

Poliuretánok: méretre szabott megoldások minden területen

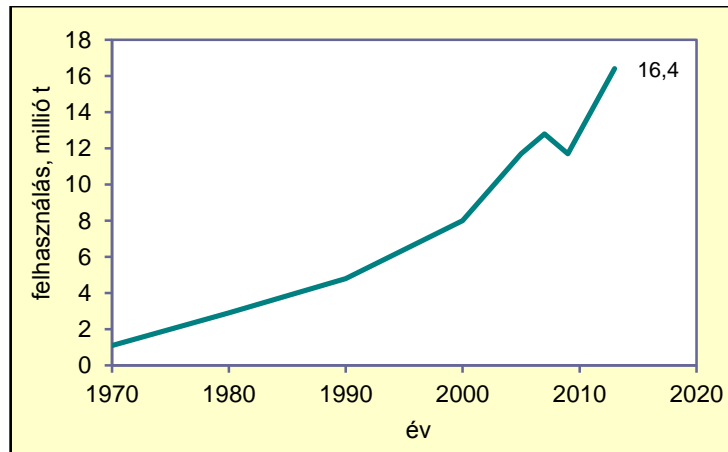
A poliuretánok nagy családja különböző felépítésű, összetételű anyagokból áll, amelyek számos alkalmazási területen használhatók, pl. a járműiparban, a bútoriparban, az építőiparban, a cipőiparban, de fontos a szerepük a repülőgépgyártásban, a szélerőművekben, az orvosi és más ipari eszközökben is. A PUR kompozíciók fejlesztése egyúttal új technológiák kidolgozását is szükségessé teszi.

Tárgyszavak: poliuretán; műanyag-alkalmazás; habok; járműipar; piaci adatok; kompozitok; hőre keményedő műanyagok; poliizocianurát.

A poliuretánok (PUR) piaca 2013-ban átlagon felül növekedett. Az 1. ábra jól mutatja, hogy a növekedés a válság éveitől eltekintve töretlen. Szakértők a 2013. évi 16,4 millió tonna felhasználás további, évente 5%-os növekedését várják. *A növekedés hajtóerejét a feltörekvő országok adják.* Ide irányul a befektetések zöme, de a többi régióban is van bővülés. Az igények elsősorban az autóiparban, a számítástechnikai és kommunikációs eszközök, valamint a fogyasztási cikkek gyártásában erősödnek, de feljövőben van az építőipar is, ahol hőszigetelésre egyre több poliuretánt használnak. Jól mutatja ezt az a tény, hogy az Európa/Közel-Kelet/Afrika régiót tekintve a ma még a hőszigetelés piacának csak kisebb részét jelentő PUR keményhabok részaránya 2000 és 2010 között 9,1%-ról 13,8%-ra nőtt, miközben a piac volumene is jelentősen bővült.

A régiók tekintetében a világ PUR felhasználásának csaknem felét, 46%-ot az ázsiai-csendes-óceáni térség, főleg Kína adja. Második helyen az Európa/Közel-Kelet/Afrika térség áll 31%-kal, míg a Nafta térség 18%-kal részesedik a PUR felhasználásban. Mivel Kínában az éves 5%-nál is nagyobb növekedést várnak, itt van a legtöbb beruházás is. Több százezer tonnával növeli kínai MDI és TDI gyártó kapacitásait a Bayer MaterialScience, a BASF, bővíti MDI kapacitását a kínai Wanhua is. A BASF németországi telephelyén, Ludwigshafenben új TDI gyártó üzemot épít, és bezárja régi üzemét Schwarzheide-ben. Közel-Keleten, (Szaud-Arábiában) is megépülnek az első PUR-alapanyag gyártó üzemek: 400 kt MDI és 200 kt TDI kapacitást helyeznek üzembe 2016-ig.

A poliuretánok piacát éles verseny jellemzi. A közeljövőben ez a verseny élesedhet is, mert a piacra több új gyártó is be akar törni, mint például a szaud-arábiai Sadara Chemical Co. Az éles verseny várhatóan gyárbezárásokat, szerkezeti változásokat idéz majd elő a piacon. Így például a Mitsui Chemicals már bejelentette, hogy 2016-ig bezárja Japánban működő MDI és TDI üzemeit.



1. ábra A világ PUR felhasználásának alakulása 1970 és 2013 között

A PUR alkalmazásokban 2013-ban a lágy habok aránya volt a legnagyobb (35%). A kemény habok részesedése egyharmadnál valamivel kisebb volt. A harmadik helyet a lakkok, a ragasztó- és tömítő anyagok, a negyedik helyet a PUR-elasztomerek foglalták el.

A PUR termékek legnagyobb felhasználója a bútorigar (30%). Az építőipar 25%-kal áll a második helyen. A járműipar a PUR termékek 15%-át, az elektromos és elektronikai cikkek a 9%-át, a cipőipar a 6%-át használja fel.

Lágy habok

A lágy PUR-habok elsősorban a bútorok, a matracok és a járműülések gyártásában meghatározóak, de használják más műszaki területeken is, például a folyékony fémek szűrőinek előállításában. A PUR-habok alkalmazását a fenti területeken a lélegzőképességük, tulajdonságaik tartóssága és a habok sokfélesége teszi előnyössé. Segítették a lágy PUR habok elterjedését a méretre és formára szabott habok gyártására az utóbbi időben kifejlesztett hatékony gyártási eljárások is. A 2012. évi adatok szerint a lágy habok 5,7 millió tonnás felhasználáson belül a legnagyobb részarányt a hagyományos és a nagyrugalmasságú HR (high resilience) habok képviselik 55, illetve 35%-kal. A viszkoelasztikus habok aránya még csak 6%, de ez jelentősen növekszik, ami főleg a PUR matracok diadalmenetének és az ortopédiai alkalmazásoknak köszönhető. *Németországban ma már az eladott matracok 50%-a PUR-ból készül.* A matracok komfortosságát viszkoelasztikus habok alkalmazásával és a hő- és a légcirkuláció fokozásával javítják.

A svájci székhelyű Dow Automotive Systems olyan PUR-habot fejlesztett ki, amely egyáltalán nem bocsát ki aminokat, és így kielégíti a legszigorúbb autóiipari előírásokat is. Az aminok katalizátorként szerepelnek a hagyományos poliuretángyártásban, és az aminok emissziója eddig elkerülhetetlen volt. Most új additív, katalitikusan aktív poliolcsaládot fejlesztettek ki, amely *lehetővé teszi a poliuretánreakció külső*

katalizátor nélküli lefolytatását. A cég szerint az új *Specflex Activ PUR-rendszer* nemcsak rendkívül alacsony emissziós értékeivel tűnik ki, hanem szélesíti a feldolgozási sávot, javítja a mechanikai és az öregedési tulajdonságokat is. Az új rendszert eredményesen próbálta ki az autóüléseket gyártó francia Faurecia cég.

Természetesen a nagy mennyiségben felhasznált PUR-haboknál is nagy jelentőségű a fenntarthatóság kérdése. A fenntarthatóság növelését célzó innovációkra jó példa a Bayer MaterialScience új eljárása, amely a más folyamatokban melléktermékként képződő CO₂ felhasználásával állítja elő a poliolt. A sikeres kísérleti fázis után már 5000 tonna/év kapacitású üzem épül, amelynek termékeit 2016-ban vezetik be a piacra. Az új polioloiból gyártott habok tulajdonságai összemérhetők, sőt sok esetben jobbak a hagyományos polioloiból gyártottaknál. Az aacheni műegyetem (RWTH) életciklus (LCA) analízise azt mutatta, hogy 20% CO₂ tartalmú poliolt esetén az üvegházhatású gázok kibocsátása 15%-kal csökkenthető. Hasonló eljárást fejlesztett az amerikai Novomer LLC cég is, amely az új eljárással 43% CO₂ tartalmat tudott elérni a polioltban.

A különböző tanúsítási rendszerek – az *Ökotex*, a *CertiPUR* és az *LGA* – szigorú előírásai hatására a ma gyártott habok már nem tartalmazzak a megengedettnél több illékony anyagot (VOC). Ma már gyakorlatilag nincs olyan bútor vagy matrac céljaira gyártott PUR-hab, amely ne felelne meg a *CertiPUR* előírásainak. Az utóbbi időben egyre többet foglalkoznak a PUR habok használat utáni sorsával, megsemmisítésével is. Franciaországban *Eco-mobilier (ökobútor)* néven kezdeményezés indult, amelynek célja a régi bútorok begyűjtése és újrahasznosítása.

Kemény PUR-habok

A kemény PUR-habok alacsony hővezető képességüknek köszönhetően a hőszigetelésben játszanak döntő szerepet. *21 cm vastag kemény PUR-hab ugyanolyan hőszigetelő hatású, mint 28 cm habosított polisztirol (EPS) vagy 31cm kögyapot.* Ez magyarázza, hogy az utóbbi időben nőtték a kemény habok iránti igények. Megfigyelhető továbbá, hogy a PUR-habok mellett és helyett egyre több *poliizocianurátot (PIR)* is használnak, amellyel megbízhatóbban, kevesebb lángálló adalékkal teljesíthetők az építőelemekre előírt *EN 13823* számú szabványnak megfelelő *Single Burning Test (SBI)* követelményei. Az *SBI* teszt szerint a PUR hőszigetelő lemezek elérik a C-s2-d0, sőt a B-s2-d0 fokozatot is, vagyis nehezen gyulladnak (C, ill. B), kevés füsttel égnék (s2), és égés közben nem cseppennek (d0).

A kemény PUR habot az építőiparban vagy méretre vágva használják közvetlenül hőszigetelésre, vagy fémmel kombinálva szendvicselemekben, amelyekben a fémből készült fedőrétegek között található a kemény hab. A közvetlen szigetelésre használt lemezek legfontosabb tulajdonsága a szigetelőképeség, az építőelemként is funkcionáló szendvicselemeknél a biztonságtechnikai szempontok miatt az éghetőség fontossága megelőzi a szigetelőképeségét. Ezért ezen a területen a PIR egyértelműen teret nyer a PUR rovására. A PIR szendvicselemek az *SBI* tesztben a nagyon jó B-s1-d0 fokozatot is elérik. Ezek az elemek az *EN 13501-2* szabvány szerint elérik az E1 30

és az EI 60 szintet, amivel egyértelműen felülmúlják az EPS-t tartalmazó szendvics-elemeket. Jó lángállóságuk és szigetelőképességük alapján a nagyméretű PUR- vagy PIR-szendvics-elemeket raktárak, hűtőházak, gyártócsarnokok és más ipari épületek, de sportcsarnokok, iskolák építésénél is használják. A PUR-réteg tűz esetén tűzzáró réteggént is funkcionál, mert a felülete karbonizálódik, ami akadályozza az oxigén eljutását az anyag belsejébe és ezáltal a tűz továbbterjedését.

A kemény PUR hab a hűtőszelektények, hűtőkonténerék fő szigetelőanyaga. A fejlesztések évek óta arra irányulnak, hogy tovább csökkentsék a habok hővezető képességét, illetve ennek érdekében a pórusméreteket. A cél az A⁺⁺⁺ energiaosztály elérése. A Bayer MaterialScience *Baytherm* kemény hab rendszerével 40%-os pórusméret-csökkentés érhető el, de hasonlóan eredményes a Dow Chemical cég *Pascal* technológiája is. A további kutatási irány az 500 nm átmérőnél kisebb PUR-nanohabok fejlesztése. A BASF innovációja, a *Slentite* szigetelőpanel is nanoméretű pórusokat tartalmazó PUR-bázisú aerogélt tartalmaz.

A PUR-habok további fontos alkalmazása a csővezetékek szigetelése, legyen szó hideg vagy meleg közeg szállításáról. A legnagyobb jelentőségű és ezért a legnagyobb követelményeket a távvezetékek szigetelése jelenti. Ezeket általában 30 év élettartamra tervezik. A sokoldalú ipari alkalmazások között növekvő terület a napkollektorok vagy más alternatív energiaforrások által termelt energiák továbbítása. A csővezetékeknel használt szigetelőanyaggal szemben ezért a szigetelőképességen túl a hosszú távú hőállóság a legfontosabb követelmény.

Integrálhabok

A megfelelő formában kialakított, tömör felülettel rendelkező integrálhabok is lehetnek kemények, félkemények és lágyak. A kemény integrálhabok jellemző alkalmazása a nagyméretű autókarosszéria-elemek, műszerházak gyártása. Félkemény PUR integrálhabokból készítik a műszerfal és a karosszériaelemek belső burkolatát. Lágy integrálhabból alakítják ki az üléseket, a kartámaszokat. Az integrálhabok alkalmazása nagyban elősegíti a szerkezeti elemek tömegének csökkentését, és ezáltal hozzájárulnak az energiatakarékos megoldásokhoz.

A járműipar számára fejlesztette ki a Bayer MaterialScience a *Bayflex Lightweight* PUR rendszerét, amely reaktív fröccsöntéssel (RRIM) dolgozható fel. A rendszer speciális töltőanyag-kombinációt tartalmaz, amely jelentősen csökkenti az előállított hab sűrűségét a mechanikai tulajdonságok romlása nélkül. Az új merev hab könnyebb a víznél, felülete első osztályú, problémamentesen lakkozható. A *Bayflex Lightweight* jól bevált az autóiparban, ahol komplex formájú elemeket gyártanak belőle, de ugyanígy alkalmazható a bútór- és az építőiparban is. Kifejlesztettek egy olyan típust, amely újrahasznosított szénszálat is tartalmaz töltőanyagként.

További innovációs lehetőség a viszkoelasztikus formahabok fejlesztése. Ezek alkalmazása az üléseknél növeli a komfortérzetet, mivel jobban alkalmazkodik a test alakjához. Ugyanezen tulajdonsága alapján fontos alkalmazásuk lehet az ortopédiai eszközök, párnák, matracok stb. gyártása.

PUR-kompozitok

A szálerősítésű többkomponensű szerkezeti anyagok, a kompozitok piaca az utóbbi években évente 5%-kal nőtt, mára már 8 millió tonna fölött van. *A poliuretánok a mátrixanyagok választékát bővítik*, és gyakran a korábbiaknál gyorsabb, hatékonyabb gyártási eljárásokat tesznek lehetővé. Így például a PUR gyorsabban pultrudálható a többi szokásos mátrixanyagnál, a poliészternél, a vinilészternél és az epoxigyantánál. A szállítatos extrúziós profilhúzásban a (pultrúzió) PUR kompozitok növekedési esélye kifejezetten jó, mivel a hatékonyan előállítható pultrudált PUR elemek mechanikai tulajdonságai, jó terhelhetősége összehasonlítható a fémekével, de annál lényegesen könnyebbek. Az ilyen különböző keresztmetszetű elemek sikeresen alkalmazhatók a közlekedésben, ipari berendezések, szerkezetek, hidak, villanyoszlopok gyártásában. A Bayer MaterialScience 80% üvegszálat tartalmazó PUR-kompozitot fejlesztett ki, amelyből pultrúzióval nagyméretű ablakokhoz is alkalmas ablakkeretprofilokat gyártanak.

A PUR-kompozitok új lehetőségeket nyitottak meg a szélerőművek forgó lapátjainak gyártásában is. Példa erre az új oldószermentes *Baydur* PUR-öntőgyanták termékcsaládja, amelyet a széllapátoknál használt vákuuminfúziós eljáráshoz optimalizáltak. A széllapátokhoz hagyományosan főleg az epoxigyantákat, ritkábban telítetlen poliésztergyantákat használnak. Ezekkel összehasonlítva a PUR több szempontból is előnyös. A kikeményítésnél a PUR zsugorodása elhanyagolható, míg a poliésztereknél ez akár 7% is lehet, ami feszültségeket okozhat a használat során. Az epoxigyantákkal szemben pedig a PUR-rendszereknél a reakció során felszabaduló hőmennyiség csekély, így nem áll elő túlmelegedés, illetve emiatt bekövetkező anyagkárosodás. A PUR gyanta kismértékben rugalmas, húzó igénybevétel esetén ezért az epoxigyantáktól eltérően nem lép fel rideg törés. Ezen tulajdonság alapján is várja a Bayer MaterialScience, hogy az új PUR rendszer nagyobb rotorátmérőkhöz is megfelelő lesz.

A Henkel (Düsseldorf) *Loctite MAX 3* nevű háromkomponensű PUR-gyanta rendszere kompozit építőelemek, pl. karosszériaelemek sorozatgyártását teszi lehetővé. A receptúrát a nagynyomású reaktív transzferöntéshez (High Pressure Resin Transfer Molding – HP-RTM) fejlesztették ki, a gyanta és a térhálósító mellett belső leválasztószert is tartalmaz. Az új gyantarendszerrel üveg- vagy szénszál-erősítésű kompozit építőelemek gyárthatók, amelyek a szerszámtól jól elválaszthatók, és felületük közvetlenül lakkozható. A PUR-gyanta lényegesen gyorsabban keményedik, mint az RTM eljárásban hagyományosan használt epoxigyanta.

Termoplasztikus poliuretánok

Az utóbbi években növekszik a termoplasztikus poliuretánok (TPU) felhasználása is. A gumi és a termoplasztok közötti tulajdonságaiból, valamint moduláris szerkezetéből adódóan újabb és újabb területen jön szóba az alkalmazásuk. A Bayer MaterialScience TPU újdonsága a *Desmosint* termékcsalád, amelyet lézerszinterezésre fejlesztettek ki. A lézerszinterezés az additív formázás (3D nyomtatás) egyik módsze-

re, amellyel szerszám nélkül lehet bonyolult, komplex formájú üreges tárgyakat is előállítani akár egy példányban. Az eljárással egyedi igényeket lehet megvalósítani (például személyre szabott cipők, talpbetétek, protézisek stb.) vagy prototípusok gyors előállítására alkalmas.

Csúcsminőségű hangszóró poliuretánból



2. ábra Rangos díjat nyert PUR hangfaldoboz

Poliuretánból fröccsöntött hangfalpár nyerte a European High-End Audio Solution 2014-2015 Best Product EISA díjat. A német Avantgarde Acoustic cég kiváló hangtechnikai minőségű *Zero 1* aktív hangszórója nemcsak a tökéletes audioteknikával vívta ki a szakma elismerését, hanem a kellemes külsejű, teljesen sima műanyag ház is nagy sikert aratott (2. ábra). A díjazott hangszóró előlapja és valamennyi oldala a Thieme GmbH & Co (Teiningen, Németország) poliuretánjából RIM eljárással előállított formadarab. A hátlapon elhelyezkedő hangszóró elemeket, valamint az elektronika borítólapját szintén poliuretánhabból fröccsöntötték.

A hagyományosan puha és keményfa kézi megmunkálásával előállított hangszóródobozok más anyagból készítésekor lényeges feltétel volt a különböző fafajtákat helyettesítő anyag fáéval

egyező sűrűsége. A poliuretán előnye, hogy sűrűsége a kritériumnak megfelelően $0,4 \text{ kg/m}^3$ és $1,15 \text{ kg/m}^3$ között változtatható. Az újfajta konstrukció jó minőségű gyártásához kiemelten nagy jelentősége volt a programozott szerszámozási háttérnek. Az új hangszóró anyagának kiválasztásánál fontos szerepet játszott továbbá

- a poliuretánhab tetszés szerinti formázhatósága,
- a fadóbozok elkészítéséhez képest kisebb költség- és időráfordítás kevés alkatrész esetén is,
- az egyes elemek könnyű összeilleszthetősége a gyártási folyamatban, így a végső szerelés leegyszerűsítése.

A poliuretán integrálhabból elkészített *Zero 1* aktív doboz tiszta hangzása és szokatlanul egyszerű formája egyaránt nagy érdeklődést váltott ki. A doboz falát képező átlagosan 10-16 mm falvastagságú PUR integrálhab ugyanis valamennyi hangfrekvencián azonos mechanikai csillapítást eredményezett, amelyre a hagyományos hangszórók nem képesek.

Az Avantgarde Acoustic különlegesen egyszerű, tetszetős formájú és méretű hangszórójának felülete tökéletesen homogén, nincsenek rajta törési élek vagy szerelési hézagok. A doboz mutatós felületére felvitt *PUR Strukturlack* a hangfalnak kellemesen puha, meleg tapintást kölcsönöz. A poliuretánból fröccsöntött hangfal a fából készülttel ellentétben egyáltalán nem nedvszívó.

Összeállította: dr. Máthé Csabáné és dr. Pásztor Mária

Liman, U.: Polyurethane (PUR) = Kunststoffe 104. k. 10. sz. 2014. p. 108–117.

PURer Klang im PURristischen Design= K-Zeitung, 24.sz. 2014. p. 15.

European Plastics News, 41. k. 7. sz. 2014. p. 27.