Adalékokkal módosított új polipropiléntípusok

A polipropilén különböző adalékanyagokkal történő módosításával számos területen lehet a drágább műanyagokat kiváltani, új alkalmazási területeket meghódítani. Gépkocsi-alkatrészeknél az anyagcsere – a PP kompaundok kisebb sűrűsége révén – csökkenő üzemanyag-fogyasztást eredményez.

Tárgyszavak: PP; műanyag-feldolgozás; szálerősítés; gócképző adalék; csomagolóipar; autógyártás; környezetvédelem.

A polipropilén az ún. tömegműanyagok közé tartozik, de számos kedvező tulajdonságát (alacsony ár, kis sűrűség, közepes hőállóság és mechanikai jellemzők) adalékanyagokkal feljavítva egyre gyakrabban alkalmazzák különféle műszaki műanyagok helyettesítésre, illetve jó organoleptikus jellemzői miatt a csomagolóiparban más, drágább polimerek kiváltására. A polipropilén részlegesen kristályos polimer, amelynek alapvetően két kristályos módosulata van. Az α (monolitikus) módosulat dominál, amelynek olvadáspontja 165 ^{o}C körül van, a β (hexagonális) módosulat általában 5% alatti részarányban van csak jelen, amelynek olvadáspontja 12–14 ^{o}C-kal alacsonyabb. A két kristálymódosulat eltérő anyagtulajdonságokat eredményez, részarányuk adalékanyagokkal módosítható. Üvegszálakkal (és néha más szálakkal is) a PP mechanikai és hőállósági jellemzői jelentősen javíthatók.

Az α-módosulat tulajdonságai

Az α-módosulat elemi krisztallitjai a gyakorlatban alkalmazott feldolgozási körülmények között szupermolekuláris struktúrákat, azaz szferolitokat alkotnak, amelyek méretei a látható fény hullámhosszánál nagyobbak, és ezért fényszóródást okozva „homályossá” teszik a PP termékeket. Ha azonban gócképző, ún. nukleáló adalékanyagokat kevernek a polimerbe, akkor az elemi kristályok ezen gócok körül nagyon nagy számban és gyorsasággal alakulnak ki, és így nem (vagy csak nagyon kis mértékben) tudnak a látható fény hullámhosszának méreteit elérő nagyságú szferolitokat képezni. Ennek következtében nem lép fel a fényszórási jelenség, és a polipropilén termék átlátszó, „víztiszta” marad. *Gócképzőként általában szorbitolszármazékokat alkalmaznak.*

A víztiszta PP termékeket elsősorban a csomagolóiparban alkalmazzák, ahol a polisztirol és a drágább PET versenytársaként lép fel *(1. ábra).* A jelenlegi piacvezető Milliken cég első generációs dibenzilidén-szorbitol (DBS) alapú termékeinek bekeve-

rése jelentősen javította az átlátszóságot, de csökkentette a hőstabilitást. A második generációs metil-dibenzilidén-szorbitol (MDBS) adalékokkal gyártott termékek bizonyos erre érzékeny csomagolások esetében nem elégítették az organoleptikus követelményeket. A harmadik generációs dimetil-dibenzilidén-szorbitol (DMDBS) adalékok már minden szempontból megfelelőek, és így alkalmazásuk rohamosan bővült. Miután a Milliken cég releváns szabadalmai 2013 elején lejártak, több más gyártó (pl. a New Japan Chemical cég brit leányvállalata, a Rika International és a francia Roquette) is piacra lépett hasonló termékekkel, hogy a dinamikusan növekvő keresletet kielégítsék. A Milliken cég azonban piacra dobta negyedik generációs, nonitolalapú *(NX8000)* termékét, amellyel kisebb költséggel elérhető a PET termékeket jellemző nagyfokú átlátszóság. Emellett a PP alacsonyabb hőmérsékleten dolgozható fel, ami 13% energiamegtakarítást eredményez, és a kisebb ciklusidő révén a termelékenység is 18%-kal javul. Az ilyen termékek gyártásának szén-dioxid-emissziója 10%-kal alacsonyabb, mint a hasonló PET alapúaké. *A műanyag-feldolgozó vállalatok mesterkeverék formájában is bekeverhetik az ilyen nukleáló adalékokat,* de *a világpiacon már több mint kétszáz olyan PP típus kapható, amelyekbe a gyártó már bekeverte azt.*

1. ábra Gócképzővel adalékolt PP csomagolóipari termékek

A β-módosulat tulajdonságai

A nukleáló adalékok egy másik családját alkotják a polipropilén β-módosulatának létrehozását elősegítő termékek. A túlnyomórészt β-kristálymódosulatot tartalmazó PP termékek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a hagyományos α módosulatúakkal szemben. Az ilyen termékek mechanikai jellemzőit az *1. táblázat* szemlélteti. Jól látható, hogy a β-nukleálás a merevség változatlansága mellett egy lényegesen szívósabb anyagot hozott létre (az ütésállóság négyszeresére nőtt), miközben a húzószilárdság csak 10%-kal csökkent.

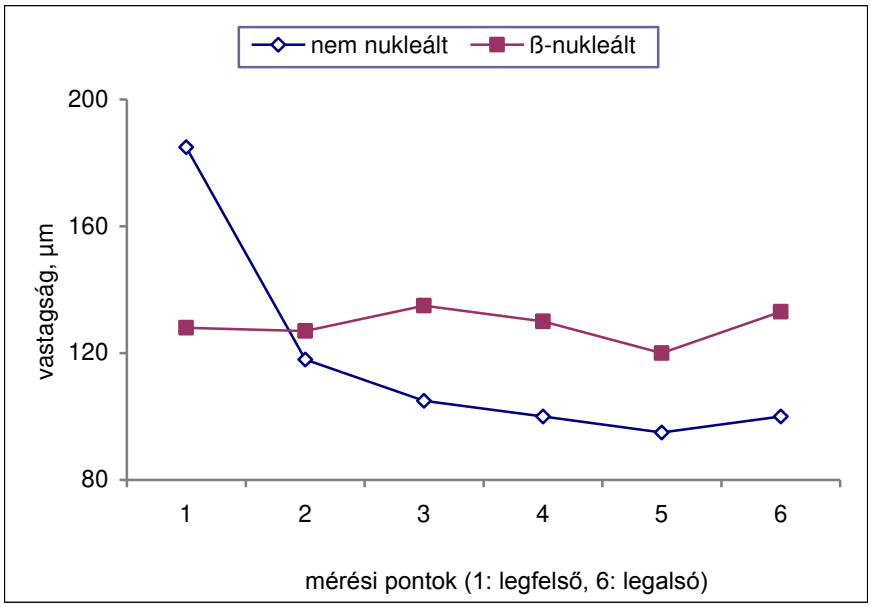
1. táblázat

A nem nukleált és a túlnyomórészt β-kristálymódosulatot tartalmazó nukleált PP termékek mechanikai jellemzői

Tulajdonság	Mértékenység	β-nukleált	Nem nukleált
MFI	g/10 perc	3,2	3,3
Húzószilárdság	MPa	30,0	34,3
Nyúlás a folyáshatáron	%	11	9
Hajlítómodulus	GPa	1,47	1,46
Izod ütésállóság 23 °C-on*	J/m	172	42

* Hornyolt próbatesten mérve.

A β-nukleált PP anyagok előnyei a hőformázás során is megmutatkoznak. Az adalékolatlan PP ugyanis az α-módosulat éles olvadáspontja miatt csak egy szűk technológiai ablakban hőformázható. A nagy részarányban jelen lévő β-módosulat alacsonyabb olvadáspontja következtében ez a hőfoktartomány mintegy 15 °C-ra bővül, és az ilyen anyagok nagyobb hajlékonysága megkönnyíti a szilárd fázisú hőformázást az olvadáspont alatt. A jobb feldolgozhatóság egyenletesebb falvastagságot eredményez *(2. ábra)*, ami azonos anyagfelhasználás mellett nagyobb termékszilárdságot vagy azonos szilárdság mellett kisebb (10–15%) anyagfelhasználást eredményez. A hőformázott termékek (pl. poharak) nyomószilárdsága ugyanis erősen függ a falvastagság legkisebb értékétől.



2. ábra A nem nukleált és a β-nukleált PP poharak falvastagságának eloszlása különböző mérési pontokban

A β-nukleált PP termékek olvadáspont alatti hőformázása során a termék falában mikroszkopikus méretű üregek képződnek, amelyek fényszórása miatt az anyag fehér színű lesz színezék alkalmazása nélkül is. Ezáltal megtakarítható a titán-dioxid költsége, és javul az anyag reciklálhatósága. Emellett az ilyen PP termékek sűrűsége is csökken. Ha a β-nukleált PP fóliákat egy vagy két irányba orientálják, a nyújtás hatására szintén mikroszkopikus üregek jönnek létre, amelyek egymásba nyílva mikropórusos fóliákat eredményeznek, akár 70%-os sűrűségcsökkentést eredményezve. Az ilyen fóliák vízgőzáteresztő képessége nagy, ezért kiválóan megfelelnek pl. lélegző textíliák, tetőalátét-fóliák gyártására, illetve lítiumion-akkumulátorok szeparátor-membránjaként is alkalmazhatók.

Tömegcsökkentés PP-vel

Ha megfelelő felületkezeléssel ellátott üvegszálakkal erősítik a polipropilént, olyan műanyagot kapnak, amellyel gazdaságosan helyettesíthető a poliamid (PA6 és PA66 típusok) számos autóalkatrész esetében, illetve más műszaki alkalmazásoknál is. *A PP alkalmazásának az árcsökkentés mellett a legfontosabb előnye az anyag kis sűrűsége,* amely a gépkocsik tömegének csökkentését és ezen keresztül kisebb üzemanyag-fogyasztást tesz lehetővé. Ez pedig gyakran elengedhetetlen, ha az autógyártók biztosítani kívánják, hogy gépkocsiflottájuk megfeleljen az egyre szigorodó EU előírásoknak *(2. táblázat).*

2. táblázat

Az EU-ban gyártott gépkocsik szén-dioxid-kibocsátásának átlagértékei a múltban és a 2020-ig terjedő előírások

Év	**1995**	**2002**	**2008**	**2012***	**2020***
CO_2 emisszió (g/km)	186	162	153	130	95

* 2012–2020 között évente lineárisan csökkenő, 2015-től kötelezően előírt értékek.

Természetesen a legnagyobb tömegcsökkentést a fém és üveg alkatrészek műanyaggal történő kiváltása jelenti, de komoly potenciállal rendelkezik a műanyag alacsonyabb sűrűségű műanyaggal történő lecserélése is. E téren a polipropilénnek van a legnagyobb esélye, ami egyúttal az autók élettartamának végén kötelezően előírt újrahasznosítást is egyszerűsíti, hiszen minél kevesebb fajta polimerrel kell dolgozni, annál könnyebb a reciklálás. A műanyag-műanyag helyettesítésnél fontos gazdaságossági szempont, hogy a már meglévő műanyag-feldolgozó szerszámok, elsősorban a drága fröccsöntő szerszámok használhatók legyenek az új anyaggal. Ugyanis, ha a két anyag zsugorodása közel azonos, akkor nincs szükség a szerszám költséges és időigényes módosítására. Néhány erre a célra kifejlesztett üvegszállal erősített PP típus tulajdonságait az üvegszállal erősített poliamidéval a *3. táblázat* hasonlítja össze.

3. táblázat

Üvegszállal erősített PP típusok és 30% üvegszálat tartalmazó PA6 műszaki jellemzőinek összehasonlítása

Tulajdonság	Mérték-egység	PP-H GF 30	PA6 GF 30	PP LGF 30	Altech NXT PP-H GF 35
Sűrűség	g/cm^3	1,12	1,36	1,12	1,18
Húzószilárdság 23 °C-on	MPa	55	110*	110	100
E-modulus 23 °C-on	GPa	5,5	5,5*	6,65	8,3
Szakadási nyúlás 23 °C-on	%	2	5*	2,3	3
E-modulus 75 °C-on	GPa	3,2	4,5*	4,6	4,9
E-modulus 120 °C-on	GPa	1,75	3,8*	3,5	3
HDT A	°C	138	>200	156	154
Hajlítószilárdság	MPa	75	175*	147	140
Charpy ütésállóság 23 °C-on	kJ/m^2	12	70	52	50
Charpy ütésállóság 23 °C-on***	kJ/m^2	5	11	19	10
Spirál folyóképesség**	mm	750	650	550	940

* Kondicionált próbatesten mérve.
** 2 mm-es falvastagságú spirálszerszámban mérve.
*** Hornyolt próbatesten mérve.

Látható, hogy hasonló alkalmazhatóságú termékek alapanyagaként az üvegszálas PP 15–20%-os tömegcsökkenést eredményez. Az *Altech NXT PP-H GF 35* típusú, 35% üvegszálat tartalmazó anyag zsugorodása is megegyezik a 30%-os üvegszál-erősítésű PA6-éval, ezért annak fröccsszerszámai gyakorlatilag változtatás nélkül, azonnal alkalmazhatók az ilyen alkatrészek gyártására. Az üvegszálas PP termékek merevsége csak a 120 °C feletti alkalmazásoknál esik jellemzően a poliamidé alá. Az 1000 órás 150 °C-on végzett öregítés során az üvegszál-erősítésű polipropilénből készített próbatestek nem mutattak szignifikáns tulajdonságromlást. A PP alapanyagokat (a poliamiddal ellentétben) nem kell feldolgozásuk előtt kiszárítani és a feldolgozási hőmérsékletük is mintegy 10%-kal alacsonyabb, vagyis alkalmazásukkal energiát lehet megtakarítani. Jó folyóképességük révén a szerszámkitöltés is problémamentes. Mindez azt jelenti, hogy az üvegszál-erősítésű polipropilén sikeresen helyettesítheti a 120 °C alatti hőmérsékleteken működő poliamid alkatrészeket a gépkocsik motorterében és más alkalmazások esetében is.

Összeállította: dr. Füzes László

Toensmeier P.; Smith Ch.: Clear improvements in PP = Injection World 2013. júl.–aug. p. 11–13.
Jacoby Ph.: Applications and advantages of β-crystalline polypropylene = spe, plastics research online,10.2417/spepro.005015
Schürmann K.; et. al.: Leichter ins Auto = Kunststoffe, 102. k. 9. sz. 2012. p. 112–114.