

## Nyolcvanéves a poliamid – múlt és jelen

A poliamid a műszaki műanyagok egyik legnépszerűbb és legnagyobb mennyiségben alkalmazott alapanyagcsaládja. Első változatát 80 éve fedezték fel, amióta fényes karriert futott be. A folyamatos fejlesztéseknek köszönhetően ma már nagyobb hőállóságú, átlátszóbb, jobb felületi minőséget adó termékek gyárthatók poliamidokból vagy kompaundjaikból, mint hajdanán. A poliamidok állják a versenyt a fenntarthatóság követelményeit illetően is.

*Tárgyszavak: műszaki műanyagok; poliamid; kompaundok; autóipar; fémek helyettesítése; tömegcsökkentés; fejlesztés; fenntarthatóság.*

1935-ben, a Du Pont cég laboratóriumában állította elő a történelem első szintetikus szálak anyagát, a poliamidszálakat Wallace Carothers, a cég akkori fejlesztési vezetője. A kezdetben nylonnak nevezett új polimert 1939-ben vezették be a piacra. *Legelőször fogkefékhez használták kiváltva az addig használt sertésszőrt.* Jó mechanikai tulajdonságai alapján hamarosan sokféle alkalmazási területen alkalmazták. A második világháború jelentősen siettette elterjedését. Az új szál, a PA66, többek között az ejtőernyők alapanyaga lett, és elindult a fröccsöntött poliamid karrierje is: palackokat, csészéket, sőt járműalkatrészeket készítettek belőle már történetének kezdetén is. Az ötvenes években szintén a Du Pont fejlesztette ki az üvegszálakat vagy más töltőanyagot tartalmazó poliamidokat *Zytel* márkanéven, amelyek már a gépkocsik motorterében levő alkatrészek gyártására is alkalmasak voltak.

Az azóta eltelt évtizedekben a poliamidok – a PA66 mellett a PA6 és más típusok – gyártása és alkalmazása töretlenül fejlődött. A poliamidok ma is a legfontosabb műszaki műanyagok közé tartoznak. A legnagyobb poliamid és poliamid kompaundokat gyártó cégeket az *1. táblázat* tartalmazza. Valamennyi nagy gyártónak van helyi gyártó bázisa a világ legfontosabb ipari régióiban. A BASF például nemrég bővítette kompaundáló kapacitását a Sanghaj melletti Pudongban és Koreában. Ezekkel a BASF kompaundáló kapacitása Ázsiában 130 000 tonnáról 225 000 tonnára nőtt. A Lanxessnek India és Kína mellett Dél-Amerikában is van üzeme. Az utóbbi idők egyik figyelemre méltó új követelménye, hogy a megrendelők az egész világon egységes termékeket kérnek. Ez a globálisan működő OEM cégek – főleg az autógyárak – költségcsökkentési törekvéseivel van kapcsolatban. Az azonos specifikáció ugyanis lehetővé teszi a vizsgálatok és tanúsítási eljárások gyorsítását és egyszerűsítését.

## Poliamidok legfontosabb gyártói

| Típus                     | Gyártócég  | Központ                                  |  |
|---------------------------|--|--|--|
|                           |  | Város                                    | Ország                                 |
| Poliamid 6                | BASF SE<br>DSM Engineering<br>Plastics B. V.<br>Lanxess AG | Ludwigshafen                             | Németország                            |
|                           |  | Sittard<br>Köln                          | Hollandia<br>Németország               |
| Poliamid 66               | DuPont<br>Solvay<br>BASF SE                                | Wilmington<br>Saint-Fons<br>Ludwigshafen | DE/USA<br>Franciaország<br>Németország |
| Poliftálamid (PPA)        | DuPont de Nemours<br>Ems-Chemie AG                         | Genf<br>Domat                            | Svájc<br>Svájc                         |
| Hosszú láncú PA<br>(PA12) | Evonik Industries AG<br>Arkema SA<br>Ems-Chemie AG         | Marl<br>Colombes<br>Domat                | Németország<br>Franciaország<br>Svájc  |

**Poliamidok alkalmazása fémek helyett**

A poliamidok többségét régóta és továbbra is a fémek helyettesítésére alkalmazzák a termékek tömegcsökkentése érdekében. A tömegcsökkentés mellett a poliamidok (és általában a műanyagok) alkalmazása további előnyöket is nyújt: nagyobb tervezői szabadságot, könnyebb szerelhetőséget, az utómunkálatok elhagyását stb. A termékfejlesztés természetesen folyamatos, ma már nagy mennyiségben, rutinszerűen alkalmazzák a poliamidokat az autógyártásban többek között egy sor motortéri alkatrész gyártására, de sok minden másra is. *A jelenlegi fejlesztések egyik fontos iránya a szilárdság és a merevség további növelésével az alkatrészek falvastagságának, és ezáltal tömegének is további csökkentése.* Ezt szolgálja az erősítőszálak koncentrációjának 60%-ra emelése vagy az üvegszálak helyett a szénszálak felhasználása. Az utóbbival a termék tömege tovább csökkenthető. Például a Lanxess cég 30% szénszállal erősített *Durethan BCF 30 H20 EF* típusa 30%-kal könnyebb, mint az azonos tulajdonságokat mutató 60% üvegszál-erősítésű *Durethan DP BKV 60 EF*. Hasonló fejlesztésekkel jelentkezett a közelmúltban az Epic Polymers Ltd. (Kaiserslauten): *Strator XC* nevű szénszálal PA66 és PPA kompaundjaik a magnéziummal azonos merevséget (45 GPa) és az acéllal azonos szintű (350 MPa) szilárdságot értek el. Az öntött cinkkel és alumíniummal azonos tulajdonságú poliamidkompaund a BASF *Ultramid D3EG12 HMG* (High Modulus Grade) nevű részlegesen aromás poliamidja, amely száraz és nedves állapotban is 20 GPa feletti E-modulussal rendelkezik, és a 60% üvegszál ellenére további műveletek nélkül tökéletes felületet ad. Ugyancsak 60% üvegszál tartalmaz a Solvay poliamid 66 *Technyl Star AFX* típusa is. Az Ems-Grivory, az Ems Chemie poliamid cége, hosszú szállal erősített poliamidját fejlesztette tovább. A cég szerint a

*Grivory GVL-6H HP* típusal először sikerült üvegszál-erősítéssel 300 MPa szakító szilárdságot elérni. A kiemelkedő mechanikai tulajdonságok ezen felül jó felületi minőséggel párosulnak, amelyet speciális, nem kör keresztmetszetű üvegszállal érnek el.

A fémek helyettesítése poliamiddal nemcsak az autóiparban téma. Egy aktuális fejlesztés például a poliamidból gyártott vízóraház. A BASF *Ultramid D3EG10 Aqua* típusa részlegesen aromás poliamid, amely kielégíti a vízóraházzal szemben támasztott követelményeket: amellett, hogy elegendő merevséget mutat, vízfellevő képessége kisebb a normál poliamidokénál és hidrolízisre nem hajlamos. Ennek a fejlesztésnek a jelentőségét az adja, hogy az eddig használt sárgarézötvözet kis mennyiségű ólmot is tartalmaz, amelyre az EU ivóvízre vonatkozó irányelve 2013 decembere után nagyon alacsony határértéket ír elő.

## **PA kompozitok fejlesztése**

Az utóbbi években a poliamidok fontos szerepet játszanak a végtelen szákkal erősített hőre lágyuló kompozitok fejlesztésében. Ezeket az új, több rétegű kompozitokat könnyű szerkezeti teherhordó elemekként használják, ennek megfelelően nagyok és szigorúak a velük szemben támasztott követelmények. Amennyiben a mechanikai tulajdonságok elérése után sikerül rövid ciklusidejű sorozatgyártásra alkalmas technológiát is kifejleszteni, akkor ezek nemcsak a fémekkel, hanem a hőre keményedő műanyagokkal (duropasztok) szemben is előnyöket hozhatnak: jobb az alakíthatóságuk, hegeszthetőségük, könnyebben javíthatók és reciklálhatók. Az ilyen végtelen szálszerkezetekkel vagy szövettel erősített kompozitok sikeres piaci bevezetéséhez nem elegendő az alapanyag kifejlesztése. *Itt a fejlesztés sikerének kulcskérdése a félkész termék, illetve a prepreg előállítás és abból a végső forma kivágása, majd az előformázás a fröccsöntés előtt.* A többféle kompetencia megszerzése, illetve a teljes technológia kézben tartása érdekében a Lanxess megvásárolta a Bond-Laminates céget, amely végtelen szákkal erősített hőre lágyuló laminátumokat ajánl *Tepex* néven. A BASF ettől eltérően, saját technikumában alakította ki a teljes technológiát és 2013-ban mutatta be *Ultracom* néven új fejlesztését, amely magában foglalja a prepreget, a végső forma fröccsöntésére a felhasználó igényei alapján kifejlesztett kompaundot és az alkalmazástechnikai segítséget. Ez utóbbi keretében az *Ultrasim* szimulációs szoftverrel vizsgálatokat, tervezési segítséget és automatizált feldolgozási eljárást ajánlanak. Az *Ultrasim* szimulációs szoftverrel az elvégzett tesztek alapján optimalizálni lehet az erősítő szerkezet alakját a használat során fellépő terhelésekre. Hasonló termék a DuPont *Vizilon* néven piacra hozott kompozitja, amelyben üvegszálszövet az erősítő komponens.

## **A poliamidok alkalmazásának fő szempontjai**

*Jó szigetelőképessége, hő- és vegyszerállósága* alapján évtizedek óta széleskörűen alkalmazzák a poliamidokat az elektromos és elektronikai eszközök gyártásában. Mivel ezen a területen az éghetőség csökkentése alapvető követelmény, ennek megva-

lósítására a poliamidoknál számos eljárást fejlesztettek ki. A jelenleg használt rendszerek a halogéntartalmú vegyületek mellett használják a vörös foszfor- és a nitrogéntartalmú adalékokat, valamint a fém-hidroxidokat. A poliamid 66 egyik legfontosabb égésgátló adaléka a vörös foszfor, amely azonban nem alkalmazható a világos színű termékekben. A BASF UL 94 V0 fokozatot 0,4 mm vastagságtól kielégítő típusa részben aromás poliamidon alapul, a csökkent éghetőséget szintelen szerves foszforvegyületekkel biztosítják. A DSM erre a célra kifejlesztett típusa, a *Stanyl For Tii*, már 0,2 mm-től eléri az UL 94 V0 fokozatát.

*A felületi minőség javítása az utóbbi időben került a fejlesztések témái közé. Egyre inkább követelmény ugyanis az utómunkálatok nélkül elérhető jó minőségű felület.* Ezt a követelményt elégíti ki például a BASF *Ultramid B3ZG8 UV* típusa, amelyből a BMW egyik modelljében az első ülések háttámláit készítették. A felületi minőség szempontjai alapján fejlesztette ki a BASF a különböző mennyiségű (20, 30, 40%) üvegszálat tartalmazó, valamint egy csökkent éghetőségű típusból álló *Ultramid SI* termékcsaládját, amelynek minden tagja „javított felületet” (surface improved) ad. Ezt a típust először a bútortiparban használták.

Az Ems-Grivorynak is van javított felületű típuscsaládja. Az akár 70% üvegszálat is tartalmazó *Grivory GVX* típusoknak jobb folyóképességüknek köszönhetően jobb a felületi minősége.

Az Asahi Kasei Plastics (Fowlerville, MI, USA) felületre optimalizált típusa a *Leona 90G60*. Ez egy üvegszálas, részben aromás poliamid 66/6, amelyben a kristályosodási folyamat visszaszorításával érik el a szebb felületet.

A DSM is nemrég hozott ki két olyan UV-stabilizált *Akulon* típust, amely lakkozás nélkül is alkalmazható a gépkocsik külső tükörházainak gyártásához.

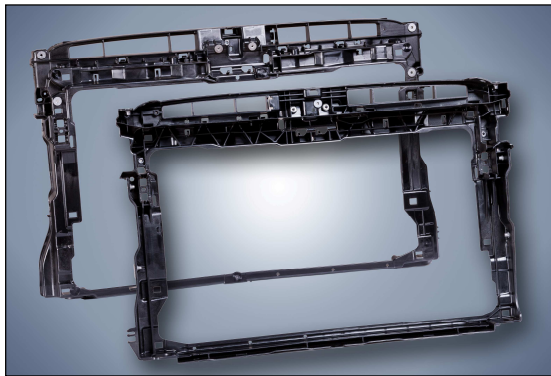
*Motortéri alkalmazásokra a hagyományos alifás poliamidok ma sok esetben nem kielégítőek.* A modernebb autók motorterében a levegő hőmérséklete ugyanis a korábbi 200 °C helyett már 230 °C, és a motorokra vonatkozó *Euro-6* szabvány teljesítése érdekében a hőmérséklet további emelése is várható. Ennek a szintnek az elérésére a poliamidgyártók főleg a módosított poliftálamidot használják, amely sikeresen versenyez a poli(fenilén-szulfid)-dal (PPS). Sőt, a Solvay két új poliftálamidja a tesztekben jobban teljesít, mint a PPS. Az Ems-Grivory *HT2VS-HH* poliftálamidja 250 °C-on mintegy 3000 órán keresztül megőrzi a szilárdságát.

Alifás poliamidokkal is elérhető a 220 °C-os alkalmazási hőmérséklet, és speciális hőstabilizáló rendszerrel pedig az is, hogy ezen a hőmérsékleten a tulajdonságok tartósan szinten maradjanak. Ilyen tartósan magas hőmérsékleten használható az *Ultramid D3G7* fröccstípus, és az *Ultramid D5G3* fóliatípus. A DSM *Stanyl Diablo OCD 2305 BM* poliamid 46 230 °C-ig használható tartósan.

### *A poliamid helye a polimerek közötti versenyben*

Az utóbbi időkben a fejlesztők sok olyan feladatot oldottak meg polipropilénnel, amelyhez korábban poliamidot használtak, de persze van olyan fejlesztés is, amelyben polipropilén helyett használnak poliamidot. Például az új Golf 7-hez, amikor elsőként

készítettek olyan elülső szerelvényhordozó elemet, amelyben nincs fém (1. ábra). Az új szerkezetben a 40% üvegszálat tartalmazó *Ultramid B3WG8* az addigi hibrid – PP + fém – szerkezetet váltotta ki. Még nagyobb, de vonzóbb feladat a fejlesztők számára a magasabb értékű polimerek helyettesítése poliamiddal. A poliamid gyártói egyre nagyobb teljesítményű poliamid kompaundokkal jelennek meg és váltanak ki a nagyobb igényű területeken drágább műanyagokat. Így például egy orvosi eszközben az Evonik a poliszulfont váltotta ki. A cég által kifejlesztett *Trogamid RS6121* átlátszó, gőzzel sterilizálható és 20%-kal könnyebb a versenytárs polimernél. Az Ems Grivory *Grilamid TR* típusa a polikarbonáthoz hasonló mértékben átlátszó, de annál kevésbé hajlamos a feszültség okozta repedésre. Ez a poliamid típus fekete pigmenttel színezve nagyon jól használható magas fényű termékek gyártására.



1. ábra Az új Golf 7 gépkocsi *Ultramid B3WG8*-ből gyártott elülső szerelvényhordozó eleme (Frontend-Montageträger)

### *Poliamidok és a fenntarthatóság*

A fenntarthatóság jegyében a poliamidoknál is előtérbe került a megújuló nyersanyagok felkutatása az ásványolajtól való függetlenség elérése érdekében. Szinte valamennyi nagyobb poliamidgyártó termékválasztékában található szebacinsavból kiinduló poliamid. Azt azonban még vizsgálják, hogy a szebacinsav alapanyagául szolgáló ricinusolaj termeléséhez szükséges talajhasználat, műtrágya- és vízfelhasználás nem okoz-e hasonló környezeti terhelést, mint az olajalapú technológiák.

Az Evonik Industries pálmaolajból gyárt amino-laurinsavat és ebből poliamid 12-t. A BASF már 2003 óta gyárt PA610-ot, az *Ultramid S-t* szebacinsavat felhasználva, és azóta üvegszálat tartalmazó típusokkal bővítette is ezt a termékcsaládot. Az *Ultramid S*-nak a hagyományos *Ultramid* típusokénál kisebb a sűrűsége és a nedveségfelvétele. A BASF egyébként valamennyi termékére, így a poliamidokra is, a TÜV Süd (München) intézettel együtt egységes tanúsítási eljárást dolgozott ki, amelyben számszerűen adják meg, hogy az adott termék a gyártás valamennyi lépését (pl. energiaellátást, csomagolást is stb.) figyelembe véve hány százalékban tartalmaz megújuló nyersanyagot, vagyis mennyiben járul hozzá a fenntarthatósághoz.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Polyamid in betörender Form = Kunststoffe, 105. k. 12. sz. 2015. p. 24–25.

Scheibitz, M., Cremer J.: Polyamide (PA) = Kunststoffe, 104. k. 10. sz. 2014. p. 58–66.