

Új műanyagadalékok

Tárgyszavak: PE; PP; PVC, PET, stabilizátor; kapcsolóanyag; faliszt; erősítőanyag; nanokompozit; gócképző; égésgátló; viszkozitáscsökkentő.

A düsseldorfi *K 2004* kiállításon és a műanyagmérnökök (nemzetközi) egyesülete (SPE, Society of Plastics Engineers) Houstonban (USA) 2005 elején rendezett *Polyolefin 2005* nevű konferenciáján az adalékgyártók számos új készítményt mutattak be, amelyek számot tarthatnak a műanyaggyártók és -felhasználók érdeklődésére. Ezek közül mutatunk be néhány korszerű terméket.

Újdonságok a stabilizátorok területén

A **Ciba Specialty Chemicals** cég kültéri használatra szánt *lágyc PVC* termékek élettartamának meghosszabbítására fejlesztette ki *Tinuvin XT 833* nevű UV-stabilizátorát. A cég szerint az ezzel stabilizált PVC élettartama megduplázódhat és elérheti a 20 évet. A tetőfedő PVC fóliák ilyen hosszú élettartammal versenytársai lehetnek a jelenleg használt és igen jó időjárásállósággal rendelkező TPO és EPDM fóliáknak. Ugyancsak PVC-hez alkalmazható egy új környezetkímélő antioxidáns, az *Irgastab PVC 11 EM*, amely nagyon jó hőstabilitást és könnyű feldolgozhatóságot ad a polimernek. Oldószermentes vizes emulzió formájában kínálják. A **Ciba** cég újdonsága a *Shelfplus UV 4100*, amelyet élelmiszerek, gyógyszerek és más termékek *átlátszó hajlékony csomagolóanyagaihoz* ajánlanak. A készítmény széles spektrumban elnyeli mind a napfényt, mind a fluoreszkáló fényt, ezáltal megőrzi a becsomagolt áru minőségét.

A **Great Lakes Chemicals** cég *Lowlite 234* jelzésű UV stabilizátora benzotriazolszármazék, nagyon jól összefér a *PET*-tel; az adalék megvédi a becsomagolt árut anélkül, hogy a polimer fizikai tulajdonságait rontaná. A *Lowlite 36* nagy molekulatömegű benzotriazolszármazék, amelyet átlátszó műszaki műanyagokhoz – polikarbonáthoz, *PET*-hez, poliamidhoz – ajánlanak. A stabilizátort kis illékonyság és csekély kioldhatóság jellemzi.

A **Great Lakes** új *Anox Process Plus* nevű terméke fenolos antioxidánskeverék, amely csak nagyon kevésbé hat a termék színére. A készítményt fröccsönthető *PP* és *PE-HD*, továbbá *PP-BO* fóliákhoz fejleszt-

tették ki. A stabilizátorcsalád további tagjai is hamarosan piacra kerülnek, legközelebb az *Anox CompoundPlus* és az *Anox RecyclePlus*. A cég összetett stabilizátorrendszereket is kidolgozott, amelyek primer gátolt fenolos és szekunder antioxidánsokat, némely esetben fénystabilizátorokat is tartalmaznak. Az első ilyen termék az *Anox FiberPlus*, amelyet PP szálak elszíneződés nélküli nagy sebességű gyártáshoz ajánlanak.

A **Holland Colors** cég új fizikai formában kínálja PET csomagolóeszközhöz *Holcoprill UV* nevű fénystabilizátorát. A mesterkeverék a cég *Holcobatch mikrogyöngyös technológiája* révén nagyon könnyen kezelhető. A különleges hordozóanyag a feldolgozó gép első zónájában leadja a 75% aktív hatóanyagot, amelyet 0,1–0,3%-os mennyiségben célszerű a polimerbe keverni.

A **BASF** gépkocsik belső terének szórt vagy öntött poliuretán, ill. TPO burkolóanyagaihoz fejlesztette ki *Univul 3460* jelzésű UV-abszorberét, amely egyúttal a burkolatok kipárolgását is csökkenti.

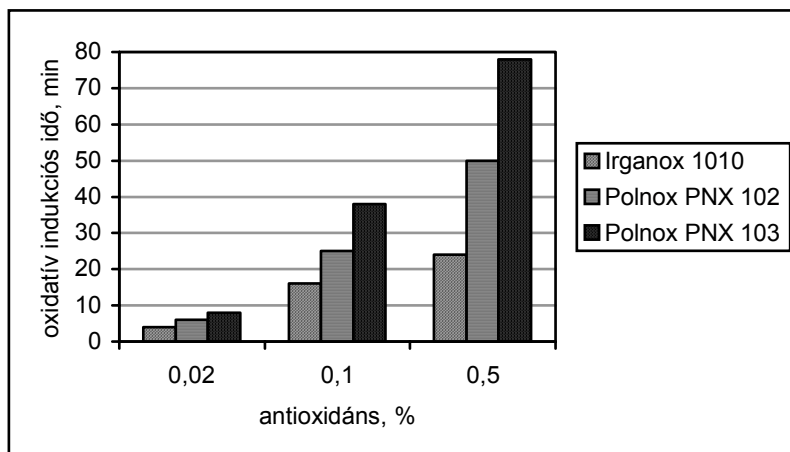
A **Crompton Corp.** átvette a **GE Specialty Chemicals** cégtől a *Weston* és *Ultranox* márkanévű foszfittípusú antioxidánsok gyártását, és ezzel mind a négy antioxidánsfajta – a fenolok, a tioészterek, a foszfitok, az aminok – szerepel a kínálatában.

A **Cytec Industries** szerint a közelmúltban kifejlesztett térben gátolt hidroxibenzoát (HB) fénystabilizátora (nem bázikus fenolos antioxidáns) primer és szekunder antioxidánsokkal és nagy molekulatömegű HALS (térben gátolt amin) fénystabilizátorokkal kombinálva tartós hőstabilitást és közepes-erős fénystabilitást ad a poliolefineknek. A legjobb hatásfokú hőstabilizátorok fenolos antioxidánsokat tartalmaznak, amelyeket tioésztertípusú antioxidánsokkal kombinálnak. (Ilyen pl. a cég *Cyanox STDP* nevű készítménye.) Ha ehhez a rendszerhez a fénystabilitás növelésére HALS vegyületeket adnak, antagonisztikus hatás lép fel a tioészter és a HALS vegyület között. *A hidroxibenzoátészterek azonban (mint pl. az új Cyasorb UV-2908 stabilizátor) erősen szinergetikus hatásúak a HALS vegyületekkel, a tioészterekkel szemben pedig közömbösek. Ezért ideálisan alkalmasak hő+fénystabilizátorok céljára.* Kísérletekkel igazolták, hogy ha egy tioésztert (STDP) és HALS vegyületet tartalmazó fröccsönthető PP-hez HP típusú stabilizátort adnak, tartós hő- és UV-stabilitású terméket kapnak. A teljes stabilizátormennyiség csökkenthető, mert a STDP egy része helyettesíthető HB-vel, ezáltal mérsékelhető az antagonisztikus hatás.

A **Polnoc Corp.** új makromolekulás stabilizátorsorozata, a *Polnox PNX* jó hatásfokú, hosszú élettartamot kölcsönöz a termékeknek, nem migrál, és megakadályozza a termékek elsárgulását. Két változatának (*PNX 102* és *PNX 103*) oxidatív indukciós idejét (OIT) az általánosan használt pentaeritritalapú *Irganox 1010* (Ciba Speciality Chemical gyártmánya) antioxidánsával összehasonlítva az 1. ábra mutatja. Látható, hogy a *PNX 103* nagyobb koncent-

rációban adagolva háromszor akkora védelmet nyújt az oxidáció ellen, mint a hagyományos stabilizátor.

Az **Albemarle Corp.** a fenolos elszíneződés ellen ajánlja mindössze 300 ppm (0,03%) mennyiségben „Poly A” elnevezésű polihidroalkoholját PP-be vagy PE-HD-be kevert fenolos antioxidánsok mellé. Egy kísérletben a 300 ppm Poly A-t tartalmazó PP többszöri extrudálás után jobban megőrizte eredeti színét, mint az ugyancsak az Albemarle cég termékskálájában található és a szintartóság javítására ajánlott két foszfitból, az Ethaphos 326-ból és az Ethaphos 368-ból 600 ppm-et tartalmazó összehasonlító minta.



1. ábra
Extrudált PP-ben mért oxidatív indukciós idők a stabilizátor típusának és mennyiségének függvényében

A **Ferro Corp.** Európában gyártja, de világszerte forgalmazza az ólomstabilizátorok helyettesítésére szánt és PVC kábelbevonatokhoz ajánlott *Therm-Check 7206, 7209 és 7710* nevű hőstabilizátorokat. Ezek versenyképes árú CaZn-stabilizátorok, amelyek por vagy granulátum formában kaphatók, és a gyártó szerint jobb hatásfokúak, mint más, ólom helyettesítésére ajánlott fémstabilizátorkeverékek.

A **Crompton Corp.** Mark 9300 jelű kis fenoltartalmú BaZn és CaZn-tartalmú stabilizátorait PVC padlókhöz, gépkocsik belső terében alkalmazott lágy PVC-hez, kalanderezett PVC fóliákhoz fejlesztette ki. A **Dover Chemical PCP Phosphit** nevű stabilizátorai fenolmentes foszfitok, amelyek kevésbé illékonyak, jó hőstabilitást, kitűnő időjárás-állóságot adnak a PVC-nek.

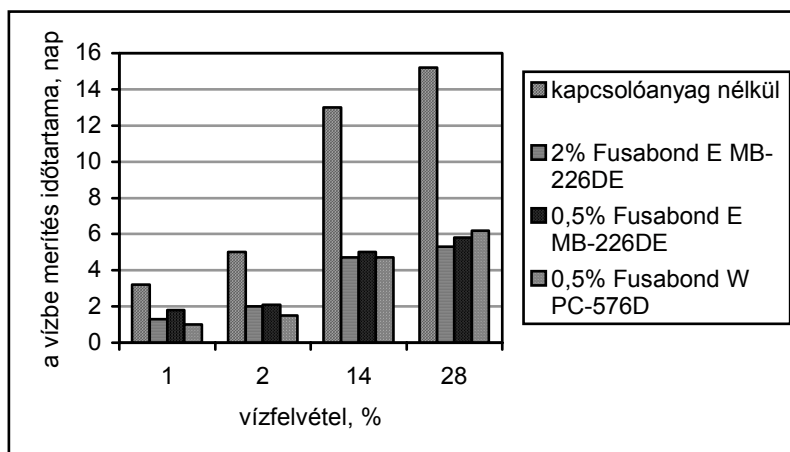
Kapcsolóanyagok természetes szállal erősített poliolefinekhez

A műanyagiparon belül az utóbbi években megnőtt az érdeklődés a természetes szállakkal, mindenekelőtt a farosttal erősített polimerek, közöttük is az ilyen polipropilének iránt. A *apoláris poliolefinek és a poláris cellulóz-*

szálak határfelületének jó tapadását mindkét fázissal összeférő adalékanyagokkal, ún. kapcsolóanyagokkal kell javítani. Erre a célra a maleinsavanhidriddel ojtott poliolefinok váltak be.

A **Dyneon** cég ezek egy továbbfejlesztett változatát, az ún. „kontrollált architektúrájú anyagokat” (CAM, controlled architecture materials) mutatta be. Ezek a szabályozott szerkezetű új funkcionális blokk-kopolimerek megkönnyítik a feldolgozást, simává teszik a felületet, mérséklék az éleken bekövetkező repedéseket, növelik a szívósságot és a húzószilárdságot. A cég az új Dyneon polimeradalékokat és 50/50 rész cink-sztearát/etilén-biszztearinamidból álló keveréket tartalmazó adalékcsomagot sikerrel próbálta ki 40 és 60% falisztet tartalmazó fröccsöntött PE-HD-ban és 40% falisztet tartalmazó extrudált polipropilénben. Az egyik kísérletben a 40% falisztet tartalmazó, fröccsöntött PE-HD-hez különböző adalékokat keverték a következő sorrendben: fröccsöntés adalék nélkül; 4% etilén-biszztearinamid csúsztató; 2% maleinsavval ojtott polietilén kapcsolóanyag; 1% Dyneon polimer. A fröccsöntött termék felülete ugyanilyen sorrendben a matt és rapancsos felületűtől fokozatosan a sima, fényes felületűig változott. Az utóbbi hajlítómódulusa és húzószilárdsága is meghaladta az előzőekét. Az ilyen keverék extrudáláskor 50%-kal kisebb nyomást igényel.

A **DuPont Industrial Polymers** cég *Fusabond* márkanévű kapcsolóanyagának egy új típusát fejlesztette ki. Ez lényegében egy etilénkopolimer, amelynek főláncára épülnek rá a funkcionális anhidridcsoportok. Egy új technológiával a korábbi típusokénál több anhidridcsoportot tudtak a *Fusabond W PC-567D* márkanévű termékbe bevinni. A 25% falisztet tartalmazó, fröccsöntött PE-HD termékekben már 0,5% ilyen adalékkal erősen csökkenthető a vízfelvétel (2. ábra). Egy 55% falisztet tartalmazó fröccsöntött termékben 0,5% adalék hatására egyharmadára csökkent a vízfelvétel 30 napos áztatás után, emellett megduplázódott a húzószilárdság és nőtt az ütésállóság is.



2. ábra

A DuPont cég legújabb Fusabond W kapcsolóanyagának hatása a 25% tölgyfalisztet tartalmazó fröccsöntött termék vízfelvételeire régebbi adalékainak hatásával összehasonlítva

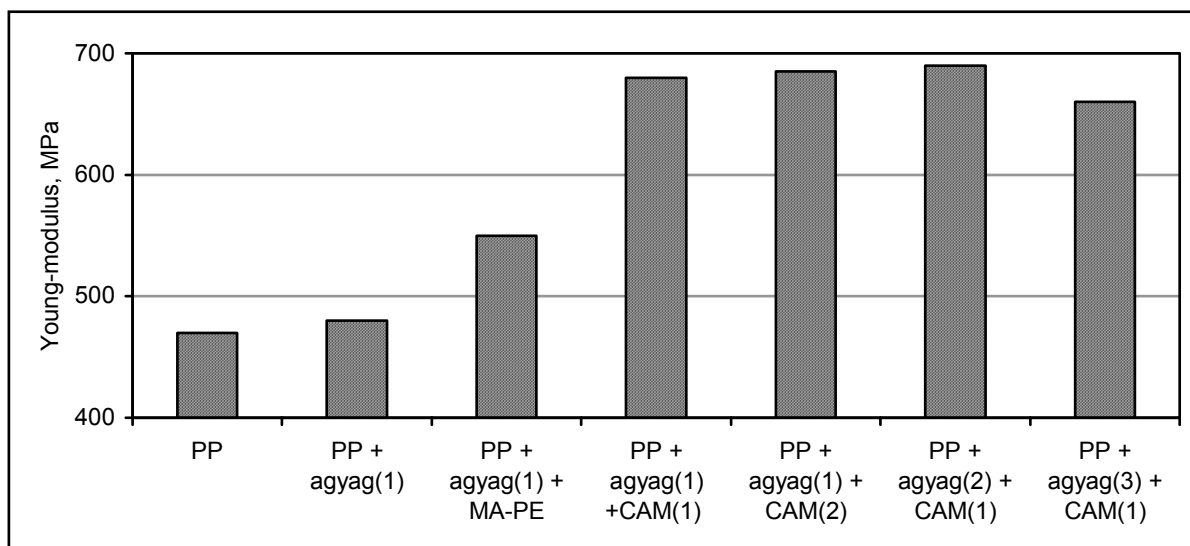
A **Crompton** cég új eljárásával úgy növelte a maleinsavanhidriddel ojtott PP funkciós csoportjainak számát, hogy eközben nem következett be lánctördelődés (mint az megszokott a reaktív extrúzióval készített szokásos ojtott PP-kben), azaz nem csökkent a PP molekulatömege. Ez lehetővé tette az adalékok molekulatömegének és funkcionalitásának egymástól független szabályozását, és szűkebbé tette az adalék molekulatömeg-eloszlását. 50% falisztet tartalmazó PP-ben próbálták ki az új adalékokat számos más gyártó kapcsolóanyagával összehasonlítva. A saját adalékuk hasonló mértékű funkcionalitás mellett kisebb folyási számot eredményezett, ezért könnyebb volt feldolgozni a töltött PP-t. Az extrudált termékeknek emellett 66-70%-kal nagyobb volt a hajlító- és szakítószilárdsága, 124%-kal az Izod ütésállósága, 39%-kal kisebb a vízfelvétele, mint a kapcsolóanyagot nem tartalmazó terméké. A hagyományos kapcsolóanyagokkal készített minták szilárdsága csak 22-30%-kal, ütésállósága 23%-kal javult. A Crompton adalék – a hagyományosakkal szemben – nem rontja a csúsztató határfokát. Az új adalékkal készített falisztet PP keverék akkor is megőrizte eredeti hajlítószilárdságának 90%-át, ha zsírsavészter és zsírsavamid 75/25 arányú keverékét adták hozzá. A reaktív extrúzióval készített hagyományos kapcsolóanyagok alkalmazásakor ugyanilyen művelet hatására a hajlítószilárdság eredeti értékének 76%-ára csökkent.

A **Dover Chemical** *Doverbond 3000* nevű hosszú szénláncú klórozott paraffinje falisztetel töltött PE-HD és PP feldolgozhatóságát és összeférhetőségét javítja. Por, granulátum vagy mesterkeverék formájában kapható.

„Kontrollált architektúrájú anyagok” nanokompozitokhoz is

A **Dyneon** cég „CAM” adalékait nanoméretű montmorillonit agyagásvánnyal töltött ún. nanokompozitokban is hasznosnak tartja. *Ezek az adalékok segítik a finom rétegekből felépülő ásványok rétegelválását (exfoliation) és a hidrofil agyagszemcsék diszpergálását a hidrofób mátrixban.* A Dyneon cég az eddig kínált és maleinsavval ojtott gyenge hatásfokú adalékok helyett sokkal változatosabb funkciós csoportokat (amin-, epoxi-, anhidrid-, savcsoportot) tartalmazó ojtott blokk-kopolimereket kínál.

A cégnél 90% PP-ből, 5% CAM kapcsolóanyagból és 5% szerves agyagásványból álló keverékeket készítettek kétcsigás extruderen. Referenciamintaként hasonló körülmények között extrudáltak egy 5% maleinsavanhidrid adalékokat és 5% nanoagyagot tartalmazó elegyet. Röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolták, hogy a CAM adalékokat tartalmazó mintában az agyagrétegek jobban elváltak (már 1% adalék hatására is!), és ennek a mintának a húzómodulusa 40–50%-kal magasabb volt, mint a referenciamintáé (3. ábra).



3. ábra Különbözö agyagokkal és különbözö kapcsolóanyagokkal készített PP nanokompozitok húzómodulusa (90% PP, 5% agyag, 5% kapcsolóanyag)

Módosító adalékok

A **Dyneon** egyik új terméke egy segédanyagcsomag, amely fluorozott butén-szulfonamid-etil-metakrilát blokk-kopolimereket tartalmaz. Ezek *felépítéstől függően tetszés szerint módosítható a poliolefinnek felületének hidrofil vagy hidrofób jellege*. Ezáltal széles határok között befolyásolható a felület kipárolgása (fogging), sztatikus feltöltődéssel szembeni viselkedése, ragaszt-hatósága, festhetősége, nyomtathatósága. Alkalmazható szőnyegfonalhoz, mezőgazdasági fóliához, nemszőtt textilekhez, gépkocsiütközőkhöz, csomagolóanyagokhoz, higiéniai termékekhez, laminált termékekhez, szemüvegfélékhez.

A **Crompton Corp. GE-től átvett** termékskálájában szerepelnek a *Blendex* márkanevű módosító adalékok, amelyek között feldolgozást segítő, mattító, ütésállóságot növelő, hőalak-tartóságot befolyásoló készítmények vannak. Új termék egy SAN-bázisú adalék, amely az átlátszó PVC hőalak-tartóságát növeli. Ugyancsak új típus az ABS-alapú *Blendex 338*, amellyel a kemény PVC-ből készített kerítés- és lambériaelemek ütésállósága javítható.

Jobb folyóképesség szilikongumi adagolásával

A **Wacker Chemical Corp.** ultranagy molekulatömegű poli(dimetil-szilán)-alapú granulált szilikongumit fejlesztett ki hőre lágyuló műanyagok, min-

denekelőtt töltött poliolefinnek feldolgozásának megkönnyítésére. A *Genioplast Pellet S* márkanévű termék hatására megnő a feldolgozandó polimer folyóképessége, emellett javul a húzószilárdsága, az ütésállósága, a kopásállósága és simább lesz a felülete. 0,2% ilyen adalék hatására egy 40% kalcium-karbonáttal töltött PP folyási száma 20%-kal nőtt. Hasonló javulást észleltek 60% alumínium-hidroxiddal töltött E/VAC kopolimernél és PE-LD-nél is. A kisebb viszkozitás nagyobb extrudálási sebességet tesz lehetővé kisebb nyomás mellett. 1% *Genioplast S* hatására megduplázódott, 5% hatására ötszörösére nőtt a 40% kalcium-karbonáttal töltött PE-LD, PE-HD és PP ütésállósága.

Beta-gócképző PP-hez

A polipropilénömladék a fröccsöntés után kristályos fázisában α - vagy β -kristályokat képezhet. Az általános forma az előbbi módosulat, szokásos körülmények között rendszerint 95% az α -kristályok részaránya, és a gócképzők is ezt a kristályformát iniciálják. β -kristályokat adó gócképzőt tartalmazó PP az USA-ban jelenleg kereskedelmi forgalomban nem kapható, és Európában is csak két ilyen csőanyagot kínálnak. Pedig a β -kristályos PP-nek nagyobb az ütésállósága, a rugalmassága, de kisebb a szakítószilárdsága, mint az α -módosulatnak.

A **Mayzo** cég 2004-ben β -gócképzőt tartalmazó két mesterkeveréket kezdett forgalmazni. Mindkettő hordozóanyaga PP homopolimer, és csak élelmiszerekkel való érintkezésre engedélyezett alkotókat tartalmaz. Áruk versenyképes az α -gócképzőkével. A *BNX betaPP-LN* jelű készítmény kisebb koncentrációban tartalmazza a hatóanyagot, ezt pigmentmentes fóliákhoz és hőformázható lemezekhez ajánlják 2–3%-os arányban. A *BNX BetaPP-N* nagyobb koncentrációjú gócképző, ugyancsak 2–3%-ban kell bekeverni. Akkor célszerű használni, ha a keverékben α -módosulatot iniciáló gyenge gócképző, pl. bizonyos pigment vagy más adalék van.

A mesterkeverékkel készült PP lemez nagyon magas arányban tartalmaz β -kristályformát. Ha az ilyen lemezt egy vagy két irányban megnyújtják, a β -kristályok α -módosultba mennek át, eközben a fóliában mikroüregek képződnek. Ezek szórják a fényt, ami a terméket áttetszővé teszi, miközben a polimer sűrűsége a feldolgozási körülményektől függően 12–40%-kal csökken.

A β -kristályos PP könnyebben hőformázható, mert szélesebb a feldolgozási tartománya, mint az α -kristályosé. A nyújtás itt is kifehériti vagy áttetszővé teszi a termék falát, a mikroüregek révén pedig kicsi vastagabb, de könnyebb, egyúttal merevebb lesz a fal. A termékek jobban tűrik a falvastagság csökkentését. A mesterkeveréket tartalmazó fröccsöntött darabok ütésállósága megnő.

Égésgátlók

A **Great Lakes Chemical** cég műszaki műanyagból készített elektromos cikkek (csatlakozók, relék, kapcsolók) gyártásához három új égésgátlót kínál. A *Firemaster BP411* brómozott PS, a *Firemaster CP-44HF* polibrómozott sztírolpolimer. Mindkettő erősen hőálló, könnyen feldolgozható. *Üvegszál*as PBT-ben és *üvegszál*as poliamid 6 és 66-ban jól alkalmazhatók. Ajánlott mennyiségek: 19% BP411 6% antimon-trioxiddal vagy 20% CP-44HF 4,5% antimon-trioxiddal. A harmadik újdonság, a *Firemaster CN2929* halogénmentes foszforvegyület autóiipari lágy PUR-habokhoz.

A **Ciba Specialty Chemicals** cég PP-hez kínál két új égésgátlót. A *Tinuvin FR 2011* és *FR 2022* az éghetőség csökkentése mellett növeli a fényállóságot, ezért pl. stadionülésekhez nagyon jól alkalmazható.

A **Dover Chemicals** *Hordaresin 171* nevű gyantaszerű klórozott paraffinjét fröccsöntött PE-HD raklapok anyagához keverik. Az új, F-sorozatú folyékony klórozott paraffineket lágy PVC-hez adagolva csökkenthető a foszfátészter lágyító mennyisége.

A **J.M Huber Corp.** különböző szemcseméretű és felületkezeléssel ellátott *magnézium-hidroxidokat* kínál égésgátló adalékként. Legújabb terméke a *Vertex 100*, amelynek szemcsemérete 0,8 µm. Elsősorban E/VAC kábelanyaghoz ajánlják. A vinil-szilánnal felületkezelt Mg(OH)₂-vel gyártott kábelanyag az ASTM E1354 szabványban előírt ún. *kónuszos kaloriméterben* vizsgálva (ahol az égés közben fejlődő hő mennyiségét és felszabadulási sebességét mérik) mind a hőfejlődést, mind pedig a füstképzést tekintve jobb eredményt adott, mint más, szilánnal vagy zsírsavészterrel kezelt magnézium-hidroxidok.

Vetemedésmentes pigmentek

A **Ciba** és a **BASF** cég is *forgalomba hozott olyan új ftalocianinalapú kék színezékeket, amelyek a hasonló kémiai felépítésű pigmentektől eltérően csak nagyon kis mértékben okoznak vetemedést a fröccsöntött termékekben*, pl. a polietilénből gyártott rekeszekben. A **Ciba** termékét *Cromophtal Blue PD 4167*-nek, a **BASF**-ét *Heliogen Blue K7104*-nek hívják. A **Ciba Cromophtal Yellow HRPS** nevű vöröses árnyalatú sárga színezékével hasonlóképpen kevésbé vetemedik a termék. Elsősorban PE-HD-hez ajánlják, de PVC-hez, sztírolpolimerekhez és poliamidhoz is alkalmazható. A **Ciba** további színezék-újdonságai a PVC-hez kifejlesztett *Micranyl NQ-F* és a műszaki műanyagokhoz ajánlott, polimerben oldható *Oracet* sorozat. Az utóbbinak sárga, narancs és vörös változata kapható.

A **Lanxess** cég (korábban a **Bayer** „Functional Chemicals” részlege) a szerves *Bayplast* pigmenteket *mikrogranulált formában is forgalmazza*. Ezek

az üreges gyöngyök könnyen diszpergálhatók a polimerben. A korábbi vörös, kék és zöld árnyalat mellett újabban kétféle sárga árnyalatban is gyártják.

Egyéb adalékok

A **Ciba Irgamod RA 20** megnevezésű lánchosszabbító adalékával a PET mechanikai tulajdonságai és feldolgozhatósága javítható. A cég adalékait hamarosan könnyen adagolható (ED, easily dosable) formában is forgalmazza. Ezek az adalékok szűk részecskeméret-eloszlású, pormentes készítmények lesznek.

Dr. Pál Károlyné

Manolis Sheman, L.: Loads of new additives & colorants to debut at K 2004. = *Plastics Technology*, 50. k. 9. sz. 2005. p. 41–45.

Manolis Sheman, L.: Additives for Polyolefines. = *Plastics Technology*, 51. k. 7. sz. 2005. p. 58–64.

Keeping-up with additives. Processing aids reduce use levels and cost. = *Plastics Technology*, 50. k. 4. sz. 2004. www.plasticstechnology.com/articles/kuw/13768.html

Top 50 innovations. No. 30. – Hindered phenolic antioxidants. = *Plastics Technology*, 51. k. 10. sz. 2005. www.ptonline.com/articles/200510fa31.html