

Módosított poliamidok: az ütésállóság növelése, a hőformázás és a fűvás kézben tartása

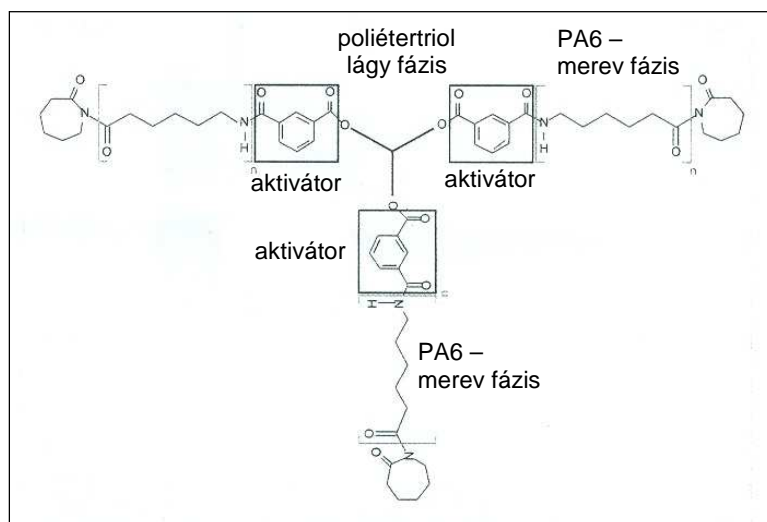
Német kutatók a poliamidok részleges térhálósítására dolgoztak ki különböző módszereket. Az egyik fejlesztés célja a PA6 ütésállóságának növelése, a másiké a PA66 hőformázásának és fűvásának jobb kézben tartása volt.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; poliamid; ütésállóság; hőformázás; extrúziós fűvás; epoxigyanta; térhálósítás; EPDM.

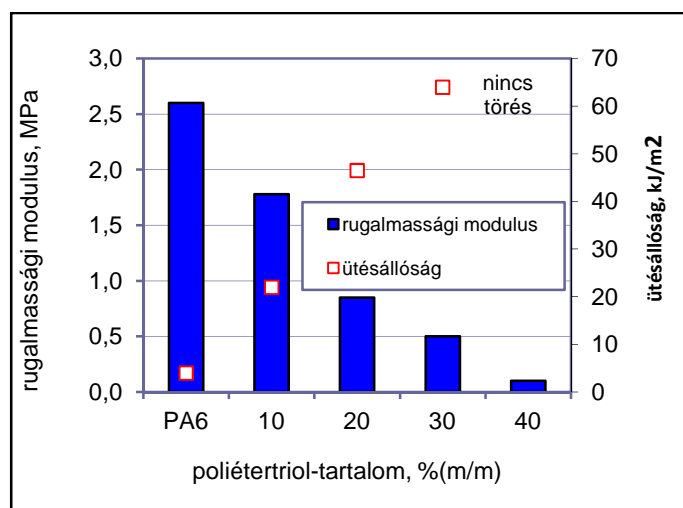
Új lehetőség ütésálló poliamid 6 előállítására

A poliamid 6 tulajdonságprofilja – nagy szilárdság és merevség, jó stabilitás az apoláros oldószerekkel szemben stb. – alapján az egyik legfontosabb műszaki műanyag, nagyon kedvelt az autóiparban. A *jó tulajdonságok mellett azonban viszonylag gyenge az ütésállósága*, amelyet általában kaucsukmodifikátorral, leginkább etilén-propilén-dién-kaucsuk (EPDM) feldolgozás közbeni adagolásával javítanak. Egy bizonyos mennyiségig a poliamidmátrixban egyedi kaucsukszemcsék alakulnak ki, amelyek javítják az ütésállóságot, de ugyanakkor csökken a poliamid merevsége.

A Stuttgarti Egyetem Műanyagtechnikai Intézete (Institut für Kunststofftechnik – IKT) ezért új lehetőségeket keresett a PA ütésállóságának növelésére. PA6-blokk-kopolimerek adagolásával sikerült növelniük a PA mátrix ütésállóságát. A kopolimereken belül merev és hajlékony szegmensek váltogatják egymást. A kopolimer különböző szegmensei együtt kristályosodnak a mátrix anyagával, és ezáltal erős kötés alakul ki az adalék és a mátrix között, ami által a feldolgozás során nem emelkedik a viszkozitás. A módosításra használt kopolimert először külön öntési eljárásban állították elő, majd megőrölték. Ez utóbbi munkaigényes művelet elkerülése érdekében a blokk-kopolimerek gyártására *speciális reaktív extrudálási technológiát* fejlesztettek ki. A kopolimer merev szegmenseit anionos polimerizációval állítják elő kétcsigás extruderben, amelynek csigái azonos irányba forognak. Az ily módon előállított merev szegmenseket az eljárás második lépésében aktivátorral kapcsolják a poliétertriol „lágý” fázishoz. Szerkezete az *1. ábrán* látható. Az anionos polimerizáció hőmérséklete 160 °C, a folyamat végén a PA6/poliéter kopolimer feldolgozásához (granulálásához) pedig 245 °C hengerhőmérséklet szükséges. A reaktív extrudálási technológia lehetővé teszi a kopolimeralapú modifikátor folyamatos gyártását, amely a folyamat végén granulátum formájában áll rendelkezésre.



1. ábra A PA6/poliétertriol blokk-kopolimer merev és lágv szegmenseinek sematikus ábrázolása



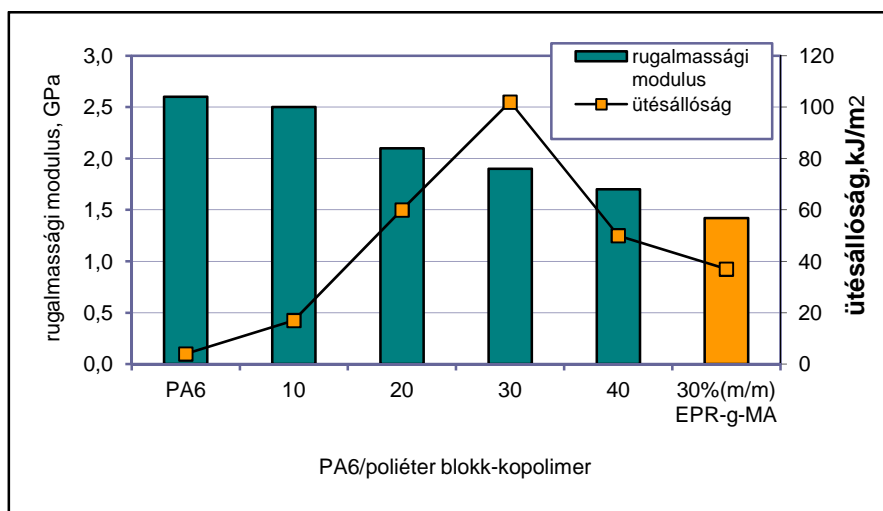
2. ábra A PA6/poliétertriol blokk-kopolimer mechanikai tulajdonságai. Az ütésállóságot hornyolt próbatesteken mérték

Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek azt mutatják, hogy a PA6/poliéter kopolimer részlegesen térhálós, a térhálósodás mértéke a poliétertriol mennyiségétől függ. Nagyjából 30 %(m/m) poliétertartalomnál nagyon sűrű, a térháló pontokon egymással összekötődő amorfv fázis alakul ki. A szerkezeten túl természetesen a kopolimer mechanikai tulajdonságai is változnak a poliétertartalom függvényében (2. ábra). A poliétertartalom növelésével arányosan nő az ütésállóság, 40%-nál már nem is lép fel törés. Ugyanakkor ezzel párhuzamosan csökken a rugalmassági modulus. A módosításra használt blokk-kopolimer tehát a poliétertartalomtól függően mutat termoplasztikus vagy elasztomer tulajdonságokat.

Ezt a granulátumot a szokásos módon, kompaundálással lehet adagolni a kiválasztott poliamidhoz. Mátrixként nagy viszkozitású poliamid 6-ot alkalmaztak, amelyhez a 30% poliétert tartalmazó kopolimert 10, 20, 30, 40 %(m/m)-ban adagolták. A blokk-kopolimerrel módosított ütészálló PA6 kompaundot a szokásos módon kaucsukkal – etilén-propilén kaucsukkal (EPR-g-MA) – ütészállóvá tett PA6-tal hasonlították össze. A kaucsuk és a poliamidmátrix közötti tapadás fokozására maleinsavanhidridet adagoltak.

A kaucsukkal és a kopolimerrel adalékolt poliamidok morfológiáját pásztázó atomerő-mikroszkóppal (Atomic Force Microscopy – AFM) vizsgálták. A 30% poliétertriol-tartalmú kopolimert tartalmazó kompaundban a kopolimerrészecskék felületi aránya kisebb a vártnál, amit azzal magyaráztak, hogy a poliamidalapú kopolimer egy része „összekristályosodik” a mátrix anyagával. A 30% kaucsukmodifikátort tartalmazó kompaundban közvetlenül a metszet készítése után jól láthatók a különálló kaucsukrészecskék, de ezek néhány nap után kitüremkednek és szétfolynak a mátrixban.

A kopolimer és a kaucsukmodifikátor hatását a mechanikai tulajdonságokra a 3. ábra mutatja. Az eredményekből látszik, hogy az ütészállóság a kopolimertartalom növelésével 30%-ig nő, 40%-nál már visszaesik. A kopolimerrel elérhető legnagyobb ütészállóság 23 °C-on 100 kJ/m² felett van, míg a kaucsukkal 30% esetén is csak 36,5 kJ/m² értéket ér el. Ugyanakkor 30% kaucsuk már komoly feldolgozási nehézségeket okoz. A rugalmassági modulusok a kopolimer hatására is csökkennek, de minden esetben felülműlják a kaucsukot tartalmazó termék modulusát. 30% modifikátortartalomnál a kaucsukot tartalmazó kompaund modulusa 1400 MPa, a kopolimerrel készülté 1900 MPa.



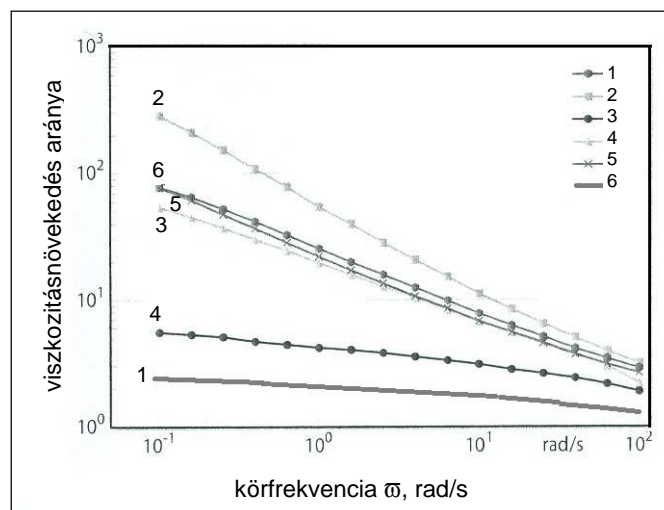
3. ábra Különböző mennyiségű poliétertriolt és 30% etilén-propilén kaucsuk modifikátort tartalmazó PA6 mechanikai tulajdonságai a tiszta PA6 mátrixhoz hasonlítva

Poliamidok módosítása a hőformázási és fúvási technológiák követelményeinek megfelelően

A hőformázás és a fúvás a műanyag-feldolgozás két fontos technológiája. Hőformázásnál a kiindulásként használt lemezt vagy fóliát általában sugárzó hővel felmelegítik, majd a szerszámban háromdimenziós tárggyá alakítják. A felmelegítés periódusában a műanyag a befogási pontok között saját tömege miatt belóghat, ami nem kívánt deformációkhoz vezethet. Ez különösen kritikus lehet a nagy méretű daraboknál és a részlegesen kristályos anyagoknál az alacsony ömledékszilárdság miatt. Hasonlóan fontos a nagy ömledékszilárdság az extrúziós fúvásnál, amelyet üreges testek, palackok, légcsatornák gyártására használnak. Itt is fontos, hogy az extruderből kilépő ömledék ne deformálódjon a saját tömege alatt.

A nyírási viszkozitás és az ömledékszilárdság emelésének kézenfekvő módszere a térhálósítás, amelyet vagy a viszonylag drága sugárzásos technológiával, vagy a gazdaságosság szempontjából általában kedvezőbb kémiai eljárással lehet megvalósítani. Az IKT a poliamid 66 gazdaságos térhálósítására végzett kísérleteket, amelyek célja az volt, hogy, a kereskedelemben kapható különböző poliamidokat módosítsák a hőformázás és a fúvással végzett feldolgozás érdekében.

Kísérletsorozatukba különböző kereskedelmi PA66 típusokat – *Ultramid A3W* (BASF, Ludwigshafen), *Schulamid 66 MV 2* (Schulmann GmbH, Kerpen), *Technyl A 218* (Rhodia Engineering Plastics, Lyon) – vontak be. Az anyagok viszkozitása 280 °C-on rotációs reométerrel vizsgálva 300 és 1000 Pas közé esett. Kifejezett szerkezeti viszkozitást csak az a minta mutatott, amely az egyik kereskedelmi anyag regranolátuma volt. A mintákat a szerzők csak számokkal jelölték, így a kereskedelmi névre nem lehet következtetni – a szerkesztő megjegyzése.

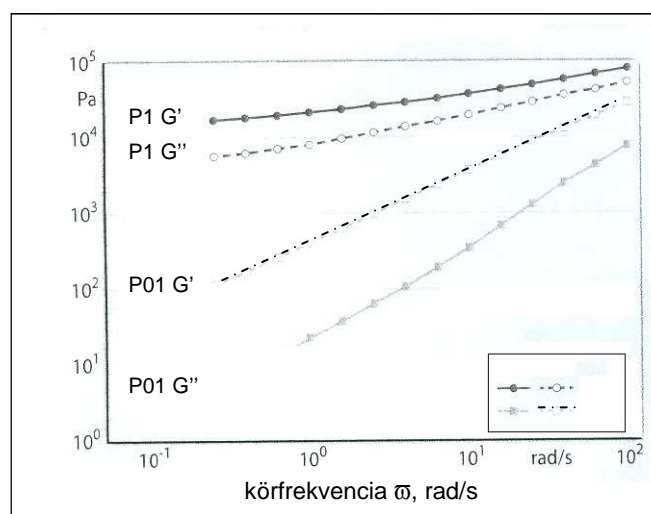


4. ábra Epoxigyantával térhálósított poliamidok viszkozitásnövekedése 280 °C-on

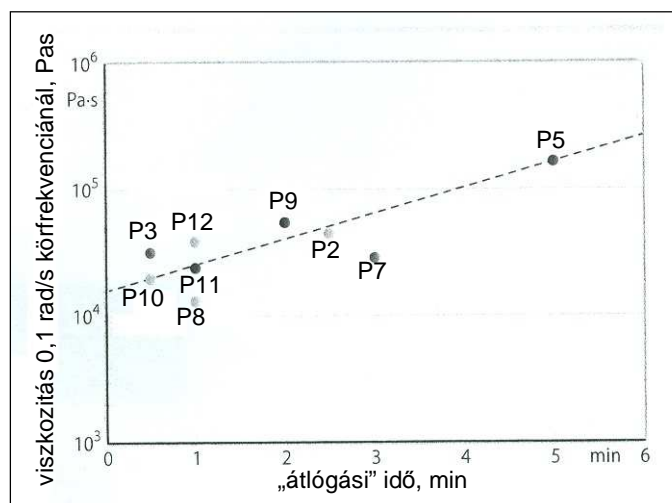
A viszkozitás növelése céljából a kereskedelmi poliamidokat epoxidegyületekkel modifikálták. Az epoxit kétszínű extruderben keverték a poliamidmátrixba. A térháló-

sítás eredményeképpen bekövetkezett viszkozitás növekedését a reaktív kompaundálás utáni viszkozitás és a kiindulási viszkozitás arányával jellemezték. A 4. ábrán a különböző kiindulási típusokból a módosítás után kapott térhálósított poliamidok viszkozitásának változása látható a mérési frekvencia függvényében. A viszkozitásváltozás mértéke a receptúrákban alkalmazott epoxi típusától és mennyiségétől függ, ugyanis ezek befolyásolják a térhálósodás fokát.

Az 5. ábra egy módosítatlan és egy módosított poliamid viszkoelasztikus viselkedését mutatja. Az ábrán a kétféle anyag dinamikus (tárolási) nyírómodulusa (G') és mechanikai veszteségi modulusa (G'') látható a frekvencia függvényében. Míg a kezeltlen poliamidnál (P01) a veszteségi modulus, vagyis a viszkózus komponens görbéje (G'') végig a rugalmas komponens (G') felett van, az epoxigyantával való kompaundálás után a modulusgörbék helyet cserélnek: a rugalmas komponens fut magasabban. Ez a viselkedés a részben térhálósított polimerekre jellemző.



5. ábra Módosított P1 és módosítatlan P01 poliamid tárolási és veszteségi modulusai 280 °C-on a frekvencia függvényében



6. ábra A viszkozitás és az „átlógási” idő összefüggése 280 °C-on

A részleges térhálósítás kedvező hatását a feldolgozásra egy nem szabványosított vizsgálattal mutatták be. Az ún. „átlógási” (Durchhang) vizsgálatban a módosított poliamidokból készített előgyártmányokat két fémlemez közé közé fogták be, amelyek mindegyikén 10 cm átmérőjű lyuk volt. Ezt követően 280 °C-on mérték azt az időt, amelynél a minta 10 mm hosszan „átlógott”. A 6. ábrán látható eredmények szerint az „átlógáshoz” szükséges idő, és ezzel együtt a feldolgozási folyamat stabilitása a különböző módosított poliamidoknál annál nagyobb, minél nagyobb az ömledék viszkozitása.

A térhálósítással a szerszámból kilépő ömledék duzzadása is befolyásolható. Ez a fúvásnál más tényezőkkel – ömledékszilárdság, hőmérséklet, szerszámgeometria – együtt befolyásolhatja a késztermék falvastagságának egyenletességét. Az erre irányuló vizsgálatok azt mutatták, hogy a módosított poliamidnál az ömledék duzzadása nő, mértéke a módosítás paramétereivel beállítható a kívánt értékre.

A fenti kísérletsorozat eredményei alapján *a poliamidok reológiai viselkedése gazdaságosan optimalizálható a viszonylag olcsó epoxivegyületekkel végzett térhálósítással*. A módosítással a poliamidok hőformázása és fúvása jobban kézben tartható.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Benz, J.; Bonten, Ch.: Ein Polyamid nach Maß = Kunststoffe, 105. k. 5. sz. 2015. p. 94–96.
Musialek, M.; Neubig, B.; Bonten, Ch.: Modifikationen zum Dahinschmelzen = Kunststoffe, 105. k. 4. sz. 2015. p. 97–99.

Új színező mesterkeverék ABS-hez

A német Grafe Advanced Polymers GmbH (Blankenhain) a Fakuma kiállításon színes mesterkeveréket mutatott be, amelyet elsősorban autóiipari ABS alkatrészekhez ajánl. Az új mesterkeverékkel jobb UV-álló termékek állíthatók elő, akár 30%-os költségcsökkentés mellett.

Az utóbbi években az autógyárak a műanyag alkatrészek nagyobb UV-állóságát követelik meg. Törekvésük, hogy a jármű belső terébe beépített, igényesen kiválasztott alkatrészek egymással összhangban legyenek, és jó minőségüket a jármű teljes használati idejére meg is tudják őrizni.

A receptúra összeállításakor figyelembe kellett venni, hogy az UV stabilizátoroknak eltérő működési mechanizmusa van, valamint, hogy maguk is enyhén hatnak a termék színére.

A mesterkeverék könnyű feldolgozhatósága érdekében össze kellett hangolni a viszkózus műanyagömledék, a folyékony adalékok és a por állagú színezék reológiai tulajdonságait. Mind emellett a költségekre is oda kellett figyelni.

A Grafe fejlesztői a már bevált receptúrájú rendszerhez újfajta UV stabilizátort adagoltak, amely szinergetikus hatást fejtett ki a többi komponenssel. Ennek révén a stabilizátor mennyiségét csökkenteni tudták.

P. M.

Farbe mit UV- Schutz = K-Zeitung, 18. sz. 2015. p. 14.

www.quattroplast.hu