

MAGNÉZIUM KATALIZÁLÁSÚ ÖNTÖTT POLIAMID 6 ANTISZTATIKUS TULAJDONSÁGAINAK FEJLESZTÉSE

DEVELOPMENT OF ANTISTATIC VERSIONS OF MAGNESIUM CATALYZED CAST POLYAMIDE 6

Andó Mátyás, Kalácska Gábor, Czigány Tibor

Abstract: According to the industrial needs the development of different grade antistatic versions of cast polyamide 6 semi-finished engineering plastics is essential. In case of magnesium catalyzed cast polyamide 6 the potential additives are the different graphite powders. 3 % normal graphite powder additive can result basic grade of electrically antistatic behaviour. Having 2% special electrically conductive graphite powder in the base matrix the obtained surface resistivity is even lower. In our experiments we found that other additives e.g. stiffness modifier can also influence the resistivity of the materials, thus the antistatic behaviour.

1. Bevezetés

A műanyagokat megjelenésük óta egyre szélesebb körben alkalmazzák. A fejlesztéseknek köszönhetően már nem csak alárendelt helyeken használhatják, mint például csomagolóanyagként, hanem teherviselő gépelemként is. Az egyik széles körben alkalmazott műszaki műanyag a poliamid 6 (PA6). Ennek oka, hogy igen jó mechanikai (szilárdság, keménység, szívósság, csillapító képesség) és tribológiai tulajdonságokkal (csúszás, siklási-, és kopásállóság) rendelkezik. A jelenlegi piaci igények megkövetelik azt, hogy a műszaki műanyagok egyéb speciális tulajdonságokkal is rendelkezzenek. A Quattroplast Kft-vel együttműködve, célunk magnézium katalizálású PA6 fejlesztése különböző mezőgazdasági alkalmazásokhoz. A mezőgazdasági munkák gyakran járnak szélsőséges körülményekkel, amelyek hatásait az alkalmazott anyagoknak ki kell bírniuk. Meghatározó jelenség az abráziós koptató hatás; kopásállóság növelése egyértelműen a gépszerkezet élettartamának növelését jelenti (pl. tároló burkolatok, surrantók). Antisztatikus és égésgátolt műanyagok használata elengedhetetlen a robbanásveszélyes helyeken (gabonasilók, műtrágyakezelés berendezései).

Jelenlegi cikkünkben az antisztatikuság kérdését fogjuk részletesebben tárgyalni.

A műanyagok elektronikai elterjedése igen gyors volt, ugyanis kezdetben a szigetelő tulajdonságuk felbecsülhetetlen jelentőséggel bírt. Mára a műanyagok egyre szélesebb körű felhasználásával megjelent az igény az olyan speciális műanyagokra, melyeknek kisebb az ellenállásuk, vagy antisztatikusak. Az ilyen értelemben vett hagyományos műanyagok (szigetelő műanyagok) nem képesek a töltéseket elvezetni, így feltöltődnek. A feltöltött műanyagoknak több hátránya is van: a felületük erősebben szennyeződik, összetapadhatnak (főként fóliák esetében), emberen keresztül a töltések elvezetődhetnek, ami „ütésként” jelentkezik, szikrák keletkezhetnek, ami speciális közegben robbanást, égést okozhat. A mezőgazdaság szempontjából az utóbbi hatás nem elhanyagolható, mert sokszor keletkezik olyan környezet (gabonapor levegővel keveredve, pneumatikus szállítás), melyben elég egy szikra a robbanáshoz (porrobbanás). Az ilyen területeken előnyös antisztatikus műszaki műanyagot használni.

2. Antisztatikuság és vizsgálata

Az antisztatikuság mértékének megállapítására általánosan használják a felületi ellenállásmérést, és a felezési idő mérését is az. A két érték nem független egymástól, a kapcsolatot a kondenzátorok kisülési folyamata jelenti, ami leírható exponenciális egyenlettel (bővebben: [1]). Mi a kutatásaink során a felületi ellenállást mértük, majd a kapott eredmények alapján a vizsgált műanyagot minősíthettük a következő kategóriák alapján (1. táblázat).

1. táblázat. Anyagok felületi ellenállás szerinti csoportosítása

Felületi ellenállás (Ω)	Csoport jellemzője
$<10^{-3}$	Fémek elektromos vezetési tartománya
$10^{-2}-10^0$	Tiszta szén vezetési tartománya
10^1-10^2	Elektromos árnyékoló polimerek
10^3-10^5	Elektromosan vezető polimerek
10^6-10^9	Elektromos töltéseket folyamatosan elvezetik (kis ellenállás mellett), Esd anyagok
$10^{10}-10^{12}$	Antisztatikus tulajdonságú polimerek (nagy ellenállás mellett)
$>10^{13}$	Szigetelő polimerek

A felületi ellenállásmérést régóta szabványosították, jelenleg az 1980-tól érvényes második kiadású „IEC 60093 Methods of Test for Volume Resistivity and Surface Resistivity of Solid Electrical Insulating Materials” szabvány érvényes. A felületi ellenállás mérésének elvét a következő képlet foglalja össze:

$$\rho_s = \frac{R_x \cdot P}{g} [\Omega] \quad (1)$$

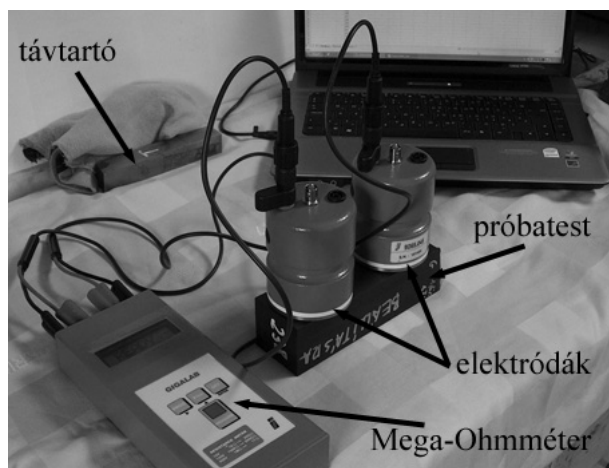
ahol: „P” az elektróda kerületét jelenti mm-ben, „g” pedig a két elektróda közötti távolság jele, mértékegysége a mm.

$$\text{Az } R_x = \frac{U_E}{I_M} \quad (2)$$

ahol: I_M a vizsgálat során mért áramerősség [A] az U_E pedig a vizsgálat során használt egyenfeszültség értéke [V].

Az IEC 60093 szabvány többfajta vizsgálati feszültséget enged meg, hogy a felületi ellenállásmérés tág határok között használható legyen. Ezekből azonban három kiemelten ajánlott, mégpedig a 100 V, az 500 V és az 1000 V.

A mérésekhez 100 V egyenfeszültséget használtunk, ami $10^5 - 2 \cdot 10^{11} \Omega$ mérési tartományt jelent. Ez a tartomány pont megfelelő az antisztatikus vizsgálatára, hiszen $10^{12} \Omega$ felett elektromosan szigetelő, $10^6 \Omega$ alatt, elektromosan vezető polimerekről beszélünk. A mérési pontosság ezen a tartományon belül $\pm 5\%$ a gyári adat szerint, amelyet mérésekkel ellenőriztünk is. 1. ábra bemutatja a mérési elrendezést; a mérésekhez $\varnothing 63$ mm átmérőjű gumi elektródákat használtunk és a köztük lévő távolság 25 mm volt.



1. ábra. Felületi ellenállásmérés

3. Próbatessetek anyaga, előkészítése

A magnézium katalizálású PA6 alapanyaga kaprolaktám ($C_6H_{11}NO$), amely kereskedelmi forgalomban kapható. Németországban 1938 körül készítettek először kaprolaktámból PA6-ot. Ez polikondenzációs folyamatot jelent, amely során víz keletkezik melléktermékként [2]. Nátrium katalizálású PA6-ot csak később állítottak elő (ez a folyamat a gyűrűfelynyílásos polimerizáció alapul, ahol már nem válik ki víz), de nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket, mert szálgyártásra alkalmatlan volt. Magnézium katalizálású PA6 gyártástechnológiáját magyar kutatók dolgozták ki az 1990-es években. Annak ellenére, hogy a nátrium katalizálású PA6 alkalmatlan a szálgyártásra, de öntött tömbök gyártására alkalmas. A magnézium katalizátor használata a szálgyártás problémáját nem oldotta meg, csupán módosított az öntött PA6 tömbök tulajdonságain. A Quattroplast Kft. világ-

viszonylatban egyedülálló gyártástechnológiával magnézium katalizálású öntött PA6-ot állít elő, kihasználva azt az előnyt, hogy az ilyen jellegű katalizátoros eljárásoknál a gyűrűfelynyílásos polimerizáció vízmentes közegben percek alatt végbemegy [4].

A műanyagiparban számtalan adalékanyagot használnak arra a célra, hogy az alapmátrix térfogati vezetőképességét növeljék. Ilyen anyagok például a korom, grafit, szénszál, porok, pelyhek, lemezek, szálak, fémbevonatú grafit, üvegszálak, fémbevonatú üvegyöngyök [2]. Az ilyen anyagok használata esetén azonban csak akkor érünk el tulajdonság változást, ha egy bizonyos koncentrációnál több adalékanyagot használunk, mert ekkor tudnak folytonos szerkezetet kialakítani az anyagban. Ezekben az esetekben nem ritka, hogy 30 % adalékanyag is kevernek az alapanyagba.

A grafitot már sokszor használták adalékanyagként. Például Novák mérései alapján megállapította, hogy grafitpor adalékolásával az alapmátrix fajtájától függetlenül (poliuretán és epoxigyanta esetén) 20%-nál nagyobb adalékolás esetén érhetünk el antisztatikus tulajdonságot [5]. Egyéb grafitfajtákat is elterjedten használnak antisztatikus elérése érdekében. Például, a habosított (expandált) grafit kifejlesztésekor, már a kezdetekben is az antisztatikus és az elektromos tulajdonság befolyásolása volt a kutatók célja [3]. A habosítás mellett egyéb grafitokat is előállítanak, melyeknek jobb a vezető tulajdonságaik. Antisztatikus tulajdonság elérése érdekében a vezetőképes kormot is felhasználják. A korom használata kevésbé csökkenti például az EP fólia szakítószilárdságát, mint a grafit, ráadásul az adhéziós tulajdonságaik is jobbak [6].

Poliamidok esetében a TA52-öt lágyítóanyagként lehet felhasználni. TA52 dialkoholból és diizocianátból áll, ezeket az anyagokat a poliuretán (PUR) gyártásánál is használják. PUR gyártásánál a két alkotót 1:1 moláris arányban keverik össze, de a mi esetünkben a keverési arány 1:2 a diizocianát javára, így csak 3 elemű láncok (A-B-A), vagyis kis molekulák (prepolimerek) keletkezhetnek. Ez az adalékanyag a mátrix szívósságát, vagyis ütőmunkáját növelheti meg jelentősen.

Az anyagvizsgálatok során grafitpor, vezetőképes grafitpor, vezetőképes korom és lágyító adalékanyag hatásait vizsgáltuk.

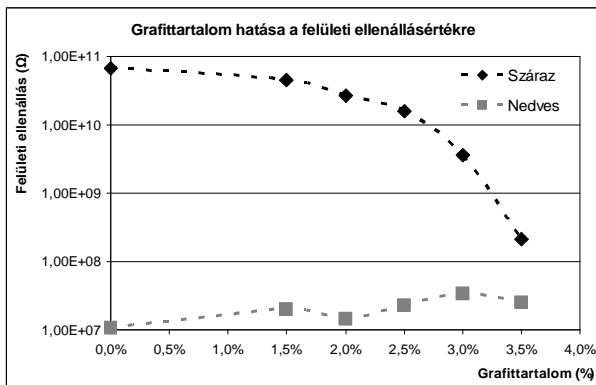
A felületi ellenállásmérésekhez a próbatesseteket elő kell készíteni, mert a poliamidok képesek megkötni a levegő páratartalmát, és a megkötött nedvesség meghamisítja a mérési eredményeket. A kísérleti minták öntése több hétig tartott, így az első minták a levegő páratartalmát nagyobb mértékben kötötték meg. Azért, hogy az öntés és a mérés időpontja között eltelt időt és az így megkötött nedvességtartalom hatását kiküszöböljük, a mérés előtt 2 mm vastag anyagréteget martunk le a minták mérendő felületéről. A felső 2 mm eltávolítása elégséges, mert a poliamidok nedvesség felvétele a diffúzió törvényét követi, vagyis a felülettől a víz csak lassan diffundál be a további rétegekbe. Az eltávolítandó anyag vastagságának nagyságát több kiegészítő méréssel határoz-

tuk meg (vízfelvételi vizsgálatok, rétegenkénti felületi ellenállásmérés).

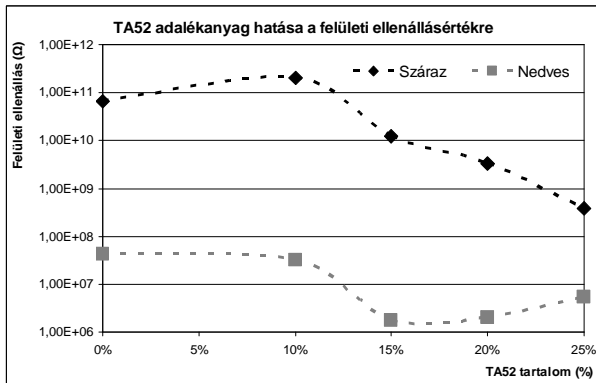
A száraz állapotú mérés mellett nedves állapotú méréseket is végeztünk, mert ezzel meghatározható a másik szélső érték (lehetséges legjobb antisztatikus). A nedves állapotú mérések előtt a próbatesteket 24 óráig 20°C-os vízben kondicionáltuk, majd a felületet szárazra töröltük, és 5 percig száradni hagytuk 20°C-os levegőn a mérés előtt. A 24 órás kondicionálás elégséget szintén kiegészítő mérésekkel igazoltuk.

4. Eredmények

Az eredményeket a 2., 3. ábra és a 2., 3. táblázat tartalmazza.



2. ábra. Grafittartalom hatása a felületi ellenállásértékre



3. ábra. TA52 adalékanyag hatása a felületi ellenállásértékre

A 2. táblázat összehasonlítja a különböző szén-szármarzékok hatását a felületi ellenállás értékére.

Szén-szármarzék-tartalom	Felületi ellenállás szárazon (Ω)	Felületi ellenállás nedvesen (Ω)
2 % vezető grafit	$7,65 \cdot 10^7$	$2,50 \cdot 10^7$
2 % korom	$4,43 \cdot 10^7$	$2,24 \cdot 10^7$
2 % grafit	$2,70 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^7$

Az 3. táblázat tartalmazza a TA52 és grafitot is tartalmazó minta felületi ellenállásértékeit, a hozzá tartozó két mintával.

3. táblázat. TA52 és grafit hatása a felületi ellenállásértékre

Grafit tartalom (%)	TA52 tartalom (%)	Felületi ellenállás szárazon (Ω)	Felületi ellenállás nedvesen (Ω)
2	0	$2,70 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^7$
2	10	$4,34 \cdot 10^8$	$6,01 \cdot 10^6$
0	10	$5,06 \cdot 10^{10}$	$3,05 \cdot 10^7$

5. Értékelés

A lehetséges felhasználásból adódóan négy lényeges körülményt is figyelembe kell venni az eredmények értékelésénél.

A. A partnercég félkész termékek gyártásával foglalkozik, melyeket a megrendelő az egyéni igényeinek megfelelően jellemzően valamilyen forgácsolási technikával megmunkál. Ezért a külső és a belső antisztatikumok használata nem lehetséges (forgácsolásnál leválasztanak a különleges felületeket és nem biztosítható az az idő amíg a felületeken kialakul az új antisztatikus réteg, ráadásul a környezet változatossága miatt nem biztosítható a megfelelő páratartalom sem), ezért a teljes térfogaton kell növelni a vezetőképességet.

B. A mezőgazdasági körülmények nem biztosítanak állandó környezeti feltételeket, így a gépelemnek a környezeti hatásoktól függetlenül (rosszabb esetben annak ellenére) $10^9 \Omega$ felületi ellenállás alatt kell maradnia (ez a célként felvett antisztatikus minőségi határa).

C. A kiértékelés során elég csak a próbatestek nagyságrendi felületi ellenállását vizsgálni, mert a mezőgazdaságban a környezet megváltozásával a próbatestek felületi ellenállásértéke nagyságrendeket változik.

D. Elsődleges (alap) érték a száraz állapotban mért felületi ellenállás, hiszen használat során ezt az értéket a legrosszabb környezeti körülmények között is biztosítani tudja a kísérleti anyag (nedves állapotban mindig jobb az antisztatikus tulajdonság).

Száraz állapotban a grafittartalom növelésével a felületi ellenállás érték folyamatosan csökken, ez a szakirodalmi közlésekkel összhangban van. Elmondható, hogy ebben a rendszerben kevesebb adalékanyaggal is elérhető az antisztatikus hatás, nem szükséges például 20 % feletti adalékanyag tartalom, mint PUR vagy EP estén. Már 3 % grafittartalom mellett elérhető a $10^9 \Omega$ nagyságrend, ami már jó antisztatikus jelölést jelent. Látható, hogy a nedvességtartalom hatására a próbatestek felületi ellenállása $10^7 \Omega$ nagyságrendre csökken. A tendencia alapján a 4 %-os grafittartalom esetén a minta már száraz állapotban eléri ezt a tartományt, vagyis a nedves és a száraz érték között nincs jelentős különbség, ami a környezeti hatásoktól független elektromos tulajdonságot kölcsönöz a mintának. Látni kell azonban, hogy a grafittartalom egy határon túli növelése nem hozhat jelentős felületi ellenállás változást, hiszen az ilyen tendenciájú felületi ellenállás csökkenés esetén az 5-6 % grafittartalmú minta már térfogati vezetőképességű mű-

anyagot jelent az eredetileg szigetelő tulajdonságú PA6-hoz képest.

A szakirodalommal összhangban a direkt vezetési célokra kifejlesztett szénszármazék adalékok jobban csökkentik a felületi ellenállás értékét, bár ipari szempontból nem elhanyagolható a drágább beszerzési ár. 2 % adalékanyag tartalom esetén mind a vezetőképes grafit, mind pedig a korom $10^7 \Omega$ -os nagyságrendre vitte le a felületi ellenállás értékét, amit hagyományos grafitból csak 4-4,5 % esetén érhetnének el. A kevesebb adalékanyag lehetővé teszi a drágább beszerzési költséget. Előnyös tulajdonságként jelentkezhet, hogy az alapmátrix szerkezetét a kevesebb adalékanyag kevésbé befolyásolja, ami a mechanikai tulajdonságnál előnyként jelentkezhet. A továbbiakban érdemes ellenőrizni, hogy a $10^7 \Omega$ -os nagyságrendi határ elérhető-e már 1-1,5% vezetőképes grafittal vagy korommal, illetve a nedves állapotú mintáknál is tapasztalható $10^7 \Omega$ -os nagyságrendi határ átléphető-e vezetőképes szénszármazék 4%-os adalékolásával.

A TA52-nek elsődlegesen a mechanikai tulajdonságok megváltoztatása volt a feladata, azonban az antisztatikus tulajdonságokat is kedvezően befolyásolta. 20 %-os adalékolás mellett száraz állapotban eléri a $10^9 \Omega$ nagyságrendű felületi ellenállást, ami további adalékolással még csökkenthető. De a 25 % adalékanyagot tartalmazó mintánál már a felületen kiválások tapasztalhatók, jelezve az öntéstechnológia korlátját. A próbatestek előállításánál azonban rendkívül jó forgácsolhatósági tulajdonságokat mutatott ez az anyag, így antisztatikus féltermékként való használatának minden alapja megvan. A lágyítóanyaggal adalékolt minták nedves állapotban eléri a $10^6 \Omega$ nagyságrendű felületi ellenállást, ami már csak egy nagyságrendre van a vezetőképes műanyag kategóriájától.

A 5. táblázat értékeiből kitűnik, hogy a grafitpor és a TA52 adalékanyag nincsen negatív hatással egymásra, sőt összességében egy jobb antisztatikus tulajdonságot kölcsönöznek a mintának. A két adalékanyag egymást erősítő (szinergetikus) hatása ebből a mérésből nem bizonyítható, de ha a mintának mechanikai-, tribológiai- vagy égésvizsgálatok során valamelyik adalék pozitív hatása mutatható ki, akkor érdemes vegyesen adalékolt mintákat gyártani. A mérések alapján antisztatikusság szempontjából 10 % TA52 egyenértékű +1,5 % grafittal, vagy a 2 % grafit egyenértékű +15 % TA52-vel. A vegyes adalékolás további előnye, hogy elérhető a $10^8 \Omega$ felületi ellenállás úgy, hogy TA52 adalékanyag kiválásától nem kell tartani.

6. Összefoglalás

Magnézium katalizálású PA6 esetében, mind a grafit, mind a speciálisan vezetőképes kialakítására készített szénszármazékok hatékonyan javítják az antisztatikus tulajdonságokat. A korábbi tapasztalatokkal ellentétben, ebben a rendszerben elég volt jellemzően 2-4 % adalékanyag, hogy a jó antisztatikusság (legalább 10^9 nagyságrend) kialakuljon. A speciálisan kialakított adalékanyagokból elég volt 2 % ahhoz, hogy

$10^7 \Omega$ -os nagyságrend kialakuljon, ami a nedves állapotra is jellemző. Így ezeknél az adalékolásoknál egy környezeti hatásoktól független felületi ellenállású műanyagot kapunk, amely száraz és nedves környezetben is ugyanolyan jól képes a töltéseket folyamatosan elvezetni. A TA52 adalékanyag használatánál szintén jelentős felületi ellenállás csökkenést tapasztaltunk, 20 %-os adalékolás esetén már kialakul a jó antisztatikusság, amely további adalékolással tovább csökkenthető. A további adalékolást azonban technológiai lehetőségek korlátozzák, 25 %-nál már kiválások jelennek meg. Szintén előnyös tulajdonság, hogy a TA52 és grafit adalékanyagokat közösen használhatjuk ebben a rendszerben. Összességében elmondható, hogy sikerült hatékony adalékolással antisztatikus tulajdonságot elérni magnézium katalizálású PA6 esetén.

Summary:

For the magnesium catalyzed cast polyamide 6 semi-finished engineering plastics the graphite and modified graphite powders can influence the surface resistance. In spite of former experiences we found that only 2-4% additives already performed the basic grade of antistatic category (surface resistivity $10^9 \Omega$). With the electrically conductive graphite powder only 2% additives were enough to reduce the surface resistivity to $10^7 \Omega$ Esd material range. That very advantageous value was kept in case of water absorbed stages as well. This composition process finally could result a humidity or water system independent product keeping its surface resistance constant. TA52 additive is originally impact strength and stiffness modifier. During our experiments we applied it in different % volumes and a strong effect was recognized. With 20% TA52 additives the surface resistivity could reach the basic grade of antistatic category, and increasing additive volume even resulted lower surface resistance. The polymerization technological limit with TA52 is 25 %, but this material can be used together with graphite powders. While the graphite powder can decrease the impact strength – together with TA52 the original impact and stiffness can remain having good antistatic ranges.

Irodalomjegyzék

- [1] Gächter R., Müller H. (1989): Műanyagadalékok zsebkönyve. Budapest: Műszaki Könyvkiadó
- [2] Kalácska G. (szerk.) (2007): Műszaki polimerek és kompozitok a gépészmérnöki gyakorlatban. Gödöllő: 3C-Grafika Kft.
- [3] Li J. H., Feng L. L., Jia Z. X. (2005): Preparation of expanded graphite with 160 μm mesh of fine flake graphite. Materials Letters, 60 (6) 746-749
- [4] Macskási L. (1996): Műanyagok előállításának kémiai és műveleti alapjai. Budapest: Abigél Bt.
- [5] Novák I., Krupa I. (2004): Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications. European Polymer Journal, 40 (7) 1417-1422
- [6] Piddubnyi V. K., Zin' I. M., Lavryshyn B. M., Bilyi L. M., Kolodii Ya. I., Ratushna M. B. (2005): Effect of carbon-containing conducting fillers on the properties of epoxy coatings. Materials Science, 41 (2) 265-270