

Újra népszerűek a hőre keményedő műanyagok

A hőre lágyuló műanyagok több évtizedes egyeduralkodása után ismét kezdik megbecsülni a hőre keményedő műanyagokat. Kicsit körülményesebb feldolgozni őket, de sokkal olcsóbbak a nagy teljesítményű, hőálló hőre lágyuló műanyagoknál. A gépgyártók igyekeznek a feldolgozást gyártmányaikkal megkönnyíteni, az alapanyaggyártók pedig új típusokat fejlesztenek.

Tárgyszavak: hőre keményedő műanyag; BMC – üvegszálaspoliésztermassza; fenol-formaldehid; műanyag-feldolgozás; RTM; villamosipar; járműipar.

Az alapanyag ingadozó minősége, a újrarendelés nehézségei és a hiányzó szimulációs programok miatt a hőre keményedő műanyagok iránti kereslet az elmúlt évtizedekben nagyon erősen lecsökkent. Újra felfedezték azonban, hogy ezek értékes és nagy teljesítményű műszaki műanyagok, amelyekkel kiválthatók az olyan meglehetősen drága polimerek, mint pl. a PPS vagy az epoxigyanták. A BMC (bulk molding compound, üvegszálaspoliésztermassza) hőtágulási együtthatója pl. hasonló az acéléhoz, ezért fémbetétek körülfröccsöntéséhez kiválóan alkalmas. A fröccsszerszám hőmérséklete 130 °C, a polimeré mindössze 30 °C, ezért kényes elektronikus alkatrészek is kíméletesen tokozhatók vele. Feldolgozását előplasztikált tabletták transzferöntésével vagy fröccsöntéssel végzik. Fröccsöntéssel rövidebb ciklusidő érhető el, de nagyobb az üvegszálak nem kívánt rendeződésének és a darab vetemedésének veszélye.

Kicsit nehezebb feldolgozni a BMC-t, de érdemes

A **Siemens** cég már hosszú idő óta fröccsönt készülékházakat hőre keményedő műanyagból, de a szemcsés, könnyen pergő típusok helyett egyre inkább *átter a BMC felhasználására, mert az ebből készített termékek sokkal jobban megőrzik használat közben a méreteiket.* A BMC tészta- vagy kittszerű anyag, amely ránézésre a savanyú káposztára emlékeztet. Ezt az alapanyagot bálákban szállítják, és a fröccsgépbe speciális tömőberendezéssel táplálják be. A cég úgy döntött, hogy regensburgi üzemét teljesen BMC feldolgozására állítja át, mert ez az anyag nem vesz fel nedvességet, innen ered méretállandósága, de ez a tulajdonság szavatolja a gyártmányok mechanika és villamos tulajdonságainak állandóságát is.

A BMC feldolgozását a cégnél 1998-ban vezették be, és a feldolgozógépeket a **Fuhr-Bucher** cégtől vásárolták. Többszörös tulajdonosváltás után a fröccsgépek és a

tömőberendezés gyártása is a **Sumitomo (SHI) Demag** céghez került, amely a tömőberendezést fröccsgepeibe integrálta, vezérlését összekapcsolta a fröccsgepek NC5 vezérlésével, a tömőnyomás szabályozhatóságával megoldotta a folyamatos betáplálást.

A Siemens cég BMC-feldolgozó üzemének bővítéséhez az új feldolgozógépeket már a Sumitomo (SHI) Demag cégtől rendelte meg, amely szavatolta, hogy az új termelőberendezések felépítése és alkatrészei tökéletesen azonosak lesznek a régiekével, ezáltal a feldolgozóüzem továbbra is kipróbált eljárásaival és megbízható paramétereivel dolgozhat, és ezek új, 2000 kN-os fröccsgepein is érvényesek lesznek.

A szerszámok tervezésétől és elkészítésétől kezdve a fröccsöntésig és a szerelésig valamennyi műveletet a regensburgi üzemben végeznek el. *A BMC feldolgozása ugyanis speciális hozzáértést igényel.* A technológia szokatlansága már az anyag betáplálásánál kezdődik. A géphez tartozó 100 literes előtétartályba a gépkezelő egyszerűen három BMC-bálát helyez be. A *Poly 100* típusú hidraulikus csigás tömőberendezés innen továbbítja a masszát a szállító- és fröccsöntő csigához. Az anyagszállítás folyamatos, a fröccsöntés folyamatát nem kell leállítani. Az anyag előrehaladását optikai érzékelők felügyelik. Abban a pillanatban, amikor az utántöltés szükségessé válik, megindul a tömőcsiga forgása. A csiga előtt kialakuló tömőnyomást egy érzékelő méri és a tömőcsiga fordulatszámával szabályozza. A nedves massa egy oldalsó töltőkamrán keresztül jut be a szállítócsigát tartalmazó hűtött hengerbe. Mivel a térhálósodásnak csak a szerszámüregben szabad beindulnia, a henger és a fúvóka hőmérsékletét 35–40 °C között kell tartani.

A feldolgozási folyamat lényeges része a gőzök elszívása. A BMC kötőanyagának, a poliésztergyantának fontos összetevője a sztírol, amely részben komonomerként, részben diszpergáló és feldolgozást könnyítő adalékként szerepel. Ezt mind a tömőberendezésnél, mind a szerszámnál el kell szívni, mert nem kerülhet be a munkahely légterébe. Mérések igazolják, hogy a légtérben a sztírolkoncentráció mélyen a határérték alatt van. Az elszívó távolítja el a levegőben lebegő szennyeződések is.

A fröccsszerszám hőmérséklete 160–170 °C. A BMC massa csak a szerszámüregben válik folyóssá, a meleg szerszámfalon megolvadva kitölti a szerszámot és megindul a térhálósodási reakció. A gyors térhálósodás következtében a ciklusidő fél percnél rövidebb.

A két új *Systec 160* típusú gépen hatfészkés fröccsszerszámokban heti hat napon át három műszakban vezetékvédő kapcsolók házát és fedelét gyártják. Mindkét gépnél lineáris kezelőberendezéssel veszik ki a szerszámból a kész darabokat, amelyeket szállítószalagra helyeznek. Ez a sorjátlanítóba viszi őket, ahol PA granulátum szórásával távolítják el a felesleges anyagot.

A sorjaképződést igyekeznek határok között tartani. Miután a műanyagot a szerszámüregbe fröccsentették, a szerszámban vákuumot hoznak létre, majd a szerszámzáró erő rövid idejű levételével kiengedik a levegőt, az ismételt szerszámzárás után pedig utánnomással teljesen kitöltik a szerszámüregét. Minél vékonyabb a sorja, annál kisebb az utómegmunkálás költsége, ez pedig a szerszám minőségétől függ. Ezért a hőre keményedő műanyagokat feldolgozó szerszámokat a cégen belül készítik el, és gondoskodnak azok rendszeres ápolásáról és karbantartásáról.

Az **Underwriters Laboratory**, a **General Motors** és a **Valeo** cég az SPE [Society of Plastics Engineers, az (amerikai) műanyagmérnökök egyesülete] hőre keményedő műanyagok részlegének 2012-es konferenciáján javasolta, hogy határozzák meg a *villamos hajtású járművek* töltőrendszereire, huzalozására, az alváz, a reflektorok és más alkatrészek anyagára vonatkozó követelményeket.

A Underwriters Laboratory 1990 óta vesz részt a villamos hajtású gépkocsik alkatrészei biztonsági szabványainak kidolgozásában. Az ilyen gépkocsik elmúlt években gyorsan növekvő száma szükségessé teszi egy jól kiépített töltőrendszer kiépítését. Ebben kiemelt szerepet kell kapniuk a műanyagoknak, de a gyártóknak előre tudniuk kell, hogy gyártmányaiknak milyen követelményeket kell kielégíteniük.

A Valeo a gépkocsik lámpáinak kialakításában érdekelt. A halogén, a xenon (HID és a LED reflektorok után valószínűleg a lézer is megjelenik. Ez együtt jár a lámpák anyagának változásával, amelyek között ott lesz a BMC is.

A General Motors a villamos hajtású gépkocsik alvázat sajtolná vinilgyantával átítatott üvegszövetből és üvegszálból álló SMC-ből (sheet moldig compound). Kísérleti darabok már készültek, ezeket a szakhatóság bevizsgálta. Eszerint a műanyag alváz elviseli ütközéskor a terhelést. Szükség volna azonban a szabványra.

A fenol-formaldehid gyanta módosítása nanorészecskékkel

A járműgyártásban a szállal erősített műanyagok alkalmazásával igyekeznek csökkenteni a járművek tömegét, ezáltal az üzemanyag-fogyasztást. Mivel a járművek építőelemeivel szemben támasztott követelmények között hangsúlyozottan szerepel a csekély éghetőség, mátrixanyagként egyre nagyobb érdeklődés irányul a fenol-formaldehid gyanták iránt. Ez a gyanta ugyanis kémiai felépítése következtében, égésgátló adalék hozzáadása nélkül is nehezen gyullad meg és nehezen ég, tűz esetén kevés füstöt képez és égésgázaiban (a szén-monoxidon kívül) nincsenek mérgező vegyületek. További előnye a jó vegyszerállóság és az olcsó ár. Az utasszállító repülőgépekben és sínjárművekben a csomagtartó polcokat/rekeszeket, az oldalfalakat, a burkolatokat gyakran készítenek olyan szállal erősített lapokból, amelyek mátrixanyaga fenol-formaldehid. A poliészterrel vagy az epoxigyanta mátrixszal szemben viszont, amelyek polimerizációs reakcióban térhálósodnak, a fenol-formaldehid gyanták polikondenzációs reakcióban keményednek meg, amely vízképződéssel jár, emiatt a belőle készített formadarabok szakadási nyúlása és ütésállósága gyengébb.

Az aacheni egyetem (RWTH Aachen University) Műanyag-feldolgozó Intézete (**IKV, Institut für Kunststoffverarbeitung**) és „Gyapjúkutató Intézete” (**DWI, Deutsches Wollforschungsinstitut**), amely ebben az évben ünnepelte 60. születésnapját, ma már „*interaktív anyagokkal*” – *makromolekuláris kémiával, nanoanyagokkal, membránokkal, biotechnológiával, fehérjemódosítással – foglalkozik*, de nevében és betűjelzésében megtartotta régi nevét) közösen próbálta meg a fenol-formaldehid gyanták szívósságát növelni nanoméretű szilícium-dioxid-részecskékkel. A SiO₂-részecskéket azonban nem szilárd formában keverik a gyantához formaadás és térhálósítás előtt, hanem folyékony nanorészecske-prekurzor (előanyag) formájában az alap-

gyantával keverik össze. Amikor a gyantában a hozzáadott katalizátor hatására megindul a térhálósodás, a folyékony prekursor szilikonvegyületeinek szilikontartalma nanoméretű szilárd szilíciumdioxid-részecskéket alkot.

Ennek az eljárásnak az előnye, hogy az alapgyanta viszkozitása a hozzáadott folyékony prekursor hatására nem növekszik, a gyantakeverék még a nagy térfogatarányú szálal vázanyagban is egyenletesen oszlik el, a helyben képződő nanorészecskék eloszlása is egyenletes. Ezért a prekuzort tartalmazó fenol-formaldehid gyantából transzfer gyantaöntéssel (RTM, resin transzfer molding), (gyantainjektálásos eljárással) is gazdaságosan lehet olyan formadarabokat készíteni, amelyeket a járművek – éghetőség szempontjából – kritikus részein alkalmaznak.

Az alkalmazott anyagok

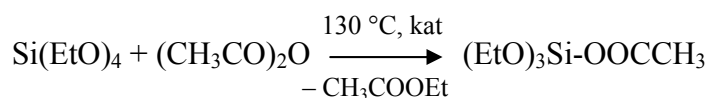
A kutatócsoport háromféle *rezoltípusú fenol-formaldehid gyantát* alkalmazott:

- *Eponol Resin 2509* (gyártja **Momentive Specialty Chemical Inc.**, Duisburg, Németország), viszkozitása 20 °C-on 400–1200 mPas; *Eponol Resin 2501/B* térhálósító, viszkozitása 25 °C-on 200–400 mPas, a gyanta és a térhálósító aránya 100:3; fazékidő 20 °C-on kb. 60 perc.
- *Cellobond J2027L*, (gyártja: **Hexion Specialty Chemicals UK Ltd.** Sully, Egyesült Királyság), viszkozitása 25 °C-on kb. 500 mPas; *Cellobond Phencat 382* térhálósító; a gyanta és a térhálósító aránya 100:6; fazékidő 20 °C-on kb. 60 perc.
- *Halwerphen TN 6964*, (gyártja **Hüttenes-Albertus Chemische Werke**, Düsseldorf, Németország), viszkozitása 20 °C-on 300–400 mPas; *Härter TN 5451* térhálósító, viszkozitása 20 °C-on 30–40 mPas; a gyanta és a térhálósító aránya 100:10; fazékidő 20 °C-on kb. 25–35 perc.

A kiválasztás fő szempontja a *feldolgozhatóság RTM eljárással*, azaz a kis viszkozitás, az erősítőszálak gyors impregnálása és emellett a viszonylag hosszú fazékidő volt.

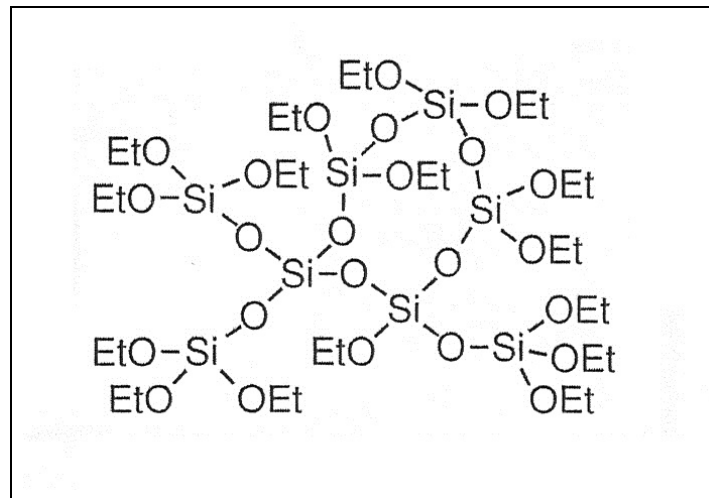
Erősítőanyagként többféle üvegszálból vagy szénszálból készített félkész terméket – szövetet vagy paplant – alkalmaztak. Ezeket úgy helyezték el, hogy a szálak a terhelés irányába rendeződjenek, és minél kevesebb erősítőanyaggal ériék el a maximális mechanikai szilárdságot.

Etil-szilikát és ecetsavanhidrid katalitikus reakciójából trialkoxi-szilanol képződik:



A trialkoxi-szilanol polimerizációjával állítják elő a poli(alkoxi-sziloxánt) (PAOS) (*1. ábra*), amely a folyékony prekuzor anyaga. A PAOS kis viszkozítású, hidrofób, felületaktív vegyület. Magas forráspontja van, SiO₂-tartalma kb. 60 % (m/m). A legtöbb szerves oldószerrel jól elegyedik, vízzel katalizátor jelenlétében reakcióba lép

és SiO₂-t képez. Ennek köszönhető, hogy a PAOS-t fenolgyantába keverve RTM eljárással formadarabbá dolgozhatják fel. A katalizátorhatást a fenolgyanta térhálósítója fejti ki, a szükséges víz a gyantarendszer polikondenzációs reakciójából származik.



1. ábra A poli(alkoxi-szilánoxán) (PAOS) kémiai felépítése

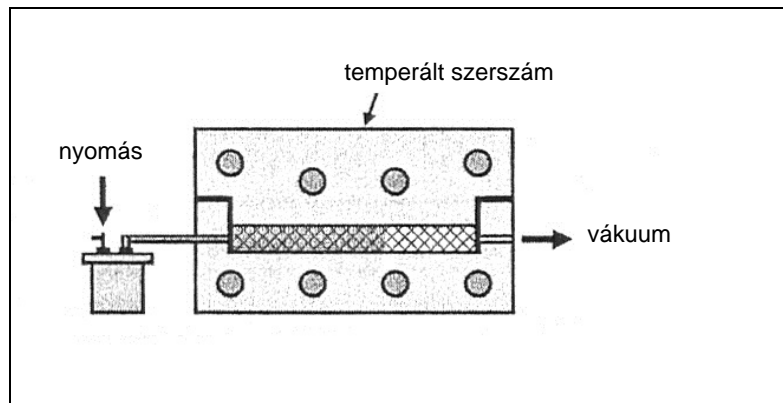
Ha az alapgyanta és a térhálósító 25 °C-on 105 mPas viszkozitású keverékéhez 10%(m/m) nanorészecske-prekurzort keverték, az elegy viszkozitása 99 mPas-ra csökkent, ami megkönnyítette az erősítőszálas vázszerkezet impregnálását, és mivel a prekursor nem tartalmaz szilárd anyagot, a szálszerkezet szűrő hatása sem érvényesülhetett. A gyantakeverék eredeti összetételében jutott el a vázszerkezet minden részébe, és mivel a szilárd SiO₂ nanorészecskék csak a térhálósodással párhuzamosan képződnek a prekursorból, azok eloszlása a kész formadarabban teljesen egyenletes.

Az RTM eljárásban első lépésként a szálszerkezetű előformát helyezik a szerszámba. A gyantakeveréket 20 000/min fordulatszámú keverőben diszpergálják; a fenolgyantához először a prekuzort adják hozzá, majd 5 perc keverés után a térhálósítót, amellyel további 2 percig keverik. Szerszámzárás után nyomás alatt pontbeömléssel injektálják a gyantát a vázanyagba, miközben az ellentétes oldalon vákuummal szívják ki a levegőt a szálak közül (2. ábra). A szerszámban a nyomáskülönbség 1 bar. A vázanyag telítődése után még addig nyomják a gyantát, amíg a levegőzönyílásokon ki nem buggyan a felesleg, ezáltal a szálak közötti levegőt távolítják el, ill. a képződött pórusokat töltik ki gyantával. A harmadik lépésben térhálósodásig 3 bar nyomás alatt tartják a szerszámfészket. A negyedik lépésben kiveszik a kész darabot.

Az alumíniumból készített merülőéles felső szerszám és a szerszámfészket tartalmazó alsó szerszámfél felületét a fenolgyanta savas katalizátorának korróziójától speciális felületbevonattal védik meg. A szerszám mind a négy sarkánál van levegőztető nyílás. Mindkét szerszámfelet folyadékkal temperálják.

RTM eljárással az 1. gyantarendszerrel PAOS nélkül és 10% PAOS hozzáadásával készített sík lapokból vágtak ki próbatesteket a mechanikai tulajdonságok mérésé-

hez. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a SiO_2 nanorészecskék beépítése következtében a próbatetek szívóssága jelentősen nőtt. A hajlítómerevség 29%-kal csökkent, a próbatetek ütéssel, hirtelen nyomó és húzó igénybevétellel szembeni ellenállása pedig jelentősen növekedett.



2. ábra A gyanta nyomás alatti injektálása a szálszerkezetű előformába vákuumos rásegítéssel

Az RTM eljárás könnyen automatizálható, és szűk gyártási tűrést követelő darabok sorozatgyártására is alkalmas. A kész darabok mindkét felülete jó minőségű. A zárt gyártási folyamat alatt nincs emisszió. RTM eljárással készítenek pl. BMW gépkocsikhoz szénszállal erősített tetőket, Porsche modellekhez hátsó spoiler, sínjárművekbe borító- és padlóelemeket.

1. táblázat

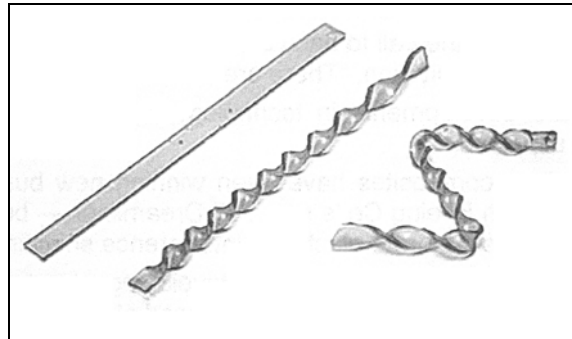
RTM eljárással fenolgyantából nanorészecske-prekursor nélkül és prekuzorral készített lapokból kivágott próbatetekeken mért mechanikai tulajdonságok

Tulajdonság	Egység	Módszer	Gyanta PAOS nélkül	Gyanta + 10% PAOS	Különbség, %
Hajlítómódulus	MPa	DIN EN ISO 14125	3073	2181	-29
Hajlítószilárdság	MPa	DIN EN ISO 14125	28,1	39,6	+41
Törési nyúlás	%	DIN EN ISO 8256	0,9	1,6	+78
Charpy ütésállóság	kJ/m ²	DIN EN ISO 179-1	0,94	1,95	+107
Ejtődárdás átütés, max. erő	N/mm	DIN EN ISO 6603-2	104,2	133,4	+28
Ütve-húzó szilárdság	kJ/m ²	DIN EN ISO 8256	5,5	11,4	+106

Új térhálósítható anyagok

A hőre keményedő anyagok iránti növekedő érdeklődés a kutatókat új típusok kifejlesztésére ösztönözte.

Franciaországban az országos tudományos kutatóközpontban (**CNRS, Centre National de la Recherche Scientifique**) olyan anyagot fejlesztettek ki, amely ugyanolyan szívós és tartós, mint a hőre keményedő műanyagok, pl. a *Bakelit*, de felmelegítve hasonlóan formázható, mint az üveg (3. ábra). Elsősorban az autó- és repülőgépgyártás figyelmébe ajánlják, mert sokkal könnyebb az üvegnél és a fémeknél, vegyszerálló, hőálló és újrafeldolgozható. Az újrafeldolgozott anyag tulajdonságai nem térnek el a friss anyagétól. A formadarabban keletkező repedések vagy kisebb törések felmelegítéssel kijavíthatók. A gyanta előállításához szükséges anyagok olcsók és könnyen hozzáférhetők. Az anyag szabadalmaztatás alatt van, feltalálói hamarosan forgalmazni szeretnék.



3. ábra Üveggént meglágyítható és formázható új hőre keményedő műanyag

A **Composites Group of North Kingsville** (Ohio, USA) a hőre keményedő műanyag kompaundok egész sorát fejlesztette ki megújuló alapanyagokból. *Sym Terra* márkanévű anyagaik növényi eredetű anyagokat tartalmaznak, ezzel csökkentik a termékek szénlábnyomát. Jellemző tulajdonságuk, hogy nagyon könnyűek (sűrűségük $1,2 \text{ g/cm}^3$ vagy annál is kisebb), ezért elsősorban villamos hajtású vagy hibrid gépkocsikhoz ajánlják őket.

A **Dimelka Plast** (Brühl, Németország) *CompaDur* márkanévű poliésztercsaládjának új tagja egy *beta-* vagy *gamma-besugárzással térhálósítható poli(butilén-tereftalát)* (PBT). Ennek a műszaki műanyagnak a besugárzásos térhálósításával gazdaságosabban lehet műanyagot alkalmazni ott, ahol követelmény a magas hőállóság. A térhálósítás által nő a PBT hőalaktartósága, javul a láng-, kopás- és vegyszerállósága; az izzóhuzallal, a feszültségrepedéssel szembeni ellenállása. Elviseli az ólommentes forrasztás 280 °C körüli hőmérsékletét és a magas hőmérsékletű, rövid idejű forrasztást is max. 450 °C -ig, amelyet eddig csak a klasszikus hőre keményedő műanyagoknál lehetett alkalmazni.

A térhálósítható PBT „titka” a speciális adalékcsoomag, amely nem érzékeny a hőmérsékletre. Az új PBT a szokásos szerszámokban feldolgozható, hűtése és zsugorodása sem tér el a hőre lágyuló PBT-től. Alkalmazását a gépkocsik motorházi villamos berendezéseire és általában villamosipari és elektronikai termékek gyártásához ajánlják.

Szimulációs szoftver

A Tajvan-bázisú **CoreTech Systems Co. Ltd.** (Nortville, Mich. USA) szoftvert fejlesztett ki a reaktív fröccsöntés (RIM) szerszámkitöltésének szimulálásához. A *Moldex3D RIM* szimulációs szoftverrel realisztikus háromdimenziós képet lehet kapni a szerszám kitöltéséről, a hőre keményedő anyagok térhálósodásának előrehaladásáról, a hegesztési varratokról, a levegőzárványokról és más, a fészekben lezajló jelenségekről. A RIM eljárás bonyolult folyási viszonyai és dinamikája miatt a folyamatellenőrzés nem ad elegendő információt a tervező számára.

Piacszervezés összefogással

A hőre keményedő műanyagok gyártóinak jó esélyei vannak arra, hogy új piacokat szerezzenek az autó- és repülőgépgyártásban, az elektronikában és más iparágakban, de helyzetüket akkor tudnák igazán jól kihasználni, ha összefognának. Az amerikai Műanyagmérnökök Társasága (**SPE, Society of Plastics Engineers**) a hőre keményedő műanyagokról 2012 januárjában San Antonioban (Texas, USA) rendezett *Thermoset TopCon* konferenciáján a **Sumitomo Bakelite North America Inc.** (Manchester, CT, USA) képviselője javasolta a jelenlévőknek, hogy mérjék fel a lehetséges piacokat, vállalják fel közösen a potenciális felhasználók oktatását, hogy azok felismerjék gyártmányaik előnyeit. Példaként az acélgyártó és az alumíniumgyártó ipart hozta fel. Korábban a gépkocsik legfontosabb alapanyaga az acél volt. Az alumíniumipar céltudatos szívós munkával bebizonyította, hogy az alumíniumnak is helye van a gépkocsikban. Ma a motorblokk anyagának 90%-a alumínium. A cég a chicagói **Bulk Molding Compounds Inc.** céggel együtt próbálja felmérni, hogy milyen lehetőségeik lennének motorházi térben alkalmazható alkatrészek gyártására. A gyártókat segíthetnék a hőre keményedő anyagokat modellező további szoftverek és az **Underwriters Laboratories Inc.** szabványai.

Összeállította: Pál Károlyné

Kirchner, W.: Die Lebensversicherung für Unternehmen is Innovation. Renaissance der Duroplaste = Kunststoffe, 102. k. 3. sz. 2012. p. 30–32.

Rahner, S.: Staffelübergabe = Plastverarbeiter, 63. k. 10. sz. 2012. www.plastverarbeiter.de

Thermosets seek automotive opportunities = Plastics Today, 2012. jan. 3. www.plasticstoday.com

Hopmann, Ch.; Michaeli, W.; Winkelmann, L.: Eigenschaften gezielt verbessert = Kunststoffe, 201. k.1. sz. 2012. p. 52–56.

Copping, B.: New thermoset polymer mimics glass's malleability = Plastics & Rubber Weekly, www.prw.com 2012. júl. 18.

Biometarial thermosets are lightweight = Plastics News, 2012. szept. 26., www.plasticsnews.com

New crosslinkable PBT compounds from Dimelika = Plastics & Rubber Weekly, 2012. szept.14. www.prw.com

CoreTech offers Moldex3D for reactive injection molding = Plastics News, 2012. júl. 18. www.plasticsnews.com

Miel, Rh.: Many markets hold promise for unified thermoset makers = Plastics News, 2012. febr. 6. www.plasticsnews.com