

Fluorpolimerek: bevonatok, diffúziós zárórétegek és biológiai alkalmazások

Tárgyszavak: bevonatok; fluorpolimer; korrózióvizsgálat; kopásállóság; diffúziógátlás.

A műanyagok különleges tulajdonságú családját képezik a fluorpolimerek. Nagyszerű siklótulajdonságaik vannak, kopásállóak, vegyszerállóak. Emiatt elsősorban műszaki célokra alkalmazzák őket, de jelen vannak minden háztartásban is edénybevonatok formájában. A következőkben háromféle alkalmazásukat mutatjuk be: tapadásmentes és kopásálló bevonatként, diffúziógátló záróréteggént és nagy tisztaságot követelő technológiák eszközeinek bélelőanyagaként.

Fluorpolimer bevonatok

A bevonatok olyan tulajdonságot kölcsönöznek az anyagoknak, amellyel azok eredetileg nem rendelkeztek. Ez igaz mind a funkcionális, mind a dekoratív bevonatokra – függetlenül attól, hogy milyen anyagra hordják fel őket. Tekintettel arra, hogy *nagyon sokféle bevonandó anyag van és nagyon sokféle módosítandó vagy létrehozandó tulajdonság, a bevonatok száma szinte végtelen*. Ebben a sokféleségben érdekes és fontos osztályt képeznek a fluorpolimerekre épülő bevonatok, amelyek többek között arról ismertek, hogy abhezív (gyengén tapadó vagy taszító) tulajdonságot mutatnak. Ilyen bevonatokat használnak edényeken vagy akár növényvágó ollókon, és tömegét tekintve ilyen bevonatok teszik ki a fluorpolimer-felhasználás legnagyobb részét. Kevésbé ismertek a fluorpolimerekből készülő ipari bevonatok, amelyek jelentősége pedig az utóbbi években egyre nő. Ennek egyik oka az, hogy az ilyen bevonatok tulajdonságai (pl. a különleges csúszási jellemzők) széles határok között állíthatók be.

Sok területen használják ki a fluorpolimerek jó vegyszerállóságát is a korrózióvédelemben. Ezeket a tulajdonságokat egyenként vagy együtt is hasznosítani lehet. A bevonat összetételétől függően bevonhatók fémek, műanyagok, gumik, textilek. A felhordási módszerek ugyancsak sokfélék lehetnek, többet közülük más összetételű bevonatoknál is alkalmaznak.

Súrlódást és kopást csökkentő bevonatok

A fluorpolimer bevonatok közül a főzőedények bevonatai mellett a súrlódáscsökkentő bevonatoknak van a legnagyobb piaca. Az alkalmazási területek igen sokfélék a meghajtásoktól a biztonsági hevederekig. A tervezők miniatürizálási törekvése és az egyre nagyobb teljesítmény hajszolása miatt folyamatosan nő az alkatrészek mechanikai terhelése. A csapágyak, vezetések, tömítések, szelepek egyre nagyobb terhelésnek vannak kitéve, a kenőanyagok is terhelhetőségük határáig ki vannak használva. A kenőanyagmentes csúszófelületek pedig a technika élvonalába tartoznak. A műszakilag nagyobb értékű anyagokra való áttérés sokszor műszaki vagy gazdasági okokból nem lehetséges. Ilyenkor a sokféle fluorpolimer közül választható bevonatok jó és tartós megoldást jelenthetnek. *A motorok dugattyúján pl. néhány µm vastagságú Xylan bevonat szélsőséges körülmények között is megbízható működést szavatol.* A jelenleg gyakran alkalmazott kromátozás a Cr(VI) vegyületek betiltása miatt 2007-től már biztosan nem lesz alkalmazható. A tengelyeknek, csapszegeknek ugyancsak kopás nélkül kell ágyukban mozogniuk. Ez érvényes a lassú, nagy terhelésű mozgásokra éppúgy, mint a gyors mozgásokra. A bevonatok paramétereit széles határok között kell beállítani. A fémekhez használt Xylan bevonatok jellemzőit a molibdén-szulfidos „száraz” kenőanyaghoz szokták hasonlítani, és független laboratóriumi vizsgálatok szerint *a siklókopásban a fluorpolimer bevonat versenyképes.*

Korrózióvédelem

A kopásállóság azonban csak egy a fluorpolimer bevonatok előnyei közül. A kopásállóság növelése mellett kevésbé ismert a korrózióvédő tulajdonság. Az *ASTM B117* szabvány szerint végzett sósködállóság mérésekor 240–3000 órás értékek érhetők el. *PTFE [poli(tetrafluor-etilén)] bevonatok* használhatók a vegyiparban és a partközeli olajbányászatban, továbbá más, hasonlóan agresszív korróziójú környezetben is. A hagyományos bevonatokkal szembeni egyik előny a viszonylag egyszerű felhordás, a másik a jó csúszási jellemzők. *A kötőelemek egyszerre védhetők a korrózióval szemben és tehetők kopásállóvá. Ezzel el lehet kerülni drágább alapanyagok használatát.*

Műanyagok bevonása fluorpolimerekkel

Eddig ez a terület nagyrészt kihasználatlan maradt, pedig pl. az autópárházban a jó siklási-csúszási tulajdonságokat megfelelő optikai és tapintási jellemzőkkel kell kombinálni. Fontosak a tömítések, az ajakos tömítések az ajtó-tömítésig. Korábban a súrlódás, a zaj csökkentésére és a tapadás megakadályozására a tömítésekben poliamid- vagy poliészterszálalás pelyhesítést, szilikonoldatos kezelést vagy talkumot, speciális zsírokat használtak. Ezekkel az

eszközökkel azonban csak viszonylag rövid távú védelem érhető el, a kezeléseket időnként meg kell ismételni. *A gépkocsigyártók egyre inkább hajlanak az adott feladatokhoz igazított Xylan bevonatok alkalmazására.*

A VW Golf típusú gépkocsiban pl. ilyen bevonatokkal csökkentik a karosszéria és a tömítések mikromozgásai által okozott zajokat, az ajtó-tömítés „beragadását” az időjárás által okozott öregedés hatására, valamint az ajtó-tömítésen át beszűrődő zajokat. A műszaki előnyök mellett az esztétikai szempontok sem elhanyagolhatók – különösen az autóiparban. Ennek része az, hogy a bevonatok színe is pontosan beállítható. A Rover típusú gépkocsiban az üveg és a tömítés közti súrlódást csökkentik Xylan 1631 bevonattal, és a megfelelő bevonat az ajtó-tömítésen csökkenti a nyitó- és záróerőt is.

Újabb, ugyancsak autóipari alkalmazás a biztonsági hevederek kopásállóságának javítása fluorpolimer bevonatokkal. A bevált módszert más műszaki textíliáknál is alkalmazzák, ahol nagy kopásállóságra van szükség (pl. szállítószalagok, sátorlapok, dekoratív feliratok védelme stb.).

Számos műszaki és tömegpolimer bevonását már sikerrel megoldották (pl. NBR, PVC, EPDM, akrilátok, ABS, poliészter stb.). A jó tapadás eléréséhez általában nincs többre szükség, mint tiszta műanyagfelületre, alkalmanként azonban az alapozás vagy más előkezelés hasznos lehet. Az előkezelési módszerek között említhető a környezetbarát koronakisülés vagy a lángkezelés, de számításba jön a fluorgázkicsapás vagy az oxigénplazmás kezelés is.

A felhordás módja

A folyékony bevonóanyagot sokféle módszerrel lehet felhordani a bevonandó tárgyra. A nagyobb tárgyakhoz a lakkoknál szokásos szórásos módszereket alkalmazzák (akár kézi, akár automatikus módszerekkel). A tömegtermékeket (pl. rögzítőelemeket) merítéses vagy centrifugálásos módszerrel lehet gazdaságosan bevonni. Hevederekre és más lapos tárgyakra hengerrel vihető fel a fluorpolimer. A felhordott réteg szilárdságát és tapadását utólagos hőkezeléssel lehet növelni.

Mindenre biztosan nem alkalmasak a fluorpolimer bevonatok, de még sok a kihasználatlan lehetőség. Ha a fluorpolimer bevonatok lehetőségét már a tervezésnél figyelembe veszik, új vagy hosszabb élettartamú konstrukciók alakíthatók ki, amelyek azonos tömeg mellett megbízhatóbbak, kevesebb karbantartást igényelnek vagy olcsóbb alapanyagokból is elkészíthetők.

Diffúziógátló fluorpolimer rétegek

A többrétegű palackokat, koextrudált csöveket gyártó cégeknek újabb diffúziógátló polimer áll rendelkezésére, az *Aclon PCTFE fluorpolimer* [poli(klór-trifluor-etilén)], amelyet a **Honeywell Specialty Films** nevű cég

gyárt. A **Honeywell** a részben kristályos Aclon polimerből állítja elő az *Aclar fóliákat*, de most felkínálja a polimert olyan gyártóknak is, akik nem vele versenyző termékeket állítanak elő belőle. A PCTFE másik amerikai gyártója a **Daikin America**, amely *Neoflon* néven kínálja termékét.

Az *Aclon nagy előnye*, hogy átlátszó, és más átlátszó hőre lágyuló polimerekhez képest vízgőzzáró képessége legalább tízszer jobb. Előnyei között említhető még vegyszerállósága és kis súrlódási tényezője. Két típus van a piacon: az *Aclon 1090* homopolimer $2,144 \text{ g/cm}^3$ sűrűséggel, amelyet nedves-ségérzékeny gyógyszerek, vegyszerek, kozmetikumok csomagolására használt palackok gyártásához kínálnak. Ilyen fólia felhasználásával a mintacsoomagolásokban sem kell többé üveget használni – az eddigi zárórétegek nem voltak elegendők a nagy felület/térfogat arányú palackokhoz. Az *Aclon 5120* közvetítőréteg, amely vinilidén-fluoriddal készült kopolimer, jól használható PE vagy PP alapú fúvott palackok gyártásánál. Az Aclont sikerrel használták fröccsöntött zárókupakok zárórétegének előállításához. Az *Aclon 5120* rugalmasabb, és lehetővé teszi a hővel való hegesztést, jobb a vegyszerekkel szembeni záróképessége, de valamivel gyengébb a vízgőzzáró képessége, mint az *Aclon 1090* típusé. Ez utóbbit inkább a vegyipar és az autóipar használhatja csővezetékek gyártására. Az Aclon ömledék érzékeny a nyírásra, feldolgozhatósági tartománya szűk. A feldolgozáshoz használt csigákat, hengereket és szerszámokat korrózióvédő bevonattal kell ellátni. Pontos ára nem ismert, de valahol 20–50 USD/kg között van, ami a fluorpolimerek esetében közepesnek tekinthető.

Fluorpolimerek biológiai alkalmazása

A biológiai anyagokkal foglalkozó iparágakban igen sok pénzt költenek arra, hogy a használt edények és eszközök gyártásában a 316L típusú rozsdamentes acélokról áttérjenek a még drágább rozsdamentes ötvözetekre (pl. a Ni-alapú C276-ra vagy a Fe-alapú AL6XN-re), de ez sem oldja meg az extrahált fémionok problémáját. A rozsdamentes acél megfelelő minősítése érdekében drága elektropolírozást vagy passzíválást kell alkalmazni, de ez sem segít mindig a biofilm adhéziójának problémáján. *A fluorpolimerekből ezzel szemben nem oldódnak ki fémionok és a biofilm-adhézió veszélye is kisebb. Az átállással csökkenthetők a karbantartási költségek.* A félvezetőiparban a hasonló átállás már gyakorlatilag végbement, ahol a fluorpolimerek olyan előnyeit használták ki, mint a nagy tisztaság, a fizikai integritás és a vegyszerállóság. A döntést elősegíthetik azoknak a vizsgálatoknak az eredményei is, amelyek során különböző korrózióálló ötvözetek (316L, AL6XN, C276 és I625), ill. tetrafluor-etilén és perfluor-propil-viniléter nagy tisztaságú kopolimerjének (HP-PFA) korróziós és extrakciós tulajdonságait hasonlították össze különböző hőmérsékleteken, különböző érintkezési idők után. Két kísérleti módszert használtak: az egyik a félvezetőiparban használt nyomelem-kimutatási mód-

szer, amelyet az extrahált fémionok észlelésére szoktak használni; a másik az *ASTM G48-00 szabvány* szerinti módszer rozsdamentes acélok és rokon ötvözetek pontkorróziójának és réskorróziójának vizsgálatára Fe(III)-klorid oldat segítségével.

Az első módszerben a vizsgálati oldat 15%-os NaCl oldat volt, amelynek pH-ját 2-re állították be sósav segítségével. A vizsgált fém próbatestek mérete kb. 50x50x3 mm (2x2x0,125 inch) volt. A mintákat legalább két különböző gyártási tételből vették. A fém minták összetételét az *1. táblázat* mutatja. Az azonos tételből származó mintákkal 24, 72 és 168 órás áztatásokat végeztek (30 ml oldat, 40 °C). A PFA mintákat Teflon PFA HP fluorpolimerből extrudált fóliákból vágják ki. A PFA próbatestek mérete kb. 50x50x1,5 mm (2x2x0,060 inch) volt. ICP, MS, és ICP-AES módszerekkel mérték a fémtartalmat a kiindulási sóoldatban, majd expozíció után ugyanezen fémek mennyiségét az oldatban, és az eredményt ng/cm² próbatest egységben fejezték ki. A különféle fémötvözetek ill. a PFA polimer egyhetes áztatása utáni fémion-analízis eredményeit a *2. táblázat* foglalja össze.

1. táblázat

A korróziós vizsgálatokban használt fémkuponok összetétele

Ötvözet	316L		AL6XN	I625		C276	
Tételszám	W584	T557	U362	M938	H371	U346	W025
Elem							
Fe	68,73	68,81	22,87	3,42	3,72	5,70	5,65
Ni	10,25	10,14	23,88	61,55	61,13	57,00	57,23
Cr	16,85	16,24	20,47	21,67	21,83	16,20	15,38
Mo	2,04	2,07	6,26	9,05	9,16	16,20	15,67

2. táblázat

Az egyhetes áztatás után mérhető ionkoncentrációk (ng/cm² egységben) különböző rozsdamentes ötvözetek ill. a Teflon-PFA polimer esetében

Fém	I625	C276	AL6XN	316L	PFA	Kimutatási határ
Cr	190	260	375	950	K/A	10
Cu	18	51	67	94	K/A	10
Fe	405	595	2750	8550	K/A	10
Mn	4,2	21,5	17	205	K/A	1
Mo	98,5	615	145	94	K/A	1
Ni	1200	2600	775	845	K/A	10

* K/A: kimutatási határ alatt.

Második módszerként az *ASTM G48-00 szabvány D(1)* változatát használták a rozsdamentes acél és rokon ötvözetek 110 mm/N (20 in/lb) nyomatékkaal előidézett feszültség alatti vizes-kloridos korróziójának értékeléséhez, A korróziót a kritikus repedés megjelenési hőmérsékletével jellemezték. A vizsgáló oldat 6% FeCl₃-t és 1% HCl-t tartalmazott. A 316L acélötvözet 35 °C-on már réskorróziót mutatott, az ALX6N és I625 ötvözetek 60 °C-on, a C276 80 °C-on. A PFA polimeren 80 °C-on semmi jele nem volt a réskorrózióknak. Ezután a hőmérsékletet 85 °C-ra emelték, a vizsgálati időt pedig 1 hétre, de még mindig nem tapasztaltak korróziót.

Az extrakciós vizsgálatok azt mutatják, hogy még a rozsdamentes acél és egyéb ötvözetek is jelentős mennyiségű fémet bocsátanak ki a vizsgálati oldatokba. A kioldott anyag összetétele korrelációt mutat az adott ötvözet összetételével, azaz a főkomponensből mutatható ki a legtöbb. A krómtartalom minden ötvözet esetében nőtt az oldatban, ami arra utal, hogy a passzíváló réteg ugyan lelassítja a korróziót, de nem állítja le teljesen, tehát a védőréteg alatt krómban szegényebb réteg alakul ki. A hőmérsékletfüggő vizsgálatok szerint a különböző ötvözetek érzékenysége a korrózióval szemben nem egyforma, és valóban, a hőmérsékletfüggő vizsgálatokban érzékenyebbnak bizonyult fémekből extrahált fémionok mennyisége nőtt az extrakciós idővel.

A vizsgálatok arra utalnak, hogy még a jó minőségű korrózióálló ötvözetekhez képest is sokkal kisebb a vegyi szennyeződés, ha a biológiai alkalmazásokban fluorpolimer bélést alkalmaznak.

Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Siemens, P.; Droege, M.: Alleskönner? = Metalloberfläche, 58. k. 9. sz. 2004. p. 36–39.

Fluorpolymer is new option for barrier bottles. = Plastics Technology, 51. k., 6. sz. 2005. p. 32.

Jenkins, L.; Libert, S.; Lusvardi V.: Consider using fluoropolymers in biological applications. = CEP Chemical Engineering Progress, 100. k. 12. sz. 2004. p. 39–41.

EGYÉB IRODALOM

Houssier, D.: Eval- (EVOH) Harze für Schutzschichten gegen Chemicalien. (Etilén/vinil-alkohol kopolimer mint vegyszerálló védőréteg.) = Gummi Fasern Kunststoffe, 58. k. 5. sz. 2005. p. 317–319.

Synthetic latex. (Szintetikus latex.) = Macplas International, 2005. 2. sz. máj. p. 13.