

Poliamidok tulajdonságainak javítása a főlánc módosításával és adalékanyagokkal

Tárgyszavak: poliamidok; szintézis; összetétel; dikarbonsavak; hosszú szénlánc; töltőanyag; wollastonit; üvegyöngy; tulajdonságmódosulás.

„Testre szabott” tulajdonságokkal rendelkező polimerek

A műszaki műanyagok jellemzőit az építőkövek megfelelő megválasztásával igen rugalmasan hozzá lehet igazítani a követelményekhez. Megváltoztatható a feldolgozás sebessége és könnyűsége, a stabilitás, a tartósság, a mechanikai, optikai vagy a villamos jellemzők. A nyersanyagválasztásban fontos szerepet játszanak a fenntartható fejlődés és a környezettel szembeni felelősség fogalmai – azaz ahol lehet, igyekeznek megújuló nyersanyagforrásokat használni.

A poliamidok – mint műszaki műanyagok – fontos szerepet játszanak a gépiparban, az autógyártásban, a villamos és az elektronikai iparban, az építőiparban, a bútorgyártásban és a sport- és szabadidőcikk gyártásában. Nagy szilárdságuk, szívósságuk, jó feldolgozhatóságuk és kopásállóságuk sok szerkezeti alkalmazásban teszi őket vonzóvá. A poliamidok egy részét (PA 6, PA 12) aminosavakból (illetve gyűrűs amidok gyűrűfelynyílási reakciójával), más részüket diaminok és dikarbonsavak polikondenzációjával állítják elő. Az ún. kopoliamidok esetében többféle kiindulási monomer megfelelő kombinációjával próbálják a megfelelő végtermék-tulajdonságokat beállítani.

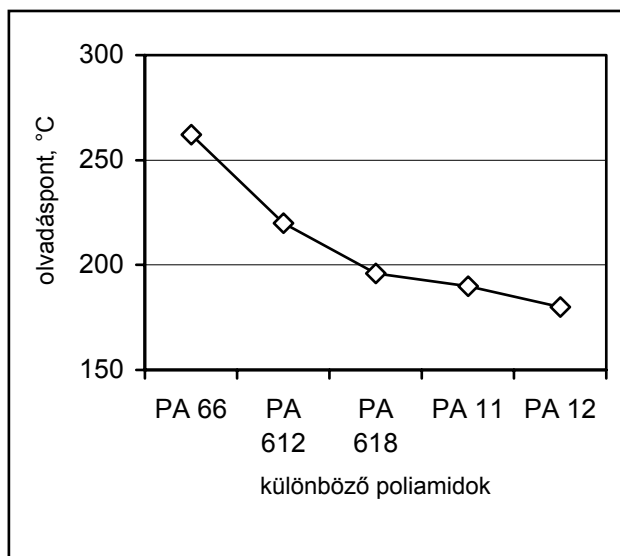
A széles körben használt poliamidok töltő- vagy erősítőanyagok nélkül gyakran nem elég hőállóak, nem elég nagy a szilárdságuk vagy a modulusuk, ill. a vízfelvétel miatt nem mutatnak elég nagy méretstabilitást. Éppen ezért a poliamidokat gyakran töltik a legkülönbözőbb töltő- és erősítőanyagokkal, pl. alumíniumoxid-trihidrátal, agyagokkal, talkummal, kvarccal, montmorillonittal, wollastonittal stb.

Különböző lánc hosszúságú dikarbonsavak beépítése

A **Cognis** cég németországi leányvállalata (a **Cognis Deutschland GmbH & Co KG**) többféle dikarbonsavat gyárt, amelyek (ko)poliamidok és

(ko)poliészterek gyártásához használhatók. A kétbázisú karbonsavak olvadáspontja a láncossz függvénye: külön olvadáspont-szénatomszámgörbe érvényes a páros és a páratlan szénatomszámú dikarbonsavakra, az eltérő kristályszerkezet miatt. A szénatomszám növekedésével az olvadáspont csökken, és csökken a különbség a páratlan, valamint páros számú homológok között, hiszen mindkettő a paraffinsoréhoz közelít. A dikarbonsavakat paraffinokból és egybázisú zsírsavakból is elő lehet állítani biológiai oxidációval.

Dimer zsírsavakból képezett poliamidokat (amelyek egészen eltérő tulajdonságspektrummal és más alkalmazási területekkel jellemezhetők, mint a műszaki műanyagként használt lineáris poliamidok) használják pl. ömledékragasztókban, bevonatként (kábelgyártásban, elektronikában). A hagyományos PA 6 és PA 66 poliamidokat már régóta nem csak „nylonharisnyák” gyártására használják, hanem a gépiparban vagy a csomagolóanyag-gyártásban is. A 9 szénatomos azelainsavat [heptán-dikarbonsav, $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$] komonomerként használva (PA 69 és PA 669) módosított kristályosodási hajlamú poliamidok keletkeznek. A még hosszabb szénláncú dikarbonsavak (LCDA = long chain dicarboxylic acid) alkalmazása javítja a poliamid rugalmasságát, elaszticitását és növeli víztaszító képességét (hidrofób jellegét). A LCDA-nak a különböző poliamidok olvadáspontjára gyakorolt hatását az 1. ábra mutatja. A hosszú szénláncú dikarbonsavakat poliamidok és poliészterek gyártása mellett porbevonatok gyártásánál is használják, pl. glicidil-metakrillátokkal való reakció után.



1. ábra
Növekedő szénláncú dikarbonsavakkal szintetizált poliamidok olvadáspontja

Azelainsavat olajsav ózonolízisével is elő lehet állítani, amelynek során az olajsavmolekula (C18) a központi kettős kötés mentén elhasad, és a láncvégi szénatomok karboxilcsoporttá alakulnak. A kristályos szilárd anyag forró vízben, alkoholban, dietil-éterben és más poláris oldószerekben oldódik. Az

azelainsav-származékok olvadáspontja általában alacsonyabb, oldhatósága nagyobb, mint a páros szénatomszámú termékeké. A C10 vagy C12 dikarbonsavakat (szebacinsav, dodekán-dikarbonsav) ricinusolaj vagy 1,4-butadién felhasználásával lehet előállítani.

A hosszú szénláncú zsírsavakkal előállított poliamidok és poliészterek a következő előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek a hagyományos anyagokhoz képest:

- *kisebb vízfelvétel,*
- *jobb vegyszerállóság,*
- *jobb hidrolízisállóság (pl. jobb mosásállóság),*
- *nagyobb rugalmasság és szívósság,*
- *rövidebb szilárdulási és ciklusidők,*
- *jobb újrakristályosodás, ami rövidíti a fröccsöntésnél a ciklusidőt,*
- *jobb tulajdonságok alacsony hőmérsékleten (hidegállóság),*
- *nagyobb szakadási nyúlás, húzószilárdság és rugalmassági modulus,*
- *erősebb átlátszóság,*
- *környezetbarát nyersanyagok megújuló forrásból.*

Célzottan módosított jellemzők

A felsorolt dikarbonsavakkal a következő műanyagokat állítják elő:

- *módosított poliamidok és poliészterek (pl. rugalmas csomagolóanyagok ragasztásához használt ragasztókhöz, textilgyártáshoz, szűrőgyártáshoz, közlekedési és cipőipari alkalmazásokhoz),*
- *műszaki poliamidok (pl. PA 69, PA 66 18, PA-kopolimerek, terpolimerek és uretánelasztomerek),*
- *szálerősítésű műanyagok,*
- *poliészterfóliák.*

A PA 66 260 °C-os olvadáspontja a PA 66 18-ban 200 °C-ra csökken, ami könnyebb feldolgozhatóságot és jobb folyási tulajdonságokat eredményez. A differenciál pásztázó kaloriméteres (DSC) görbék tanúsága szerint a PA 6 18 szűk hőmérséklet-tartományban, rövid idő alatt kristályosodik újra, míg pl. a PA 6 12 lassabban, szélesebb hőmérséklet-tartományban kristályosodik. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy a molekulaszervezet megválasztásával az adott alkalmazásra jobban megfelelő polimert alakítsák ki. Hasonló olvadáspont-csökkenést lehet elérni pl. a PA 6 és a PA 6 18 kopolimerizációjával (220 °C-ról 150 °C-ra). Ez ugyancsak megkönnyíti a feldolgozást. A PA 6 és PA 66 8–9%-os vízfelvételevel szemben a PA 6 12 vagy a PA 6 18 mindössze 1–2% vizet vesz fel, ami a PA 12-éhez hasonló érték. Ennek a textiliparban van jelentősége, ahol fontos a vízállóság. A PA 6 18 a PA 6 12-vel szemben átlátzó, ami ugyancsak a korábban említett különleges kristályosodási hajlammal van összefüggésben.

A töltőanyagok hatása a PA 6 mechanikai jellemzőire

A szerkezeti anyagként használt polimerkompozitokkal szembeni legfontosabb követelmény a nagy modulus és szilárdság. A szálerősítésű polimerek teljesítik ezeket a követelményeket, de meglehetősen drágák. Az olcsóbb, ásványi anyagokkal töltött hőre lágyuló műanyagok sok alkalmazásban (autóipar, villamos ipar, háztartásigép-gyártás) váltak népszerűvé. Az ásványi töltőanyagok, szervesen vagy szerves szálak számos jellemzőre gyakorolnak előnyös hatást (pl. szilárdság, modulus, hőállóság). Az olcsó ásványi töltőanyagok alkalmazása általában csökkenti a termék árát is. A kialakuló mechanikai jellemzők erősen függenek az alkalmazott töltőanyag mennyiségétől, alakjától, eloszlásától és a polimer/töltőanyag határfelületi jellemzőitől. Az alkalmazott ásványi töltőanyagok ionos jellege miatt általában nagy a felületi energiája, ezért a hidrofób polimer nem túl jól nedvesíti, és valamilyen módosításra van szükség a felületi kölcsönhatás javítása érdekében. Emiatt vagy a polimerbe építenek be olyan funkciós csoportokat, amelyek kölcsönhatásba lépnek a töltőanyag felületével, vagy a töltőanyagot vonják be kapcsolóanyaggal vagy reaktív tenziddel (felületaktív anyaggal).

A továbbiakban az anizometrikus wollastonit és a gömb alakú üvegyöngynek a PA 6 mechanikus jellemzőire (szilárdság, modulus, szakadási nyúlás és ütésállóság) gyakorolt hatását mutatjuk be.

1. táblázat

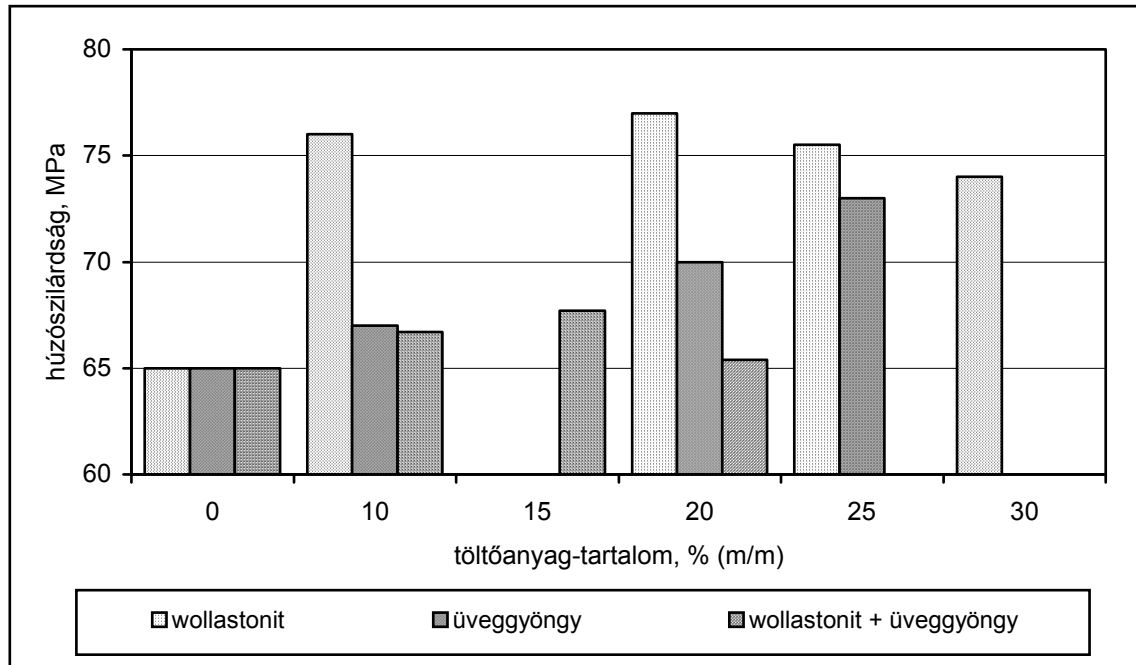
Töltött poliamidminták készítéséhez felhasznált anyagok

Anyag	Szállító	Alak	L/D arány (hossz/átmérő)	Átlagos részecske- méret, μm	Sűrűség g/cm^3
Poliamid 6	Domopolymers	–	–	–	1,14
Wollastonit	Nyco Minerals Nyglos M15	szálas	10:1	46,8	2,9
Üvegyöngy	Sovitec (microperl 050-20-215)	gömb	1	20	2,5

Felhasznált anyagok és módszerek

A kísérletekhez használt anyagok jellemzőit az 1. táblázat foglalja össze. Az ásványi töltőanyagokat amino-szilánnal felületkezelték, és a töltőanyagokat magukban vagy kombinálva adták a PA 6 mátrixhoz 10, 15, 20 és 30% (m/m) mennyiségben. A keveréket kétcsigás extruderben állították elő. A szakítószilárdságot az ISO 527, az Izod ütésállóságot az ISO 180/1A szabvány alapján mérték. A próbatestek fröccsöntéssel készültek 220–250 °C-os zónahőmér-

sékletekkel. A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú berendezésen végezték 5 mm/min húzási sebességgel. Az ütésállóságot ugyancsak Zwick típusú mérőberendezéssel határozták meg szobahőmérsékleten. A töltött minták morfológiáját aranyőzölés után pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálták.

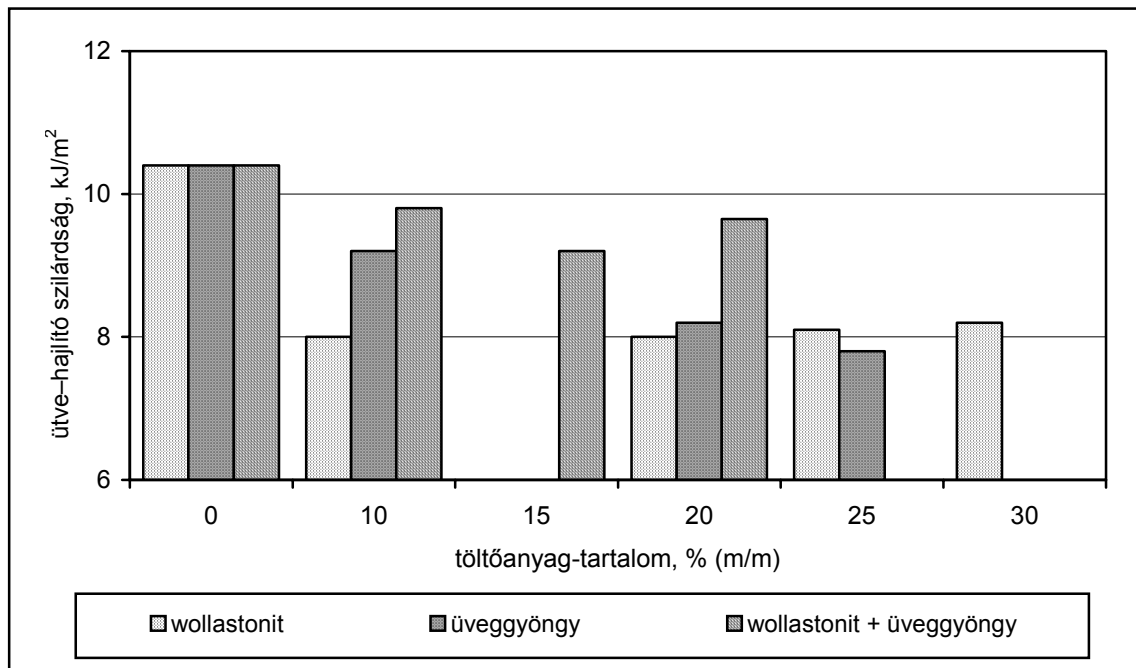


2. ábra A poliamidok húzószilárdsága a bekevert wollastonit, ill. üvegyöngy mennyiségének függvényében. A mindkét töltőanyagot tartalmazó 3 keverék minden esetben 30% töltőanyagot tartalmazott; a tengelyen a wollastonit mennyiségét tüntettük fel. Összetételük tehát 10/20, 15/15, 20/10 w/ügy. A 0% töltőanyag a 3. oszlop esetében is töltetlen poliamidot képvisel.

A mechanikai tulajdonságok változása a töltőanyag hatására

A 2. ábrán a wollastonit ill. az üvegyöngy mennyiségének hatása látható a poliamidkompozit szilárdságára. A wollastonit (amely túszerű töltőanyag) eleinte (10%-ig) gyorsan növeli a szilárdságot (mintegy 17%-kal), de további javulást nem eredményez. Az üvegyöngy hatására 25%-ig javulás tapasztalható (12%-os szilárdságnövekedés). Ugyancsak a 2. ábrán látható az összesítésben 30% wollastonit+üvegyöngy keverék összetételének hatása. A maximális érték 15% wollastonit + 15% üvegyöngy esetén alakul ki, de itt a szilárdságnövekmény mindössze 4%, ami töredéke az egyfajta töltőanyagot alkalmazó rendszerének. A modulus növekedése viszonylag egyszerűbb, nem

lineáris, de monoton. A túszerű wollastonit nagyobb modulusnövekedést okoz (30% töltőanyag-tartalomnál 136%-os növekedés), mint az üveggyöngy (30% töltőanyag tartalomnál 45%-os növekedés). Ez többek között a perkolációs modellel magyarázható, hogy ti. a nem gömb alakú töltőanyag szemcsék közelebb vannak egymáshoz és körülöttük a módosult mozgékonyaságú polimerrétegek összefüggő (perkolációs) hálózatot alkotnak. A SEM felvételek azt mutatták, hogy ahol nagyobb volt az ütésállóság, a PA 6 mátrix feszültségfehéredést mutatott a törési felületen, míg a gyengébb minták esetében üregek alakultak ki, és a polimermátrix kevésbé deformálódott.



3. ábra A poliamidok ütve-hajlító szilárdsága a bekevert wollastonit, ill. üveggyöngy mennyiségének függvényében. A mindkét töltőanyagot tartalmazó 3. oszlopra a 2. ábra alatti megjegyzés vonatkozik.

A 3. ábra az ütésállóságot mutatja a különböző töltőanyagok mennyiségének függvényében. Nyilvánvaló, hogy a töltőanyag csökkenti az ütésállóságot, és a wollastonitot tartalmazóknál (legalábbis eleinte) gyorsabb a csökkenés, mint az üveggyöngyöt tartalmazóknál. A töltőanyag ütésállóság-csökkentő hatását azzal magyarázzák, hogy az ásványi anyag szemcséi közelében csökken a polimermolekulák mozgékonyasága. A töltőanyagkeverék esetében ott jelentkezik a legnagyobb mértékű ütésállóság-csökkenés, ahol a legnagyobb volt a szilárdságnövekedés. A töltőanyagok erősen csökkentik a szakadási nyúlást (30%-os töltőanyag-tartalomnál 92–95%-kal, de már 10% töltő-

anyag-tartalom mellett is több mint 90%-kal). Itt a töltőanyag szemcsék alakjának csak másodlagos szerepe van.

Jól látható, hogy a poliamidok igen sokoldalú szerkezeti anyagok, amelyekből a főlánc szerkezetének megválasztásával vagy megfelelő töltőanyagok felhasználásával sokféle szerkezeti anyag állítható elő, Ezek az alaptípusoknál jobban megfelelhetnek a különböző gyakorlati alkalmazásokban.

Dr. Bánhegyi György

Roloff, Th.; Nagorny, U.; Erkens, U.: Modifikation von Polyamiden. = Kunststoffe, 94. k. 5. sz. 2004. p. 104–106.

Unal, H.; Mimaroglu, A.: Influence of filler addition on the mechanical properties of nylon-6 polymer. = Journal of Reinforced Plastics and Composites, 23. k. 5. sz. 2004. p. 461–469.

Röviden...

A hőre lágyuló elasztomerek kilátásai az elkövetkező években

A **Freedonia** csoport (Cleveland, USA) két utóbbi jelentése (World thermoplastic elastomers, Thermoplastic elastomers) szerint 2007-ig a TPE (hőre lágyuló elasztomerek) évi 6,4%-os növekedésével lehet számolni, és ezáltal el fogják érni a 2,25 M t felhasználást. Értékben még nagyobb, 7,8%/év lesz a növekedés, és 2007-ben a világon 8,5 Mrd USD értékű TPE-re lesz igény. Az értéknövekedés oka a drágább típusok iránti érdeklődés élénkülése. Az USA-ban a TPE iránti igény évente 6,0%-kal nő, 2007-re eléri a 0,6 M t-t, ezzel jobban növekedik, mint a gazdaság egésze.

A TPE piac optimista várakozásai azon alapulnak, hogy 2007-ig az 1997-2002 időszakhoz képest előreláthatóan a legtöbb országban nő a GDP, bővülnek a beruházások és fejlődik az autóipar. Az autóipar a TPE legnagyobb felhasználója, az általa igényelt mennyiség 2007-re eléri a 630 E t-t.

A különböző TPE fajtákkal főleg a természetes és szintetikus gumit, a merev hőre lágyuló műanyagokat és fémeket helyettesítik. Legfőbb felhasználóink az USA, Japán és Nyugat-Európa, ahol elsősorban a kopoliészter elasztomerek (COPE) és hőre lágyuló vulkanizátumok (TPV) iránt érdeklődnek.

A TPE fogyasztásának folyamatos emelkedése valószínűleg 2007 után is folytatódik, némileg lassuló ütemben. A fémek, a hőre lágyuló műanyagok helyettesítése TPE-vel tovább folytatódik, különösen azokon a felhasználási területeken, ahol fontos az alapanyag könnyű feldolgozhatósága és újrahasznosítása, a termék tömegének csökkentése és a mérgező hatás kizárása.

(Plastics Engineering, 60. k. 2. sz. 2004. p. 56.)

A nyugat-európai fröccsgépgyártók Oroszország felé terjeszkednek

A moszkvai Interplastica 2004 kiállításon – a várható üzlet reményében – megjelentek a vezető nyugati feldolgozógép-gyártó cégek, de csak keveseknek sikerült megalapozniuk helyüket ezen a piacon.

Ezek közül az egyik a régi kapcsolatokkal rendelkező **Demag Plastics Group** (a **Van Dorn** és az **Ergotech** cég megvételével a korábbi **Mannesmann Demag** cég **Demag Plastics Csoport** néven működik tovább), amely már 1990 óta ad el fröccsöntő gépeket Oroszországban. A cég az ország központi részén, Hisztopolban februárban **PKF Betar** néven összeszerelő üzemet indított be, ahol a 150 t-s csuklós *Bars* modellt állítják elő. Ez a gép inkább a már bevezetett ázsiai gépekkel versenyez, mint a Demag saját németországi gépeivel.

A Demag mintegy 100 gépet szállít évente Oroszországba, az oroszországi üzem kapacitása 50 gép/év. Ebben az évben 10–15 *Bars* gép eladására számítanak. A Hisztopolban gyártott fröccsöntő gépek mintegy 40%-kal olcsóbbak, mint a németországiak.

Számítások szerint az egész orosz piac évente kb. 900 fröccsöntő gépet igényel, amelyből csak 42% új berendezés. Az utóbbiak 64%-át Ázsiából, 27%-át Európából rendelik meg. A 2003-as adatok alapján az ázsiai gépek száma nőni fog. 1998 és 2002 között az új gépek száma megnégyszereződött.

Jelenleg még kb. 8000 öreg, keletnémet **Kuasy** fröccsgép is működik Oroszországban.

A Demag mint képviselő **Netstal** gépeket is forgalmaz. A svájci Netstalnak megalapozott géprendeléseik vannak Oroszországban PET feldolgozására, de most általános hasznosítású gépeket igyekeznek eladni. Az orosz palackgyártók évekig importálták a PET palackok előformáját, a jövőben azonban helyben fogják előállítani.

A PET-feldolgozó gépek másik jelentős gyártója, a **Husky**, szintén növelni szeretné eladásait, főleg vékony falú csomagolóeszközöket gyártó sorokat kínál. Az olasz **Cannon** cég jelenleg elsősorban PUR-feldolgozó gépeket szállít, de tervezi hőformázó és fröccsöntő gépek eladását is.

A **Battenfeld** és a **Krauss Maffei** cég arra számít, hogy az autógyártás bővülése révén nagyméretű gépeiknek találnak Oroszországban jó piacot. Úgy vélik, hogy míg az amerikai ipar elsődleges terjeszkedési területe Kína, addig az európaiaké inkább Oroszország.

(European Plastics News, 31. k. 4. sz. 2004. p. 7.

Modern Plastics International, 34. k. 4. sz. 2004. p. 12.)