

Új tapadásjavító és jó hővezető képességet biztosító adalékok

A kompozitokba a polimermátrix és az erősítőszálak (töltőanyagok) jobb egymáshoz tapadása érdekében felületmódosító adalékokat kevernek be. E téren állandó fejlesztések folynak, melyek közül számosat a 2016 októberében tartott düsseldorfi K2016 kiállításon mutattak be. A villamosan szigetelő, de jó hővezető képességet kölcsönző adalékokkal ellátott műanyagok egyre nagyobb szerepet játszanak a világítástechnikában és a különböző elektronikus és elektromos eszközök gyártásában, mivel az aktív elemek hűtését is elvégzik.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; kompaundálás; adalékok; PP; PA; PET; PBT; PC; PC/ABS; PPS; poliuretán; üvegszálak.

Tapadásjavító adalékok

Az erősítőszálak (töltőanyagok) és a polimermátrix jobb egymáshoz tapadása érdekében általában felületmódosító, tapadásjavító vagy más néven kompatibilizáló adalékokat kevernek be. E téren állandó fejlesztések folynak, melyek közül számosat a 2016 októberében tartott düsseldorfi K2016 kiállításon, illetve különböző konferenciákon mutattak be. A korszerű adalékok nem csak a késztermék tulajdonságait javítják, de egyúttal a könnyebb feldolgozhatóságot is elősegítik.

Üvegszálakat és más erősítőszálakat általában jelentős részarányban alkalmaznak a kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében. Erősítő hatásukat nagymértékben befolyásolja, hogy milyen egyenletesen sikerül a szálakat a polimermátrixban eloszlatni, illetve hogy e szálak milyen erősen tapadnak a polimerhez. A Michelman cég új *Hydrosize Link U470* és *U480* jelzésű tapadásközvetítő adalékai poliuretándiszperziók, amelyeket úgy alakítottak ki, hogy reakcióba léphessenek a poliamid 6 és 66 polimerekkel. Az *U470* adalékot a vágott üvegszálakhoz ajánlják, míg az *U480* minden üvegszáltípushoz használható. Ezeket az adalékanyagokat a szálgyártás folyamán viszik fel az üvegszálak felületére, de aktivitásuk a kompaundálási folyamat során éri el maximumát. Hatásukra jelentősen javulnak a gépkocsik motorterében alkalmazott kompozitok tulajdonságai, amelyeknek ellen kell állniuk víz és/vagy etilénlikol, illetve a magas hőmérséklet hatásának.

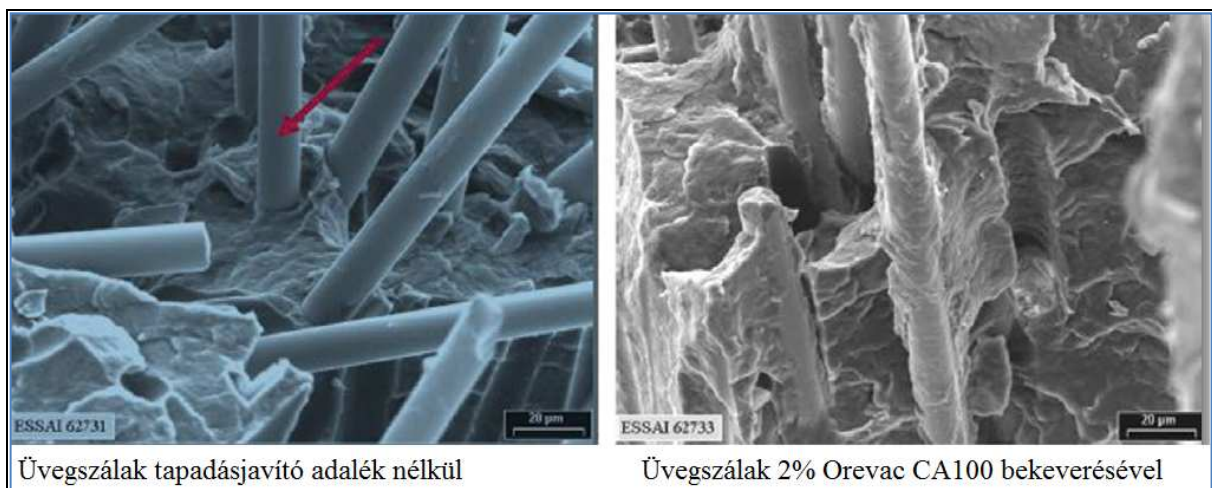
A Michelman cég egy másik újdonsága a *Hydrosize Connect* adalékcsalád, amelyet a kompaundálási folyamat során kevernek be, hogy szinergiában a *Hydrosize* felületkezelő adalékokkal, megnövelje a szálak és a polimer egymáshoz tapadását, és ezáltal

tal javítsa a kompozit mechanikai jellemzőit. Ennek első tagja a *Hydrosize Connect WP339*, amelyet az olyan polietilénkompaundokhoz fejlesztettek ki, amelyeket pl. a csőextrúziónál használnak.

A BYK cég következő generációs, maleinsavanhidriddel ojtott polipropilénje (MAH-PP) egy polimeremulzió, amelyet az üvegszálak felületkezelő anyagaihoz adagolnak a szálgyártási folyamatban. Ez a kezelés a hőstabilitást és a szilikonokkal szembeni ellenállást biztosítja, és javítja a kompozit olyan tulajdonságait, mint az öregedés- és detergensállóság vagy a mechanikai jellemzők. E termékcsalád első tagja az *Aquacer 1868*. A cég emellett bemutatta *Scona* tapadásjavító adalékcsaládját is, amelynek tagjait a kompaundálási folyamat során kell bekeverni, amivel javítják a szénszálak és a polimer tapadását, pl. a gépkocsialkatrészekben.

A Brüggemann Chemical cég új folyásjavító adaléka, a *Brüggolen TP-P1507* az üvegszál-erősítésű poliamidok feldolgozhatóságát segíti elő, mind a kompaundálási, mind pedig a fröccsöntési folyamat során. Az adalék emellett előnyösen hat a mechanikai jellemzőkre (ütésállóság, húzószilárdság, E-modulus, szakadási nyúlás).

Az Arkema cég *Orevac* termékcsaládjához tartozó MAH ojtású polietilén- és polipropilénadalékokat tapadásjavítóként alkalmazzák üvegszálakat, üveggyöngyöket, ásványi töltőanyagokat vagy természetes szálakat tartalmazó kompozitokhoz. E tapadésközvetítő adalékok javítják a töltőanyagok a polimer általi nedvesíthetőségét (1. ábra), és ezáltal a kompozit tulajdonságait. Olyan nagymértékű tapadást biztosítanak a polimer és a töltő/erősítőanyag között, amely meghaladja a polimer szakítószilárdságát. Az *Orevac* adalékokat olyan természetes szálakat tartalmazó kompozitokhoz is alkalmazzák, mint a kender, szizál, len, kifehérített Kraft papírszálak, bambusz és farost. A fa-műanyag (WPC) alkalmazásoknál a tapadásjavító adalék nagyobb mennyiségű farost vagy faliszt bekeverését teszi lehetővé a mechanikai tulajdonságok lerontása nélkül, és javítja a rendszer nedvességállóságát is. A nedvességgel szembeni védelem különösen fontos pl. a WPC hajófedélzeti burkolatok esetében.



1. ábra *Orevac* maleinsavanhidriddel ojtott PP adalék hatása 30% üvegszálak tartalmú PP kompaund szerkezetére

Az Arkema cég bővítette *Lotader* terpolimerjeinek körét is, amelyek tapadásjavító és kompatibilizáló hatásuk mellett – alkalmazástól függően – növelhetik az ütésállóságot is. Az alkalmazott polimerizációs technológia lehetővé teszi, hogy az ojtáshoz képest nagyobb részarányú maleinsavanhidridet építsenek be. A nagyobb arányú MAH jelenléte hasznos hígítható koncentrátumok készítésénél, illetve bizonyos nagy teljesítményt igénylő alkalmazásoknál. Az új *Lotader* terpolimerek glicidil-metakrilát (GMA) alapúak, komonomerként butil-akrilátot (BA), vagy pedig metil-akrilátot (MA) tartalmaznak. Elsősorban poliészterekhez (PET, a PBT) alkalmazzák őket.

A tapadásjavító adalékokat gyakran használják arra, hogy javítsák a nagymenyiségű ásványi, halogénmentes égésgátlót, vagyis magnézium-dihidroxidot [Mg(OH)₂], vagy alumínium-trihidrátot (Al₂O₃•3H₂O) tartalmazó kompaundok tulajdonságait. Az adalék kémiai kötést hoz létre az ásványi részecskék és a polimer között, ami javítja a mechanikai jellemzőket és az égésgátlást. A kiállításon az Addivant cég két maleinsavanhidriddel ojtott PE-LLD alapú tapadásjavítót (*Polybond 3249* és *3349*) mutatott be olyan égésgátlót tartalmazó polietilén kábel- és huzal-alapanyagokhoz, amelyeknek jól nyújthatónak és csökkentett gélformálónak kell lenniük. Ezek közül a *Polybond 3249* az öregítés utáni jobb nyújthatóságot, a *Polybond 3349* pedig a nagyobb húzószilárdságot adja. Harmadik újdonságuk a *Polybond 7200*, amely erősebben ojtott polipropilén, töltött PP kompaundok tapadásjavításához.

A Kenrich Petrochemicals cég *Ken-React* márkaneven titanát, cirkonát és alumínát tapadásjavító ágenseket gyárt, amelyeket olyan töltőanyagokhoz lehet használni, amelyek nem reagálnak a szilántípusú adalékokkal, mint pl. a kalcium-karbonát, a korom, a szénszálak, a szénnanocsövek, a grafit, a bór-nitrid, a bárium-szulfát és más, hidroxilt nem tartalmazó töltőanyagok és szálak. A kis mennyiségben (tipikusan 0,2–0,6%) beadagolt titanátok csökkentik a töltött polimerek viszkozitását, javítják a folyóképességet és a mechanikai jellemzőket. Az organikus fémvegyületek közé tartozó titanát tapadásjavító adalékok a szilánoktól és más adalékoktól eltérő módon viselkednek, mert a titanátok proton (H₊) reaktívak, míg a szilánok hidroxil (OH) reaktívként jellemezhetők egy szilanol-sziloxán mechanizmussal, amely víz kondenzációját igényli. Mivel szinte minden háromdimenziós részecske rendelkezik felületi protonokkal, a titanátokat általánosabban lehet alkalmazni, mint a szilánokat. A titanátok 1,5–2 nanométer vastagságú réteget alkotnak a töltőanyag felületén, amely jól tapad a polimermátrix anyagához. Nem érzékenyek a pH változásokra, és a szilánokkal ellentétben – amelyek nem reaktívak 100 °C felett – a titanátok képesek *in situ* katalitikus reakciókra a hőre lágyuló polimerek ömledékének töltött és nem töltött kompaundálása során, jótékony hatást kifejtve a morfológiára és a mechanikai jellemzőkre egyaránt. A titanátok szerves ligandumai tartalmazhatnak foszfor-, karboxil-, amino-, merkapto-, azaz poláros és apoláros csoportokat, amelyek koordinációs kötésekkel és polimerkatalízissel javítják a fázisok összetapadását.

A jó keverésnek kulcsszerepe van a tapadásjavító adalékok hatékonyságában. Az ömledékfázis előtti egyenletes eloszlásra és nagy fajlagos energiabevitelre van szükség ahhoz, hogy az ömledékben megfelelően nagy nyíróerők ébredjenek a jó töltőanyag/polimer határfelületi tapadáshoz.

Az amerikai Philadelphiában tartott, 2016-os AMI Conductiv Plastics (vezetőképes műanyagok) konferencián is fontos szerepet játszottak a tapadásjavító adalékok. A 3M cég felületkezelő anyagok hatását tanulmányozta bór-nitrid alapú *Cooling Fillers* márkanévű töltőanyagaira. A kompatibilizáló szerek hatására javult a diszpergálhatóság, a feldolgozhatóság és jobbak lettek a kompozit tulajdonságai is.

Ugyanezen a konferencián a Quartzwerke cég HPF The Mineral Engineers divíziója bemutatta a cég *Silatherm*, alumínium-szilikát töltőanyagát, amely nagy hővezetést biztosít jó villamos szigetelőképeséssel mellett, és amelyet a polimermátrixtól függetlenül, eltérő szilántípusú adalékokkal lehet kompatibilizálni.

A Gelest cég újonnan bevezetett *Sivate A200* adaléka ciklikus azo-szilán és akrilát funkcionális csoportokat tartalmazó szilán keveréke, amely több mint háromszor több hidroxilcsoporttal képes reagálni, mint a hagyományos etoxi-szilánok, és több mint százszor gyorsabb a reakciósebessége, mint a hagyományos szilánoké, ezért azonnali tapadást képes létrehozni. E terméket hőre keményedő gyantákhoz fejlesztették ki (pl. fényre keményedő akrilát nanokompozitokhoz vagy nagy sebességű, UV fényre kikeményedő akrilát-uretán rendszerekhez), de bizonyos határok között használható hőre lágyuló műszaki műanyagokhoz (pl. poliamidokhoz) és poliolefin (PP/akrilát vagy PP/maleinsavanhidrid) kopolimerekhez is.

A tapadásjavító, kompatibilizáló adalékokat a polimermátrix és a nanoszerkezetek, mint pl. a szénnanocsövek (CNT) közötti jobb tapadás biztosítására is használhatják, elsősorban a mechanikai tulajdonságok és a fásasztással szembeni ellenállás javítása érdekében. Az Applied Nanostructured Solutions cég tapasztalatai szerint a polietilén-glikol jól használható PE, PP esetében, a poliuretán pedig a polikarbonát (PC) és a PC/ABS keverékeknél. A cég szénnanocsöveket és impregnált vágott szálakat állít elő. A szálak és a nanocsövek közti tapadás biztosításához 1–3% kompatibilizáló adalékot használnak. Különböző felületkezelő eljárásokat is vizsgáltak, mint amilyen a hideg plazma, de a tapadásjavító adalékok alkalmazását a polimerömlékben történő bekeverésnél könnyebb megoldásnak találták.

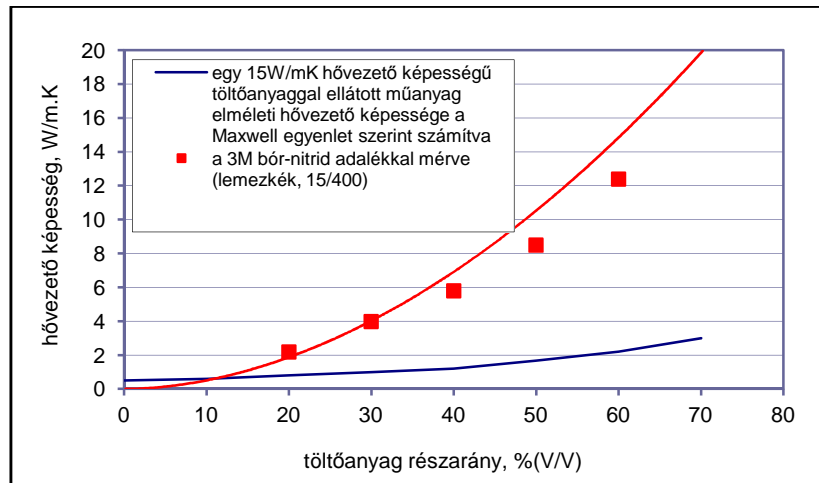
Jó hővezető képességet biztosító adalékok

A polimerek nagy elektromos ellenállással és nagy hőszigetelő képességgel rendelkeznek. Ez utóbbi tulajdonságuk hátrányos az aktív elektromos alkatrészek, világító testek villamos szigetelésénél és burkolatainál, mivel azok működésük során jelentős mennyiségű hőt termelnek, amelyet valamilyen módon el kell vezetni, nehogy az alkatrész túlmelegedve tönkremenjen.

A hagyományos megoldás során az aktív elemek hűtésére nagy felületű fém (általában alumínium vagy réz) hűtőbordákat alkalmaztak, amelyeket mechanikus eszközökkel, vagy ragasztással rögzítettek a villamos alkatrész szigeteléséhez. Ez a megoldás azonban plusz alkatrész előállítását és beszerelését igényli, ami munkaigényes és drága technológia, illetve megnöveli a termék tömegét.

E problémára kínál megoldást az amerikai 3M cég német leányvállalata, a 3M Deutschland GmbH bór-nitrid adalékával, amelyet néhányszor tíz százalékos arányban

különböző hőre lágyuló műanyagokba keverve, megsokszorozható azok hővezető képessége (2. ábra), miközben megőrzik villamos szigetelő képességüket. Ily módon a jó hővezető műanyag ráfröccsönthető az elektromos alkatrészeket hordozó panelre és így, megfelelő kialakítás esetén a hűtés mellett a villamosan szigetelő burkolat szerepét is ellátja.



2. ábra Poliamid 66 hővezető képessége eltérő részarányú, jó hővezető képességű töltőanyag esetében (ASTM E 1461/DIN EN 821 szerint mérve)



3. ábra Az elektromos alkatrészeket hordozó jobboldali panelre jó hővezető képességű bór-nitriddel töltött PET-ből egy lépésben ráfröccsöntött burkolatú LED zseblámpa

Az eljárás bemutatását a 3M cég egy LED zseblámpa példáján demonstrálta (3. ábra). Az elektronikus alkatrészeket és a LED fényforrásokat hordozó, derékszögben meghajlított panelt az osztrák Häusermann GmbH készítette, a 40% bór-nitridet (3M) tartalmazó Luvocom PET kompaundot pedig a német Lehmann&Voss GmbH. A terméket a német RF Plast GmbH fröccsöntötte. A LED fényforrások teljesítménye egy 40 W-os izzóénak felel meg, aminek eredményeképpen a LED félvezető 73 °C-ra, a burkolat pedig 40 °C-ra melegszik fel. A bór-nitrid töltőanyag nélkül a LED hőmérséklete 150 °C-ra emelkedne, ami tönkretenné azt.

A hexagonális kristályszerkezetű *bór-nitrid töltőanyag*, amelynek hővezető képessége a rézéhez hasonlítható, és amely *lehetővé teszi a 10 W/m•K hővezető képességet is meghaladó kompaundok elkészítését*, számos alkalmazásnál biztosíthat jelentős alkatrészintegrálási lehetőséget és így a munkaigényes összeszerelési műveletek elhagyása révén költségcsökkentést. Az ilyen jó hővezető képességű, de villamosan szigetelő kompaundokból fröccsöntött vagy extrudált műanyag termékek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek:

- már alacsony nyomáson is jól kitöltik a forma finom részleteit,
- nem koptatják a műanyag-feldolgozó gépet,
- a töltőanyag dielektromos állandója alacsony érték,
- a töltőanyag nem toxikus és jó hőállóságú,
- az anyag jó kopásállóságú,
- elkerülhetők a fém hűtőelemeket tartalmazó alkatrészekben az eltérő hőtágulási együtthatók miatt jelentkező mechanikus feszültségek.

Ezek az előnyök számos alkalmazási lehetőséget adnak pl. a világítástechnika, a gépjármű-elektronika, a különböző érzékelők, fűtőelemek, villamos motorok alkatrészének, továbbá a szórakoztató elektronika, a LED TV-k és okostelefonok gyártásában.

A világítástechnikában különösen fontos a keletkező hő elvezetése. A fém hűtőelemeket kiváltó, jó hővezető képességű adalékokkal módosított műanyagok kisebb tömegűk, szabadabb formakialakításuk és több funkciót integrálni képes jellegük révén jelentős költségmegtakarítást eredményezhetnek.



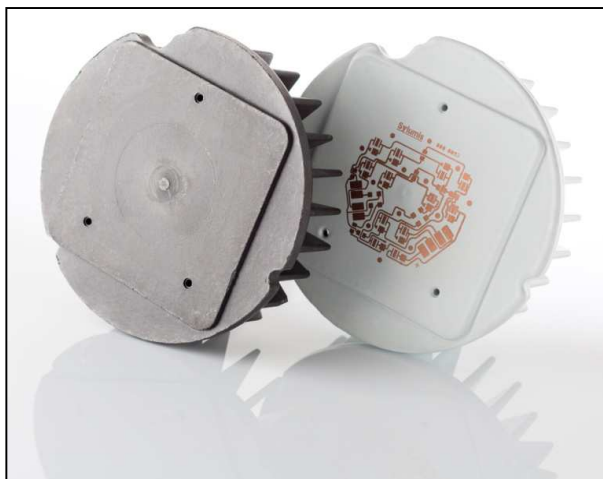
4. ábra *Therma-Tech* kompaundból fröccsöntött LED lámpa hűtőegységének teljesítménye jobb, mint a korábbi alumínium változaté

A LED fényforrások alkalmazása 2012 óta rohamosan terjed, éves növekedésük százalékosan kétszámjegyű érték, mivel azonos fényerő mellett mintegy tízszer kisebb az energiafogyasztásuk, és méreteik is kisebbek. Egy hagyományos, fém hűtőelemek-

kel rendelkező LED világítótest átlagos költségeinek 45%-át a felhasznált alapanyagokra, 28%-át pedig a gyártási költségekre fordítják. A jó hővezető képességű műanyag kompaundok, mint az amerikai PolyOne cég *Therma-Tech-Polymere* anyagai kiválthatják a fémeket, egyúttal csökkentik a költségeket (4. ábra).

A hőre lágyuló műanyagok hővezető képessége 0,1–0,2 W/mK, amely a fémek, mint pl. a nyomás alatti öntéssel feldolgozott alumínium 100 W/mK értékéhez képest nagyon alacsony. *Vezető töltőanyagok bekeverésével a műanyagok hővezető képessége akár 50-szer nagyobbra is növelhető*, ami még mindig elmarad az alumíniumé mögött, de a gyakorlati alkalmazásokhoz már akár az 1 W/mK érték is számításba jöhet.

A LED lámpák hűtőegységének anyagaként elsősorban a hőre lágyuló, részlegesen kristályos polimerek (pl. PA66, PBT, PPS) alkalmazhatók, mivel ezek mechanikai szilárdságát még jelentős térfogatarányban (40–60%) bekevert töltőanyag sem rontja túlságosan. Az ilyen anyagok hővezető képessége az anyag összetételétől függően 1–20 W/mK. A legjobb hővezető képességet villamosan vezető adalékokkal – fémekkel, grafitral – lehet elérni. Kerámia és ásványi töltőanyagokkal viszont a még mindig elég magas értékű hővezető képesség villamos szigeteléssel párosul (5. ábra).



5. ábra A villamos áramköröket közvetlenül a jó hővezető képességű, de villamosan szigetelő adalékot tartalmazó műanyag hűtőegység felületén lehet kialakítani

A hűtőbordák által a környezetbe juttatott hőmennyiség nem csak az anyag hővezető képességétől, hanem a geometriai kialakítástól (elsősorban a felület nagyságától) is erősen függ. Ha a hőáram mértékét megduplázzák, azaz pl. 7 W/m²K értékről 14 W/m²K értékre növeik, az a hűtőegység hőmérsékletét 35–42 °C-kal csökkenti. Ebben az esetben, még ha az alumínium hővezető képességének csak a tizedével rendelkező anyagot használnak is, az elektromos komponens hőmérséklete csak 6–7 °C-kal lesz magasabb, mint az alumínium alkalmazásával. Szimulációs számítások alapján megállapítható volt, hogy egy 25%-kal nagyobb felületű, töltött PPS-ből készített LED hűtőegység jobb hűtést eredményez, mint az alumíniumból készülő változat. Ez a kialakítás 10 W/m²K hőáram-teljesítmény mellett 9%-kal könnyebb, mint az alumíniumos megoldás.

A francia Sylumis S.A. cég *Orion* márkanevű LED spotlámpái ma már töltött PPS hűtőegységekkel készülnek, hogy kielégítsék a termékre vonatkozó tűzvédelmi előírásokat (UL-94: V0, 3 mm falvastagságnál). A lámpák által felvett 32,4 W teljesítmény (ebből 24,6 W a hőfejlődés) mellett lényegesen nagyobb fényerőt bocsátanak ki, mint a korábbi 9 és 18 W- teljesítményű lámpák, és a fém hűtőegységekhez képest jelentős a költségmegtakarítás.

Összeállította: Dr. Füzes László

Markarian J.: Developments in coupling agents = Compounding World,

www.compoundingworld.com, 2016. november, p. 45–50.

Grimm F.: Kühlen Kopf bewaren = Kunststoffe, 106. k. 5. sz. 2016. p. 84–85.

Eckel J.: Es geht ein Licht auf = Kunststoffe 106. k. 6. sz. 2016. p. 93–94.

www.michelman.com

www.byk.com

www.brueggemann.com

www.arkema.com, www.lotader.com

www.addivant.com

www.4kenrich.com

www.3m.com

www.hpfminerals.com

www.gelest.com

www.appliednanostructuredsolutions.com

www.polyone.com