

3.8 | Trendek és kilátások a műanyagadalékok területén

Tárgyszavak: felhasználás; színezékek; stabilizátorok; égésgátlók; töltőanyagok; gyártók; márkanevek.

Az adalékok növekvő fontossága a műanyag-feldolgozásban

Az adalékok elengedhetetlen alkotórészeivé váltak a műanyagoknak. Növelik a műanyagok értékét azzal, hogy javítják feldolgozhatóságukat, stabilitásukat, küllemüket stb. Ezzel javul a termékek tulajdonság/árviszonya. Az utóbbi években a fejlesztés egyre könnyebben kezelhető és környezetkímélő adalékok kialakítására törekszik. A gyártók egyre közelebbi kapcsolatot igyekeznek kialakítani vevőikkel, ami testre szabott termékek kifejlesztéséhez vezet. A cégek igyekeznek arra a területre koncentrálni, amelyen a legjobbak, és abban megpróbálnak globális jelenlétet elérni, hogy mindenütt azonos minőségű árut kínálhassanak.

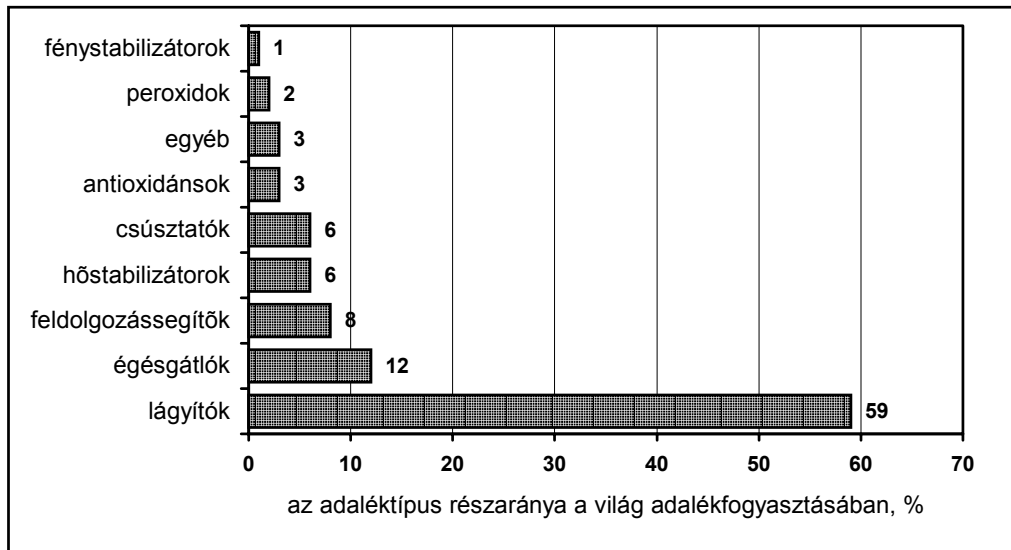
Nehéz képet alkotni a műanyagadalékok felhasználásának mennyiségéről, mert nagyon különböző anyagokról van szó, és egyes statisztikákban pl. a töltőanyagok nem is szerepelnek, vagy nem műanyagadalékként (pl. a pigmentek esetében) szerepeltetik őket. Esetenként átfedések is adódnak, hiszen pl. a kormot használják töltőanyagként, pigmentként és antisztatikumként is. A töltőanyagokat és a pigmenteket leszámítva a többi adalékot durván három csoportba lehet osztani:

- feldolgozási segédanyagok (pl. viaszok, csúsztatóanyagok),
- tulajdonságjavítók (pl. ütésállóság-növelők),
- műanyagot módosító anyagok (pl. lágyítók).

Ennek a három anyagcsoportnak a termelése 2001-ben kb. 8,5 M t volt, amelynek 10%-a az első, 20%-a a második, 70%-a a harmadik csoportba sorolható. A felhasználás éves növekedési üteme mintegy 4% volt, míg a hőre lágyuló műanyagok felhasználása 1996 és 2000 között évi 4,9%-kal nőtt. Feltehető, hogy hosszú távon a két növekedési ütem kiegyenlítődik. Regionálisan tekintve bizonyos területeken (pl. Ázsiában vagy Latin-Amerikában) az

átlagosnál jóval nagyobb a növekedési ütem – ezért a globális jelenlétre törekvő cégeknek ezeken a területeken erősíteni kell piaci munkájukat.

Az adalékanyagok majdnem háromnegyedét (73%-át) a PVC-gyártáshoz, 10%-át poliolefinokhoz, 5%-át sztirolpolimerekhez, 12%-át a többi műanyaghoz használják fel. Az adalékok világpiacának mintegy 60%-át a lágyítók teszik ki (1. ábra). Ha a töltőanyagokat az adalékok közé sorolják, ezek kerülnek az élre (2. ábra). A töltőanyagok 10 M t-ás világtermelésének több mint a fele kerül PVC alapanyagba.

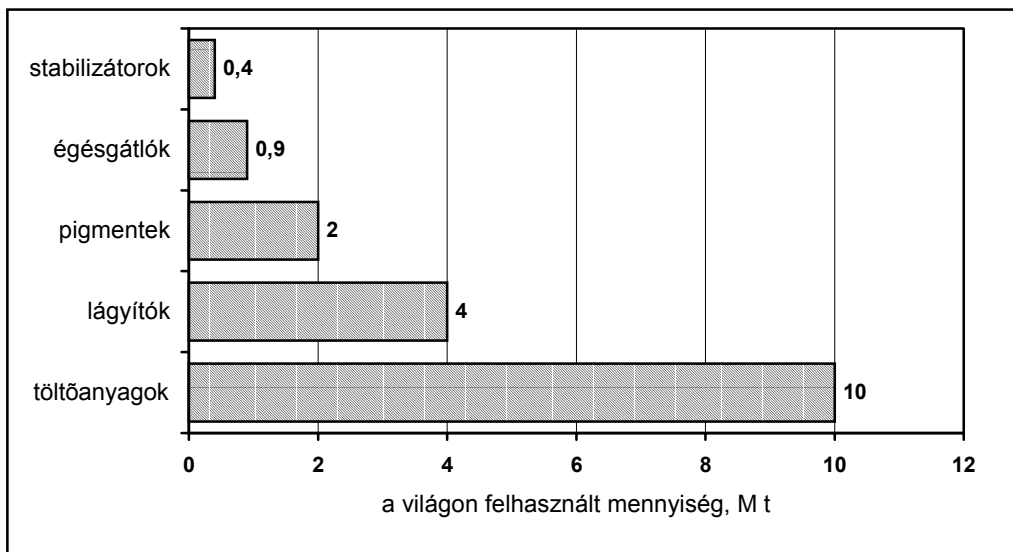


1. ábra A világ műanyagadalék-termelésének típusok szerinti megoszlása 2001-ben

Európában a világon gyártott adalékok mintegy negyedét használják fel. A poliolefinokba kevert adalékok közül sorrendben a legtöbbet a stabilizátorokból használják fel (38%), ezeket követik a csúsztatók és a blokkolásgátló anyagok (25%), a göcképzők (16%), az antisztatikumok (10%) és végül a peroxidok (6%).

1997-ben kb. 350 adalékgyártó cég volt világszerte, ami mára a felvásárlások és összeolvadások révén kb. 300-ra csökkent. A legnagyobbak között van a Röhm/Degussa, a Rohm és Haas/Morton, az Akzo/Acros, az Albermale/Ferro, a Rhodia/Albright and Wilson, az Imerys/ECC, a Ciba/Witco. Ez a tendencia feltehetően tovább erősödik a magas fejlesztési költségek és a globalizációs törekvések miatt.

A továbbiakban áttekintést adunk a legfontosabb adalékfajták legújabb fejlesztéseiről. A bemutatott adalékfajtákat, ezek márkaneveit és gyártóit az 1. táblázat foglalja össze.



2. ábra A világon felhasznált néhány adalékfajta mennyisége 2001-ben

1. táblázat

Az áttekintésben szereplő adalékok, ezek márkanéve és gyártója

Termék	Márkanév	Gyártó
Titán-dioxid	Tronox CR	Kerr-M Gee Pigments
Lézerérzékeny pigmentek	Iridin LS	Merck
Speciális hatású pigmentek	Magic Green K 9811	BASF
Ultramarin pigmentek	Premier XS	Holliday Pigments
Poliolefin pigmentek	Cromophtal	Ciba Specialty Chemcials
Színezékek átlátszó színezéshez	ClearTint	Milliken
UI-elnyelő	Clear Shield	Milliken
Kapszulázott korom	Black Pearls 4890	Cabot
PVC stabilizátor	OBS	Crompton Corporation, Chemson Polymer Additive
PVC stabilizátor	Stabilox CZ 2913 GN	Cognis
PVC stabilizátor (folyékony)	Anox 1315	Great Lakes
PVC stabilizátor (egy csomagban)	NDB	Great Lakes
Égésgátló (brómozott)	FR 1808	Dead Sea Bromine
Égésgátló (melamin)	Melapur 200	DSM
Égésgátló szinergista	cink-szulfid	Sachleben Chemie
Égésgátló (vörös foszfor alapú)	Exolit	Clariant
Kalcinált kaolin	Dorkafill	Dorfner
Kalcinált kaolin	Polarite 402	Imerys
Kalcium-karbonát	Mikhart MU 08	Provencale
Kalcium-karbonát	Filmlink 450	Imerys
Kvarc	Tremin 939	Quarzwerke
Ultranagy molekulatömegű polietilén	GUR UHMW-PE	Ticona

Színezékek

Európában évente mintegy 750 E t színezéket használnak fel, amelynek legnagyobb részét a titán-dioxid és a korom teszi ki. A fejlesztések arra irányulnak, hogy az előállítási módszerek minél könnyebbek és környezetkímélőbbek legyenek, a termékek pedig minél könnyebben kezelhetők és diszpergálhatóak. Próbálják helyettesíteni a nehézfémeket, csökkenteni a migrációs hajlamot, és gyors ütemben fejlesztik a különleges hatást keltő pigmenteket. Műszakilag nézve egyáltalán nem könnyű a nehézfém-tartalmú (pl. kadmiumalapú) pigmenteket kiváltani, különösen akkor, ha a cserének gazdaságosnak is kell lennie. A legtöbb alternatív színezék kevésbé stabil vagy kevésbé erősen színez. A kadmiumpigmenteken végzett alaposabb vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy azok kis oldékonyságuk miatt nem jelentenek igazán nagy veszélyt sem az egészségre, sem a környezetre, hiszen ezzel az erővel a bárium-szulfátot is betilthatnák. A kadmiumpigmentek esetleges veszélyességére a jól oldható kadmiumvegyületek egészségre ártalmas voltából következtek.

Mióta a németországi Kerr-M Gee Pigments cég átvette a Bayer AG titán-dioxiddal kapcsolatos tevékenységét 1998-ban, a világ legnagyobb TiO_2 szállítóinak egyikévé nőtte ki magát. Tronox CR típusú pigmentjeik különböző felületkezelések után szinte minden műanyagtípussal összeférhetők és jól diszpergálhatóak. Az előállítás során keletkező híg savakat teljes mértékben újrahasznosítják, ezzel is csökkentik a környezetre gyakorolt negatív hatást.

A Merck cég az utóbbi 10 évben intenzíven fejlesztette a lézerjelöléshez (markírozáshoz) használt pigmenteket, és piacvezető pozícióra tett szert. Egyik újdonsága segítségével színes lézerjelzéseket is lehet műanyag felületére vinni. Öntapadó fóliával speciális, kontrasztot és színt adó pigmentet (Iridoin LS) visznek fel a feliratozandó felületre. A transzferfólia színeképző rétege 1064 nm hullámhosszú Nd-YAG lézer hatására reagál, és átkerül a műanyag felszínére.

A BASF újonnan kifejlesztett, ún. Variochrom sorozatához tartozó pigmentek különleges hatásúak: színük a beesési szögtől függően változik (pl. zöldtől pirosig). Ezt vascsillám lemezzkék alkalmazásával érik el, a vas-oxid és szilícium-oxid rétegeken bekövetkező fénytörés és interferencia kihasználásával. A hagyományos Cu-ftalocianin pigmentek rontják a velük színezett PE-HD tárgyak alaktartóságát. A BASF új kék színezéke (Heliogen Blau K 6915) ezzel szemben nem okoz vetemedést a nagy felületű fröccsöntött tárgyakon, pl. a palacktároló rekeszekben.

Az ultramarin pigmentek területén a brit Holliday Pigments cég a piacvezető, amelynek igen nagy színező képességű új pigmentjei jelentek meg (Premier XS). A pigmentek között vannak vörös (XSR) és zöld (XSG) színárnyalatúak. Azonos fedőképesség eléréséhez ezekből a pigmentekből kevesebbet kell a rendszerhez hozzáadni. Az egyik speciális típusnak (DXS) na

gyon kicsi a nedvességfelvétele. Ebből koncentrált színezőpaszták készíthetők olyan nedvességérzékeny polimerekhez, mint a PET vagy a polikarbonát.

A Ciba Specialty Chemicals cég (Basel) két éve vezetett be egy új pigment sorozatot (Chromophtal 2000) poliolefinekhez és vinilpolimerekhez. Ennek új tagja a vörös színű Chromophtal Red 028, amely kombinálja a már korábban is ismert Chromophtal 2030 jó színező képességét azzal, hogy nem okoz vetemedést a polietilénben – ezt korábban csak szerves pigmentekkel sikerült elérni. A műszaki műanyagokban általánosan alkalmazott Oracet Yellow GHS pigment most egy szabadon folyó, pormentes változatban is elérhető. Az új változat minden tulajdonsága megegyezik a korábbiéval, csak könnyebben kezelhető és adagolható. Annak érdekében, hogy nőjön a vevők bizalma, és közvetlenül telessenek fel a gyártóknak kérdéseket, a Ciba Specialty Chemicals belépett a www.specialchem.com honlapra.

A színezékek és a pigmentek közötti átmenetet jelenti a Milliken cég (Gent, Belgium) polipropilénhez kifejlesztett ClearTint sorozata, amelyben oligomer adalékokkal javítják az esztétikai tulajdonságokat és csökkentik a migrációs hajlamot. Megfelelő UI-elnyelőkkel kombinálva (ClearShield) ezek a színezékek PET palackokban (pl. söröspalackokban) is alkalmazhatók.

A Cabot cég új, kapszulázott koromtípusa (Black Pearls 4890) különösen alkalmas fekete színű műszaki műanyagok készítésére, mert könnyen feldolgozható, jó felületminőséget és jó mechanikai jellemzőket ad. A Cabot az interneten keresztül (www.cabot-copr.com) online oktatási lehetőséget kínál fekete pigmentjei alkalmazására.

Stabilizátorok

2001-ben világszerte mintegy 850 E t stabilizátort használtak fel, amelynek kb. 70%-át a PVC stabilizátorok tették ki. Mivel a törvényi szabályozás egyre inkább korlátozza a nehézfém tartalmú stabilizátorok alkalmazását, nő a szerves stabilizátorok szerepe. Ezeket általában szinergikus hatású, ún. kostabilizátorokkal együtt, multifunkciós adalékként alkalmazzák, amelyek pl. egyszerre nyújtanak védelmet a fényel és az oxidációval szemben.

Az érezhető ellenkezés dacára a PVC felhasználása világszerte nő; 2010-re mintegy 35 M t-ás felhasználást prognosztizáltak. A fejlett országokban a fejenkénti felhasználás 15 kg körül van, a fejlődő országokban viszont még csak 2 kg/fő, tehát további növekedés várható. Hasonló változások várhatók a PVC adalékok területén is. 2000-ben PVC-hez a világon 280 E t hőstabilizátort és 18 E fénystabilizátort, ebből Európában 150 E, ill. 6 E t-t használtak fel. Néhány országban tiltó rendeletekkel próbálják korlátozni a környezetet terhelő, nehézfém tartalmú (Pb, Zn, Cd) stabilizátorok felhasználását. Skandináviában 2001-től, a Benelux államokban 2002-től betiltják az ólom tartalmú stabilizátorokat, és az európai autógyártás 2003-tól átáll az ólommentes kábelek gyártására. Jelenleg a leghasználhatóbb alternatívát a

kalcium-cink alapú stabilizátorok jelentik, bár ezek a szükséges kostabilizátorok (poliolok és foszfitok) miatt elég bonyolultak, és drágábbak is. Folyamatban van teljesen szerves alapú stabilizátorok kifejlesztése is PVC csövekhez.

Mindez nem változtat azonban a tényen, hogy a PVC-rendszerekben akárcsak eddig, a közeljövőben is megőrzi vezető helyüket az ólomtartalmú stabilizátorok. Európában 1998-ban PVC-hez 112 E t ólomstabilizátort, emellett 15 E t szerves ónstabilizátort, 15 E t vegyes fémtartalmú és 0,05 E t kadmiumtartalmú stabilizátort használtak fel. A jövőben kifejlesztendő multifunkciós stabilizátorrendszerek valószínűleg kiszorítják majd a jelenleg uralkodó nehézfém-tartalmú stabilizátorokat. Ezeknek az eddigieknél jobb migrációs és színtabilitási tulajdonságaik lesznek, és ún. egycsomagos megoldásokkal könnyebben lehet majd kezelni őket. Az Európai Stabilizátorgyártók Szövetségének (ESPA) becslése szerint 2010-ben még 80 E t ólomtartalmú stabilizátort fognak felhasználni.

A Crompton and Knowles Corporation és a Witco Corporation 1999-ben Crompton Corporation néven egyesült (www.crompton-corp.com). Egyik új fejlesztésük egy szerves PVC stabilizátor (neve: OBS) csövek gyártásához. Szinergetikus hatású kostabilizátorok segítségével szinte tetszőleges gyártóberendezésen homogén és nagy értékű csöveket és csőköti elemeket lehet előállítani. Az anyag környezetkímélő, és kielégíti a legszigorúbb törvényi követelményeket is.

A Henkel KG 100%-os tulajdonában levő Cognis cég (Roermond, Hollandia) 1999-ben jött létre, és egyik újonnan kifejlesztett terméke egy Ca/Zn stabilizátor (Stabilox CZ 2913), amelyből 10%-kal kevesebbet kell adagolni hasonló eredmény eléréséhez, mint a hagyományos Pb stabilizátorrendszerből.

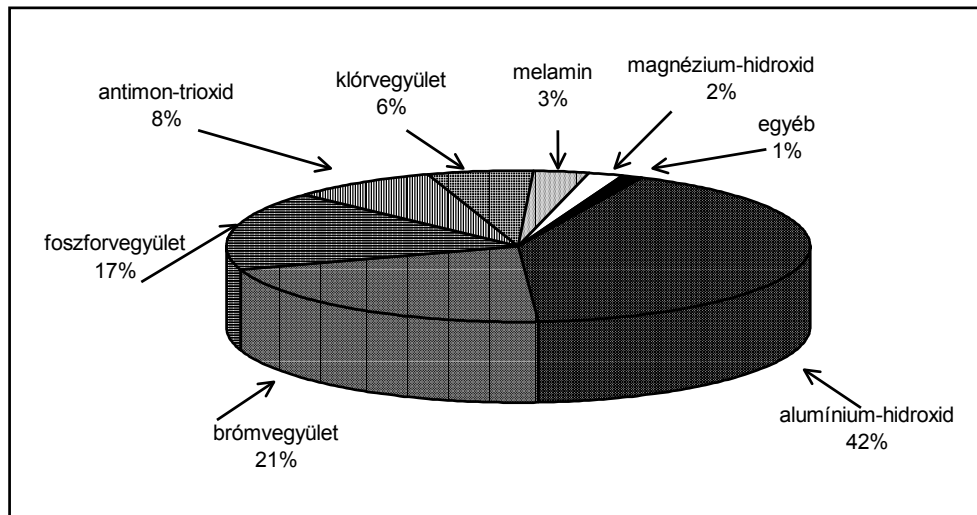
Az amerikai Great Lakes cég számos stabilizátort kínál különféle műanyagokhoz, közte egy különleges, folyékony típust (Anox 1315) PVC-hez és formulált (egycsomagos) preparátumokat is, amelyek az alkalmazástól függően más komponenseket is tartalmaznak (NDB típus).

Égészátlók

Az elmúlt években alagutakban, metróvonalakon, repülőtereken bekövetkezett tüzek, amelyekben jelentős szerepet játszott az égő műanyag, nagymértékben hozzájárultak ahhoz, hogy megnőtt az igény a csökkentett éghetőségű műanyagok iránt. A gyenge éghetőség mellett megkövetelik a csak csekély füstképződést és az égésgázok mérsékelt toxicitását – mégpedig ha lehet, változatlan optikai, mechanikai és villamos tulajdonságok mellett. Ez műszakilag igen nehéz feladat, mert a követelmények egymásnak részben ellentmondanak, és a polimerek rendkívül eltérően viselkednek a tűzben.

A világpiacon 2000-ben több mint 900 E t égészátlót termeltek, amelynek legnagyobb része mennyiségileg az alumínium-oxid-trihidrát (alumínium-hidroxid, ATH) (3. ábra). Értékük szerint a brómtartalmú égészátlóké a vezető

szerep (39%). Miután az 1990-es években betiltották a klórtartalmú égésgátlókat, a brómtartalmúak kerültek ösztűz alá. Európában ezeket középtávon valószínűleg betiltják, bár brómozott indánszármazékokból kifejlesztettek olyan terméket (FR 1808, Dead Sea Bromine), amely sem az egészségre, sem a környezetre nem káros. Ezek a típusok hőstabilak és műszaki műanyagokba is bekeverhetők.



3. ábra A világon felhasznált égésgátlók típus szerinti megoszlása 2000-ben

Érthető módon a fejlesztés a halogénmentes, vagy legalábbis minimális mennyiségű halogént tartalmazó rendszerek kifejlesztésére irányul. Japán szabadalmak jelentek meg melaminvegyületekről (pl. melamin-cianurát), amelyeket magukban vagy más égésgátlókkal [pl. $Mg(OH)_2$ -dal], esetleg más töltőanyagokkal, pl. talkummal is lehet együtt alkalmazni. A melamin-polifoszfát (Melapur 200, DSM) jó hőstabilitása miatt műszaki műanyagokban, pl. PA 66-ban is alkalmazható.

A halogénmentes, környezetkímélő égésgátlók közé tartoznak a fém-hidroxidok (ATH, MH), de ezekből sokat kell használni (>60 tömeg%), és így rontják a mechanikai jellemzőket. Másik előnyük viszont a füstcsökkentő képességük. Megfelelő felületkezeléssel és kompatibilizáló szerekkel (pl. maleinsavanhidriddel) a mechanikai tulajdonságok romlása is nagyrészt ellen-súlyozható, így ezek a termékek már sikerrel alkalmazhatók a kábeliparban.

Bizonyos égésgátlók nem önmagukban, hanem kombinációban (szinergistaként) működnek. A cink-szulfid (gyártó: Sachtleben Chemie) bizonyos esetekben helyettesítheti a sokat támadott antimon-trioxidot. A poliamid-hoz nagyon jól bevált egy vörös foszfor alapú égésgátló (Exolit, gyártója a Clariant), amely 50%-os mennyiségben kiváló hatású.

Az orosz úrhajózási technológia egyik mellékterméke egy habosodó anyag (Noflan CFB), amelyet 14–30%-ban a műanyaghoz adva tűz esetén gáztömör védőréteget képez a felszínen, ezzel megakadályozza a tűz terjedését és a füstfejlődést.

Töltőanyagok

2000-ben világszerte mintegy 10 M t töltőanyagot állítottak elő, amelynek mintegy 66%-a kalcium-karbonát, 6-6%-a kaolin, ill. talkum, 3%-a wollastonit, 19%-a egyéb töltőanyag. A töltőanyagok legnagyobb része PVC-be, telítetlen poliészterbe és poliolefinbe kerül. A talkumot elsősorban polipropilénben, a kaolint poliamidban és elasztomerekben használják. A wollastonit tű alakú, ezért viszonylag olcsó erősítő töltőanyagként lehet használni polipropilénben, poliamidban és PUR-RIM alkalmazásokban. Egyéb töltőanyagok, mint a bárium-szulfát, a csillám vagy a kvarc jelenleg alárendelt szerepet játszanak, de jelentőségük nő. A piacon meghatározó szerepet fog játszani néhány nagyobb gyártó, mint pl. az Omya, a Luzenac, az Imerys, a DAM vagy a Quarzwerke.

Az adott töltőanyag elfogadottságát befolyásolja a vele elérhető tulajdonság/ár arány, a töltőanyag tisztasága és elérhetősége. Igen fontos szerepet játszik a töltőanyag szemcse alakja, amelyet az ún. tengelyhányadossal jellemeznek. A tengelyhányad szabja meg elsősorban az elérhető erősítő hatást, a szemcseméret-eloszlás pedig az ütésállóságra, ill. a hőtágulási tényezőre van hatással. A fejlesztés iránya a mikronizált, nagy tengelyhányaddal rendelkező töltő/erősítőanyagok alkalmazása. Ennek szélső eseteit jelzik a nanokompozitok, ahol a nanoméretű agyagrészecskék tengelyhányada az 1000-es értéket is elérheti. Az ilyen kompozitok 5% töltőanyag-tartalom mellett olyan tulajdonságjavulást eredményeznek, mint a hagyományos töltőanyagok 30% töltöttségi foknál.

A szokásos töltőanyagok minőségét is folyamatosan javítják pl. különleges őrléssel, felületkezeléssel, kompaktálással. Különleges, szilánnal kezelt kaolinok (pl. a Dorkafill 60 a Dorfner-től, Polarite 402 az Imerystől) jól alkalmazhatók poliamidokban, polipropilénben (karcállóság) vagy PBT-ben. Polietilénfóliákhoz kifejlesztettek egy új, rendkívül finom és agglomerációmentes kalcium-karbonátot (Mikhart MU 08, gyártó: Provencale), az Imerys cég Filmlink 450 típusát pedig különleges, „lélegző” fóliákhoz ajánlják. A Quarzwerke egy különleges, szublimációs eljárással előállított kvarctípusa (Tremin 939) pedig különösen jól használható erősítő/töltőanyagként PUR-RIM rendszerekben.

Maga a műanyag is használható töltőanyagként: a Dorfner cég különböző színezett telítetlen poliésztergranulátumokat ajánl poliészterfelületek dekorálására. A Ticona cég ultranagy molekulatömegű polietilénpora (GUR UHMW-PE mikropor) adalékként nagymértékben javítja más műanyagok kopásállóságát, ütésállóságát és javítja a csúszási jellemzőiket. Ezt az új adalékot alkalmazzák

a mikroszűrésben és bevonatokhoz is. Az adalék szemcsemérete 30–60 µm. A finom szemcséket különösen jól lehet felületek mattítására használni. A szemcsék közel gömb alakúak, és felszínük sima. A por jól diszpergálható, és jól tapad más műanyagokhoz. Más hőre lágyuló műanyagoktól eltérően ezt nem kell bekeverés előtt tovább őrölni.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Hohenberger, W.: Additive: Trends und Perspektive. = Kunststoffe, 92. k. 5. sz. 2002. p. 86–91.

Funktional Additive bieten Vorzüge. = Kunststoffe, 91. k. 11. sz. 2001. p. 93.

HÍR

Berendezés habosított műanyag hulladék újrafeldolgozására előzetes aprítás nélkül

A műanyag csomagolóeszközök között egyre több habosított műanyag formadarab jelenik meg, ami növeli a habosított műanyag hulladék mennyiségét. Egyes feldolgozó-gyártók már felkészültek a habosított műanyag csomagolóeszközök, pl. tálcák, tányérok, szigetelőelemek újrafeldolgozására. A Davis Standard cég pl. olyan extrudert fejlesztett ki, amelyben két különböző átmérőjű extrudercsiga helyezkedik el. A habosított formadarabok aprítása már a hűtött, bordázott és állítható késeket tartalmazó etetőtölcsérben megkezdődik. Az extruderhez különböző kiegészítő egységek tartoznak, ezek feleslegessé teszik az előzetes aprítást, őrlést és tömörítést, így az eljárás gazdaságosabbá tehető. A nagyobb átmérőjű extrudercsigában következik be a műanyag hulladék keveredése és durva aprítása, a kisebb átmérőjű csigában megömlesztik és gáztalanítják a vegyes hulladékot. A két csiga között az anyagot egy speciális kiképzésű és helyzetű tölcsér vezeti át.

(European Plastics News, 29. k. 4. sz. 2002. p. 29.)