

## Új adalékok és új technológiák a poliolefinek feldolgozásához

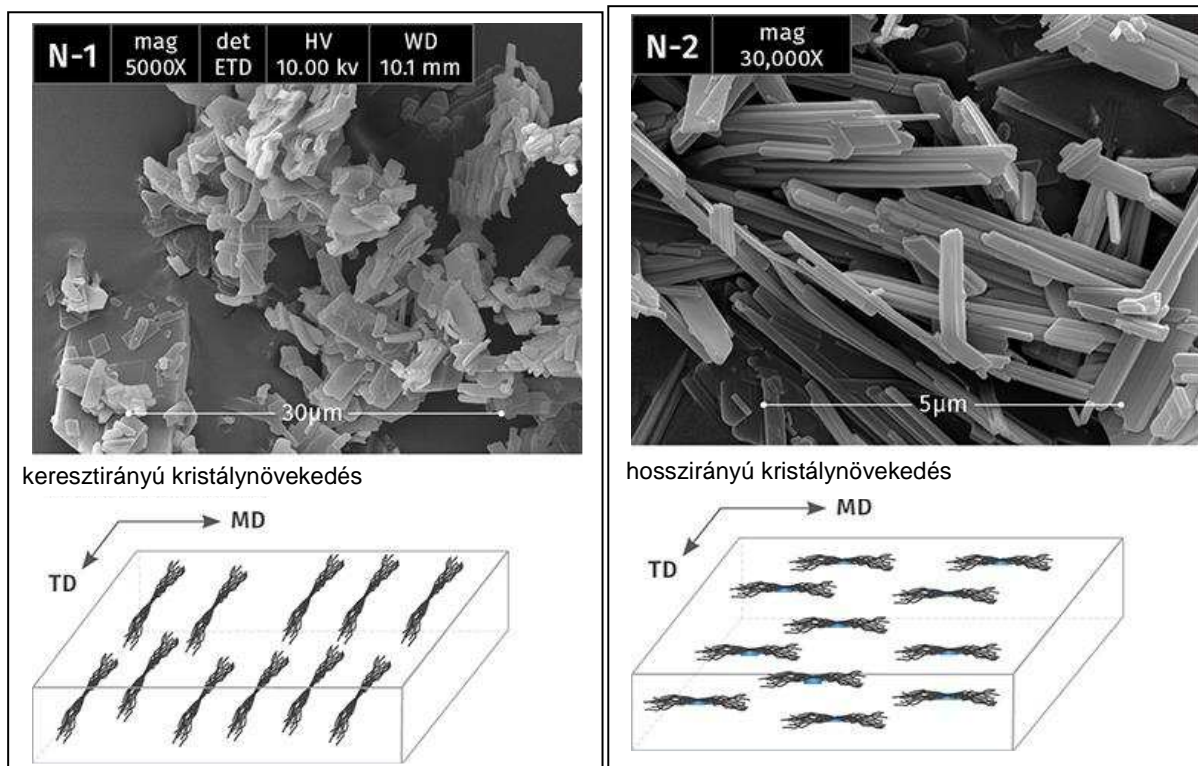
Az SPE Polyolefins 2014 nevű nemzetközi konferenciáján számos új adalékot mutattak be, amelyekkel meg lehet könnyíteni a feldolgozást vagy javítani lehet a termékek tulajdonságait. Közülük a poliolefinbe szánt új készítményekből mutatunk be néhányat.

*Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; poliolefin; új adalékok; gócképzők; stabilizátorok; töltőanyagok; kompatibilizátorok; égésgátlók.*

Az elmúlt időszakban számos olyan új adalék jelent meg a piacon, amelyek megkönnyítik a poliolefin feldolgozását vagy javítják tulajdonságaikat. Közöttük vannak egészen újszerű gócképző anyagok, amelyekkel megváltoztatható a PE-HD morfológiája, és kapcsolóanyagok, amelyek segítségével a poláros természetes rostok erősebben épülnek be az apoláros PP és PE kábelanyagokba. Ultrafinom funkcionális töltőanyagokat fejlesztettek ki PE-LLD és PE-LD fóliák gyártásához, és egy új gyártóberendezés és technológia révén a fóliagyártáskor a kalcium-karbonát töltőanyag már por formájában, közvetlenül is adagolható a fóliafúvó berendezésbe. Vékony falú fröccsöntött PP termékekhez és az autógyártásban vagy az építőiparban alkalmazott termoplasztikus olefinelasztomerekhez a korábbiaknál nagyobb UV-állóságot és hőállóságot szavatoló stabilizátorokat kínálnak. Speciális mesterkeverékek kaphatók az élelmiszeriparban alkalmazott PP záróképeségének erősítésére, a korábbiaknál nagyobb hatásfokú halogénmentes égésgátlók a fóliagyártáshoz, és még több más újdonságról is beszámoltak az SPE nemzetközi Polyolefins 2014 konferenciáján.

### Egészen újszerű gócképzők

A Milliken Chemical (Spartanburg, S.C. USA) a világon elsőként olyan gócképzőket fejlesztett ki, amelyekkel szabályozható a polietilénben a kristályosodás orientációja. A polietilén morfológiáját eddig katalizátorokkal, komonomerekkel, a molekulatömeg-eloszlás módosításával, a molekulák elágazottságával, a feldolgozási paraméterekkel befolyásolták; az új gócképzőkkel viszont azt is lehet szabályozni, hogy a részlegesen kristályos polimerben a kristályok keresztirányban vagy a gyártás irányában (hosszirányban) növekedjenek-e, ami igencsak kihat a termék tulajdonságaira.



1. ábra Gócképző hatására bekövetkező keresztirányú (TD) és hosszirányú (MD) kristálynövekedés a polietilénben

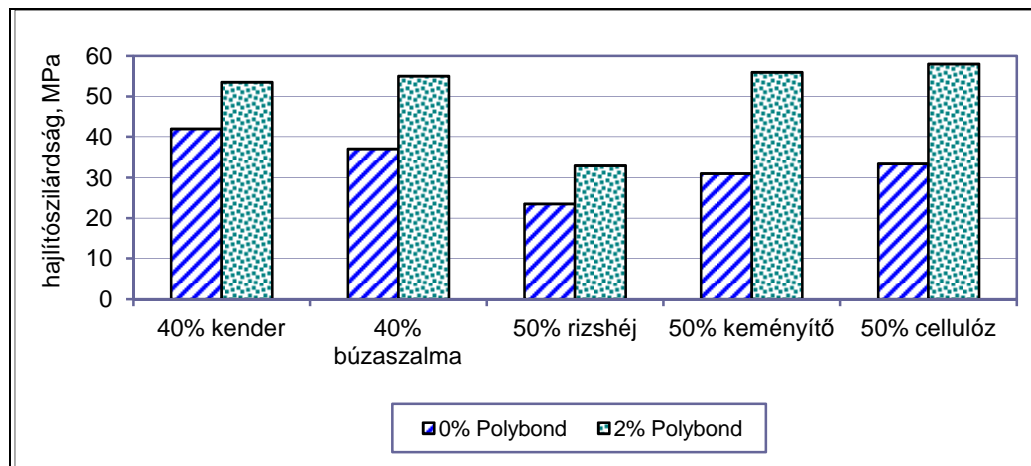
A Milliken első különleges gócképzőjét 2006 óta forgalmazza *Hyperform HPN-20E* (korábban *N-1*) jelzéssel. Ez az adalék a gyártás irányára merőleges (keresztirányú) növekedésre ösztönzi a hűlés közben képződő kristályokat (*1. ábra bal oldali képe*). Ettől csökken a PE-LLD és PE-HD fóliák, továbbá a merev falú csomagolóeszközök vízgőzáteresztése, javul a fűjt fóliák átlátszósága, csökken a sugárirányú zsugorodás; rövidebbé válik a extrúziós fúvóformázás és a fröccsöntés ciklusideje.

A második gócképző (*N-2*) éppen ellenkezőleg, gyártásirányú (hosszirányú) növekedésre kényszeríti a kristályokat (*1. ábra jobb oldali képe*). Ezáltal csökken a hosszirányú zsugorodás. Az egyelőre kísérleti termék jelzése a kereskedelmi forgalomban *Hyperform HPN-68L* lesz. Az elvégzett vizsgálatok eredményei alátámasztják azt a feltételezést, hogy általa kitágulnak majd a PE alkalmazási területei. Jelenleg elsősorban a  $0,94 \text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűségű, fröccsöntésre és fúvóformázásra szánt polietilénekhez ajánlják, amelyekből konténereket, dobozokat, rekeszeket, rakodólappokat, sporttáskákat, hordtáskákat gyártanak.

A cég szerint az N-1 és N-2 gócképző keverékeivel az alkalmazási célnak optimális mértékben, finoman lehet majd szabályozni a polietilének zsugorodását. Az N-2 valószínűleg jelentősen javítja majd a PE-HD-ből előállított csövek, fűjt fóliák, palacok, hordók, lemezek, hőformázott termékek, extrudált tömlők, rotációs öntéssel készített üreges testek, nemszőtt szálak tulajdonságait.

## Kapcsolóanyagok

Az Addivant cég (Danbury, Conn., USA), amely a Chemtura antioxidánsokat és UV stabilizátorokat gyártó üzletágából alakult ki, három új taggal bővítette kémiai úton módosított *Polybond* márkanevű poliolefinjeit, amelyeket kapcsolóanyagként és összeférhetőséget javító adalékként (kompatibilizátorként) lehet felhasználni.



2. ábra A Polybond 7200 hatása a különböző természetes szálakkal erősített PP hajlítószilárdságára

A *Polybond 7200* maleinsavanhidriddel ojtott PP homopolimer, amelyet növényi rosttal erősített PP kompaundokba ajánlanak. Az adalék segíti a poláros rost (faliszt, farost, kenderrost, rizshéj, lenszál, kenafszál, búzaszalma) optimális elosztatását az apoláros PP-ben és növeli a szálak és a mátrix közötti tapadást. Ennek köszönhetően a kompaund hajlítószilárdsága akár 60%-kal (2. ábra), hajlítómodulusa 25%-kal nő; kúszása tizedére, vízfelvétele felére csökken. Alkalmazása kiterjedhet a fröccsöntött autóalkatrészekről és háztartási eszközöktől az építőipar számára extrudált profilokig és a laminált csomagolószerekig.

A két másik kapcsolóanyag, a *Polybond 3249* és a *Polybond 3349* maleinsavanhidriddel módosított PE-LLD, amelyek segítenek elosztatni a kábel- és huzalbevonatokban a halogénmentes égésgátlóként alkalmazott magnézium- vagy alumínium-hidroxidot, emellett megőrzik a polimer eredeti tulajdonságait és az ömledék folyóképességét.

## Fóliákba szánt töltőanyagok

Az Imerys Carbonates (Roswell, GA. USA) superfinom, 1,5  $\mu\text{m}$  szemcseméretű töltőanyagot hozott forgalomba *Supercoat CaCO<sub>3</sub>* márkanevvel. Ezt a töltőanyagot márvány nedves őrlésével állítják elő és speciális felületkezeléssel látják el. Bármilyen hőre lágyuló műanyagba bekeverhető, de alkalmazását elsősorban polietilénfóliákba,

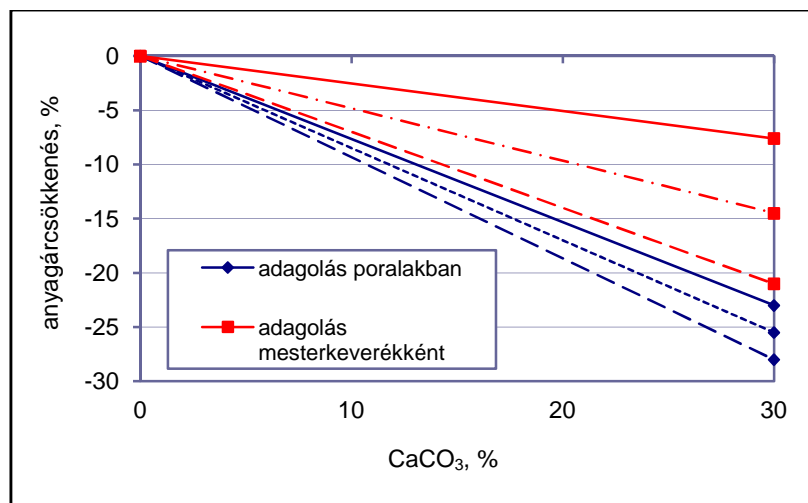
közülük is főképpen biobázisú fóliákba ajánlják. A szerves felületkezelő anyag csökkenti a nedvességfelvételt és megkönnyíti a töltőanyag eloszlását a polimermátrixban.

A braziliai Braskem cég biomasszából gyártott *SBC818 Green PE-LD*-jébe 25% Supercoat  $\text{CaCO}_3$ -at kevertek és a keverékből fóliát fújtak. A töltőanyag adta nagyobb hővezető képesség következtében a fóliatömlő gyorsabban hűlt, ami növelte a fóliabuborék stabilitását és a gyártás termelékenységét. A töltőanyag növelte a fólia dárdás ütőszilárdságát, emellett alig változtatta meg a húzószilárdságot és a nyúlást. A fólia felületi szépsége és nyomtathatósága is javult.

A Reifenhäuser Blown Film GmbH (Worms, Németország) a *kalcium-karbonát fóliába vitelére új technológiát fejlesztett ki*. A fóliagyártás szokásos módja szerint az alappolimerbe külön munkaműveletben keverik be a töltőanyagot, és a keverékből gyártott granulátumot vagy az alapgranulátum és a töltőanyagot tartalmazó mesterkeverék elegyét töltik be a fóliafúvó berendezésbe. A Reifenhäuser cégnél kifejlesztett *Ultra-Fusion technológia* ezzel szemben lehetővé teszi, hogy a por alakú töltőanyagot közvetlenül a fóliafúvó extruderbe táplálják. A cég ehhez a technológiához mono- és háromrétegű fóliák fúvására alkalmas speciális berendezést is kínál *REItruder* márkánévvel. A berendezés rendkívül pontosan adagolja a töltőanyagot, amelyet a különleges keverőelemek optimálisan oszlatnak el a polimerömlékben. A töltőanyagban maradt levegőt és a felületén megtapadt nedvességet vákuumos gázelszívó távolítja el. A  $\text{CaCO}_3$  töltőanyag fóliába vitelének számos előnye van: növeli a termelékenységet, csökkenti az ömledéknyomást, gyorsítja a fólia hűlését, optimalizálja az ömledék homogenizálását. A fújt fólia tulajdonságai is módosulnak: nő a merevség, a dárdás ütőszilárdság és az Elmendorf tépőszilárdság; javul az antiblokkoló hatás; csökken az átteresztőképesség, kicsit csökken a felületi feszültség. A nyújtatlan fólia sűrűsége nagyobb lesz. Nyújtással a sűrűség-növekedés ellensúlyozható és alkalmas módon növelhető a gázáteresztő képesség (ún. lélegző fóliát lehet ilyen módon előállítani).

Mivel a  $\text{CaCO}_3$  növeli a fólia sűrűségét, azonos felülettömegű fóliát csak a falvastagság csökkentésével lehet gyártani. Mivel a töltőanyag mennyisége nem arányosan növeli a sűrűséget, a vastagságot kisebb mértékben kell módosítani, pl. 30%  $\text{CaCO}_3$  bevitelkor kb. 20%-kal.

A töltőanyag közvetlen adagolásával energiát és költséget lehet megtakarítani. Az azonos felülettömegű töltetlen fólia alapanyagköltségeihez képest elérhető megtakaríthatást a 3. ábra érzékelteti. A számításokban az alappolimer árát 1100 EUR/t-nak, a töltött mesterkeverék árát 550–900 EUR/t közötti értéknek feltételezték. A közvetlen adagolás gazdasági előnyei egyértelműek, és a nagyobb kihozatal ezt tovább növeli. A REItruder berendezés titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ) adagolására is alkalmas. Ennek a drágább adaléknak az alkalmazásakor a költségmegtakarítás még nagyobb lehet.



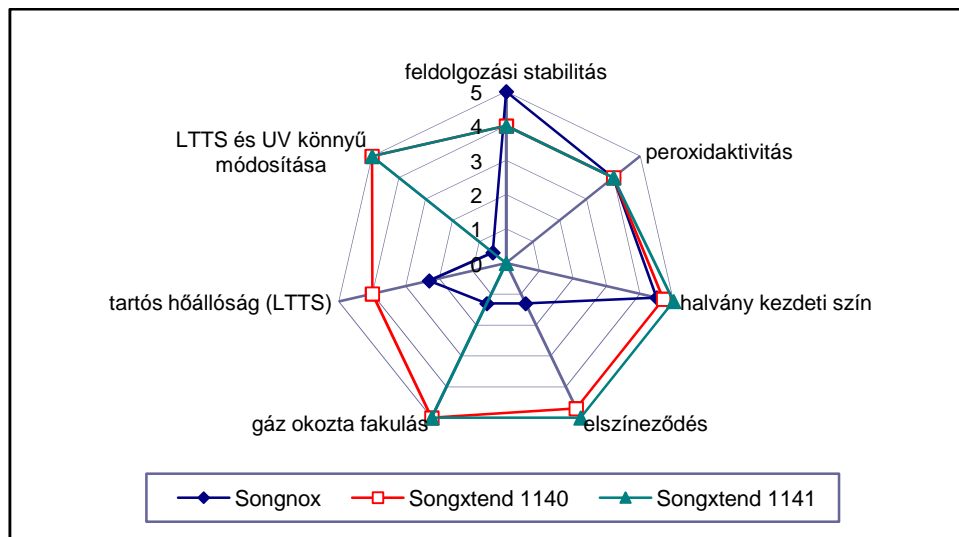
3. ábra Az azonos felülettömegű fűjt fóliák alapanyagárának csökkenése közvetlen adagolásakor a CaCO<sub>3</sub>-tartalom függvényében (a vastag vonalak az alsó-felső határértékeket, a szaggatott vonalak az átlagértékeket jelölik)

A Grace GmbH (Worms, Németország) mikronizált szilikagélt kínál PE-fóliák töltésére. A *Sylobloc P 05* jelzésű termék szintetikus amorf anyag, amelyet a cég szabadalmaztatott új szilikatechnológiájával állít elő. A mikronizált szilikagél bekeverhető mesterkeverékekbe, kompaundokba, és elsősorban kiemelkedő minőségű PE-LLD fóliák gyártóinak figyelmébe ajánlják. A nagyon kis részecskeméret és a szűk méreteloszlás következtében a fóliák optikai tulajdonságai rendkívül jók, és az adalék már kis mennyiségben nagyon jó – a talkumnál sokkal jobb – hatásfokú antiblokkoló. A fólia homályosságát 15%-kal kevésbé növeli, mint az ugyanolyan mennyiségű talkum vagy diatomaföld (kovasavtól átitatott sejtfalú moszat).

## Hőstabilizátorok

A Songwon International Americas cég (Houston, Tx, USA) a düsseldorfi K 2013 kiállításon mutatta be poliolefinekhez kifejlesztett *Songxtend* márkanévű hőstabilizátorainak két új tagját, amelyeket *vékony falú fröccsöntött PP termékekhez és szabályozott reológiával gyártott (CR, controlled rheology) PP-szálakhoz* ajánl. A cég kutatói szerint a fenolos és foszfit jellegű antioxidánsokat tartalmazó hagyományos stabilizátorcsomagok nem védik meg a színezékre érzékeny PP szálakat és a vékony falú termékeket az atmoszférában előforduló gázok (nitrogén, kipufogógázok) okozta kifakulástól. Elég nehéz megteremteni ugyanis a CT technológia alkalmazásakor fellépő peroxidos reakciók és a fröccsöntés vagy a szálhúzás folyamatának stabilitása közötti egyensúlyt, különösen alacsony színezékkoncentráció mellett. Az új *Songxtend 1141* azonban megteremti az egyensúlyt a feldolgozás stabilitása, a peroxid alacsony hatásfokú reakciói, a kis színezékkoncentráció és a gázok okozta színgyengülés között, ezért vékony falú csomagolóanyagok, nemszött textiliák, elemi és sodrott PP-szálak

gyártásához is ajánlják. A *Songxtend 1140* ugyanezt nyújtja, de még magasabb színvonalon (4. ábra). A hosszú időtartamú stabilitást és UV-állóságot a felsorolt előnyök csökkenése nélkül gátolt amin típusú (HALS) fénystabilizátorok, pl. a Sabo S.p.a. (Levate, Olaszország) *SaboStab UV 119* nevű termékének hozzáadásával lehet biztosítani.



4. ábra A Songwon cég stabilizátorainak hatása vékony falú fröccsöntött PP edények és PP szálak gyártásakor és alkalmazásakor (LTTS: long term thermal stability = tartós hőállóság)

A Cytex Industries, Inc. (Woodland Park, N.J., USA) termoplasztikus poliolefinok (TPO-k) stabilizálására kínál két új terméket. A *Cyasorb Cynergy Solutions* márkanevű stabilizátorok *V sorozatát* gépkocsik belső téri alkalmazására fejlesztették ki olyan alkatrészek gyártásához, amelyeknek hosszú élettartam mellett kell magas hőmérsékletet és erős UV-sugárzást elviselniük. A *B877* jelzésű terméket építőipari alkalmazásra szánják, pl. tetőszigetelő fóliák stabilizálására, amelyek élettartamát legalább 30 évig kell szavatolni. Mindkettő a HALS vegyületek új generációját képviseli. Ezek a korábbi típusoknál sokszorososan jobban összeférnek az apoláros műanyagokkal (TPO/PP) és sokkal jobban oldódnak bennük, ezért nagyobb mennyiségben lehet őket hozzájuk keverni, és hatásuk is nagyobb. Az első generációs HALS vegyületektől eltérően – amelyeknek migráció útján néha 0,30%-a is veszendőbe ment – nem vándorolnak ki a felületre.

A *V sorozat* kitűnő hőstabilizáló tulajdonságát bizonyítja a TPO elemek tartós színe és fénye. 150 °C-on 2000 h után ez a stabilizátor megőrzi az elemek színét, a teljes színváltozás,  $\Delta E < 1$ , és a kezdeti felületi fényesség 80%-a is megmarad, emellett jó időjárás-állóságot is biztosít: A stabilizátort tartalmazó elemekből nagyon kevés illékony anyag (VOC) szabadul fel, ezért a gépkocsi belsejében felületi lecsapódás (fogging) sem észlelhető.

A B877 stabilizátor ugyancsak nagy időjárás-állóságot és hőállóságot ad a építőiparban alkalmazott TPO és PP elemeknek. Amikor egy kis modulusú TPO-t (amely 20% magnézium-oxidot, 3% titán-dioxidot, 0,15% antioxidánst és 1,3% B877 stabilizátort tartalmazott) ASTM G155 szabvány szerinti gyorsított mesterséges időjárás-állósági (ciklusos xenonlímpás és esőztetéses) vizsgálatnak vetettek alá, 10 000 óra után a vizsgált elemek színe mindössze egy egységgel változott. Két ugyancsak kis modulusú, kereskedelmi forgalomban kapható TPO-t a floridai időjárást szimuláló mesterséges időjárás-állósági vizsgálatban egy 0,75% B877 stabilizátort és 4% TiO<sub>2</sub>-t tartalmazó TPO-val hasonlítottak össze. Az előbbieket szakítószilárdsága 10 000 óra után az eredeti érték 35%-ára csökkent, az utóbbi megőrizte annak 85%-át.

## Egyéb újdonságok

A Ferro Corp. (Cleveland, USA) egy általános polimerhordozóba 40% funkcióstöltőanyagot dolgozott be, és ezt a keveréket *Optum EV-0437BC* néven *záróképességet javító mesterkeverékként* forgalmazza. Ez az adalék PP-ből készített és élelmiszerek csomagolására gyártott csomagolóeszközökben részben vagy egészben helyettesítheti a lényegesen drágább zárórendszereket, pl. a bevonatokat, a többrétegű fóliákat vagy a felületre gőzölt fémréteget. Az adalékot feldolgozáskor az ömledékbe kell keverni, és bevihető bármilyen rugalmas vagy merev csomagolóeszköz anyagába. Más töltőanyagokhoz képest (pl. módosítás nélküli vagy módosított nanoagyaggal összehasonlítva) a nem nanoméretű *Optum* nagyobb mértékben csökkenti a PP fóliák vízgőz- és oxigénáteresztését. Ez az adalék kitűnő záróképességet mutatott gőzzel végzett sterilizáláskor is.

A Croda cég (Edison, N.J. USA) új telített zsírsavamid csúsztatója hosszú ideig megvédi a PE és PP fóliákban vagy az ezekből készített csomagolóeszközökben forgalmazott élelmiszerek eredeti szagát és ízét. Az *Incroslip SL* jelzésű adalék hasonló frikciós és karcállósági tulajdonságokat ad a polimereknek, mint az erukamid vagy az oleamid, de nagyobb az oxidatív stabilitása és jobbak az organoleptikus tulajdonságai. Fóliás kísérletekben színállósága is meghaladta az erukamidét. Az *SL-tartalmú* fóliák csúszása – eltérően az erukamidtól – napfény hatására sem csökkent. Hőkezelés vagy UV besugárzás alatt *SL-tartalmú* PP lapokon nem észleltek felületre vándorlást. Ez az adalék is jó záróképességet adott vízgőzzel végzett sterilizáláskor.

A Specialities Inc. (Shelton, Conn. USA) két szokatlan összetételű foszfonátjával polietilénfóliák és vékony falú fröccsöntött termékek éghetőségét lehet csökkenteni. Ezek a termékek a hagyományos halogénes égésgátlók és a halogénmentes aminoéterbázisú égésgátlók közötti teret hivatottak kitölteni. Az *Aflammit PCO 700* és *PCO 800* jelzésű adalékot alapos vizsgálatnak vetették alá. Halogénmentes égésgátlóval először sikerült olyan fóliát előállítani, amely bármilyen vastagságban kielégítette a legfontosabb éghetőségi vizsgálatok követelményeit úgy, hogy a fólia megtartotta átlátszóságát és jó mechanikai tulajdonságait. Ezeket a foszfonátokat vastagabb falú poliolefin-termékek anyagába is be lehet keverni, és lehetséges, hogy az ilyen keverékek kielégí-

tik majd azokat a speciális követelményeket is, amelyeket felhabosodó égésgátlókkal nem lehet teljesíteni.

A Daikin Chemicals (Orangeburg, N.Y., USA) PE-fóliák gyártásához kínál feloldozást segítő adalékot, amelyet fóliák laminálásához lehet alkalmazni gélképződés nélkül. A *Dai-EI DA-910* jelű adalék alapja egy funkcionált fluorelasztomer, és főképpen mPE-LLD és PE-LLD-ben gazdag keverékekben lehet hasznos. Azt állítják, hogy a korábbi hasonló célú készítményeknél 50%-kal kisebb mennyiségben adagolva akadályozza meg az ömledéktörést.

Összeállította: Pál Károlyné

Manolis Sherman, L.: Polyolefin additives: pushing the limits in films & molded parts = *Plastics Technology*, 2014. júl. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)

Wiechmann, R.: Calciumcarbonat veredelt Blasfolien = *Kunststoffe*, 105. k. 1. sz. 2015. p. 41–43.