

## A polipropilén nukleáló és átlátszóságot növelő adalékai

A polipropilént (PP) széles körben használják, kiváló tulajdonságai miatt. A PP fizikai, mechanikai és optikai tulajdonságai tovább optimalizálhatók nukleáló és átlátszóságot növelő adalékokkal. Ezek az adalékok a PP feldolgozása közben a kristályosodás folyamatában vesznek részt.

*Tárgyszavak: polipropilén, műanyag-feldolgozás, nukleáló szerek, átlátszóságot növelő adalékok, kristályosodás.*

### A PP kristályosodása

A PP-t a propilén polimerizációjával állítják elő, a metil csoportok elhelyezkedésétől függően háromféle láncszerkezet képződik: ataktikus, izotaktikus és szindiotaktikus.

A polimer kristályosságát az alábbiak jellemzik:

- a kristályok formája és mennyisége,
- a kristályosság aránya és végső állapota,
- a kristályok orientációja, irányultsága.

Az izotaktikus PP egy részlegesen kristályos polimer, amelynek kiváló a teljesítmény/költség aránya. A *Spheripol* technológiával előállított PP-k izotaktikus indexe meghaladja a 97%-ot.

Az iPP izotaktikus indexe közvetlenül a kristályosság mértékétől függ és meghatározza a polimer teljesítményét. Az index növekedésével nő a rugalmassági modulus, a keménység és az átlátszóság, de csökken az ütésállóság és az áteresztés. Az 1. táblázat bemutatja két különböző izotaktikus indexű PP tulajdonságait.

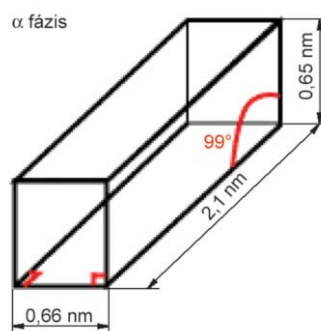
1. táblázat. Két különböző izotaktikus indexű PP tulajdonságai

Tulajdonság	Szabvány	Egység	PP1	PP2
Sűrűség	ISO R 1183	g/cm <sup>3</sup>	0,904	0,915
Izotaktikus index	NMR C 13	%	95	98
Rugalmassági modulus	ISO 178	MPa	1700	2300
Deformáció hőmérséklete	ISO 75	°C	102	131
Áteresztés	ASTM D 1434	cm <sup>3</sup> -µm/m <sup>2</sup> -d-atm	40 000	30 000

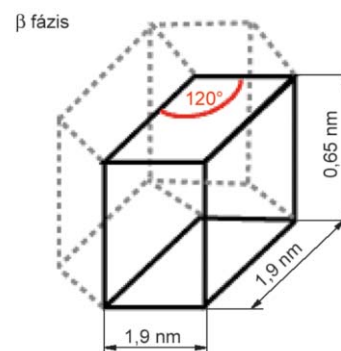
Az izotaktikus PP a körülményektől függően négy különböző kristályossági fázisban állítható elő, amelyek közül a legfontosabb az α és a β fázisú.

Az α fázisú kristály alakja az 1. ábrán látható. Ez a legismertebb és a legstabilabb fázisú forma. A kristályok monoklinek.

A β fázisú kristály alakja a 2. ábrán van feltüntetve. A kristályok pszeudo-haxagonálisak és a fázis metastabil. Főleg a blokk kopolimerekben képződnek, és



1. ábra. α fázisú kristály.



2. ábra. β fázisú kristály.

130–132 °C között speciális nukleáló szerekkel hívhatók elő. A PP homopolimerben található  $\beta$  fázis növeli a késztermék hajlékonyságát. A maximális hatást a  $\beta$  fázis 65%-ánál figyelték meg.

A legtöbb nukleáló szer  $\alpha$  kristályos fázisban van, habár a  $\beta$  fázisú kristályok immár 50 éve ismertek. A gyártók érdeklődése az utóbbi időben megnőtt a  $\beta$  kristályos adalékok iránt, amelyek már elérhetőek a fröccsöntő és extrudáló cégek számára. Kisebb súlyú és erősebb hőformázott csomagolásokat eredményez, beleértve az opak fehér megjelenést, pigmentek használata nélkül. A  $\beta$  nukleálásnak azonban egyik határa, hogy nem lehet használni tökéletesen átlátszó termékek előállítására.

### Nukleáló folyamatok a PP-ben

A kristályosodás apró részecskéből indul ki, amelyekben katalizátor maradványok, szennyeződések, por, stb. található. A polimer ömledékbe mesterségesen bevitt részecskékkel módosítani és ellenőrizni lehet a kristályok morfológiáját. Ezt a folyamatot nevezzük nukleálásnak. A nukleáló szerek tehát a kristályok képződését segítik elő. Az átlátszóságot növelő szerek a nukleáló adalékok alcsoportjába tartoznak, elősegítik a kisebb kristályok képződését mivel csökkentik a fényszórást. Az eredmény az átlátszóbb termék azonos vastagság esetén.

A nukleáló szerek egyben a késztermékek fizikai és mechanikai tulajdonságait is növelik.

#### Hogyan működnek a nukleáló szerek a PP-ben?

A részlegesen kristályos polimerek általában az ömledék hűtése során kezdenek el kristályosodni szferolitok képződésével. Ezek a szferolitok folyamatosan növekednek, amíg egy szomszédos szferolittal nem ütköznek, ami a növekedést megállítja.

A polimerek tulajdonságait, beleértve az optikai és fizikai jellemzőket, az alábbiak befolyásolják:

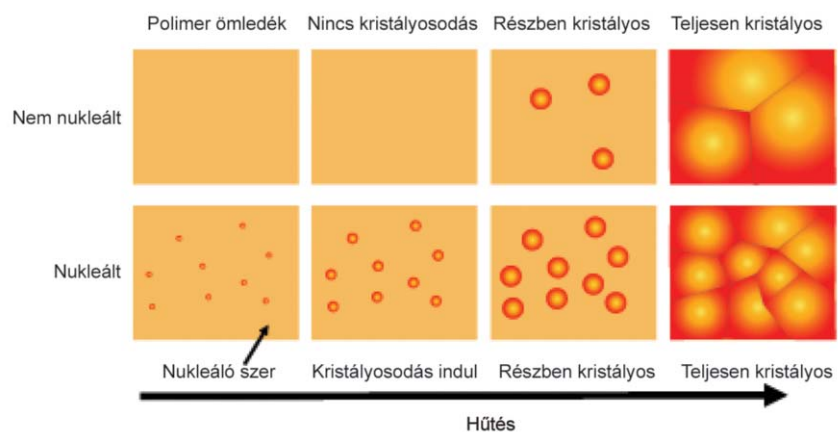
- a szferolit szerkezetek végső mennyisége,
- a kristályok orientációja a mátrixban.

A nukleált PP-ben a kristályosodás a hűtési fázisban korábban indul és gyorsabban zajlik le, ami megengedi, hogy a hűtés ideje csökkenjen.

A 3. ábrán egy nukleált és egy nem nukleált polimer kristályosodása látható a hűtés előrehaladtával. A PP-t könnyű nukleálni. Ennek az az oka, hogy a kristályosodás sebessége elég alacsony, és ez lehetővé teszi, hogy a nukleáló szer közvetlenül befolyásolja a nukleálás sűrűségét. A nukleálószer hatását a következő paraméterek befolyásolják:

- PP fajtája (homopolimer, random kopolimer, blokk-kopolimer),
- melt index,
- polidiszperzitási index,
- feldolgozás körülményei,
- polimerizáció folyamata.

Nukleált PP-eket gyakran használnak vékonyfalú ( $\leq 0,4$  mm) fröccsöntött termékek előállítására, amelyeknek merevnek kell lenniük. Egyes esetekben a ciklusidőt 30%-kal lehet csökkenteni. A nukleálószerket fóliák, lemezek és fröccsöntött termékek átlátszóságának növelésére is használják, elsősorban random PP kopolimereknél.



3. ábra. Nukleált és nem nukleált PP kristályosodása a hűtés függvényében

## Nukleálószerke és átlátszóságot növelő adalékok választéka

### Szemcsés nukleáló szerek

A szemcsés nukleálószerke általában magas hőmérsékleten olvadó kompaundok, amelyeket a polimer ömledékben diszpergálnak a kompaundálás során. Ezek a részecskék a kristályosodás kiinduló pontjaként működnek.

- A nukleálószerke nagy koncentrációja gyorsítja és növeli a kristályosodást (rövidíti a ciklusidőt), ami növeli a szilárdságot, a merevséget és a HDT-t (terhelés alatti behajlási hőmérséklet).
- A kis méretű kristály aggregátumok (szferolitok) csökkentik a fényszórást és növelik az átlátszóságot.

A szemcsés nukleáló szerek fajtáit és jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat. Szemcsés nukleáló szerek.

Név	Tulajdonságok
Nátriumbenzoát	Előny: alacsony költség Hátrány: kis hatás a ciklusidőre és a merevségre Adagolás: 600–1000 ppm
Foszfát észterek	Előny: kiváló hatás a merevségre, a ciklusidőre, jó átlátszóság Hátrány: hajlam vetemedésre, nem egyenletes zsugorodásra, pigment érzékenység Adagolás: 600-1000 ppm, magas költség
Bicikloheptán sók	Előny: kiváló merevség és jó átlátszóság, kisfokú vetemedés és egyenletes zsugorodás, kis pigment érzékenység Hátrány: a foszfát észtereknél kisebb modulus, Adagolás: 600-1000 ppm, magas költség

### Folyékony nukleáló szerek

A folyékony nukleáló szereknek, mint ömledékérzékeny anyagoknak jellemzően alacsony az olvadáspontjuk és a PP ömledékben oldódnak. Amint a polimer ömledék hűl a szerszámban, ezek kristályosodnak először és egy nagy felületű hálózatot képeznek. A végeredmény: nagyon kis PP kristályszemcsék, amelyek a fényszórást a minimumra csökkentik, és így a legnagyobb átlátszóságot adják.

*Figyelem: minden átlátszóság növelő adalék nukleáló szer, de nem mindegyik nukleáló szer egyben jó átlátszóságnövelő adalék.*

Néhány szokásos nukleáló szer, pl. a nátriumbenzoát nem csökkenti megfelelő mértékben a szferolitok méretét, és ezért a termék homályos marad, nem lesz átlátszó. A legjobb átlátszóságot a folyékony szerek biztosítják (3. táblázat).

3. táblázat. Folyékony nukleáló szerek.

Szorbitolok (Millad 3988)	Hátrány: magas fröccsöntési hőmérséklet, nagy anyagszükséglet Adagolás: 1800 2500 ppm, magas költség
Nonitolok Millad NX 8000	Előny: elérhető legnagyobb átlátszóság, nagyon jó organoleptikus tulajdonság, alacsonyabb fröccsöntési hőmérséklet, minimális migrálás Hátrány: nagyon nagy anyagszükséglet Adagolás: 2000 4000 ppm, magas költség
Trisamidok (IrgaclearXT 386)	Előny: kis anyagmennyiséggel kiváló átlátszóság, kiváló hőstabilitás és kismértékű elszíneződés, nem migrál ki, kiváló organoleptikus tulajdonság Adagolás: 200–400 ppm, maga az adalék drága, amelyet kompenzál a kis koncentráció

### Egyéb osztályozási szempontok

A nukleáló szereket és az átlátszóságot növelő adalékokat kémiai összetételük alapján is lehet osztályozni szervetlen és szerves anyagokra.

Szervetlen adalékok: talkum, bárium-szulfát, nanoagyag, pl. a montmorillonit nukleáló hatással van a PP-re, termoplasztikus poliészterekre, a poliamidra. A fémoxidok (titán-dioxid, magnézium-oxid, foszfátok, karbonátok, vagy szulfátok) szintén ide tartoznak.

Szerves adalékok: nagyon különböznek egymástól a szorbit származékoktól a mono- vagy polikarboxil savakig, vagy ezek só alakjáig, mint pl. 4-tercier-butilbenzoésav, nátrium- vagy lítiumbenzoátok, organofoszfátok vagy foszfát észterek, adipinsav, nátriumszukcinát; polimer kompaundok, pl. ionomerek, nitrogén és többé- kevésbé komplex molekulák, pl. trifenoditiazin.

A kristályok típusa szerinti osztályozásban az  $\alpha$ -nukleáló szerek közül a leghatékonyabbak a szorbit bázisú származékok és a szerves foszfátok, míg a  $\beta$ -nukleáló szerek között említendők a trifenoditiazinok.

### Új nukleáló és átlátszóságot növelő adalékok

A gyártók tapasztalata szerint a Covid járvány alatt megnőtt az átlátszó PP csomagolóeszközök iránti igény. Ez azzal függ össze, hogy az otthoni munka során többen rendelték csomagolt élelmiszert, megváltoztak a bevásárlási szokások. A Covid az orvostechikai eszközök alapanyagaira is hatással volt. A fejlesztések elsődleges szempontja az energiafelhasználás csökkentése volt.

A **New Japan Chemical** és az **NJC Europe** cégek új adalékai a **RikaFAST EDX** és **EDXP** átlátszóságot növelő adalékai, amelyekkel nagyobb ömledékindexű, alacsonyabb hőmérsékleten feldolgozható PP-alapanyagokat lehet előállítani, mint a standard típusok. A **RikaFAST EDX** egy szorbit bázisú adalék, homopolimerhez és kopolimerhez egyaránt használható 0,18–0,4%-ban, feldolgozási hőmérséklete 190–240 °C. Kiválóan átlátszó fröccsöntött, fűvott, hőformázott termékeket ad.

Az **Adeka Polymer Additives Europe** cég fejlesztései során nemcsak az átlátszóságra ügyelt, hanem a csomagolás merevségét és a fenntarthatóságot is növelte. Az **ADK STAB NA-21** és **NA-71** átlátszóságot növelő adalékaival merevebb, vékonyabb csomagolások készíthetők. Az anyag nagyobb terhelés alatti behajlási hőmérséklete (HDT) növeli az alkalmazás hőfokát is, pl. a melegen töltést, a mikrózást is.

A szerves foszfátos alapú **ADK STAB NA-71**-t PP homo- és kopolimerekből fűvott, hőformázott és vékonyfalú fröccsöntött átlátszó élelmiszer-csomagolásokhoz ajánlják. Tulajdonságai a PET versenytársává teszik.

A **Milliken Hyperform 909ei** adaléka a hőformázott PP homopolimerben kisebb specifikus migrációs határt (specific migration limit – SML) biztosít a korábbi adalékoknál. A 4. ábra bemutatja, hogy a **Millad NX 8000** adalékkal a PET-hez hasonló átlátszóságot lehet elérni PP-nél.

A mesterkeverékgyártó **Ampacet** kifejlesztette a **Nucleant PP 4000389-E** nukleáló szert, amely növeli a fröccsöntött és hőformázott PP termékek mechanikai tulajdonságait és merevségét, anélkül, hogy a polimer sűrűsége és átlátszósága csökkenne. Opak és átlátszó alkalmazásokban is jó optikai tulajdonságokat biztosít. Segítségével vékonyabb csomagolóeszközök készíthetők, amelyek azonos merevségűek. Friss és reciklált polimerekben is eredményesek.



4. ábra. Millad NX 8000 hatása a PP átlátszóságára.

Összeállította: dr. Orbán Sylvia

[www.filmandsheet.com](http://www.filmandsheet.com) December 2022. p. 49–54.

<https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/nucleating-agents-selection-for-polypropylene>

<https://www.milliken.com/en-us/businesses/chemical/product/millad-nx-8000>