

Sugárzással térhálósított poliamidok

A sugárzással térhálósított polietilén ma már nem újdonság, többféle célra nagy mennyiségben alkalmazzák. Egy műanyagokat kompaundáló vállalat egy sugárkezeléssel foglalkozó vállalattal összefogva az üvegszálalás poliamid 66 térhálósítását valósította meg besugárzással. A térhálós PA66-ot elsősorban a villamos- és elektronikai ipar számára ajánlják, de a gépkocsigyártásban is hasznos lehet.

Tárgyszavak: alapanyaggyártás; kompaundálás, sugártechnika; térhálósítás; üvegszálalás poliamid 66.

A villamosiparban 20 évvel ezelőtt kezdtek besugárzással térhálósított hőre lágyuló műanyagot – polietilént – használni, mert kiderült, hogy a kezelés hatására javul a polimer hő-, kopás- és vegyszerállósága. 25 évvel ezelőtt alapították Németországban a BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG-t (Wiehl), amely arra rendezkedett be, hogy besugárzásos térhálósítást és sterilizálást végezzen. Nem sokkal később kezdett kompaundálással foglalkozni a PTS Plastic-Technology-Service (Tauberzell), amely célul tűzte ki a polietilén mellett más hőre lágyuló műanyagok besugárzásos térhálósításának megvalósítását is. Meg voltak győződve arról, hogy ilyen módon javíthatók az olcsóbb tömegműanyagok tulajdonságai, és általuk helyettesíthetők lesznek a nagyon drága hőálló műanyagok. A két középvállalat, a BGS és a PTS összefogásából született meg a térhálósítható poliamid 66, amelynek különböző változatait *Creamid* márkanéven forgalmazzák. Emellett további hőre lágyuló műanyagok térhálósíthatóságát is megoldották. Egy németországi szaklap tudósítója a két cég vezetőjével beszélgetett az elért eredményekről.

A műanyagok beta-sugárzásakor elektrongyorsítóból származó nagy energiájú elektronnyalábot irányítanak a polimerre. Áthatolás közben az elektronok ütköznek a polimermolekulákkal, ezáltal lefékeződnek, de ütközési energiájuk révén szekunder-elektronokat hasítanak le a molekulákról, amelyek gyökképződés közben tördelődnek. A gyökök egymással reagálva keresztkötéseket hoznak létre, kialakul a térhálós szerkezet. A besugárzással végzett térhálósítás olyan fizikai eljárás, amelynek nincs mellékterméke. *A besugárzott polimer termikus, mechanikai és tribológiai tulajdonságai nagymértékben javulnak.*

A besugárzás igénybe veszi a polimert; hogy elviselje azt, megfelelő stabilizátorokat és más adalékokat kell hozzákeverni. Mivel ilyen kompaundok kereskedelmi forgalomban nem voltak, ezek előállítását a PTS feladata volt. A BGS javaslatára triallil-izocianuráttal (TAIC) próbálkoztak, amely azonban akkoriban csak folyékony

anyagként volt kapható, ezért közvetlenül nehezen lehetett volna bevinni a fröccsöntésre szánt poliamidba. A PTS tehát először a TAIC-t vitte fel egy por alakú szilárd hordozóra. Sikerült olyan más környezetkímélő adalékokat is találni, amelyek segítik a térhálósodást. Ma már jó néhány ilyen adalékokat tartalmazó (és szabadalommal védett) mesterkeveréket kínálnak, amelyekben a hordozópolimer PA6, PA66, PA66/6, PA11, PA12, PBT, COPE (kopoliészter) vagy COPA (kopoliamid).

A besugárzással térhálósítható poliamid első alkalmazója egy nagy villamosipari vállalat volt, amely elektrotechnikai és elektronikai gyártmányaiban a hőre keményedő műanyagból készített alkatrészeket hőre lágyuló műanyagból fröccsönthető darabokra szerette volna cserélni. Feltétel volt, hogy ezek tartósan elviseljék a 260 °C hőmérsékletet. Egy sugárzással térhálósított üvegszálás PA66 kielégítette ezt a követelményt, és megalapozta a PTS és a villamosipari vállalat hosszú évekig tartó együttműködését.

Arra a kérdésre, hogy egyenértékűek-e a sugárzással térhálósított poliamidok a nagy hőállóságú műszaki műanyagokkal a tartós használat során, a PTS igennel felelt. *A térhálósítás ugyanis mechanikai élettartamukat is növeli.* Az Erlangen-Nürnbergi Egyetem Műanyagtechnikai Tanszékén végzett vizsgálatok kimutatták, hogy térháló elsősorban a formadarabok felületén kialakuló, kisebb szilárdságú amorf fázisban képződik, azaz éppen a mechanikai igénybevételnek legjobban kitett gyenge pontokat erősíti meg. Ennek a felismerésnek a nyomán fejlesztették ki azt az eljárást (*Shield*), amelyben a fröccsöntött darabok felületét célzottan sugározzák be (pl. a fogaskerekek vagy a csapágyak futófelületét). Sikerélményt hozott egy szivattyú poli(éter-keton)-ból (PEEK) készített propellerszárnyainak kicserélése felületén besugárzott üvegszálás PA szárnyakra. A csere jelentős költségmegtakarítást eredményezett, mivel a PEEK ára 90 EUR/kg, a PA-é viszont a besugárzást is beszámítva mindössze 24 EUR/kg.

A villamosipar után az autógyártás és a gépgyártás is érdeklődik a besugárzással térhálósítható poliamidok iránt. Az autógyártásban néhány évvel ezelőtt gondot okozott a PA12 gyártásában keletkezett zavar, amely ennek a polimernek a beszerzését nehezítette. Ebből készítettek ugyanis személygépkocsikba beépített tömlőket, mert ez a poliamid vegyszerálló, jól tűri a mechanikai igénybevételt, ellenáll az ütésnek és a téli sózott utakon sem hajlamos a feszültségrepedésre. A PTS egy PA6-alapú kompaundot ajánlott helyettesítőként, a belőle készített tömlőket a BGS sugárzással térhálósította. A tömlők remekül beváltak, és fele annyiba kerülnek, mint a PA12-ből készített tömlők. További előnyük, hogy – mivel a tömlőket hőformázással készítették – a PA12 körülményes és óvatos feldolgozása után a PA hőformázása sokkal egyszerűbbnek és kényelmesebbnek bizonyult.

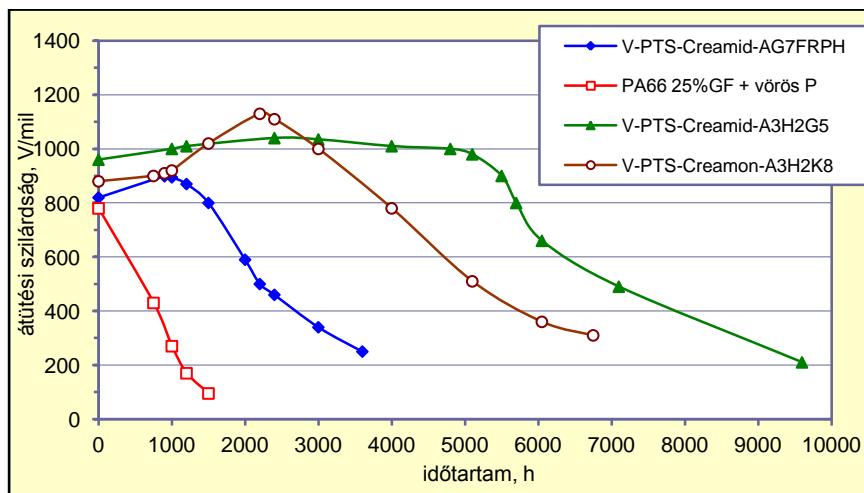
Az újságíró afelől is érdeklődött, hogy hogyan tud a két közepes nagyságú vállalat talpon maradni az olyan nagyvállalatokkal vívott versenyben, amelyek mind az alapanyaggyártást, mind pedig a térhálósítási technológiát a saját kezükben tartják. Mindkét cég vezetője a rugalmasságot említette fő előnyként. A BGS pl. azt hozta fel, hogy mivel náluk nem kell az alapanyaggal foglalkozni, minden energiájukat a besugárzásra fordíthatják. A fejlesztésben több főiskolával és ipari kutatóhellyel dolgoznak együtt. Ennek köszönhető pl. egy ma már piacképes a mélyhúzható PA12 fólia, továbbá néhány olyan műanyag, amely vibrációs eljárással hegeszthető. Előnyük az is, hogy

sokféle felhasználóval vannak kapcsolatban, ami sokasítja a tapasztalataikat. A közepes vállalatok általában gyorsabban, rugalmasabban reagálnak az innovációs ötletekre. Mivel szűkebb a tevékenységi területük, azon nagyobbak a lehetőségeik. Besugárzásra szolgáló berendezéseik választéka és kapacitása olyan nagy, amelyet egy termelővállalat nem engedhetne meg magának, és nem is tudná kihasználni.

A PTS is azt hangsúlyozta, hogy egy nagyvállalat fő célja a gazdasági siker. Példa erre egy multinacionális vállalat, amely néhány éve egy igazán jó tulajdonságokkal rendelkező PBT-t vitt a piacra. Mivel ez három éven belül nem hozta az elvárt nyereséget, megszüntették a gyártását. A kisebb vállalatok türelmesebbek. A PTS-nek az első három évben semmilyen nyeresége nem volt. Az ötödik évben indult meg az érdeklődés, és ma a cég a világon a besugárzással térhálósítható polimerek vezető gyártója. Ilyen kitartásra csak egy téma iránt elkötelezett személy által vezetett vállalat képes.

További terveik közül a BGS azt emelte ki, hogy tudományos és kutatószervezetekkel együttműködve igyekeznek még többet megtudni a besugárzásos térhálósítás közben lezajló folyamatokról és azok mechanizmusáról. Munkájuk közben néha nem várt meglepetések érik őket, és jó volna tisztázni ezek okát. Példaként említette, hogy a szállal erősített anyagok némelyikének tulajdonságai a besugárzás hatására jelentősen javulnak, másoké pedig nem. Jó volna tudni, miért.

A PTS a besugározható poliamidok fejlesztésének kezdetén elsősorban az elektrotechnikai alapanyagok hőállóságának növelésére koncentrált. A következő feladat a tribológiai tulajdonságok javítása volt a gépgyártás számára. Ma olyan típusok fejlesztésén dolgoznak, amelyeket az autógyártás hasznosíthat majd jó vegyszer-, ezen belül savállósága és hőállósága révén. A PA66 alapú kompaundjaikból készített alkatrészek egy gépkocsi 220 °C-os környezetében akár 3000 órát is „túlélnék” drasztikus tulajdonságváltozások nélkül (1–2. ábra).



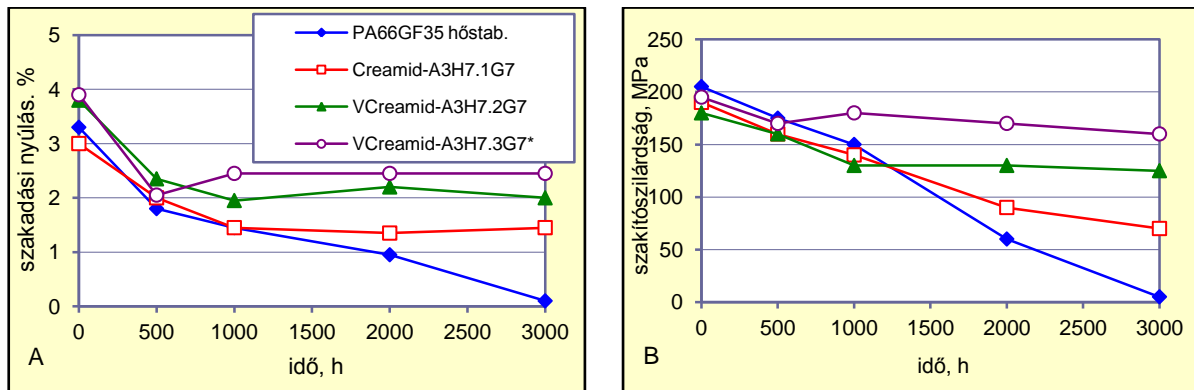
1. ábra

A sugárzással térhálósított poliamidok átütési szilárdságának változása 170 °C-os környezetben az idő függvényében, összehasonlítva a vörös foszforral égésgátolt, térhálósítatlan PA66-éval

1 mil = 0,0254 mm (az inch ezredrésze).

Meleg levegő hatása ellen védő új hőstabilizátorral készült a V-Creamid-A3H7.2G7 jelzésű kompaund (amely a PA66GF35 hőstabilizált és sugárzással

térhálósítható változata) és a *V-Creamid-A3H7.3G7* (a PA66GF35 hőstabilizált, *PTS-shieldig* technológiával kezelt, sugárzással térhálósítható változata). Ezek besugárzással végzett térhálósítás után hosszú időtartamú 200–220 °C-os hőöregítéskor is megtartják eredeti húzószilárdságuk 70%-át (3/A ábra).



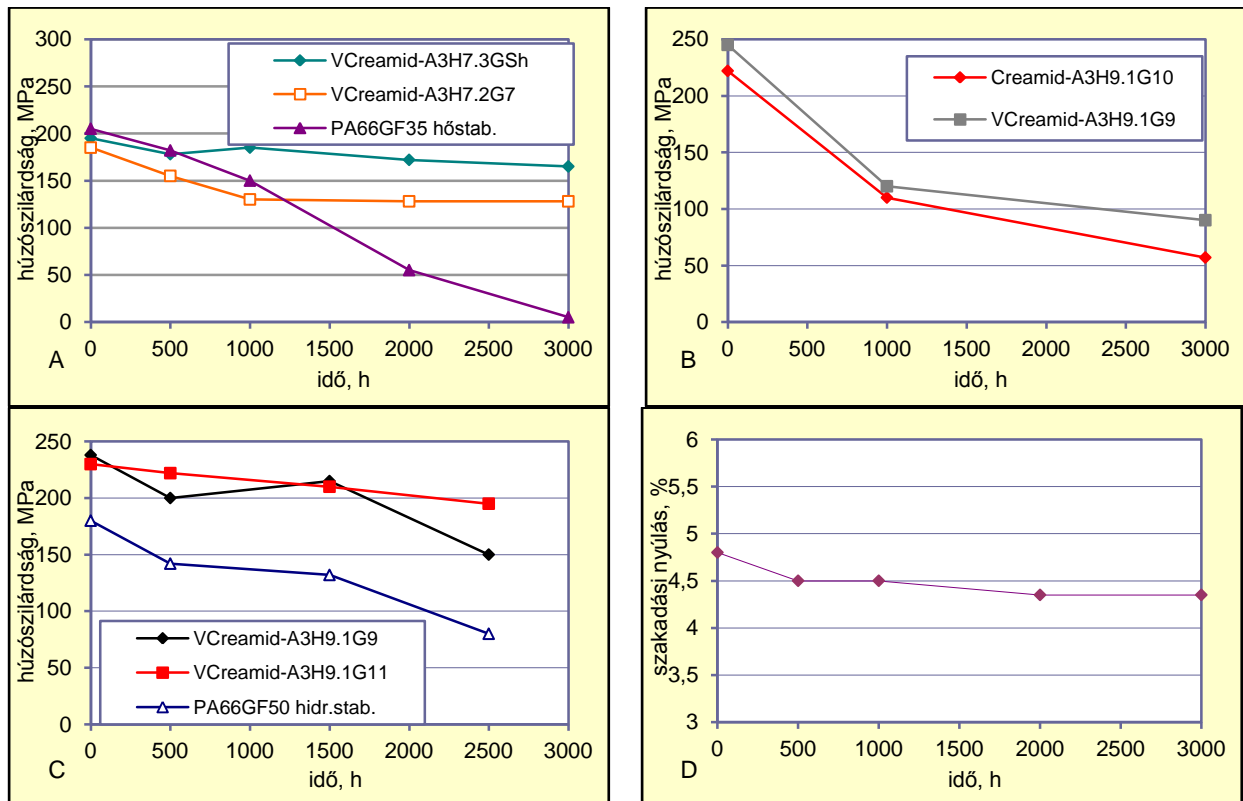
2. ábra Egy 35% üvegszálat tartalmazó hőstabilizált, de térhálósítás nélküli PA66, továbbá egy hőstabilizált de nem térhálósított Creamid és két hőstabilizált és sugárzással térhálósított V-Creamid szakadási nyúlásának (A ábra) és szakítási szilárdságának (B ábra) változása az idő függvényében 220 °C-on végzett hőöregítés alatt. A *-gal jelölt V-Creamidnál a *Shield*-technológiát alkalmazták

A hidrolízis ellen védő *H9.1* stabilizátor továbbfejlesztése révén hidrolízis- és vegyszerállóvá tett PA66GF50 márkaneve *Creamid-A3H9.G10*, az ugyanezzel az adalékkal hidrolízis- és vegyszerállóvá, emellett sugárzással térhálósíthatóvá tett PA66GF45 márkaneve *V-Creamid-A3H9.1G9*. Ezek hidrolízissel szembeni ellenállása 135 °C-ig és 2,5 bar nyomásig jelentősen nőtt (3/B ábra). A *V-Creamid-A3H9.G11* speciális stabilizátora teszi lehetővé, hogy térhálósítás után ez az anyag 95 °C-os erősen savas közegben 2500 óra után eredeti szilárdságának kb. 80%-át megőrizze (3/C ábra). Ez az anyag emellett felületi repedezés nélkül tűri a dinamikus (pulzáló) nyomást.

Az ütésállóságot javító adalékot tartalmazó üvegszálalás poliamidok 150 °C-os motorolajban 500 óra után teljesen elveszítik ütésállóságukat, mert az adalék teljesen leépül az olajban. Egy partnerrel közösen fejlesztették ki a *Creamid-A3H9.G6Z2* márkanevű ütésálló poliamidot, amelynek a szakadási nyúlása ilyen körülmények között alig változik (3/D ábra) és a módosítatlan PA66GF30-hoz képest kétszer nagyobb a maradó ütésállósága.

A PTS kínálatában részlegesen aromás poliamidok is szerepelnek. A *Creamin C* sorozat éghetőségét egy új (halogéntől és vörös foszfortól mentes) égésgátló technológiával csökkentik; ezáltal az anyagból készített próbatestek már 0,5 mm-es vastagságban is kielégítik az *UL 94* szabvány V-0 éghetőségi fokozathoz szükséges követelmé-

nyeit. A sorozatban vannak nagy folyóképességű típusok is vékony falú termékek gyártására. Ha a térhálósítható változatokat 66 kGy-vel sugározzák be, a fröccsöntött darabok vegyszerállósága jelentősen növekszik. Az ilyen darabokba egy 2 mm átmérőjű tűske 350 °C-on 1 kg 10 s-ig tartó terhelés alatt nem tud behatolni.



3. ábra Sugárzással térhálósított üvegszál-as PA66 (V-Creamidok) mechanikai tulajdonságainak változása agresszív környezetben az idő függvényében más versenytárs anyagokkal összehasonlítva

A kép: Két V-Creamid húzószilárdságának változása egy 35% üvegszál-tartalmazó hőstabilizált PA66 húzószilárdságának változásával összehasonlítva 220 °C-os szárítószekrényben végzett hőöregítés folyamán.

B kép: Egy 50% üvegszál-tartalmazó, hidrolízis ellen stabilizált, de nem térhálósított PA66 (Creamid) és egy 45% üvegszál-tartalmazó, hidrolízis ellen stabilizált és besugárzással térhálósított PA66 (V-Creamid) húzószilárdságának változása fagyásgátló folyadékban az idő függvényében.

C kép: Két V-Creamid és egy hidrolízis ellen stabilizált, de nem térhálósított PA66GF50 húzószilárdságának változása 2-es pH-jú, 95 °C-os kondenzátumban az idő függvényében.

D kép: A Creamid-A3H9.G6Z2 szakadási nyúlásának változása 150 °C-os motorolajban az idő függvényében.

A cég sugárzással térhálósított üvegszálalás PA66-jai természetesen nem hőre keményedő anyagok, hanem térhálósági fokuktól függő mértékben termoelasztikusak, amelyek lágyuláspontja magasabb az eredeti olvadáspontnál. *Tulajdonságaik révén a gumik és a hőre keményedő műanyagok között helyezhetők el.* A sugárzással térhálósított PA66 nem olvad meg, de 260 °C-on termoelasztikussá válik, a PA6 220 °C-nál, a PA12 már 180 °C-nál meglágyul. Ezért PA66-ot kell választani ott, ahol a terméket 205–245 °C között mechanikai terhelés éri.

Összeállította: Pál Károlyné

Beste, D.: Strahlende Zukunft für Werkstoffeigenschaften = Kunststoffe, 103. k. 12. sz. 2013. p. 90–93.

Manche mögen's heiß = Kunststoffe, 103. k. 2013. p. 62–63.

PRW staff: PTS polyamides offer advanced physical and chemical attributes = www.prw.com