

Funkcionális ásványi töltőanyagok alkalmazása a műanyagok tulajdonságainak javítására

Viszonylag kevés adat áll rendelkezésre a csillám és a wollastonit műanyagokban kifejtett hatásáról. A funkcionális töltőanyagok előállítási technológiáinak fejlődése, beleértve a felületkezelési eljárásokat is, új lendületet adhat ezen anyagok felhasználásának. A kompaundok az autóiparban és műszaki alkatrészek gyártásában nyújtanak előnyöket.

Tárgyszavak: töltőanyagok; csillám; wollastonit; poliamid; poliolefinok; mechanikai tulajdonságok; erősítés.

A műanyagokkal szembeni egyre nagyobb követelmények kielégítésében nagy szerepet játszanak a tulajdonságokat javító ásványi töltőanyagok. Az ásványi töltőanyagok közül a legjobb hatást az anizotróp – szálas vagy lemezes – szerkezetű szilikátásványokkal lehet elérni. A különböző ásványi töltőanyagok tulajdonságait az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat

Az ásványi töltőanyagok tulajdonságai

Töltőanyag	Kémiai összetétel/kristályszerkezet	Sűrűség g/cm ³	Mohs keménység	Lineáris hőtágulás, * α 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Kalcium-karbonát	CaCO ₃ /trigonális	2,7	3	8
Krisztoballit	szintetikus SiO ₂ /tetragonális	2,35	6,5	54
Kaolin	Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) ₄ /triklin	2,6	2,5	5
Kvarc	SiO ₂ /trigonális	2,65	7	14
Szintetikus kvarc	szintetikus SiO ₂ /amorf	2,2	6,5	0,5
Talkum	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ /monoklin	2,75	1	4
Wollastonit	CaSiO ₃ /triklin	2,85	4,5	7
Muszkovit	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂]/monoklin	2,85	2,5	7,1
Flogopit	KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂]/monoklin	2,85	2,5	21

* 20–300 °C között.

Az erősítő hatás fokozható az ásványi anyagok felületkezelésével. A szilikátok őrlésénél a felületen elszakadnak a molekuláris kötések. A telítetlen szilícium- és oxi-

génatomok vízmolekulákkal hidroxilcsoportokat alkotnak, amelyek további vízmolekulákat kötnek meg. Ezeket a kompaundálásnál még magas hőmérséklettel, vákuummal és hosszú tartózkodási idővel is nehéz teljesen eltávolítani. *A kompaundban visszamaradó vízmolekulák a határfelületeken gyenge helyeket képeznek. Szilánnal és szilánalapú vegyületekkel ezek a zavaró hatások nagymértékben csökkenthetők.* A szilánok kétféle funkciós csoportot tartalmaznak: a hidrolizálható reaktív végcsoportok az ásványi töltőanyaghoz, a stabil szerves funkciós csoportok a szerves mátrixhoz képesek kötődni. A minél jobb kémiai kötődés elérése érdekében a szilán típusát a polimerhez igazítják. A felületkezeléssel a polimermátrix és a töltőanyag közötti kapcsolat erősítése mellett az is biztosítható, hogy a melléktermékek már a felületi kezelés során eltávoznak a rendszerből. A felület kezelése növeli a diszpergálhatóságot és a nedvesíthetőséget, és ezáltal könnyebb lesz a töltőanyag bekeverése a polimerbe. További előny, hogy a kezelt töltőanyag kevésbé porzik és könnyebben feldolgozható.

Csillámok

A csillámok a természetben előforduló lemezes szerkezetű rétegszilikátok, amelyek a vulkáni eredetű metamorf és az üledékes kőzetekben találhatók. A három különböző csillámtípus közül a világosabb színű *muszkovit* és a sötétebb *flogopit* kerül ipari felhasználásra. A lemezes szerkezet hossz/keresztmetszet aránya (aspect ratio) 30:1. Az egyes lemezek viszonylag puhák (Mohs skálán 2,5) és hajlékonyak. 900 °C-ig hőállóak, lineáris hőtágulási együtthatójuk alacsony: $7,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20–300 °C között). Jó a vegyszerállóságuk, csaknem valamennyi savnak és bázisnak ellenállnak, kivéve mindkét típusnál a hidrogén-fluoridot, ill. a flogopitnál a kénsavat is. Nedveséget nem vesznek fel. Dielektromos állandójuk alacsony: a muszkovit 2–2,6, a flogopit 5–8.

A kétféle csillámnak eltérő a kémiai összetétele: a *muszkovit* rétegelt alumínium-szilikát, a *flogopit* magnézium-alumínium-szilikát rétegekből áll. A rétegeket mindkét esetben káliumionok tartják össze. A rétegek közötti kölcsönhatás gyenge, ezért a csillámok könnyen hasadnak.

Mindkét csillám jelentősen javítja a polimerrendszerek mechanikai tulajdonságait, az alaktartóságot magas hőmérsékleten is. Csökkentik a permeabilitást, javítják a hang- és rezgéscsillapítást. A polimerekben történő felhasználás céljaira a csillámokat először aprítják, hidrociklonokban vagy flotálással szelektálják. Végül finomra őrlik és szárítják. A csillámok valamennyi műszaki műanyagban alkalmazhatók, de leggyakrabban PP, PE és PA erősítésére használják. A cikk PP/PE kopolimer és PA6 esetére mutat be átfogó vizsgálatot arról, hogy milyen hatások érhetők el a csillámok adagolásáról. Vizsgálja azt is, hogy az elért hatást mennyire befolyásolja az adagolt csillám mérete és az esetleges felületi kezelés. A vizsgálat sorozatban 20% töltőanyagot alkalmaztak. A kompaundálást **WP ZSK 30** típusú 7cm-es, egyirányban forgó kétcsigás extruderen végezték. A kísérletben a **Quarzwerke GmbH** (Frechen) *Trefil* márkanévű flogopitjait és az **Aspanger Bergwerke und Bergbau GmbH** *Mica* márkanévű muszkovitját használták.

A PP/PE kopolimerrel végzett vizsgálati eredményeket a 2. táblázat mutatja. A táblázat adataiból látható, hogy a mechanikai tulajdonságok jelentősen javulnak, mégpedig általában annál jobban, minél finomabb az adalékanyag. Egyedül a zsugorodásnál fordított az összefüggés. A legkisebb zsugorodást a legnagyobb szemcseméret eredményezi. Hasonló a hatás a hőállóságnál is: a csillámok adagolása növeli azt a hőmérsékletet, amelyen a deformáció bekövetkezik, de a hatás nagyobb részecskeméretnél jelentősebb.

2. táblázat

Csillám töltőanyagok hatása PP/PE kopolimer mechanikai tulajdonságaira

Töltőanyag	Méret µm	Húzó- szil. MPa	Nyúlás %	Húzó- modulus GPa	Ütés- állóság (hornyolt pt.) kJ/m ²	Hornyolt ütésállóság kJ/m ²	HDT- B °C	Zsugo- rodás %
–	–	16,7	7,2	0,79	nem törik	55,2	69	2,03
Mica 900	490	16,1	3,4	1,86	22,4	31,2	108	1,09
Mica N	4,4	18,2	4	1,53	nem törik	37,5	96	1,42
Trefil 1232-400	12	18,3	3,4	1,79	56,8	21,5	103	1,39
Trefil 1232- 04333	10	18,3	3,5	1,69	76,2	22,7	101	1,48
Trefil 1232- 04155	6	18,1	4,1	1,51	nem törik	30,5	96	1,52

A poliamidok tulajdonságait is gyakran javítják töltőanyagok adagolásával. Gyakran használják a talkumot, a wollastonitot és a csillámokat is. A PA6-nál azt is vizsgálták, hogy hogyan hat a csillámok felületkezelése a kompaund tulajdonságaira. A kísérletsorozat eredményeit a 3. táblázat mutatja. Az eredmények szerint a megfelelő felületi módosítással a tulajdonságok tovább javíthatók. Így pl. a legnagyobb (+10%) húzószilárdság-növelést a módosított muszkovittal, a legnagyobb modulusváltozást (+92%) a felületkezelt flogopittal érték el.

Wollastonit alkalmazása műanyagokban

A wollastonit a természetben előforduló kalcium-szilikát (CaSiO_2), amely 450 °C-on nyomás alatt keletkezik CaCO_3 -ból és SiO_2 -ből. Az 1. táblázatban bemutatott adatokból látható, hogy a wollastonit keményebb a csillámoknál, a talkumnál, a kaolinnál és a kalcium-karbonátnál. Csak a SiO_2 alapú töltőanyagok keményebbek nála. A 4,5-ös keménységérték azonban még lehetővé teszi, hogy a wollastonittal töltött polimereket normál, azaz nem speciális kopásálló felülettel ellátott berendezéseken dolgozzák fel. Hőtágulási együtthatója alacsony, a muszkovitéhoz hasonló. Színe semleges és kifejezetten világos. Ez is hozzájárul ahhoz, hogy szinte minden polimerben használják.

A töltetlen és a csillámmal töltött poliamidok mechanikai tulajdonságai

Töltőanyag	Méret µm	Felület- kezelés	Húzó- szil. MPa	Nyúlás %	Húzó mod. GPa	Ütés- állóság kJ/m ²	Hornyolt ütésállóság kJ/m ²	Zsugo- rodás %
–	–	–	86,4	3,8	3,28	97,4	3,4	1,92
Mica TG AST	40	AST	89,2	2,6	6,01	29,9	4,1	1,31
Mica SG AST	7,4	AST	93,5	3,3	5,32	50,8	4,4	1,41
Mica TF AST	4,8	AST	89,4	3,4	4,95	44,1	4,2	1,43
Mica SFG 20 AST	4,2	AST	92,8	3,4	5,17	53,5	4,2	1,29
Mica SFG 20	4,2	–	87,7	3,1	5,3	52,2	3,9	1,6
Mica VP 1155 500 AST-M	4,2	AST-M	90,3	3,2	5,3	55,5	4,1	1,5
Trefil 1232- 04347 3 mod- Silox	12	sziloxán	86,2	2,8	6,22	38,6	4,6	1,25
Trefil 1232- 500-59 mod.AST	11	aminoszilán	89,6	2,8	6,33	39,1	4,1	1,32

A szálak szerkezetű wollastonit hosszúság/keresztmetszet arányát elsődlegesen a geológiai viszonyok határozzák meg, de befolyásolható az őrlési technológiával is. E tulajdonság alapján *kétféle wollastonitot* különböztetnek meg. A LAR (low aspect ratio) wollastonit L/D aránya 3 körül van, a HAR (high aspect ratio) típusoké akár a 20-at is elérheti. A *Tremin* márkanévű wollastonitok között két HAR (*Tremin 939-400* és *939-600*), és két LAR típust (*Tremin 283-400* és *283-600*) vizsgáltak.

Normál eloszlást mutat valamennyi wollastonitban mind a szálak átmérője (D), mind a hossza (L) és így az L/D arány is. Ezért a típusokat súlyozott átlagértékükkel jellemezték, amelyeket a 4. táblázat mutat be. Az adatokból az várható, hogy a HAR típusok jobban emelik a húzószilárdságot és a modulust, a lehajlási hőmérsékletet, és jobban csökkentik a zsugorodást, mint az LAR típusok, ahogy ezt a 4. táblázat adatai mutatják 20% wollastonitot tartalmazó PP-kopolimerben.

Kétféle wollastonit alkalmazhatóságát a különböző polimerekben az 5. táblázat mutatja.

A wollastonitot gyakran használják poliamidok erősítésére is, ahol 20-40%-ban adagolva lényegesen javul a méretstabilitás – magasabb hőmérsékleten is – anélkül, hogy nagyon romlana az ütésállóság. Az LAR típust a poliamidban főleg szilánnal kezelve használják. A különböző wollastonitokkal elérhető hatásokat a 6. táblázat mutatja más ásványi töltőanyagokkal összehasonlítva 30%-os adagolás esetén.

4. táblázat

Különböző wollastonitok hatása PP-kopolimerben [adagolás: 20 %(m/m)]

Wollastonit típus	L/D ⁵⁰	L ⁵⁰ µm	D ⁵⁰ µm	Húzó szil. Mpa	Húzó mod. GPa	HDT -B °C	Zsugorodás %
–				16,7	0,79	69	2,03
Tremin 939-400	9,5	54,8	5,8	19,7	2,13	109	0,99
Tremin 939-600	7,6	34,8	4,6	20,4	2,24	110	1,18
Tremin 283-400	3,5	19,6	5,7	16,5	1,18	84	1,79
Tremin 283-600	2,9	14,8	5,0	16,4	1,20	84	1,79

5. táblázat

Wollastonit alkalmazhatósága a különböző polimerekben

Polimer	Alkalmazási terület	Tremin 939	Tremin 283
EP	elektromos szigetelés	x	x
	öntőgyanta, padló	x	x
PMMA	konyhai mosogatók, szaniter elemek, stb	x	
PU	öntőgyanta, padló	x	
	PUR-RIM	x	
PF, MF, MP, UP	formázó massa		x
PP	karcmentes darabok	x	x
PA	műszaki alkatrészek	x	x
PBT	műszaki alkatrészek	x	x
PVC	hajlékony profilok	x	
Fluorpolimer	tömítések		x

6. táblázat

Különböző töltőanyagok hatása a PA 6 mechanikai tulajdonságaira

Tulajdonság	Millicarb CaCO ₃	Polarite 102A kaolin	Luc 00 S talkum	VP 283-600 wollastonit szilán nélkül	Tremin 283-600 AST	Tremin 939-300 AST
Ütésállóság kJ/m ²	nem törik	nem töríkt	25	50	nem törik	>50
Ütésállóság (hornyolt pt.) kJ/m ²	2,5	4,8	3	4,2	5	5,4
Nyúlás, %	3,4	4	2,5	5	10	6,5
Húzószilárdság N/mm ²	57	85	80	85	85	90
Húzómodulus N/mm ²	3300	5000	6000	5000	5200	6900

A bemutatott adatok jól érzékeltetik, hogy mind a wollastonit, mind a csillám a műanyagok tulajdonságainak javítására alkalmas töltőanyag.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Nolte-Ernsting, B.; Zilles, J-U.: Glimmer für temperaturbeständige Kunststoffe. = Kunststoffe, 97. k. 9. sz. 2007. p. 237–240.

Zilles, J. U.: Wollastonit – Ein funktioneller Füllstoff. = GAK, 61. k. 2. sz. 2008. p. 110–114.