

Karcálló adalékok műanyag termékek szép felületének megőrzésére

1. rész. Adalékok

A műanyag termékek legtöbbször vonzó küllemű, szép színű, kívánatos tárgyak. Sajnos azonban igaz, hogy legtöbbször könnyen karcolódnak, megkopnak, színeik megfakulhatnak, a felületükre migráló adalékok miatt a por, a piszok rájuk tapad és nehezen távolítható el, ezért már akkor „elhasználtnak” tűnhetnek, amikor funkciójukat még tökéletesen ellátják. Az adalékgyártók erősen dolgoznak azon, hogy termékeik révén ezek a tárgyak hosszú ideig megőrizték szépségüket, és a műanyag-kompaundálók is kínálnak ilyen alapanyagokat. A kutatók pedig újabb vizsgálati módszereket próbálnak kifejleszteni, amelyekkel a műanyagok karcállóságát, egyúttal azok felületminőségének megőrzését a jelenlegi, jórészt szubjektív megítélésen alapuló vizsgálatok helyett reprodukálható, objektív eredményeket adó eljárásokkal lehessen ellenőrizni. Publikációnk 1. részében a jelenleg hozzáférhető karcállóságot javító adalékokat mutatjuk be; a következő számban megjelenő 2. részben a kompaundálók karcálló alapanyagaira hívjuk fel a figyelmet, továbbá a karcállóság megítélésére kifejlesztett, a jelenleg alkalmazottaknál objektívebb, új vizsgálati módszert mutatjuk be.

Tárgyszavak: műanyag termék; küllem; felületminőség; karcállóság; adalékok; szilikon; erukamid; nanoanyagok.

Meglehetősen bosszantó, ha az ember hazaviszi a kiválasztott szép küllemű műanyag eszközt – legyen az mosogató vagy hűtőgép, egy kávéfőző vagy új autó műszerfala –, ha azon rövid idő múlva karcolási nyomokat fedez fel. Ha ugyanis egy kemény, éles tárgy végigcsúszik a műanyag felületen, bizony nyomot hagy rajta. A felülettel ismételten súrlódó anyagok kopási foltokat is okozhatnak. Bekövetkezhetnek azonban anyagvesztéssel vagy sérüléssel nem járó elváltozások, pl. a színek kifakulása vagy ún. sárgulása, a fényesség tompulása, az átlátszóság romlása. Ezek mind rontják a tárgyak esztétikáját. *Különösen fontos a karcállóság a képernyős kijelző berendezéseken, és fokozottan az, ha a képernyő érintéssel kezelhető.*

A karcállóság növelésére vannak ugyan olyan UV besugárzással vagy hőkezeléssel térhálósítható akrilát- és poliésztergyanták, amelyekkel megvédhető a felület, de ezek alkalmazása költségnövelő plusz kiadásokkal jár. Az adalékgyártók ezért sokféle terméket kínálnak a műanyagok küllemének megőrzésére. Ezek között leggyakoribbak a szilikonolaj- vagy sziloxánalapú készítmények, de a kompaundálók válogathatnak a

különbéle amidféleségek között is, amelyek főképpen a feldolgozási folyamatban fejtenek ki jó védőhatást, később már kevésbé, és jellegzetes szaguk se túlságosan vonzó. Egy német kutatóintézetben szerves csoportokkal módosított nanoanyagokkal kísérleteznek. Az ilyen adalékok nem gátolják meg teljesen a karcolódást, de hatásuk révén ez kevésbé feltűnővé válik. Az adalékoktól elvárják, hogy a karcállóságon kívül csökkentsék az UV fény küllemet megváltoztatható hatását, a felületre migrálás okozta tapadóságot és fényességvesztést, továbbá hogy megőrizték a felület vízlepergető tulajdonságát.

Karcolódást mérséklő adalékok

Szilikonos adalékok

A **Dow Performance Silicones** cég nagy tapasztalatokat szerzett a szilikonos adalékok gyártásában. A cég egyik képviselője rámutatott arra, hogy másféle karc képződik egy rugalmas műanyag és más egy kemény műanyag felületén. Az előzőn a karc a felületen bemélyedő vajat, az utóbbin jól látható fehér vonal. Ilyen fehér vonalak különösen a talkummal töltött polimerek felületén feltűnőek, mert a fehér töltőanyag feltáruul a karc vonalában. Szilikonos adalékaik már nagyon kis mennyiségben adagolva (ami által a polimer mechanikai tulajdonságai nem romlanak) meggátolják vagy csökkentik a karcolódást és az egyéb felületrontó jelenségeket, amelyeket elektronikus eszközök házához, készülékfogantyúk, kezelőgombok, kezelőpanelek gyártásához ajánlanak.

Szilikonos adalékaik feldolgozás közben a felületre vándorolnak, és ott a polimermátrixhoz kötődnek. Ezáltal csökkentik a felület súrlódását, ami mérsékli a karcolódást és a kopást. A szilikonmolekulák lágyak, ezért a fellépő erők egy részét elnyelik, ilyen módon csökkentik a rideg felületek sérülését. További előnyük, hogy kellemes, selymes tapintást kölcsönöznek a felületnek, amely bizonyos szerves viaszok (erukamid, oleamid) alkalmazásával ellentétben sohasem válik tapadóssá, és az UV fénynek is ellenállnak. A cég képviselője egy Kalahári típusú vizsgálatra hivatkozott, amelyben egy *HMB-0221 típusú sziloxánadalékot* tartalmazó talkummal töltött PP felületén semmiféle kiizzadáást nem észleltek, és UV-stabilitása is jobb volt, mint a szerves viaszokat tartalmazó változat.

A polimerek egy része képes nedvességet felvenni, és számos szerves töltőanyag is erősen hidrophil tulajdonságú. Az erősen hidrophób szilikonos adalék csökkenti a nedvességfelvételt, és megkönnyíti a töltőanyag egyenletesebb eloszlását a polimerben.

Egy másik szilikonspecialista, a **Wacker** cég szerint a *Genioplast Pellet S silicone* adalékát tartalmazó, talkummal töltött PP-ből készített matt utastéri elemek (műszerfal, kesztyűtartó fedele, ajtópanelek, oszlopborítások, központi konzol háza) a gépkocsi hosszú és intenzív használata után is megőrizték optimális küllemüket, annak ellenére, hogy az ilyen matt felületek meglehetősen érzékenyek, és tompa tárgyak is okozhatnak sérülést rajtuk. A matt felületű kemény elemek kellemes, bársonyos tapintásúak voltak, és nem tükrözték vissza a vezető elvakító reflektorfényeket.

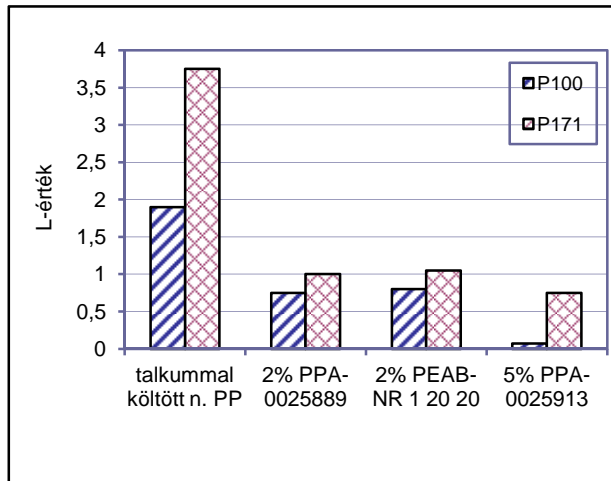
A cég szerint az erőteljes hatású *Genioplast Pellet S* szilikonadaléknak nincsenek nem kívánt mellékhatásai, pozitív hatását pedig a gépkocsi teljes élettartama alatt kifejti. A karcoldást és kopást a felület súrlódásának csökkentése által mérsékli, számos más súrlódást csökkentő adalékkal szemben szagtalan, hőállóbb, és bár könnyebben migrál a felületre, kipárolgást (fogging) sem okoz. A cég ezzel az adalékkal a kompaundálók számára könnyen feldolgozható, bármilyen polimerben alkalmazható terméket kívánt előállítani. Nem kétséges, hogy az ideális adalék egy ultra nagy molekulatömegű szilikon volna, de ennek bekeverése nagy nehézségekkel járna. A *Genioplast Pellet S* fő előnye, hogy ezt henger alakú szilárd granulátumként forgalmazzák, amelyben a 70% szilikon hordozója pirogén szilikát. Nagy előnye, hogy könnyen kezelhető, hogy bármilyen polimerrel kompatibilis, és hogy az aktív adalék be tud épülni a polimermátrixba.

A Wacker cégnél végzett karcállósági vizsgálatok igazolták, hogy az adalékot tartalmazó polimerek felületén az éles eszközzel létrehozott karcok mélysége sokkal kisebb, mint az adalék nélküliekén – különösen akkor, ha a karcolt próbatestet egy hétig 80 °C-on tárolták – ezért a karcok sokkal kevésbé észlelhetők. Az adalék emellett nemhogy rontaná, inkább növeli a polimer húzószilárdságát és merevségét.

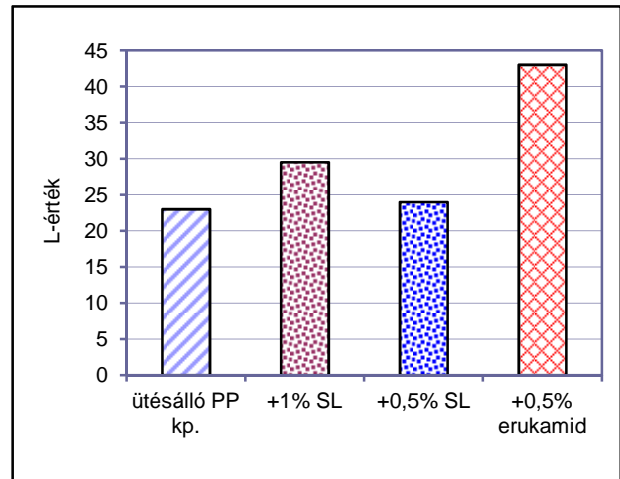
Az **Evonik** karcállóságot növelő adalékainak márkanéve *Tegomer*. A *Tegomer Antiscratch 100* jelzésű típust talkummal töltött PP-hez ajánlják, és ez a már bemutatott *Genioplast Pellet S*-hez hasonlóan tartós felületminőséget szavatol anélkül, hogy kipárolgást okozna vagy észlelhető szaga lenne. A szilárd *Tegomer H-Si 6441P* poliészterrel módosított sziloxán, a folyékony *Tegomer M-Si 2650 aromás csoporttal módosított sziloxán*, mindkettőt műszaki műanyagokhoz – akrilátokhoz, polikarbonátokhoz, poliamidokhoz – ajánlják. A *Tegomer AntiScratch L* ugyancsak folyékony halmazállapotú, alkilcsoportokkal módosított sziloxán, amelyet termoplasztikus elasztomerekbe szánnak.

A **Clariant** gépkocsik külső oldalán és belső tereiben alkalmazott poliolefin karcállóságának növelésére *Cesa* márkanéven többféle adalékot kínál. A poliolefin felületén a sérülések erősen szembetűnőek tudnak lenni. Az adalékok nem képesek meggátolni a karcok képződését, de kevésbé láthatóvá teszik azokat. A *Cesa PEABNR12020 és a PPA0025889* szilikonos készítmény; a *PPA0025913* egy közelebbről nem jellemzett nem szilikonos adalék. Mindháromból már 3% megfelelő szinten elrejti a karcokat, emellett javítják a kompaundok színstabilitását. Töltetlen és 17% talkummal töltött PP-hez különböző karcállóságot növelő adalékokat keverték, a belőlük készített lapokat P100-as, ill. P171-es textúrával látták el. Az Erichsen-féle *PAS D45-5525* szabvány szerinti karcállósági vizsgálat elvégzése után vizsgálták a lapok színállóságát, a CIELab rendszer L értékét (L = lightness, világosság, amely 0= fekete és 100 = fehér között változhat). Az *1. ábra* a talkummal töltött natúr PP L értékeit mutatja adalék nélkül, ill. két különböző szilikonos adalékkal; a negyedik oszloppár egy szürke PP 5% *PPA0025913* adalékkal. Látható, hogy a karcálló adalékot tartalmazó minták színváltozása (fakulása) lényegesen kisebb, mint az ilyen adalék nélküli mintáé. A vizsgálatok során sem felületre migrálást, sem illékony gőzök kipárolgását (VOC) nem észleltek.

A **BYK** kétféle adalékot forgalmaz: mindkettőt talkummal töltött PP-hez. Mindkettő ásványi anyagot is tartalmaz, amely csökkenti a karc mélységét, és kevésbé látványosá teszi a hibát. A márkanévben – *BYK-TS 3200* és *BYK-TS 3201* – a TS a kemény felületre (tough surface) utal. A *3200* fő anyaga egy megfelelő ojtott kopolimer, a *3201-es* szerves anyaggal módosított sziloxán, amelyet PP hordozóra vittek fel. Ez a termék a talkumhoz hasonló erősítő hatást fejt ki, de már sokkal kisebb részarányban; 5% ebből 15% talkummal egyenértékű, ami által a kompaund sűrűsége 8%-kal csökken. A BYK kínálatában karcállóságot növelő nanoanyagok is szerepelnek *Cloisite* márkanéven.



1. ábra Az adalék nélküli és a karcállóságot javító adalékkal készített minták színstabilitását jelző L érték a karcállósági vizsgálat után. Az első három oszloppár egy natúr PP, a negyedik oszloppár egy sötét színű PP adatai. P100 és P171 a felület textúráját jellemzik



2. ábra Egy autóiipari alkalmazásra szánt ütészálló PP kopolimer felületén mért L értékek UV sugárzással végzett besugárzás után az adalék nélküli, a 0,5% szokásos erukamidot, ill. a 0,5 és 1% Incroslip SL-t tartalmazó mintán

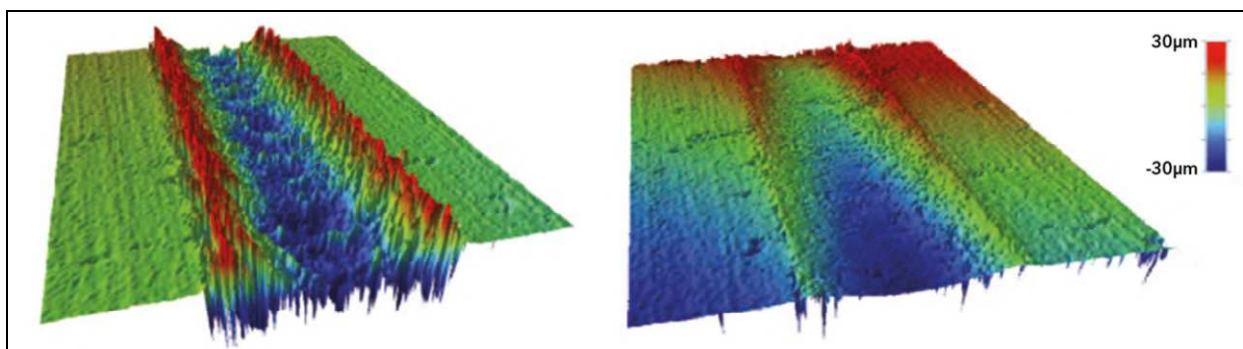
Nem szilikonos adalékok

A **Credo Europe** ugyancsak többféle karcállóságot javító adalékot forgalmaz polipropilénhez, de ezek nem szilikonbázisúak, és nem csupán a karcok szélességét, mélységét és láthatóságát csökkentik, hanem stabilitásuknak köszönhetően nincs negatív mellékhatásuk, pl. nem vándorolnak ki a felületre (2. ábra), nincs számottevő szaguk, nem gyengítik a termék fényességét, ezért fényes felületű és átlátszó termékekben is alkalmazhatók.

PP homopolimerekhez a cég *Incroslip G* márkanévű készítményét ajánlja, amelynek hatóanyaga megnövelt oxidatív és hőstabilizált erukamid. Ez nem új termék, korábban kozmetikai célokra és formaleválasztónak alkalmazták, karcvédő hatását a közelmúltban fedezték fel. Az ütészálló PP kopolimerekhez a cég *IncroSlip SL* és *IncroMold K* jelű adalékát három éve forgalmazza, elsősorban az autógyártás számára.

Átlátszó polimerekhez – polikarbonáthoz, poli(metil-metakrilát)-hoz – *IncroMax* nevű terméke alkalmazható.

A karcállóságot javító adalékok hatásmechanizmusa meglehetősen összetett, hatásfokuk függ a polimer fajtájától, szerkezetétől és a hőmérséklettől. Az adaléknak összeférhetőnek kell lennie a polimerrel, de nem oldódhat benne, és feldolgozás alatt hűléskor egy részének ki kell vándorolni a felületre. A migráció az amorf részekben és 50-60 °C között gyorsabb, a kristályos tartományban és alacsony hőmérsékleten jóval lassúbb. A hagyományos adalékok közül az erukamidot ott érdemes alkalmazni, ahol erőteljesebben kell a karcokat elfedni; az oleamidot pedig ott, ahol a gyors felületre migrálás a cél. A felületre kerülő adalék csúsztatóként hat, emiatt a sérülést okozó test nem tud olyan mélyen behatolni a polimerbe. A 3. ábra egy adalékot nem tartalmazó és egy 1% adalékot tartalmazó PP karcállósági vizsgálat utáni Bruker profilometriás eljárással leképezett felületét mutatja.



3. ábra Bruker profilometriás eljárással végzett karcállósági próba után leképezett ütészálló PP felületek. A bal oldali minta nem tartalmazott adalékot, a jobb oldali mintába 1% IncroMold K adalékot keverték

Nanoagyagok

Az ún. nanoagyagok már jó néhány éve a kutatók érdeklődésének előterében állnak, mert ezek a viszonylag olcsó töltőanyagok már kis mennyiségben hozzákeverve a hőre lágyuló műanyagokhoz előnyösen megváltoztathatják azok tulajdonságait. Ilyeneket újabban a karcállóság növelésére is ajánlanak.

A *nanoagyagok szerves csoportokkal módosított agyagok (német nevük Organoton)*; ezekben az agyagok felületén található fémionokhoz (többnyire nátriumhoz vagy kalciumhoz) a polimermátrixszal könnyen kölcsönhatásba lépő hosszú szénláncú csoportok – jellemzően aminok vagy piridinek – kötődnek. A nanoagyagokat tartalmazó polimerek jól feldolgozhatók (fröccsönthetők, extrudálhatók, hőformázhatók). A nanoagyagok hatásának tanulmányozásakor eddig főképpen a polimerek mechanikai tulajdonságainak változását mérték, de poliamidokon és polikarbonátokon a karc- és kopásállóságot is vizsgálták. Egy 12-amino-dodekánsavval módosított montmorillonitot tartalmazó in-situ polimerizációval előállított PA6 nem adott egyértelmű eredményeket. Taber koptatógéppel vizsgálva a nanoagyagot tartalmazó minta

kopásállósága a töltetlenhez képest 50%-kal javult, ugyanez a kompaund egy tüvel karcoló berendezésen éppen ellentétes hatást mutatott. Egy kétcsigás extruderben kompaundált PA6 viszont, amelybe dioktadecil-dimetil- ammóniumionokkal módosított montmorillonitet keverték be, éppen a tüvel végzett karcolásnak állt sokkal jobban ellen, mint a töltőanyag nélküli vagy a módosítatlan nanoagyagot tartalmazó keverék.

1. táblázat

Különbéle polimerekből és módosított nanoagyagokból készített kompaundokon mért karc- és kopásállóság, továbbá néhány mechanikai jellemző

Vizsgált anyag	Karcállóság, ^{1/} N	Kopásállóság ^{2/} , mg	Húzószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %	Hajlítómódulus, MPa	Ütésállóság, J/m
PMMA	1,7	–	2243	6,3	3005	14
PMMA + 1% Solid-TT	2,5		2046	5,4	3043	14
PMMA + 1% Cloisite 30B	1,8	–	–	–	–	–
PA6 (Nycoa)	-	–	52,4	276	–	–
PA6 (N)+1% Solid-TT	-	–	59,7	-370	–	–
PA6 (N)+1% Cloisite 11	-	–	–	–	–	–
PA6 (Akkulon)	0,7	5,37	2945	4,7	2087	58
PA6 (A) + 1% Solid-TT	1,2	5,80	3087	4,6	2273	53
PA6 (A) + 1% Cloiside	0,95	8,01	3204	4,5	2573	51
PA12 Rilsan	0,9	1,56	1078	13,0	1082	46
PA12 Rilsan +1% Solid-TT	0,95	1,76	1126	13,0	1151	47
PA12 Rilsan + 1% Cloisite 11	0,75	1,89	1623	13,0	1177	47
PA12 Grilamid	2,2	–	–	–	–	–
PA12 Grilamid + 1% Solid-TT	3,4	–	–	–	–	–

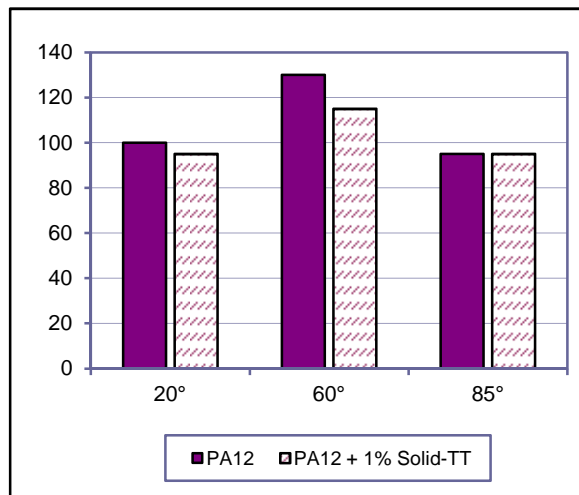
^{1/} Erichsen-féle karcállóság, ISO 4586-2 szerint.

^{2/} Taber-féle kopásállóság, H18, 1000 g, 1000 ciklus után.

Egy ausztráliai cég, a **TenasiTech Pty Ltd** (Brisbane) maga is kínál módosított nanoagyagot *Solid-TT* márkanéven. Ez kaolinnal és oleil-metil-bisz(2-hidroxi-etil)-

ammónium-kloriddal módosított szintetikus hektorit. A cégnél széles körű vizsgálatokat végeztek különféle műanyagokkal (PMMA, Plexiglas VB25, Arkema; PA6, Akulon K222-D, DSM; PA6, Nycoa 1637, Nycoa; PA12, Grilamid TR90, EMS-Grivory; PA12, Rilsan AMNO, Arkema; PC, Lupoy PC 1201-22, LG Chem) és a saját adalékukon kívül a BYK nanoagyagaival (*Cloisite 11*, hidrogénezett faggyúval és benzil-dimetil-ammónium-kloriddal módosított természetes bentonit; *Cloisite 30B*, az előző termékhez hasonlóan módosított természetes montmorillonit). Valamennyi keveréket kétcsigás extruderben készítettek el, és az adalékokból egységesen 1%-ot vittek be a polimerbe. A polimerekből és a módosított nanoagyagokból készített kompaundok felületsérüléssel szembeni ellenállását kétféle módszerrel, az ISO 4586-2 szabvány szerint Erichsen karcállósági és a Taber-féle kopásállósági módszerrel vizsgálták. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. Ugyanebben a táblázatban látható a kompaundok egy részének néhány mechanikai tulajdonsága is. A 4. ábrán a PA12 (*Rilsan*) különböző szögekből mért felületi fényessége látható adalék nélkül és 1% *Solid-TT* nanoagyagtartalommal.

A nanoagyagok hatásfoka attól függ, hogy mennyire kompatibilisek ezek a polimermátrixszal, továbbá hogy milyen mértékben következnek be a réteges agyagszerkezet felbomlása (exfoliációja) a fellépő mechanikai, kémiai vagy termikus erők hatására.



4. ábra Adalék nélküli és 1% *Solid-TT* nanoagyagot tartalmazó PA12 (*Rilsan*) felületi fényessége különböző szögből mérve

A *Solid-TT* minden polimer karcállóságát (a *Cloisite*-nél nagyobb mértékben) növelte anélkül, hogy lényegesen csökkent volna az ütésállóság, sőt, a *Cloisite* a *Rilsanban* negatív hatású volt. A kopásállóságot mindkét nanoagyag csökkentette, a *Cloisite* nagyobb mértékben. A *Nycoa1637* típusú PA6 szakadási nyúlása a *Solid-TT* hatására 41%-kal, ütésállósága 34%-kal emelkedett.

Összefoglalva megállapítható, hogy a *Solid-TT* jobban teljesített a *Cloisite*-nél, utóbbinak alig volt pozitív hatása, sőt, némely esetben inkább rontotta a jellemzőket. Polikarbonátban a nanoagyag elszíneződést eredményezett, a továbbiakban ezt megpróbálják majd hőstabilizálással kiküszöbölni.

Összeállította: Pál Károlyné

Mapleston, P.: Keeping up appearances. Plastics are versatile materials, but can susceptible to surface scratching = Compounding World 2017. nov. p. 53–54, 56, 58, 60, 62. www.compoundingworld.com

Evans, D.; Edwards, G.; Marshall, R.: Organoton macht kratzfest = Kunststoffe, 107. k. 1. sz. 2017. p. 68–741.

New approach to Nylon mar/scratch resistance with *Solid-TT* = www.tenasitech.com/docs/TenasiTech_SOLID-TT%20Nylon_1%20Page_July%202016.pdf