

Hőre lágyuló elasztomerek minden mennyiségben és (majdnem) minden minőségben. 2. rész

A hőre lágyuló elasztomerek – TPE-k – a legutóbbi évek sikeranyagai. Hőre lágyuló mátrixuk révén könnyen feldolgozhatók, elasztomerfázisuk révén gumikat helyettesíthetnek. Kémia összetételük igen változatos, teljesítményük határait egyre bővítik. Egyeseket kompaundálással, másokat blokk-kopolimerizálással állítanak elő. Vannak már megújuló forráson alapuló „zöld” változataik is. A cikket – terjedelme miatt – két részben közöljük.

Tárgyszavak: hőre lágyuló elasztomer; TPE; TPV, blokk-kopolimerizálás; kompaundálás; keménység; hőállóság; vegyszerállóság; autógyártás; kábelgyártás; kellemes tapintás.

Egyéb temoplasztikus elasztomerek

A nagyszámú TPO típusú TPE mellett a legkülönfélébb kémiai felépítésű polimerek növelik a hőre lágyuló elasztomerek választékát. A legrégebbiek a sztiroltartalmúak, amelyek egyre erősebb versenytársaik mellett is még mindig nagyon népszerűek, és ma is jelennek meg újabb és újabb változataik. A nagy teljesítményű TPE-k között vannak kopoliezszterek, poliamidok, hőre lágyuló poliuretánok. A fejlesztés töretlen, egyre nagyobb követelményeket kielégítő speciális elasztomerek jelennek meg a piacon, közöttük ún. „zöld” vagy biobázisú TPE-k is, amelyeket – legalább részben – fosszilis szénhidrogének helyett megújuló forrásból, (pl. mezőgazdasági hulladékból) állítanak elő.

Sztiroltartalmú TPE-k

A sztiroltartalmú TPE-k egyik fő felhasználási területe a kemény műanyagok felületére ráfröccsöntött kellemes tapintású bevonat. Ebben a felhasználásban alapvető követelmény, hogy a bevonat nagyon jól tapadjon az alapra. A **TPE Solutions** cég *Softlink 141A* nevű anyaga a cég szerint a világon az első olyan TPE, amely poliszulfonhoz (PSU) is tapad, aminek különösen az orvostechikában látják hasznát. Az **Elastocon TPE Technologies** SEBS alapú 50–70 Shore A közötti keménységű *Elastocon STK* TPE-i polikarbonáthoz (PC), akrilnitril/butadién/sztírol kopolimerhez (ABS), PC/ABS keverékhez, ütészálló polisztirolhoz (PS-HI), kopoliezszterekhez is jól kötődnek. Szerszámnyelek, fogantyúk, háztartási és testápoló eszközök felületének kikészítéséhez ajánlják. Az *Elastocon 2800/8000*-es sorozat PP-hez tapad. A

Multibase cég *Multiflex TEA* anyagai felvihetők műszaki műanyagok felületére, időjárásálló változataik a gépkocsi külső felületén is alkalmazhatók; a belső térbe szánt típusok 45–110 °C-ig kipárolgásmentesek, olajállóak és rajtuk a levegőszennyezés által kiváltott elszíneződés (gas fading) sem lép fel. Az **RTP Co.** új *RTP 6042* sorozata a gyártó szerint könnyebben feldolgozható és olcsóbb, mint versenytársai. A cég PC, ABS, PC/ABS, PC/akrilát bevonására ajánlja. *RTP 2700*-as sorozatából csővezetékek tartóelemeit gyártják, amelyek tompítják a csövek rezgését, ezáltal halkabbá teszik őket. A **Kraiburg TPE Corp.** legújabb, 50–80 Shore A keménységű SEBS alapú *Thermoplast K* TPE-i átlátszóak. Nagyon jól tapadnak PC-hez és ABS-hez, de jól kötnek sztirolpolimerekhez, poli(butilén-tereftalát)-hoz (PBT), akrilátokhoz és poli(etilén-tereftalát)-hoz (PETG) is. Az új hőálló *Thermoplast V SEBS-TPE-k* 60-140 °C hőmérsékleten is alkalmazhatók, ezért motortéri elemek gyárthatók belőlük.

A világ cipőgyártásának Kínába költözése miatt ott az SBS-gyártás is fellendült. Az USA-ban még a nagyobb értékű hidrogénezett SEBS-gyártás sem gazdaságos. Ezért a nagyobb teljesítményű TPE-k vagy a halogénmentes csökkentett éghetőségű típusok gyártását szorgalmazzák. A **Teknor Apex Co.** *Elexar EL1402* családja kábelgyártáshoz és fröccsöntéshez kifejlesztett UL 94V-0 éghetőségi fokozatú halogénmentes SEBS, a sorozat tagjainak keménysége 50 Shore A-nál kezdődik. A cég másik újdonsága az ugyancsak SEBS alapú *Monprene MP1871R*, amellyel az orvostechikában alkalmazott szilikoncsöveket, a *Monprene MP2295*-tel a latexfóliákat szeretnék kiváltani. Halogénmentes csökkentett éghetőségű (UL 94V-0 éghetőségi fokozatú) SEBS bázisú anyagot kínál a **GLS** is *OnFlex-S HF* márkanéven. Van fröccsönthető és fúvóformázható változata. Kábelbevonáshoz, elektromos elosztók szigeteléséhez ajánlják.

A **Kraton Polymers** a sztirol blokk-kopolimerek specialistája. Új hőálló SBC termékeivel a vulkanizált gumikat és az olefin alapú TPV-eket szeretné helyettesíteni. *Kraton G1633* jelű SBC-jének molekulatömege 50%-kal nagyobb, mint a szokásos SBC-ké, 70 °C-on sokkal kisebb a maradó összenyomódása, amivel versenytársa lehet némely TPV-nek. Ezt az anyagot gépkocsik időjárásálló tömítéseihez, orvosi palackok dugóihoz ajánlják. Orvosi célú SEBS anyagaik nagyon lágyak. A leglágyabb, az átlátszó *Kraton MD6945* mindössze 35 Shore A keménységű, és fűjt vagy öntött fólia is készíthető belőle; PP-vel összegyúrva átlátszó keveréket kaphatnak. A *Kraton MD6945* helyettesítheti a lágysítótartalma miatt gyanússá vált PVC-t az infravénás tasakok, orvosi vezetékek, vizeletgyűjtő zacskók gyártásában. Fejlesztés alatt áll egy módosított SEBS, amellyel javítható lesz a víztisztító rendszerek ioncserélő membránjának záróképessége.

A **Kuraray America** izoprénbázisú sztirolol TPE-inek legújabb változata a *Septon Q*, amelynek üzemi hőmérséklete 10 °C-kal magasabb a korábbi típusokénál, nagyobb a tépőszilárdsága és a rugalmassági modulusa is. 70 Shore A keménysége révén kopás- és karcálló, ezért versenytársa lehet a TPU-knak és a COPE-knek, amelyekkel szemben további előnye a kisebb sűrűség. Alkalmazási lehetőségei: sporteszközök, kábelbevonatok, tömlők, műszerfalak külső bevonata.

A **Schulman** cég sztirolötvözeteinek neve *Sumiflex*, ennek gyártási licencét a **Mitsubishi Chemical**-től vették. Jellemzőik a jó időjárás-állóság, a kis sűrűség, a nagy

karcállóság, az alacsony ár. Alifás TPU-kat helyettesíthetnek gépkocsik gombjainak, fogantyúinak gyártásában.

Az **AlphaGary** cég új SEBS alapú *Evoprene HP* anyagainak karcállósága és szilárdsága jobb elődeiénél. A rezgés csillapításra ajánlott típusok kevés töltőanyagot tartalmaznak. Újdonság az 50 Shore A keménységű, olajmentes *Evoprene*, amelyet élelmiszerekkel érintkező fedelekekhez szánnak.

Kopoliészter elasztomerek

A nagy teljesítményű COPE-k alkalmazási területe a gépkocsigyártásban az állandó sebességet tartó összekötőelem (CVJ, constant velocity joints boots) és a légzsák fedelének gyártása, bár az utóbbit egyre inkább kiszorítják a hidegen is ütésálló TPO-k és TPV-k.

A **DSM Engineering Plastics** COPE újdonsága a halogénmentes *Arnitel XG*, amely kielégíti az UL VW1 éghetőségi fokozat követelményeit, és amelyet PVC helyett az elektronikus tömegcikkék kábeleinek szigetelésére ajánlanak. A hőálló halogénmentes *Arnitel C 3000* h hosszát 175 °C-on tartva nem károsodott, és kielégíti az ISO 6722 szabvány szerint D hőállósági osztály követelményeit. Ez a COPE a hidrolízisnek is ellenáll (85 °C-os vízben >150 h) és a kopásállósága ötször nagyobb, mint az etilén/tetrafluor-etiléné (ETFE) vagy a térhálós polietiléné. A **DSM Biomedical** cég Hollandiában ortopédiai eszközök céljára fejleszt ki dinamikus mechanikai terhelésnek ellenálló, kifáradásra kevésbé érzékeny COPE-t.

A **DuPont Hytrel 5555 HS COPE**-je ugyancsak a vezeték- és kábelgyártásban alkalmazható PVC helyett, amelynél jobb a húzószilárdsága és mivel kisebb vastagságban kell felvinni, költséget is meg lehet vele takarítani.

A **Ticona** elsőként jelent meg egy UV-álló kopoliészter elasztomerrel, amelyet irodai bútorok gyártására, gépkocsibelső kikészítésére és szálgyártásra szán. Egyelőre négy típust kínál, közülük a *Riteflex 655UVLM*-ből lézerrel írható és állatok azonosítására szolgáló címkéket gyártanak. A fröccsönthető és extrudálható anyagok keménysége 25-72 Shore D.

Az **Eastman** új *Neostar* kopoliészter-étereit az építőipar számára fejlesztette ki. A prototípus keménysége 75 Shore A, rugalmassági modulusa 83 MPa, hőállósága jó, nagyon jól tapad más kopoliészterekhez, PVC-hez, poliuretánokhoz, egyes sztirolpolimerekhez. A cég *Ecdel* márkanévű orvosi minőségű kopoliészter-étereit át-látszóak, és alkalmasak orvosi eszközök többrétegű „formázd-töltsd-meg-zárd-le” típusú csomagolóeszközeinek gyártására.

Az **RTP** villamosan vezető kopoliésztere gépkocsik üzemanyagrendszerében, az **Ovation Polymers Zhutrex COPE** ötvözetei és keverékei (keménységük 45–75 Shore D) a motortérben, háztartási eszközökben, sporteszközökben használhatók.

Poliamid alapú TPE-k

A **Nylon Corp. of America (Nycoa)** cég PA6 és PA66 kopolimer alapú *Nycolastic* TPE-inek hő- és vegyszerállósága a cég szerint jobb, mint a COPE-ké vagy

a poliészter/poliamid elasztomereké. A fejlesztők a jelenlegi 40 Shore D keménységű típusok mellett lágyabb változatok előállításán dolgoznak, amelyeket poliamidok ráfröccsentéséhez szánnak. Másik céljuk kedvezőbb hiszterézissel rendelkező tömítések anyagának előállítása.

Az **Arkema** ultra lágy (75 Shore A) *Pebax* poliéter-blokk-kopolimereket (PEBA) készül forgalmazni sporteszközök és futócipők gyártásához. Fejlesztői nagy nedvességáteresztésű, vegyszerálló lélegző fólia alapanyagával is foglalkoznak, amelyet a hadsereg fog felhasználni. A PA12 alapú keményebb, 345 MPa rugalmassági modulusú, kevés energiát elnyelő *Pebax*-típusokból orvosi katéterek, vékony csövek, síkötések készülhetnek.

Az **EMS-Grivory** is szélesítette *Griflex* nevű PEBA-inak választékát. A PA6 és PA12 alapú anyagok hidrolízisállósága javult, méretállósága nőtt a korábbi típusokéhoz mérve, sűrűségük pedig 20%-kal kisebb a TPU-kénál és más TPE-kénél. Sporteszközökhöz a 36–70 Shore D, orvosi csövekhez az 50–60 Shore D keménységű típusokat ajánlják.

Az **Evonik Degussa** atlétikai sportcipőkbe szánt új PEBA-ja ragasztó nélkül is jól tapad az észterbázisú TPU-khoz. A *Vestamid E* sorozat géltartalma alacsony, keménysége 40 Shore A és 62 Shore D között lehet. A cégnél folyamatban van a jobb karc- és kopásállóságú, keményebb típusok fejlesztése.

Poliuretán alapú TPE-k

A hőre lágyuló poliuretánelasztomerek fejlesztésében a célkitűzés a lágyabb típusok előállítása és a hőállóság jelenlegi 135 °C-os határértékének felemelése 150 °C-ra. Ezekkel elsősorban a *ftalátlágyítókat tartalmazó PVC-eket akarják helyettesíteni*.

A **Bayer MaterialScience** elsősorban a lineáris TPU-kat fejleszti, amelyek kopás- és időjárás-állósága jobb, mint az aromás TPU-ké, de kétszer olyan drágák. A cég napelemek gyártásához ajánlja őket. Lineáris TPU-k előállításával foglalkozik a **Merquinsa cég** is, ahol a szokásos szakaszos eljárás helyett folyamatos gyártási technológiát akarnak bevezetni.

A **Bayer** cégnél növelték az orvosi célú TPU-k vegyszerállóságát. A *Desmopan DP 2590A* 90 Shore A keménységű észter-uretán fóliafűvához, a *Desmopan DP 9370* 70 Shore A keménységű éter-uretán csövek és felületbevonatok céljára alkalmas. Újdonság a *Texin 285*, amely orvosi célú 85 Shore A keménységű észter-uretán. Fröccsönthető és extrudálható; alkalmazása: kötözőanyag, csövek, csomagolás, szálbevonás, fogantyúk bevonása.

Új irányzat a TPU-k gyártásában, hogy sztiroltartalmú TPE-kkel, pl. SIBS-sel kombinálják őket. Ilyen az **Arkadia Plastics** *Ark 2100*-as sorozata, amelyben a **Kaneka** cég *Sibstar SIBC*-jét használják fel. A kis maradó összenyomódású, 40-60 Shore A keménységű TPU/SIBS ötvözeteket sporteszközök, cipők, csövek gyártásához használják fel. Az **Ovation Polymers** SEBS-sel és más sztirolelasztomerekkel keveri a TPE-ket. Reaktív extrúzióval, olajadagolás nélkül állít elő kis keménységű változatokat. *Softaplas S56A* nevű kompaundját úszómedencék, fürdőkádak szerelvé-

nyeihez, kerti szerszámokhoz ajánlja. A cég *Softaplas R TPU* termékeit rövid vagy hosszú szénszálas változatban gyártja, *Optestat* márkanevű TPE-i nanoszénecsöveket tartalmaznak a sztatikus töltés elvezetésére.

A 2007-es düsseldorfi műanyag-kiállításon mutatta be a **BASF** cég **Elastogran** leányvállalata az *első térhálós TPU-t*, amelyet *Elastollan X-Flex*-nek neveztek el. Ezt úgy állítják elő, hogy speciálisan módosított *Elastollan TPU*-hoz folyékony prepolimert kevernek. A keverékben hűtéskor reverzibilis térhálós kötések alakulnak ki, amelyek újabb felmelegítéskor felbomlanak. Ezáltal az anyag visszaalakulási és rezgéscsillapító képessége hasonlóná válik a vulkanizált gumiéhoz, de annál jobb az ózon-, olaj- és zsírállósága. A 60 Shore A keménységű típus tartósan 120 °C-ot, rövid ideig 150 °C-t visel el.

A **Lubrizol** cég a gépkocsikba épített kábelek és vezetékek magasabb hőállóságára és a korszerű alkoholtartalmú üzemanyagokkal szembeni nagyobb ellenállására vonatkozó igényeket próbálja kielégíteni új TPU-ival. A 95 Shore A keménységű *Estane X-1351* áteresztőképessége az E85-ös üzemanyaggal szemben 80%-kal, a 62 Shore A keménységű *Estane X-1352*-é 95%-kal kisebb, mint a szokásos típusoké. Mindkettő ellenáll a dízel, a biodízel és a sugárhajtású járművek üzemanyagának is. Az *Estane ZHF95AT3* halogénmentes csökkentett éghetőségű TPU-t huzal/kábelköpenyekhez ajánlják. Keménysége 95 Shore A, éghetőségi fokozata UL 94V-0, oxigénindexe a halogénmentes TPU-k szokásos 25%-ával szemben 35%. A vele készült kábelek kielégítik az IEC 60332-3 szabvány szerinti kábeltálcás vizsgálat követelményeit.

A **Dow** a cipő- és a kábelgyártás számára fejlesztett ki nagyon lágy, 45-55 Shore A keménységű új TPU-kat. *Pellethane* márkanevű észter- és éter-uretánjainak nagyon kicsi a sárgulási indexe, ezért szélesebb a színskálájuk. Emellett jobban ellenállnak az időjárásnak, kevesebb UV-stabilizátort igényelnek, jobb a hőstabilitásuk és újrahasznosításkor könnyebben őrlhetők. A cég újabb TPU-kat ajánl hajtószíjak kalanderezéséhez, szálhúzáshoz, nemszőtt textilek gyártásához.

Igazi különlegesség a **Sartomer Co.** polibutadién alapú TPU-ja, amely erős savaknak és lúgoknak is ellenáll, de nem ereszti át az oxigént, a nedvességet és szokatlan villamos tulajdonságai vannak. A *Poly bd 7840* nevű termék oldódik oldószerekben és bekeverhető gumiba. Alkalmazási területei: zárórétegek, csövek, tömlők, huzalok, kábelek, cipők, fóliák, lemezek, ragasztók gyártása.

Biobázisú TPE-k

Az eddigiekből is kitűnik, hogy a *TPE-gyártók fő fejlesztési céljai a jobb átlátszóság, a kisebb keménység, a nagyobb vegyszer- és hőállóság, az erősebb karc- és kopásállóság, a halogén nélkül is csökkentett éghetőség, a csekély mértékű kipárolgás elérése.* Újabb törekvés a „zöld” anyagok előállítása, amelyen azt értik, hogy a kiindulási anyag vagy annak legalább egy része ne kőolaj, hanem „biobázisú” vagy „megújuló” anyag legyen. Az utóbbi években számos olyan TPE-t mutattak be, amelyek molekulái fosszilis szénhidrogének helyett biológiai vagy mezőgazdasági alapanyagból épültek fel.

A spanyol **Merquinsa** cég a világ első biobázisú TPU-jával jelent meg. A *Pearlthane Eco* és a *Pearlbond Eco* növényi olajból és zsírsavakból előállított polioloiból készül a cég barcelonai üzemében. Az első termék 95 Shore A keménységű fröccsanyag, amelyet hamarosan négy 70 Shore A és 65 Shore D közötti keménységű fröccs- és extrúziós típus követ. A termékek 60–75%-a megújuló alapanyag, de tulajdonságaik nem térnek el a hasonló kőolaj alapú termékekétől. Biobázisú TPU kifejlesztésén dolgozik a **GLS** is, termékeik márkaneve *OnFlex U*, keménységük 65–95 Shore A, a megújuló alapanyagok részaránya 30–45%.

Az **Arkema** már a K 2007-en bemutatta *Pebax Rnew* márkanevű, kasztorolajbázisú *Rilsan PA11*-re alapozott PEBA-it. Ezek 20-90% megújuló alapanyagot tartalmaznak, keménységük 25-72 Shore D között van, Felhasználhatók az elektronikában, a gépkocsi- és a sportcipőgyártásban. Az **EMS-Grivory** *Griflex PEBA* típusaiban 10–100% a megújuló nyersanyag. A gyártás alapját képező PA12-t ricinusolajból és kanolaolajból állítják elő.

A **DuPont** fejlesztette ki az első COPE típusú TPE-t, amelyet *Hytrel RS* márkanevvel forgalmaz. A gyártáshoz felhasznált *Cerenol* polioloikat kukoricából baktériumos fermentálással nyert propándiolból állítják elő.

Szuper-TPV-k vagy ETPV-k

Mindössze néhány évek a „szuper-TPV”-nek vagy „műszaki TPV”-nek (engineering TPV, ETPV) nevezett anyagok, amelyek *mátrixa valamilyen hőre lágyuló műszaki műanyag, elasztomerfázisa pedig egy nagy teljesítményű gumi*.

Ilyen a **Zeon Chemicals** *Zeotherm* nevű anyaga, amelynek mátrixa PA6, gumi-fázisa térhálós módosított poliakrilát (ACM). Legújabb változata folyamatosan 175 °C-t, rövid ideig 190 °C-t visel el. A gépkocsikra vonatkozó új emissziós előírás szerint a kipufogógázokat vissza kell vezetni a motorba, és a *Zeotherm* anyagok ellenállnak az eközben kicsapódó savas kondenzátumnak is.

A **DuPont** ETPV-iben kopoliésztermátrixba térhálós módosított etilén-akrilát (ACM) elasztomert visz be. Ennek tartós hőállósága 135 °C, rövid ideig 180 °C-t tűr el. Kábel- és csőgyártáshoz ajánlják. Két legújabb típusukat profilgyártáshoz, ill. fűvóformázáshoz ajánlják. Az egyik fekete, hőstabilizált anyag, amely 3000 óra alatt 150 °C-on nem változott, a másik kisebb hőállóságú natur termék.

A **Multiplex** ETPV-iben térhálós szilikongumit oszlatnak el PA vagy TPU mátrixban. Az ilyen anyaggal ráfröccsöntött elektronikus eszközök tartósak, időjárásállóak, karcállóak, emellett lágy, selyemszerű fogásúak. Ezeknek a „termoplasztikus szilikonvulkanizátumok”-nak (TPSiV) vannak fröccsönthető és extrudálható PP-mátrixos változatai is. A cég szerint ezek 120 °C-ig ellenállnak a kúszásnak, és autóbelső kiképzésére alkalmazhatók.

Összeállította: Pál Károlyné

Grande, J. A.: TPEs move up the performance scale. = *Plastics Technology*, 2008. 6. sz.
www.ptonline.com/articles/200806fa1.html