

## Célzott tulajdonságjavítás töltőanyagokkal

Az ún. funkcionális töltőanyagokkal a műanyagok szilárdságát és ütésállóságát lehet növelni. Hatásosságuk a részecskék alakjától (hossz/szélesség arány), méretétől és a töltőanyag/polimer közötti kötés erősségétől függ. Ez utóbbit a töltőanyag bevonásával növelik. Az üvegszállal, ill. szénszállal erősített polimerek mechanikai tulajdonságait nanoanyagokkal kívánják tovább javítani.

*Tárgyszavak: töltőanyagok; mechanikai tulajdonságok; hővezető képesség; kompaundok; polipropilén; poliamid; szilánok.*

A műszaki műanyagok mechanikai és más fizikai tulajdonságait erősítő és funkcionális töltőanyagokkal lehet növelni, az egyre növekvő követelményekhez igazítani. Ma már nagyon sokféle erősítő- és töltőanyag áll a fejlesztők rendelkezésére, amelyek megfelelő kiválasztása, kombinálása nem tartozik az egyszerű feladatok közé.

## Funkcionális ásványi töltőanyagok

Az ásványi töltőanyagok közül a tű formájú wollastonit, a lemezes szerkezetű csillámok, a muszkovit és a flogopit, valamint a kaolin évek óta fontos szerepet játszik a műszaki műanyagok termékfejlesztésében. Az ipari ásványok keménységük, színük és morfológiájuk alapján különbözőek. *Hatásuk szempontjából a részecskék hossz/szélesség (L/D) aránya (aspect ratio) a legfontosabb.* Ennek mérése meglehetősen nehézkes, sokszor, például a kaolin morfológiáját csak több módszer kombinációjával lehet jellemezni.

Az 1-hez közel álló L/D-vel rendelkező töltőanyagok alkalmazásával csökken a termikus zsugorodás és a deformáció, tehát ezek jól használhatók a nagy pontosságot, méretstabilitást igénylő alkatrészek gyártásához. Ide tartozó töltőanyagok a kalciumkarbonát, a kvarc és az üveggolyók.

A 3–5 közötti L/D arány jó kompromisszumot ad, mivel az ilyen töltőanyagoknak van erősítő hatásuk, és vetemedési hajlamuk anizotróp zsugorodásuknak köszönhetően alacsony. Ennek a kategóriának az anyagaival a műanyagok ütésállóságát lehet növelni. A wollastonitok közül ebbe a csoportba tartozik a Quarzwerke GmbH *Tremin 283-400* terméke és a kaolin is.

A hosszabb tűkből álló wollastonit, a *Tremin 939-400* típus L/D aránya 7. Ez már jelentősebben emeli a kompaund E-modulusát és szilárdságát. A folyási irányban és a keresztirányban mért zsugorodás különbsége nagyobb, mint az előző termékeknél,

emiatt fennáll a vetemedés veszélye, bár ez jóval kisebb, mint a 400-as L/D arányú (4 mm hosszú) üvegszálnál. Ugyanakkor a zsugorodás anizotrópiája pozitív lehet a hosszú formáknál, ahol a hosszirányú zsugorodás csökkentheti a hosszirányú hőtágulási együtthatót.

A lemezes ásványi töltőanyagok L/D aránya 20–30 között van. A lemezes töltőanyagoknál ekkora L/D arány szükséges a tús ásványokkal azonos erősítő hatás eléréséhez. Ezen anyagok előnye, hogy nagyon jó hőállóságot adnak kifejezetten alacsony vetemedés mellett. A lemezes ásványi töltőanyagokhoz tartozik a csillámfélék családjába tartozó muszkovit (*Mica SG*), a talkum és néhány kaolinféle. Az 1. táblázatban különböző morfológiájú töltőanyagok hatása látható a poliamid 6 tulajdonságaira. A vizsgált töltőanyagok és az üvegszál elsősorban a poliamid szilárdságát és merevségét növeli, ütésállóságát csökkenti.

1. táblázat

A töltőanyag morfológiájának hatása poliamid 6 mechanikai tulajdonságaira

Töltőanyag	Forma	L/D	Töltésfoka, %	Szakítószilárdság MPa	Nyúlás %	E-modulus MPa	Ütésállóság kJ/m <sup>2</sup>	Zsugorodás %
Poliamid 6	–	–	–	86	8,4	3210	107	0,06
Tremin 283-400	rövid tű	3	20	81	3,9	4190	47	0,02
Mica SG	lemezes	20	20	90	4,9	5580	38	0,06
Tremin 939-400	hosszú tű	7	20	96	4,6	6130	42	0,20
Üvegszál*	szál	400	20	144	5,7	7110	39	0,55

\* 4 mm hosszú, d = 10 µm.

A töltőanyagok másik fontos tulajdonsága a részecskeméret, illetve annak eloszlása. Az utóbbit a gyakorlatban egy adott méretnél finomabb részecskék arányával jellemzik, pl. d<sub>50</sub>: 50% finomabb, mint a feltüntetett méret. A részecskeméret eloszlása jelentősen befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat. Az ásványi töltőanyagok általában rontják az ütésállóságot, de ezen belül a kisebb részecskék kevésbé, mert az erőhatást a polimerben egyenletesen osztják el. A részecskeméret hatása wollastonit esetében a 2. táblázat adataiból látható.

Az ásványi töltőanyagokkal elérhető hatás nagymértékben függ az ásvány és a polimer között létrejött kötéstől. Az ásványok általában hidrofilek, a polimerek inkább hidrofóbok, így érintkezési pontjaik a kompaund gyenge helyei lesznek. A töltőanyag felületét ezért bevonatokkal módosítják, ehhez leggyakrabban szilánokat és szilánbázisú vegyületeket használnak. A bifunkcionális vegyületek hidrolizálható vég-

csoportja a töltőanyag felületéhez, a szerves funkciók csoportja a polimermátrixhoz kapcsolódik. A felület megfelelő módosításával az alábbi tulajdonságokat kívánják elérni:

- nagyobb időjárás- és vegyszerállóság,
- jobb mechanikai szilárdság,
- nagyobb E-modulus
- nagyobb töltőanyag-koncentráció
- könnyebb feldolgozhatóság.

2. táblázat

Különböző wollastonittípusok részecskeméretének hatása a poliamid 6 mechanikai tulajdonságaira (töltés foka: 20%)

Töltőanyag	Részecskeméret d50, µm	Szilárdság MPa	Nyúlás %	E-modulus MPa	Ütésállóság kJ/m <sup>2</sup>	Ütésállóság* kJ/m <sup>2</sup>
Tremin 283-010	19	81	3,2	4610	29	3,0
Tremin 283-400	5	81	3,9	4190	47	3,6
Tremin 283-600	3,5	82	4,5	4170	55	3,8

\* Hornyolt próbatesten mérve.

3. táblázat

A töltőanyag felületkezelésének (AST) hatása a poliamid 6 mechanikai tulajdonságaira

Töltőanyag	Nyúlás %	E-modulus MPa	Ütésállóság kJ/m <sup>2</sup>	Ütésállóság** kJ/m <sup>2</sup>
Mica SG	4,9	5580	38	3,5
Tremica 1155-006 AST*	4,5	5320	51	3,6
Tremin 283-400	3,9	4190	47	3,6
Tremin 283-400 AST	5,2	4170	58	4,0
Kaolin TEC 110	4,3	5780	40	3,2
Kaolin TEC 110 AST	5,0	5410	51	3,4

\* A Tremica 1155-006 AST a Mica SG felületkezelt változata.

\*\* Hornyolt próbatesten mérve.

A 3. táblázat a csillám (Mica SG), a rövid tűs wollastonit és a kaolin aminoszilános felületkezelésének hatását mutatja PA6 kompaundban. Az optimális hatás elérése érdekében az egyes polimerekre más-más szilános kezelést javasolnak (4. táblázat).

A Quartzwerke új igényekre válaszolt, amikor kifejlesztette Silatherm töltőanyagcsaládját, amely lehetővé teszi a műanyag alkatrészek hővezető képességének növelését. A nagy energiasűrűségű elektromos építőelemeknél (pl. processzorok, fény-

diódák és elektromos motorok) egyre gyakrabban merül fel ugyanis az igény a működés során keletkező hő elvezetésére. Erre gyakran fémszálat vagy fémport alkalmaznak, de ilyenkor csökken a műanyag elektromos szigetelőképesége. Célszerűbb erre a célra ásványi töltőanyagokat használni, amelyek természetüknél fogva szigetelők és ugyanakkor növelik is a műanyag hővezető képességét. Az új *Silatherm* típusokkal a töltetlen PA 6 hővezető képesége 0,3 W/m K értékről 1,3–2,3 W/m K értékre növelhető.

4. táblázat

Egyes polimerek ajánlott felületkezelési módszerei

Polimerrendszer	Felületkezelés jelölése	Felületkezelő anyag
EP, UF, MF, FA, PP, PE, PVC, PA, poliszulfon, EPDM, PUR, vizes diszperziók	- AST	Amino-szilán
EP, PF, MF, UP, PP, PE, PS, ABS, SAN, PVC, PA, PC, PUR, poliszulfid, alkidgyanta Vízrel hígítható rendszerek	- EST	Epoxi-szilán
EP, UP, PMMA, PP, PE, PS, SAN	- MST	Metakril-szilán
Szilikonkaucsuk	- RST	Trimetil-szilán
Szilikonkaucsuk	- TST	Metil-szilán
UP, PDAP, PP, PE, EPDM, EPM, SBR, EPT	- VST	Vinil-szilán

## Hibrid töltőanyagok

A rövid szálakkal erősített termoplasztikus kompozitok tulajdonságainak javítására *nanotöltőanyagokkal való kombinálást javasolnak*, és erre végeztek kísérletsorozatot az aacheni Műanyag-feldolgozó Intézetben (Institut für Kunststoffverarbeitung, IKV). Kétféle polimerben (polipropilén, poliamid 6) más-más szerkezetű erősítő anyagot vizsgáltak a szinergia reményében. A polipropilénhez üvegszálat és nanoszilikátot, a poliamid 6-hoz szénszálat és szénnanocsövet adagoltak, különböző, 10–20–30 %(m/m) erősítő- és töltőanyag-tartalommal, mindegyiknél nanoanyag nélkül és háromféle nanoanyaggal. Összesen tehát 12 kompozitot vizsgáltak az alappolimerrel összehasonlítva.

A háromkomponensű kompozitokat egyirányba forgó kétcsigás extruderrel állították elő. A polimer megömlesztése után először a nanokomponenst, majd a szálakat adagolták. Az ily módon előállított nanokompozitokból szabványos próbatesteket fröccsöntöttek és a *DIN EN ISO 527* és a *127* szabványok szerint végezték el a húzó- és az ütővizsgálatokat.

A kapott eredmények szerint a nanoszilikát az üvegszálalás polipropilén mechanikai tulajdonságait nem javítja, 4 %(V/V) összes töltőanyag-mennyiség felett pedig kifejezetten rontja. Ezt azzal magyarázzák, hogy a rétegszilikát bizonyos mennyiségben túl csökkenti az erősítő szálak hosszát. A várt eredmény elmaradását a nanoszilikát

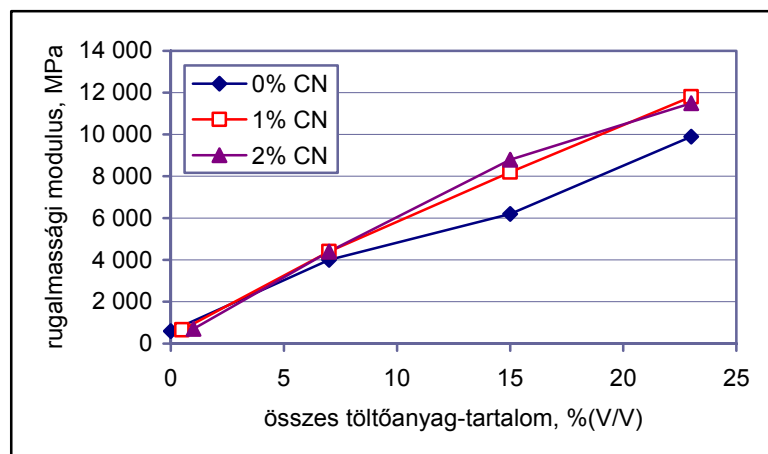
nem kielégítő diszpergálásával is magyarázzák. A megmaradó agglomerátumok ugyanis hibahelyekként hatnak a mátrixban.

Lényegesen kedvezőbb eredményeket adnak a szénnanocsövek a szénszállal erősített poliamidban. A kísérleti PA6 kompozitok összetételét az 5. táblázat mutatja.

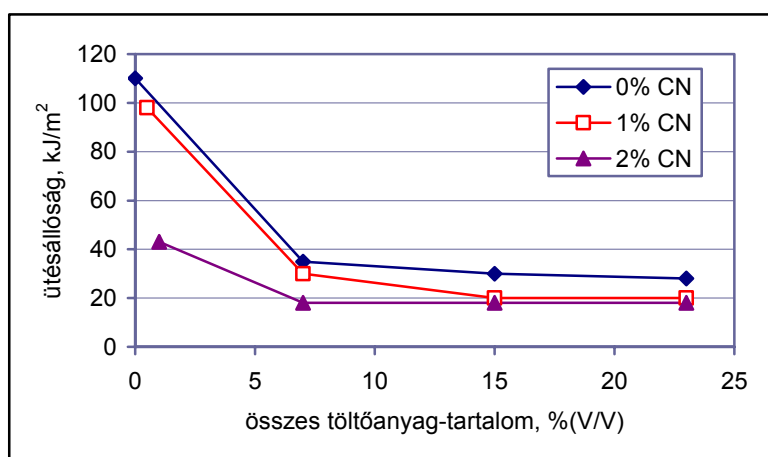
5. táblázat

Szénszállal erősített PA6 nanokompozitok összetétele

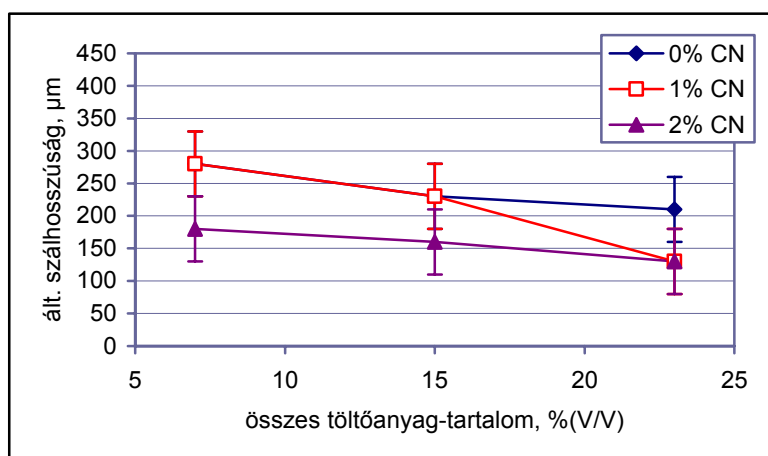
Poliamid 6 % (m/m)	Szénszál %(m/m)	Szénnanocső %(m/m)	Összes töltőanyag %(V/V)
100	0,0	0,0	0,0
90,0	10,0	0,0	7,0
80,0	20,0	0,0	14,6
70,0	30,0	0,0	23,0
89,9	9,5	0,5	7,0
79,8	19,5	0,5	14,6
69,7	29,5	0,5	23,0
89,9	9,0	1,0	7,0
79,8	19,0	1,0	14,6
69,7	29,0	1,0	23,0
89,9	8,0	2,0	7,0
79,8	18,0	2,0	14,6
69,7	28,0	2,0	23,0



1. ábra A szénszállal erősített PA6 rugalmassági modulusa a töltőanyag és a szénnanocső (CN) mennyisége függvényében



2. ábra A szénszállal erősített PA6 ütésállósága (hornyolt próbatesten) a töltőanyag és a szénnanocső (CN) mennyisége függvényében



3. ábra A töltőanyagok mennyiségének hatása a szénszál átlagos hosszúságára PA6 kompaundokban

A PA6 kompaundok rugalmassági modulus értékeiben a szénnanocsövek hatása kb. 7% összes töltőanyag-tartalom felett jelentkezik (1. ábra). A nagyobb sinergiahatást azzal magyarázzák, hogy a nanocsövek ezekben a nagy töltőanyag-tartalmú kompaundokban jobban diszpergálódnak. Ugyanezen minták húzóvizsgálatában a szilárdság az összes töltőanyag-tartalom hatására nőtt, azonban a szénnanocsövek csak kismértékben járultak hozzá a növekedéshez. Az ütésállóság értékei viszont egyértelműen csökkennek az összes töltőanyag-tartalom növekedésével, és ezt a szénnanocsövek még fokozzák is, ahogy ez jól látható a 2. ábrán. Az eredmény összefügghet a szénszálak hosszúságának csökkenésével (3. ábra), hasonlóan a polipropilénben tapasztaltakkal.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Mohr, H.: Eigenschaften maßgeschneidert verbessern = Kunststoffe, 103. k. 7. sz. 2013. p. 71–74.

Hopmann, C.; Puch, F.: Fasern und Nanofüllstoffe in Kombination = Kunststoffe, 103. k. 3. sz. 2013. p. 99–102.

## Röviden....

### A műanyagok továbbra sem nélkülözhetők a csomagolásban

Németországban a műanyagok az összes csomagolóanyag 41%-át teszik ki. Ez a mennyiség előreláthatóan emelkedni fog: növekedést jósolnak például az élelmiszerek egyre igényesebbé váló csomagolási követelményeinek, az italok, kozmetikai cikkek, valamint a gyógyszerek csomagolása terén egyre szigorúbbá váló előírások teljesítése miatt. Az ipar különböző ágazataiban is egyre magasabb színvonalú csomagolási megoldásokat igényelnek.

A jelenlegi élelmiszeripari csomagolásoknak sem mennyisége, sem minősége nem teljesíti az elvárható szintet, hiszen *Európában évente 70 millió tonna élelmiszert kell megsemmisíteni a helytelen csomagolásból eredő minőségromlás következtében.* Számszerűsíthető összefüggés állapítható meg a helytelen csomagolás folytán bekövetkező élelmiszer romlása és a környezetterhelés között. Például egy kg marhahús előállításakor keletkező 13 kg környezetkárosító CO<sub>2</sub> a marhahús megromlása esetén a légtérbe kerül, ami még ennél is súlyosabb ártalomnak tekinthető. Ráadásul ebben az esetben ok nélkül szennyeződött a levegő, mivel a megromlott élelmiszer pótlása ugyanakkora környezetszennyezéssel jár.

A környezetvédelmi szempontok mellett továbbra is exponált helyet foglal el a felhasználó számára fontos, biztonságosan tárolható, higiénikus félkész ételek csomagolása. A 2013-as év, a joghurtos poharak alkalmazásának 50. évfordulója, jó alkalmat kínált a félkész élelmiszerek területén elért fejlődés áttekintésére. A joghurtos poharak – mint csomagolóanyagok – kezelhetőségük, tapintásuk, könnyűségük vonatkozásában példaértékűnek tekinthetők. Alkalmasságukat tovább hangsúlyozza az a pozitív tény, hogy tömegük a 30 évvel korábbi 7 grammnak pont a felére csökkent.

A csomagolóanyagok kapcsán kikerülhetetlen téma az utóbbi években a műanyag bevásárló szatyrokat (hordtáskákat) érintő megszorító intézkedések véleményezése. Az EU a műanyag hordtáskákat egész Európában be kívánja tiltani. Németországban európai szinten évente a legkevesebb, fejenként 65 darab műanyag hordtáskát használnak fel, amelyeket használat után összegyűjtenek és az EU előírások szerint 100%-ban újrahasznosítanak. A Műanyag Csomagológyártók Szövetsége (Industrievereinigung Kunststoffverpackungen) nem ért egyet az EU műanyag hordtáskák ellen folytatott harcával, hiszen gyártásuk kis mennyiségű kőolajat emészt, egy táska tömege mindössze 10 gramm, ezzel szemben a hasznos terhelhetősége 15 kg. Előállítása más csomagolóanyagokhoz - például a papíréhoz - viszonyítva gazdaságosabb, alkalmazásával vízálló, higiénikus csomagolás valósítható meg.

P. M.

Kunststoffe werden immer unverzichtbar = K-Zeitung, 17. sz. 2013. Spezial II.