

Műanyagok adalékolása igény szerint

Napjaink elvárásainak megfelelő, új tulajdonságokkal rendelkező műanyagok sok esetben csak funkcionális adalékanyagok alkalmazásával állíthatók elő. A PVC stabilizálásában az ólomtartalmú stabilizátorokat kiváltó receptúrákban savmegkötő ásványi töltőanyagokat alkalmaznak. Az égésgátlóknál főként a melaminszármazékok kerültek előtérbe, de szembetűnő változások tapasztalhatók az antisztatikumok, antibakterizáló anyagok, a felület karcállóságát javító, a műanyagok újrafeldolgozását segítő, illetve a kártékony állatok távoltartására alkalmas adalékanyagok területén is.

Tárgyszavak: adalékanyagok; PVC stabilizálás; ásványi töltőanyagok; égésgátlók; antisztatikumok; újrafeldolgozás; poliamidok; antibakterizáló anyagok.

Az adalékoknak mindig is nagy szerepük volt a műanyagok feldolgozásában és alkalmazásában. Napjainkban a felhasználók új igényeket fogalmaznak meg, amelyeket az adalékanyag-gyártók fejlesztéseikkel igyekeznek követni. Az új elvárásokhoz illeszthető, alkalmas műanyag lényegében kétféle módon hozható létre:

- a polimer szerkezetének megváltoztatásával,
- műanyagipari segédanyagok (adalékanyagok) felhasználásával.

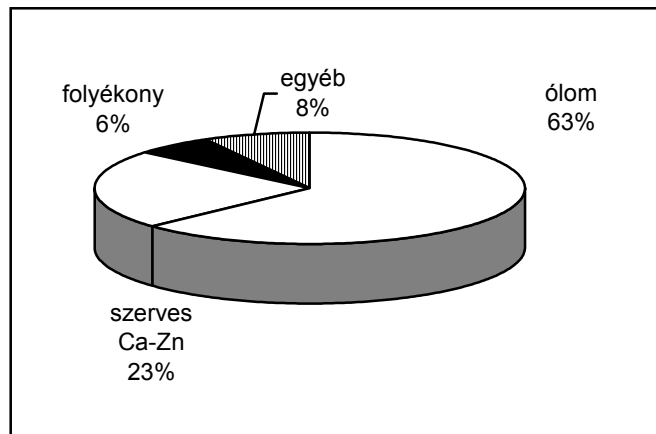
Az adalékanyagok előnye, hogy csekély mennyiséggel, optimális kombinálásukkal az alapanyagok tulajdonságait előnyösen meg lehet változtatni. A leggyakoribb igény a fizikai és mechanikai jellemzők módosítására, az élettartam, a hőállóság és az időjárás-állóság növelésére, az éghetőség csökkentésére, antisztatikus tulajdonságok javítására, az újrafeldolgozhatóság megkönnyítésére vonatkozóan merül fel, de számos alkalmazási területen a mikroorganizmusok vagy a kártékony rovarok, rágcsálók távoltartásának megoldása is fontos.

Hőstabilizátorok

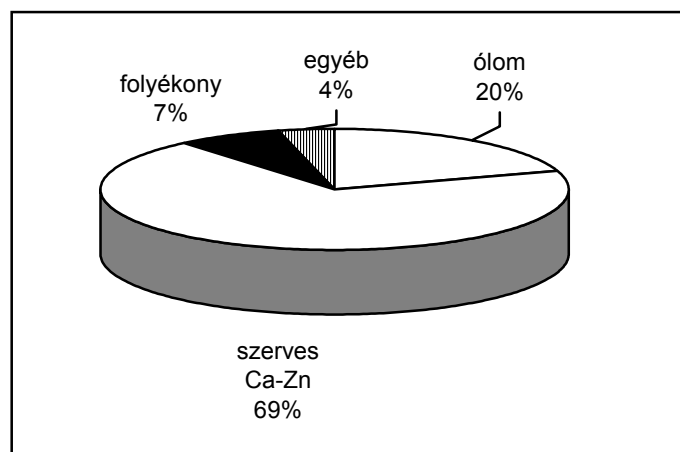
Napjainkban a PVC hőstabilizátorok fejlesztését a *Vinyl 2010 programra* való felkészülés határozza meg, amelyben az európai PVC ipar önként vállalt kötelezettséget a veszélyes kategóriába tartozó adalékanyagok használatának csökkentésére. A *Vinyl 2010* programban részt vevő vállalatok az ólomtartalmú stabilizátorok mennyiségének felére való csökkentését vállalták, de úgy tűnik, hogy ezt a vállalást messze túlteljesítik az EU országaiban (1. és 2. ábra).

A néhány évvel ezelőtt még drágának tartott és műszakilag is alábecsült Ba/Zn, de főleg a Ca/Zn stabilizátorok hamarosan a PVC legjelentősebb hőstabilizátoraivá

lépnek elő. Mivel a Ca/Zn stabilizátorokhoz általában kostabilizátorokat is használnak, várható, hogy ezek mennyisége is ugrásszerűen nő majd.



1. ábra Az Európában használt PVC hőstabilizátorok megoszlása 2006-ban (összes felhasználás: 229 116 tonna)



2. ábra Az Európában használt PVC hőstabilizátorok várható megoszlása 2010-ben (az összes várható felhasználás: 230 000 tonna)

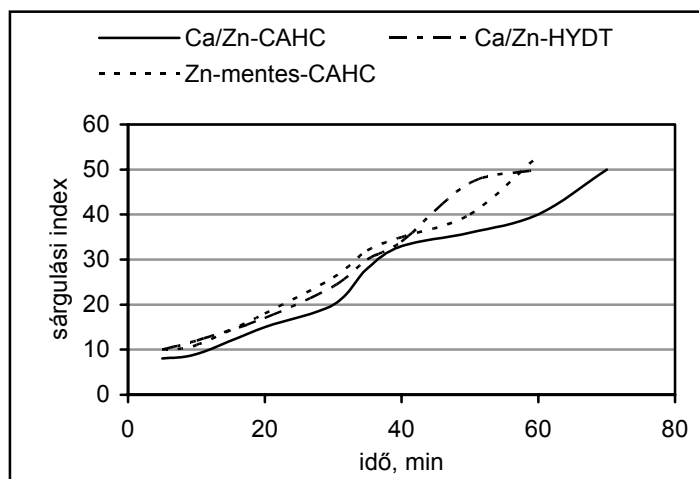
A szinergetikus hatást kiváltó szerves stabilizátorok mellett az élettartam növelésére *ásványi savmegkötőket* (kalcium és magnézium bázikus hidrátjai, zeolit) alkalmaznak. A fémhidrátok legjelentősebb képviselője a $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$ összetételű *Hydrotalcit* – HYDT –, amellyel az ólommentes PVC rendszerek élettartama jelentősen meghosszabbítható. Napjainkban – a feldolgozástechnikától és az alkalmazási céltól függően – *egy-egy stabilizátorkeverék több mint 50% ásványi savmegkötőt tartalmaz.*

A **Nabaltec AG** (Schwandorf, Németország) munkatársai kifejlesztettek egy új savmegkötő adalékot, amely nem csak savat köt meg, de kostabilizátorként is működik.

A kalcium-alumínium-hidroxi-karbonát – $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, rövidítve CAHC – kiváló hőstabilizáló hatása tökéletes sztöchiometriai összetételéből adódik. Ahogyan a Hydrotalcit, a CAHC is egyszerűen karbonátsoportokkal helyettesíti a lehasadó sósav kloridionjait, és ezeket stabilan beágyazza a pozitív töltésű Ca-ot és Al-t tartalmazó oktaéderszerkezetű rétegek közé, így módon dezaktiválva a lehasadó sósavat. A piacon igazán újak számítanak Zn-mentes stabilizátorkeverékekben, az ún. szerves stabilizátorrendszerekben is előnyös a savmegkötők használata.

Az ólomstabilizátorok helyettesítése a kábelgyártásban a legsikeresebb, Nyugat-Európában gyakorlatilag 100%-os. A csövek és profilok stabilizálásánál azonban csak kis mennyiségben tudták az ólomstabilizátorok kiváltását megvalósítani. Ez azért is jelent nagy gondot, mert e két hatalmas alkalmazási terület együttesen az egész PVC felhasználás mintegy felét teszi ki. Még pontosabb megfogalmazásban: a cső- és a profilpiac különösen nagy léptékű növekedése miatt – elsősorban az EU-n kívüli országokban – sürgetővé vált az ólomtartalmú stabilizátorok visszaszorítása. Elsősorban az ablakprofilok igényelnek komplex tulajdonságprofil, tekintettel a hosszú idejű felhasználásra az időjárás és az UV-sugárzás károsító hatásainak kitéve.

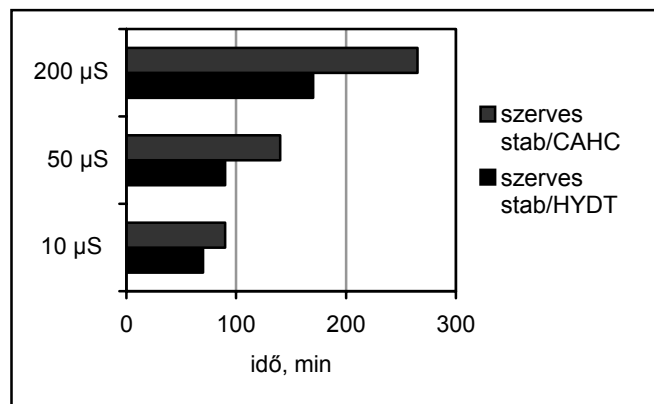
A 3. ábrán 195 °C-on különböző ideig kalanderezett, eltérő összetételű hőstabilizátorokkal készült ablakprofilminták sárgulási indexei láthatók. A Ca/Zn-CAHC és a Ca/Zn-HYDT jelzésű receptúra összesen 2,9% stabilizátort tartalmazott, amelyben 0,7% volt a savmegkötő aránya, míg a Zn-mentes receptúra stabilizátorkoncentrációja 2,8%, ebből a savmegkötő 1,3%. Az eredmények szerint az újonnan kifejlesztett CAHC legalább olyan jó hőstabilitást biztosít a kemény PVC-ben, mint a már jól bevált Hydrotalcit.



3. ábra Különböző receptúrájú ablakprofilminták sárgulási indexei a hengerlési idő függvényében

Az új CAHC és a hagyományosnak számító HYDT ásványi adalékanyagokat a PVC fóliákhoz használatos, pigmentált Zn-mentes stabilizátorrendszerekben is össze-

hasonlították 180 °C-on végzett dehidroklórozási mérésekkel. A HCl lehasadás következtében nő a vezetőképesség. A 4. ábrán adott vezetőképességi értékekhez tartozó időtartamok láthatók. A CAHC kissé még hatásosabb is, mint a HYDT.



4. ábra Savmegkötők hatása a Zn-mentes stabilizátorral készült fólia hőstabilitására 180 °C-on

Az új CAHC a PVC stabilizátorok piacán biztos helyet vívott ki magának az ásványi savmegkötők és kostabilizátorok között. Az ólomtartalmú stabilizátorok Ca/Zn rendszerrel történő, rohamosan haladó helyettesítése mellett a CAHC ásványi bázisú kostabilizátor bevezetése sokat ígérő kezdeményezést jelent a teljesen nehézfémmentes hőstabilizátorok továbbfejlesztéséhez.

A jövőben a Ca/Zn hőstabilizátorok alkalmazásának jelentős bővülése várható. A világ összes PVC termékének egyötödét kitevő fóliagyártás például eddig a folyékony hőstabilizátorok alkalmazására rendezkedett be, mert korábban a stabilizátorokból felszabaduló illékony vegyületekre (VOC) nem voltak olyan szigorú előírások. A közelmúltban ezek is szigorodtak, ráadásul a folyékony stabilizátorok előállításához használt vegyületekkel szemben toxikológiai aggályok merültek fel, amelyek gyártása a REACH értelmében a jövőben akár le is állítható. Megoldásként a fóliákhoz is alkalmazhatók a Ca/Zn stabilizátorok. Kültéri alkalmazásra szánt fólia receptúrájában azonban kerülni kell a túl magas Zn-koncentrációt, mert ez nagyon lecsökkenti a fólia élettartamát. Ilyenkor a Zn-mentes szerves stabilizátorok nyújthatnak megfelelő megoldást.

Égésgátlók

Az égésgátlókkal és az azokkal készült műanyagokkal szemben támasztott követelmények sokrétűek. A megfelelő égésgátló kiválasztásánál a kívánt hatásfokú égésgátlás mellett változatlanul biztosítani kell a kiindulási műanyag mechanikai, optikai, elektromos tulajdonságait, sőt fontos igény lehet a jó időjárás-állóság és fénystabilitás megtartása is. Nagy adagolási mennyiségnél fontos odafigyelni az égésgátlók árára is.

A legjobb hatású és még ma is legnagyobb mennyiségben használt égésgátlók a halogéntartalmú (mindenekelőtt a brómtartalmú) szerves vegyületek. Feltételezett környezetkárosító hatásuk miatt nagy erőfeszítéssel igyekeznek ezeket kiszorítani, illetve helyettesíteni. A villamosipari és az elektronikai felhasználásoknál különösen nagy súlyt helyeznek a poliamidból gyártott elektromos berendezések, szerelvények (dugaszolók, kapcsolók) lángállóságának biztosítására.

Németországban a **Chemische Fabrik Budenheim** (CFB) és Svájcban a **Ciba Special Chemikalien AG.** fejlesztett ki és sikeresen alkalmaz *melaminszármazékokat erősítetlen poliamidok égésgátlására.* A poliamidok lángállóságának javítására a CFB *Budit 314* márkanéven, míg a Ciba *Melapur MC* védjeggyel ellátott melamin-izocianurát égésgátlót bocsátott piacra, amelyből már kis mennyiség is megfelelő hatást ad. A melamin-izocianurát egyaránt kedvezően befolyásolja a gyulladási hőmérsékletet, az oxigénindexet, valamint az égés során bekövetkező tömegvesztést. A melamin és a cianursav endoterm reakciójában képződő nitrogén csökkenti az oxigénkoncentrációt, a cianursav polimerbe való beépülése pedig megakadályozza a cseppképződést.

Az üvegszálás PA 6/66 éghetőségének csökkentésére vagy más szinergetikus hatású komponenssel való együttes alkalmazásra mindkét cég *melamin-foszfátot ajánl,* amelyet a CFB *Budit 3141,* a Ciba pedig *Melapur 200* márkanéven forgalmaz. A Ciba a *Melapur 200* égésgátlót az egyre nagyobb mennyiségben használt hőre keményedő polimerrendszerek égésgátlására is javasolja. A melamin-foszfát 350 °C felett bomlik, a bomlásához szükséges hőmennyiséget a polimerből vonja el, lehűtve azt. A bomláskor felszabaduló foszforsav továbbreagálva a polimerrel, a továbbégetést és a reaktív gázok fejlődését megakadályozó, védő szénréteget képez a polimer felületén.

Antisztatikumok

Az antisztatikumok különleges helyet foglalnak el a műanyagadalékok között. A legtöbb műanyag elismerten kiváló szigetelő tulajdonsággal rendelkezik. Más típusoknak viszont *erős hajlamuk van az elektrosztatikus feltöltődésre, amely kellemetlen hatásokat, sőt komoly vészhelyzeteket idézhet elő.* Az elektrosztatikus feltöltődési hajlomot belső vagy külső antisztatikumokkal lehet csökkenteni.

A belső antisztatikumok molekulái egy hidrofíl és egy hidrofób részből tevődnek össze. A hidrofób rész felelős az összeférhetőségért az adott műanyaggal, valamint az antisztatikus tulajdonságot lehetővé tevő molekuláknak a rögzítéséért a műanyag felületén, míg a hidrofíl rész a víz megkötését, illetve cseréjét biztosítja a felületen. Közülük igen jelentősek az átlátszó, olcsó, a fajlagos felületi ellenállást 10^{12} – 10^{10} ohm értékre csökkentő *amfifilek.* A környezeti levegő nedvességtartalmából származó vízmolekulával H-kötést létrehozva vezetnek el az elektromos töltéseket a felületről. Kis molekulaméretükből adódó gyors migráció következtében azonban hamar feldúsulnak a műanyag felületén, ezért csak rövid ideig (néhány héttől egy-két hónapig) tartó antisztatizáló hatást képesek kifejteni. Alkalmazásuk emiatt rövid időtartamra terjedő, igénytelen, egyszer használatos fóliák és tasakok előállítására korlátozódik.

A műszaki műanyagokhoz *külső antisztatikumokat* használnak, egyrészt a magas feldolgozási hőmérséklet, másrészt a kívánatos tulajdonságok hosszú időre szóló megőrzése miatt. Ezek felhasználása főleg tűz- és robbanásveszélyes környezetben terjedt el. Speciális, kimagaslóan jó vezetőképeséggel rendelkező *koromféleségek* – a sok esetben nem kívánt intenzív fekete szín mellett – a fajlagos felületi ellenállást 10^6 – 10^3 ohm értékre csökkentik. Fémszálakkal akár 10^1 ohm értéket is el lehet érni.

A tartós hatású antisztatikumok másik csoportját a *belsőleg vezető anyagok (intrinsic dissipative polymer systems – IDP)* alkotják, amelyhez a Ciba *Irgastat P* márkanévű antisztatikuma is tartozik. Az új anyag nem igényel nedvességet az antisztatikus hatáshoz. Alkalmazásával folyamatos belső vezetés garantált, a fajlagos felületi ellenállás 10^{12} – 10^8 ohmra csökkenthető. A kitűnő műszaki jellemzőket nyújtó antisztatikum más adalékokhoz viszonyított kiemelkedő előnye, hogy tiszta, száraz körülmények között fejti ki hatását. Színtelen, de egyéni igény szerint színezhető is. Fő felhasználási területei: állandóan vezetőképes rendszerek, hosszú élettartamú, többszöri felhasználásra alkalmas áruk, mint pl. irattartók, háztartási cikkek, műanyag ládák, különféle gépalkatrészek és ESD/EPA követelményeknek megfelelő felszerelések.

Antibakterizáló anyagok

A műanyagok önmagukban csak ritkán jelentenek táplálékforrást a mikroorganizmusoknak. A hozzájuk adagolt feldolgozási segédanyagok, stabilizátorok, modifikáló adalékok nedves környezetben, temperált hőmérsékleten, por vagy egyéb szennyeződések jelenlétében viszont ideális táptalajként szolgálhatnak a baktériumok számára. Klímaberendezésekben, háztartási cikkek vagy elektronikai alkatrészek felületén igen könnyen megtapadhatnak a nem kívánatos mikrobák, gombák. A hivatlan „vendégek” a műanyagok, gumik, szintetikus szálak elszíneződését, kellemetlen szag keletkezését, esztétikailag zavaró, a higiénia hiányát keltő benyomást, sőt, a mechanikai tulajdonságok romlását, a berendezések gyakoribb karbantartását és rövidebb élettartamát is okozhatják.

Ezen a területen újdonságnak számít a Ciba *Irgaguard B* márkanévű adaléka, amely a baktériumok szaporodását gátolja. Gombák ellen nyújt széles hatáskörű védelmet az *Irgaguard F* néven forgalmazott termékcsalád.

Karcállóság javítására szolgáló adalékok

A műanyag alkatrészek karcos felületéből származó hátrányoknak csak egyike az esztétikailag zavaró hatás. A műanyagfelületek módosítására többféle módszert is alkalmaznak, pl. másféle műanyaggal vagy valamilyen természetes anyaggal képeznek bevonatot a karcolódásnak kitett műanyag felületén (MISZ 2008/1. sz.).

A karcolódás által veszélyeztetett műanyag alkatrészek felületének védelmére a feldolgozáskor adalékolt segédanyagokkal próbálkoztak. Például *Erucamid* csúsztatóval, nanokaolin és wollastonit töltőanyagokkal, illetve sziloxán alapú adalékokkal vé-

geztek kísérleteket. Ezek az adalékok azonban csak igen kis igénybevételű felületeknél bizonyultak megfelelőnek, nagyobb terhelés hatására már nem voltak megbízhatóak. A Ciba új *Irgasurf SR 100* márkanevű, 2–3% mennyiségben a rendszerbe kevert adalékanyaga a karcállóság jelentős mértékű javulását eredményezte. A többi, drága adalékhoz viszonyítva a Ciba által forgalmazott karcállóságot javító adalék – a csekély mennyiség miatt is – olcsóbb, és csekély mértékű kiizzadási hajlamának köszönhetően jól lakkozható, ragasztható, és az alkatrésznek hosszú élettartamot biztosít.

Műanyagok újrafeldolgozását segítő adalékok

Az egyre nagyobb jelentőséggel bíró és az egyén felelősségét is felébresztő környezettudatos szemléletmód mindinkább a műanyag hulladékok újrahasznosítására ösztönzi a fejlett ipari társadalmat. Gyakran erősen elhasználódott, elpiszkolódott, különböző színű és típusú műanyagtermékek, illetve azok keverékének újrafeldolgozására van szükség, hogy felhasználásukkal ismét használható, új értékkel rendelkező árucikkek készüljenek. A hulladékok eredményes feldolgozásához speciális adalékokra van szükség (1. táblázat).

1. táblázat

Újrafeldolgozást segítő adalékok a Ciba kínálatában

Adalék neve	Adalék besorolása	Adalék tulajdonsága	Újrafeldolgozásra előkészített műanyag típusok
Recyclostab 411 DD	feldolgozás javítása „Easy – to-use”	feldolgozási stabilitás, tartós hőstabilitás	PE-HD, PE-LD, PP, forgács
Recyclostab 451 AR	szennyezés eltávolítása	feldolgozási stabilitás, tartós hőstabilitás (erősen szennyezett /savas keverékben)	PE-HD, PE-LD, PP, műanyagkeverék
Recyclossorb 550	UV- és fényvédelem	UV- és fényállóság, feldolgozási stabilitás, tartós hőstabilitás	PE-HD, PE-LD, PP, forgács
Recycloblend 660	szerkezeti anyag minőségének elérése	kompatibilitás, homogenitás, szagcsökkentés, tartós hőstabilitás	PP/EPDM, PC/PBT, ABS, PA, töltött polimerek

Állatok távoltartására alkalmas adalékanyagok

A szakemberek szerint egyes állatokra (rágcsálókra és rovarokra) a műanyagok virító színe, a lágyítók és a polimerek aromás illata vonzó hatást gyakorol. Ismeretes,

hogy ezek a kártevők az elektromos kábelek burkolatait, fröccsöntött műanyag székeket, műanyag ajtókat, és mindenféle útjukba kerülő rágcsálnivalót megrongálnak. De még ennél is sokkal nagyobb kárt okoznak, amikor átharapják az elektromos vezetőket, rövidzárlat előidézésével megbénítják pl. a földalatti közlekedést, gázvezetéket lyukasztanak ki vagy a külvárosban parkoló autók indítókábeleiből lakmároznak.

Az állatok magas vegyszerkoncentráció jelenlétében mutatott viselkedésének vizsgálata készítette a **C-Tech Europe** (Saint Hilaire, Franciaország) kutatócsoportját az állatokat távol tartó adalékanyagok, a *Rodrepel* és a *Termirepel* kifejlesztésére. Mindkét termék bioaktív adalékanyag, amelyek nem tartalmaznak mérgező komponenseket, a talajba kerülve nem bomlanak el, nem oldódnak fel vízben, mind az állatokra, mind a környezetre egyaránt veszélytelenek. További előnyös tulajdonságuk a kémiai semlegesség, stabilitás, alacsony gőznyomás és inert elektromos viselkedés.

A *Rodrepel*-t rágcsálók (egerek, patkányok, üregi nyúl, stb.) nyest, erdei állatok (szarvas, őz), madarak és háziállatok távoltartására fejlesztették ki. Az anyag az állatokban undort, visszataszító érzetet kelt. Az állatok ugyanis emlékeznek az őket ért kellemetlen élményre, a *Rodrepel* biokomponense irritálja a nyálkahártyájukat, a vizeletükből kiürülő anyag szaga pedig visszatartja őket az ismételt „kóstolgatástól”.

A *Rodrepel*-ben lévő bioadalék hatását a **C-Tech Europe** és a **C-Tech Corporation India** szakemberei az általuk előállított, kívül és belül eltérő színű, 120 és 50 cm átmérőjű bordázott csöveken vizsgálták. A kísérlet során bangladesi patkányok és sivatagi egerek által okozott rongálódást mértek 28 napon keresztül a csövek tömegveszteségének meghatározásával. A fekete-sárga színű, nagyméretű csöveknél a bioaktív anyagot tartalmazó cső tömegvesztesége hatszor kisebb volt (0,48%), mint az adalék nélküli csőnél (2,98%). A szürke-zöld színű, 50 cm átmérőjű csőnél a különbség kisebb volt, de az adalék védőhatását egyértelműen kimutatták: 28 nap után az adalékolt cső tömegvesztesége 0,69%, az adalék nélkülié pedig 1,91% volt.

A *Rodrepel* hatékonyságát különféle színű *kábeleken* is tesztelték. Már a külső felület bepermetezése is eredményes volt, de nőtt a hatékonyság, amikor a hatóanyagot a kábelek külső rétegébe dolgozták be.

A *Termirepel*-t rovarok (hangyák, férgek, szúnyogok, hernyók stb.) elriasztására fejlesztették ki. A bioaktív adalékanyag a nemkívánatos támadókat nem pusztítja el, hanem csak „harcképtelenné” teszi őket. A *Termirepel* olyan speciális hormonokat tartalmaz, amellyel befolyásolható a rovarok lárva- és bábállapotának időtartama, illetve a fejlődésük szabályozható, csökkenthető a falánkságuk és mérsékelhető a petezésük.

A C-Tech Corporation által szabadalmaztatott *Rodrepel* és a *Termirepel* bioaktív adalékanyagokkal készült mesterkeverékek valamennyi műanyag-feldolgozási eljárásban alkalmazhatók. EVA vagy PE-LD alapú mesterkeverék készítéséhez 5% mennyiségben adagolják extrúzióval vagy kalanderezéssel történő feldolgozáshoz, míg fröccsöntéshez és habosított PS-hez használt polietilénviaszba 50% adalékanyagot kevernek. A kártékony állatok távoltartására kifejlesztett *Rodrepel* és a *Termirepel* bioaktív adalékanyagokat tartalmazó mesterkeverékek alkalmazásának előnyei:

- az állatok elpusztítása helyett azok távoltartására szolgálnak,
- a kártékony állatokkal szemben hosszan tartó védelmet biztosítanak,

- a polimermátrixból nem vándorolnak ki,
- a kábelek külső burkolatának bevonataként költségcsökkentést eredményeznek,
- a tartós hatáshoz csekély koncentrációban is elegendőek,
- a talajba kerülve sincs környezetkárosító hatásuk.

Összeállította: Dr. Pásztor Mária

Sauerwein, R: Gut additiviert! = Kunststoff Trends, 7. k. 6. sz. 2007. p. 50–51.

Grob, M.; Dekker, E.; Diegritz, W.: Maßgeschneiderte Kunststoffe für E+E Anwendungen durch Additive. = Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK), 9. sz. 2007. p. 575–577.

Jalemques, B.: Umweltfreundliche Masterbatches für tierabweisende Produkte. = Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK), 1. sz. 2008. p. 46–48.