

Funkcionális adalékanyagok szerepe a műanyagok speciális tulajdonságainak kialakításában

A műanyagok többségét az UV sugárzás többé-kevésbé károsítja. Elszíneződés, sárgulás vagy éppen kifehéredés lép fel, de a mechanikai tulajdonságok is romolhatnak. Ezért fontos, hogy kültéri alkalmazáskor a műanyagokat adalékokkal védjük. A műanyagok elektromos és hővezető képességét grafittal lehet növelni. Egy vizsgálatsorozatban négyféle grafittal készítették PP és PA kompaundokat és meghatározták tulajdonságaikat.

Tárgyszavak: UV stabilitás; adalékok; elektromos és hővezető képesség; grafit.

Az UV sugárzással szembeni ellenállás fokozása

Az UV sugárzás talán a legnagyobb környezeti károsító hatás a műanyagok számára. Ezért az UV sugárzással szembeni ellenállás döntő jelentőségű minden kültéri alkalmazásnál. Az UV sugárzás energiája a látható fény és a röntgensugárzás közé esik. Az UV energia elnyelésekor a műanyagban a gerjesztett fotonok szabad gyököket képeznek. Az UV sugárzás minden polimert károsít, bár van néhány (pl. az akrilalapúak), amely kevésbé érzékeny. Ezen felül a műanyagokban mindig jelenlevő szennyezők (pl. katalizátormaradékok, más idegen anyagok) UV receptorként segítik a degradációt még akkor is, ha a teljesen tiszta polimer nem abszorbeálja az UV sugárzást.

Az UV sugárzás legszembetűnőbb hatása a műanyag elszíneződése, sárgulása, vagy éppen kifehéredése, de ezen túl egy sor mechanikai tulajdonság – az ütésállóság, a szilárdság és a nyúlás – is romlik. Az UV sugárzás hatására a polimerben fotodegradáció megy végbe, azaz a kémiai kötések egy része felbomlik a polimerben. Az UV sugárzásnak ezt a hatását a műanyag termékek tervezésénél külső használat esetén figyelembe kell venni. Ennek érdekében a műanyagok UV sugárzással szembeni viselkedését már a tervezés fázisában ismerni kell. Ennek a viselkedésnek előjelzésére számtalan szabvány és teszt van. Ezekben a műanyagot szabványosított körülmények között teszik ki UV sugárzásnak, amely a környezeti UV sugárzásnál erősebb, hogy a vizsgálat időtartama kezelhető legyen. Fontos azonban megjegyezni, hogy ezek a laboratóriumi tesztek egyike sem ad számszerű információt az UV sugárzás hatásáról.

A legfontosabb ASTM szabványok a műanyagok UV állóságának vizsgálatára:

- *ASTM D2565* – Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Outdoor Applications

- ASTM D 4459 – Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Indoor Applications
- ASTM G154 – Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials
- ISO 4892 – Methods of Exposure to Laboratory Light Sources – Ennek megfelelő magyar szabvány: MSZ EN ISO 4892-2:1999 – Műanyagok. Laboratóriumi fényforrásoknak való kitétel módszerei. 2. rész: Xenon fényvforrások

A különböző polimerek összehasonlítása az UV sugárzással szembeni ellenállás szempontjából

Kiemelkedően jó: PAI – Poli(amid-imid), PI – poliimid

Jó: ASA – akrilnitril-sztirol-akrilát, ETFE – etilén-tetrafluor-etilén, Ionomer – etilén-metilakrilát kopolimer, LCP – folyadékkristályos polimer, PARA – poli(arilamid), PCTFE – polimonoklór-trifluoretilén, PEEK – poli(éter-keton), PMMA – poli(metil-metakrilát), PPS – poli(fenilén-szulfid), PTFE – poli(tetrafluor-etilén), PVDF – poli(vinilidén-fluorid), XLPE – térhálósított polietilén

Elfogadható: ABS/PC, PVC, CPVC, PE-LD, PP, PA 6, 46, 11, 12, 6-10, PET, PBT, PC, PC/PBT, PEI – poli(éter-imid), PESU – poli(éter-szulfon), PE-UHMW – ultra magas molekulatömegű PE, PSU – poliszulfon.

Gyenge: ABS, EVA, PE-HD, PA66, PS, POM – polioximetilén, SAN – sztirol-akrilnitril

A forrásként megadott cikkben a különböző műanyagok UV állóságára vonatkozóan részletesebb adatok találhatóak.

Műanyagok UV állóságának javítása különböző típusú és hatásmechanizmusú adalékanyagokkal

Pigmentek: A leghatásosabb UV stabilizáló pigment a korom, de ez természetesen csak fekete szín esetén használható. Javítható a fény- és UV állóság TiO₂ pigmenttel is, de ezek elég drágák.

UV abszorberek: elnyelik az UV sugárzást és hő formájában szórják szét. Hatékony UV abszorberek a benzofenonok, amelyeket poliolefin rendszerekben és pigmentet tartalmazó kompaundokban használnak. Több műanyagban – PS, PVC, PC, PUR, akrilátok és telítetlen poliészterek – használják a benzotriazolokat az UV sugárzás elnyelésére.

UV stabilizátorok: Nem nyelik el a sugárzást, hanem kémiaiilag akadályozzák a kötések szakadását, vagy az UV sugárzás energiáját csökkentik szórás által, megakadályozva így a kötések szétszakítását. Az UV stabilizátorok viszonylag olcsók, de tartós UV sugárzás kivédésére nem elegendőek.

Gyökfogók: Az UV fény által generált szabad gyökök „hatástalanításával” akadályozzák a szabad gyökök degradáló hatását. A legfontosabb gyökfogók a HALS stabilizátorok, amelyek előnye, hogy molekuláris szinten kapcsolódnak a polimerhez. Ezáltal

tal szinte valamennyi polimernél alkalmazhatók, kicsi az illékonyságuk és a kioldhatóságuk. Hatásukat nem befolyásolja a többi adalékanyag. Hals stabilizátort tartalmazó PE-LD-t használnak pl. az UV sugárzásnak erősen kitett fóliasátrak anyagaként. A Hals stabilizátorokat gyakran használják más fénystabilizátorokkal kombinálva, kihasználva a HALS stabilizátorok által elérhető szinergiát. Természetesen a piacon számos UV sugárzással szemben ellenálló kompaundot kínálnak. Ilyenek például a DSM termoplasztikus kopoliészter (TPC) elasztomer termékei, a különböző *Arnitel* típusok: *Arnitel CM 551*, *CM600-V*, *CM 622*, *EB463* és az *EB 464*. Ezeket a cég extruderrel feldolgozásra ajánlja. A *CM600-V* halogénmentes égésgátlót is tartalmaz, az *EB* típusok pedig ütésállóak is.

Az elektromos és hővezető képesség növelése grafit adalékkal

A különböző műszaki alkalmazások egyre nagyobb mennyiségben igényelnek jó mechanikai tulajdonságokkal és egyidejűleg jó elektromos és hővezető képességgel rendelkező műanyagokat. *Ezt leghatékonyabban grafittal lehet elérni.* A grafit a gyémánthoz hasonlóan a szén egyik kristályos módosulata. Éppen ennek a kristályszerkezetnek köszönhetőek a grafit kiváló tulajdonságai: az elektromos és hővezető képesség, valamint a surlódás-csökkentés. Kedvező az is, hogy a grafit kémiaiilag inert, nem mérgező, és jó az ár-érték aránya is. A grafit elektromos ellenállása $10^{-6} \Omega\text{m}$, ami bár két nagyságrenddel nagyobb a fémek 10^{-8} értékénél, de ennek alapján a grafit még a vezetőképes anyagok közé tartozik. A polimerek és általában a szigetelő anyagok ellenállása 10^{12} felett van. A grafit hővezető képessége 150 W/mK , ami a fémek nagyságrendjébe esik. A réz például valamivel nagyobb, 400 W/mK , de a vasé kisebb, mint a grafité.

A grafitot tartalmazó kompaundok tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei az alkalmazott grafit megválasztásától is függ. Ezt vizsgálta a grafitokra és a csillámokra specializálódott Georg H. Luh GmbH cég az üzemanyagcellákat fejlesztő ZBT GmbH-val együttműködve. A vizsgálatsorozatban négyféle grafit felhasználásával készítettek PA és PP kompaundokat:

- *Graphtherm* – speciálisan előkészített grafit magas töltési arány elérésére,
- *Graphcond* – delaminálással jó elektromos vezetőképességet ad alacsony koncentrációnál is,
- mikrokristályos természetes grafit műszaki alkalmazásra,
- makrokristályos természetes grafit, olcsóbb standard minőség egyszerűbb alkalmazásokra.

A fenti grafit típusokkal kétcsigás extruderben kompaundokat készítettek 10% bekeverési aránytól haladva felfelé a maximálisan megvalósítható (feldolgozható) arányig. Az elkészült kompaundok sűrűségét gázpiknométerrel, a hővezető képességet a fröccsöntött próbatesten 25 °C-on lézerrel mérték. Ez utóbbi vizsgálatnál a próbatest egyik oldalát rövid lézerimpulzussal felmelegítik, majd a másik oldalon mérik a hőmérséklet emelkedését infravörös érzékelővel. Mérték a térfogati elektromos ellenállást és a mechanikai tulajdonságok közül a hajlítási viselkedést.

A várakozásoknak megfelelően mind a hővezető képesség, mind az elektromos vezetőképesség növekedett a grafit hatására. A legjobb hővezető képességet a *Graphthermmel* lehetett elérni 75%-nál, de alacsonyabb (<60%) bekeverésnél a *Graphcond* adta a jobb eredményt. *Graphcond*dal már 25% bekeverésnél 2,8 W/mK érhető el, ami a natúr PA hővezető képességének százszorosa. A természetes grafitok rosszabb eredményt adtak, de ezekkel is felülmúlhatók a többi ásványi töltőanyaggal (alumoszilikát vagy bórnitrid) elérhető hővezető képesség értékek.

Az elektromos ellenállásnál a *Graphicond* már 10% adagolásnál jelentős vezető-képességet, 0,05 S/m értéket mutat (térfogati ellenállás 2035 Ω cm). Az összes többi vizsgált grafitnál lényegesen nagyobb koncentrációra van szükség az elektromos ellenállás csökkentésére. Az eredmények szerint azonban 30–40% közötti tartományban már valamennyi grafit képes az elektromos ellenállást 1000 Ω cm alá csökkenteni.

Grafitartalmú kompaundok előállítás, feldolgozása és tulajdonságai

Valamennyi vizsgált grafit alkalmas a kompaundálásra és a későbbi fröccsöntésre. A grafitok extruderes feldolgozásánál a kompaundálás annál nehezebb, minél kisebbek a részecskék, vagyis minél nagyobb a fajlagos felület. A maximálisan elérhető grafitkoncentráció a kisebb sűrűségű PP-nél nagyobb, mint a PA-nál, így a *grafittal töltött PP kompaundokkal magasabb hővezető képesség állítható elő*. Fröccsöntésnél a grafit mennyisége növeli a szükséges nyomást, és nehezíti a vékonyabb falú termékek előállítását. Ebből a szempontból a *Graphtherm* típus a legjobb, csak 30% felett kezd érezhetően emelkedni a nyomás a fröccsöntésnél. A többi vizsgált grafit már 10% felett elég meredeken növeli a szükséges nyomást.

A grafit a többi ásványi töltőanyaghoz hasonlóan csökkenti a nyújthatóságot, és ez a csökkenés a grafitartalom növekedésével nő. A grafittal töltött kompaundok hajlító szilárdsága kezdetben nő, de például a *Graphcond*nál 30% feletti koncentrációknál a hajlító szilárdság csökkenni kezd. A többi grafitnál ez kritikus érték nagyobb koncentrációknál van.

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapították, hogy a legjobb, akár 25 W/mK hővezető képességet a *Graphhermmel* lehet elérni magas grafitartalommal, ami a tapasztalatok szerint még nem rontja a feldolgozhatóságot. A *Graphcond* ajánlható, ha magas elektromos vezető képesség és ugyanakkor még jó hővezető képesség a követelmény. A speciális kezelés nélküli természetes grafitok is jól alkalmazhatók azokban az alkalmazásokban, amelyekben mérséketlen emelt hővezető képességet és kicsi elektromos vezetést, vagy éppen szigetelő tulajdonságokat igényelnek.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

UV Light resistance = omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/uv-light-resistance

Rathenberg, K., Schöffel, A., Grundler, M., Stanek, P.: Rezept für eine Extrapolation Leitfähigkeit = Kunststoffe, 107. k. 4. sz. 2017. p. 96–99.