconel 625* ötvözet. A szerszámok anyagaként leginkább a nikkel, a nikkelötvözetek vagy – acélok esetében – speciális védőbevonatok jönnek számításba. Az ömledékek nyírásérzékenységét nagy beömlőnyílásokkal lehet kompenzálni. Kisebb termékeknél a hidegcsatornás rendszer tömege sokszor nagyobb, mint magáé a terméké, de szerencsére a jó újrafeldolgozhatóság miatt a beömlőcsonkok könnyen visszadolgozhatók a termékekbe. Sokfészkés szerszámoknál ügyelni kell arra, hogy a nyomás és a befröccsöntési sebesség egyenlő legyen a fészkekben – ezzel biztosítható ugyanis az egyenletes minőség.

2. táblázat

A *Moldflon* típusok néhány autóiipari alkalmazási területe konkrét példákkal

Alkalmazási terület	Példa
Motor	Tömítések a nagynyomású injektorban és szelepekben Tömítések a termosztátban és a hűtőkör többirányú szelepeiben Tömítések dugattyús szivattyúkban Kábelvédőcsövek
Kormányoszlop	Légzsákok folyadék hajtóanyagának tartálya Védősapka az elfordulásmérőhöz
Kerekek	Dugattyúgyűrű/memóriatömítés, vezetőgyűrű kompresszorban (mechanikus lengéscsillapító és szintszabályozó alegysége)
Katalizátor	Fúvott védőcsövek lambda-szonda számára Rögzítés körülöntéssel
Ülés	Tömítés az aktív ülésrendszer kompresszorában
Fék	Vezető és extrúziógátló elemek az ABS/kipörgésgátló rendszerben
Első világítás	Memóriatömítések a fényszóró mosóegységében

Azzal, hogy a *PTFE tulajdonságait sikerült kombinálni a fröccsönthetőséggel*, számos olyan új alkalmazási lehetőség nyílt meg. Noha a *Moldflon* még csak az ipari bevezetés fázisában van, máris sok újszerű megoldás született. A kompaundálás segítségével tovább lehet bővíteni a potenciális termékek és alkalmazások körét. A 2. táblázatban néhány lehetséges autóiipari alkalmazási területet és példát sorolunk fel, amelyeknél extrúzió vagy fröccsöntés segítségével állítják elő a terméket. Ezen kívül alkalmazható fúvás, mélyhúzás, de félkész termékekből (pl. extrudált elemekből) forgácsolással is készíthetők termékek.

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

Tholen, P.: Nicht nur gut für die Zähne = Kunststoffe, 99. k. 2. sz. 2009. p. 90–92.

Widmann, K.; M. Schlipf, M.: Nur ein Schritt statt drei = Kunststoffe, 99. k. 12. sz. 2009. p. 66–69.

www.quattroplast.hu