

## Adalékokkal a poliamidok teljesítményének további fokozásáért

A műszaki műanyagok legnagyobb csoportját a poliamidok alkotják. Kedvező elektromos tulajdonságaiknak köszönhetően alkalmazásuk folyamatosan bővül. Ezzel párhuzamosan nőnek a teljesítmény követelmények is. Az igények kielégítése érdekében folyamatos az adalékanyagok fejlesztése.

*Tárgyszavak: poliamidok, PA11, PA56T, E&E alkalmazások, reciklás, fény- és hőstabilizátorok, hidrolízis, égésgátló, ásványi erősítő anyag*

Az E&E (elektronika és elektromosság) terület és ehhez kapcsolódóan különösen az elektromos járművek (EV) fejlesztése folyamatosan növeli a poliamidok tulajdonságainak, feldolgozhatóságának javítása iránti igényeket az energia- és anyagfelhasználás valamint a költségek egyidejű csökkentése mellett. A növekvő követelmények kielégítésének talán legfontosabb eszköze az alkalmazott adalékok állandó fejlesztése.

### Új, innovatív adalékok

A német **Byk** legújabb terméke a *Byk-Max CT 4275*, amely egy organofil filloszilikát. Az új ásványi erősítő anyag speciális morfológiával rendelkezik. Nanoméretű tű- és lemezformájú agyagásványok keveréke. Az új töltőanyag felületét olyan anyaggal kezelik, amely biztosítja az optimális diszperziót a poliamidokban, és más hasonlóan poláris termoplasztokban. A BYK Max CT 4275 típust a kaolin helyettesítésére fejlesztették ki üvegszálalás PA6-ban való használatra. A mérések szerint az új adalék az alkalmazott koncentrációval nagyjából arányosan növeli a szilárdságot és a modulust. A kaolinnal töltött poliamiddal összehasonlítva kisebb sűrűséget és jobb folyóképességet eredményez. A cég szerint az új adalékkal javítható a felület minősége, jobb lesz a karcállóság. A cég a jobb eloszlás érdekében >40 L/D kétcsigás extruderen történő keverést javasol oldalról történő adagolással. Ugyanakkor felhívja a figyelmet arra, hogy a nyíró hatás ne legyen túl nagy.

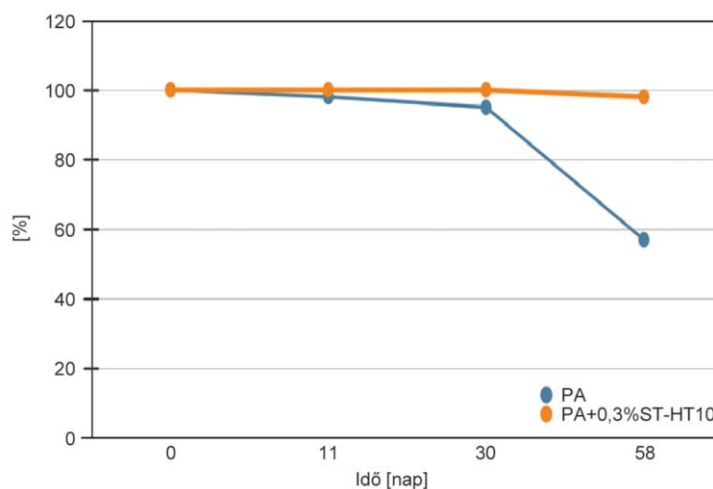
A svájci **Clariant** új többfunkciós fénystabilizátort fejlesztett ki. A *Nylostab S-EED* egy Hals típusú stabilizátor, amelynek amid csoportjai hidrogénkötésekkel kapcsolódnak a poliamid mátrixhoz, ennek köszönhetően az új stabilizátor könnyen diszpergálható, és a végtermékben nem lép fel migráció. A fénystabilizáló hatás mellett az új adalék növeli a hőstabilitást is, és ezzel csökkenti a reciklásnál fellépő termikus lebomlást is. Előnyös a hatása, ha a kompaund réz haloid stabilizátort is tartalmaz. Ilyenkor ugyanis amellett, hogy fokozza a hőstabilitást, megakadályozza a rézvegyület okozta színváltozást is. Ez nagy jelentőségű lehet a világosabb színeknél. A *Nylostab S-EED*-nek a fentiekén kívül a feldolgozásra is pozitív hatása van: 0,3%-ban csökkenti a ciklusidőt a hűtés gyorsítása által. Ezzel pl. feleslegessé tette a nukleálszer használatát egy PA66 kompaundból történő fröccsöntésnél. Az új adalékot lehet már a kompaundba keverni, de adagolható mesterkeverék formában közvetlenül a fröccsöntő gépen is.

A **Brüggemann** cég a múlt évben új fém- és halogénmentes hőstabilizátorokat fejlesztett ki PA kompaundokhoz. A *Bruggolen TP-H2062* és a *TP-H2217* jellegzetessége az „elektromos semlegesség”, vagyis nincs hatásuk az elektromos tulajdonságokra, és nem fejt ki korrodeáló hatást az adott alkatrészben található fémkomponensre. A két új adalék 170 °C-on használható tartósan, de rövid ideig 200 °C-on is használható. Ezzel felülmúlja a hagyományos fenol- és rézbázisú stabilizátorokat. A TP-H2217 típust

speciálisan a halogénmentes lángálló PA kompaundokhoz fejlesztették, amelyek így az UL 94 V-0 fokozat elérése mellett 180°C-os tartós használati hőmérsékletet is biztosítanak.

Új típus a *Bruggolen TP-H1804* stabilizátor is, amelyet alifás poliamidokhoz fejlesztettek ki. Ez a típus 160–190 °C közötti használatot tesz lehetővé. Ezáltal jól csatlakozik a TP H1805 típushoz, amely a 200 °C feletti tartományt fedi le. A cég szerint a TP-H1804 a mechanikai tulajdonságok szinten tartásában jelentősen felülmúlja a szokásos rézbázisú stabilizátorokat. Az új adalékot 5%-ban tartalmazó kompaund szilárdsága 190 °C-on 5000 óra után csökken 50%-ra. Stabilizátor nélkül ez már 1000 óra után bekövetkezik. Az új típust granulátum formában kínálják, ami biztosítja a pontos adagolást. Kínál a Brüggemann cég feldolgozást segítő adalékokat is. Korábban mind az alifás, mind a részlegesen aromás PA valamint a PBT kompaundok számára fejlesztettek ilyen adalékokat, amelyek különösen hasznosak vékonyfalú alkatrészek gyártásánál. Ennek a termékcsaládnak a legújabb tagja a *Bruggolen TP-P2201*, amelyet az elektromos autókban használt lángálló poliamidokhoz ajánlanak.

Az amerikai **CAI Performance Additive** cég több új PA kompaundokhoz fejlesztett adalékkal jelentkezett. Az *ST-HT 13* és az *ST-HT10* karbodiimid alapú adalékok, amelyek már 0,3%-ban növelik a PA ellenállását a hidrolízis ellen. Az előbbi egy monomer, amely hatását 120–140 °C között fejti ki hatását. Az *ST-HT10* polimerizált változat, amely nagyobb stabilitású, és hatását egészen 350 °C-ig megőrzi. Az új termékek különösen előnyösen használhatók a motortérben a szűrők házáként. Az 1. ábra mutatja, hogy a hidrolízis elleni adalék az élettartam szempontjából jelentős, a hatása 30 nap után lesz jelentős.



1. ábra. Az ST-HT10 polimerizált adalék hatása a hidrolízis állóságra 70 °C-on

A reciklált PA és más kondenzációs polimer tulajdonságainak javítására fejlesztették az *ST-CE37* epoxi típusú adalékot, amely a lánc hosszabbítása útján gátolja a hidrolízist, és javítja a mechanikai tulajdonságokat. *ST-PA216* néven kenő hatású és a folyási tulajdonságokat javító adalékcsaládot vezettek be a részben aromás poliamidokra (PA6T, PA9T, PA10T, PA MXD6, PA MXD10). A cég *ST-83B* és *ST-85D* néven a lézeres jelölést segítő adalékokat is fejlesztett. Az előbbi a világos műanyagtermékek fekete színnel történő megjelölését, az utóbbi a sötét színű termékek jelölését segíti fehérrel.

A nagyfeszültségű alkalmazásokra előírt narancsszín (RAL 2003) elérésére fejlesztette ki az amerikai **Milliken** cég új *Resist XTR Orange 9798* típusát. A narancsszín elérésénél a fő probléma a kadmium pigment helyettesítése a hőállósági követelmények teljesítése mellett. A cég szerint a fenti narancs szín 305 °C-ig stabil marad, és 120–130 °C-on pedig 1000 órán át megőrzi a színét. Az adalékot 0,5–1,0% koncentrációban kell alkalmazni. Ez kismértékben befolyásolhatja a fizikai tulajdonságokat, de az eddigi kísérletek szerint ez a megengedett határokon belül maradt.

A poliamid alkalmazási területeinek nagy részén követelmény a *lángállóság*, és ez fokozottan igaz az újabb alkalmazásokra, így az elektromobilitásra, az IoT (Internet of Things) megoldások és az 5G hálózatok eszközeire. A német **Budenheim** cég új égésgátlója a *Budit 617*, amely egy melamin-poli-foszfát. >800 °C-t ér el az izzóhuzalos vizsgálatban, és nem korrozív. Szinergiás hatás érhető el a foszfináttal együtt alkalmazva.

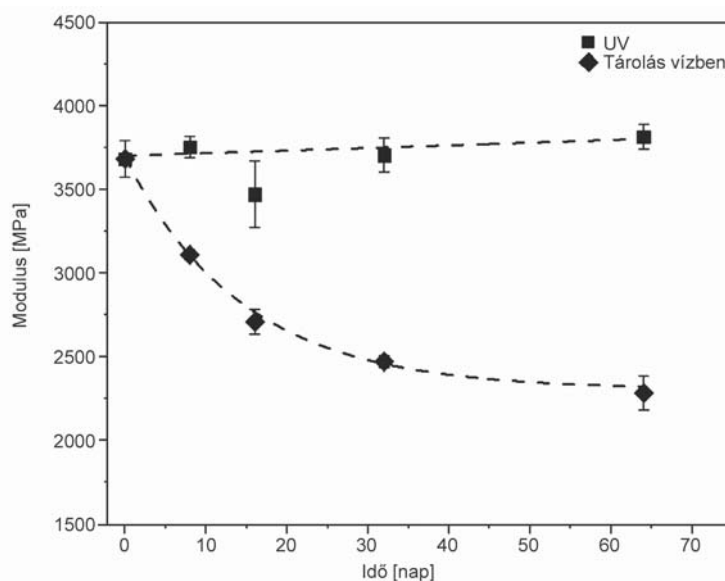
A német **Lanxess** cég legújabb égésgátlója az *Emerald Innovation NH 500* foszforbázisú, és az E&E alkalmazásokra javasolják az üvegszállal erősített műszaki műanyagokhoz, köztük a poliamidokhoz is.

Az égésgátló adalék rendszerekben az égésgátló hatásának fokozására fejlesztette ki az ásványi adalékok specialistája, a francia **Imerys** az *ImerShield* termékcsaládot. Ezek az ásványi anyagok szinergikus hatásukkal segítenek elérni a legmagasabb V0 fokozatot, és/vagy lehetővé teszik az égésgátló vagy az erősítő szál koncentrációjának csökkentését.

### Speciális poliamidok stabilizálása

A PA6 és PA66 mellett több alifás és részben aromás poliamidot fejlesztettek ki. Ezek közül azoknak lehet nagyobb szerepe a jövőben, amelyek alapanyaga megújuló növényi anyag. A legismertebb és legelterjedtebb ezek között a PA11, amelyet ma már több cég is ricinusolajból gyárt. A PA11 hőstabilizálására a poliamidokhoz általánosan használt *Irganox 1098* antioxidáns hatású stabilizátort használják. Ez egy sztérikusan gátolt fenolszármazék a **BASF** cégtől, amelyet számos polimernél alkalmaznak sikerrel. Előnye, hogy nem színes (ellentétben a rézvegyületekkel), nem illékony és hosszútávú stabilitást biztosít. Poliamidoknál 0,05–0,20% adagolást javasolnak. A [2] cikk francia szerzői részletesen vizsgálták az *Irganox* stabilizáló hatásának mechanizmusát. Rilsan PA11 polimert 90 és 110 °C-on öregítették, és követték a változásokat a stabilizátor mennyiségének függvényében 0,02–0,4% között. A molekulásúly változását GPC (gélpermeációs kromatográfia) vizsgálattal követték. Stabilizátor nélkül azonnal láncrövidülés lépett fel, a stabilizált mintáknál – már 0,1% esetén is – kezdetben a molekulásúly növekedése lépett fel, amely nagyobb *Irganox* koncentrációknál nagyobb volt. Bizonyos idő után a láncvégek elfognak, és a polikondenzáció helyett az oxidáció okozta lebomlás lesz az uralkodó. A lebomlás a stabilizátor koncentrációjának növekedésével egyre később indul, és az alacsonyabb 90 °C hőmérsékleten is később jelenik meg, mint a magasabb hőmérsékletű vizsgálatban. A stabilizált mintáknál egyértelműen megjelenik a sárgulás, de a törékenység csak később jelentkezik. Más szóval a fenolos stabilizátor – miközben késlelteti a mechanikai tulajdonságok romlását –, hátrányosan befolyásolja a felületi minőséget.

A PA11 stabilizálásának fontosságát és sikerességét bizonyítja egy német vizsgálat, amely 100%-ban *biobázisú WPC* (wood-plastic composite – fa-műanyag kompozit) UV- és vízállóságára irányult. A biobázisú kompozit mátrixa a *Rilsan MB 3000*, az **Arkema** cég PA11 típusa volt, az erősítő-töltő anyag pedig 30% bükkfa forgács, amelyet a faanyagból forgóképes mechanikai aprítással nyertek. A kompozitot kétszigás extruderen állították elő, a vizsgálatokat fröccsöntött próbadarabon végezték. Az UV állóság vizsgálatát a DIN EN ISO 4892-3, a vízben való áztatást a DIN EN 317 szabvány szerint végezték. A minták mechanikai tulajdonságait 8, 16 32 és 64 nap után mérték. Az eredményeket a 2. ábra mutatja.



2. ábra. Az UV sugárzás és a vízben való tárolás hatása a rugalmasági modulusra a WPC-nél.

Az ábrából látható, hogy az UV hatására nem romlik a WPC modulusa, de a vízben történő áztatás jelentősen rontja a mechanikai tulajdonságokat, mivel a hidofil növényi töltőanyag vizet abszorbeál, és a víz, mint lágyító csökkenti a moduluszt és a szilárdságot, valamint növeli a nyújthatóságot. Hasonló eredmények adódtak a szilárdság alakulására is. A kutatás során vizsgálták a WPC reciklálhatóságát is. Azt találták, hogy a reciklálás után a modulus 18, a szilárdság 19%-kal csökkent. Ilyen csökkenés mellett a reciklált WPC gazdaságosan használható a primer anyaghoz való keverő komponensként.

Új biobázisú poliamid a PA56T, amely az 1-5-pentándiamin és a tereftálsav polikondenzációjával állítható elő. A pentándiamin a természetben előforduló (rendkívül rossz szagú) vegyület, amelyet biotechnológiai úton lehet gyártani. A PA56T-ot elsődlegesen szálgyártás céljaira fejlesztették, de természetesen műanyagipari alkalmazása is szóba jön. A műszaki műanyagként való alkalmazáshoz alapvető követelmény a hő- és időjárásállóság növelése. A PA56T fejlesztésével kínai kutatók foglalkoznak. Ennek során részletes laboratóriumi vizsgálatban különböző stabilizátorok hatását vizsgálták. Háromféle stabilizátort vizsgáltak: a fenolszármazék *Irganox 1098*-t, valamint két szerves foszfitot, a *Doverphos S9228*, és a *SH3368*-t. Az öregítést 150 °C-on végezték 50 napon keresztül. Megállapították, hogy 150 °C-on a termooxidatív öregedés első szakasza a sárgulás a karbonil csoportok megjelenése következtében. 10 nap után a mechanikai tulajdonságok javulnak a térhálósodásnak köszönhetően. 20 nap után azonban a lánc lebomlása kerül előtérbe, és a mechanikai tulajdonságok folyamatosan romlanak. Az antioxidáns stabilizátorok ezt a folyamatot hatékonyan lassították, de nem állították le teljesen. Mindazonáltal a stabilizátorok egyértelműen növelték a polimer élettartamát. A vizsgálatok alapján azok a minták adták a legjobb eredményt, amelyek 0,5% fenol alapú Irganox 1098 és 0,3% foszfitalapú stabilizátort tartalmaztak. A két foszfit alapú stabilizátor közül a Doverphos SH3368 bizonyult hatásosabbnak. Azt is megállapították, hogy a stabilizátorok gyors értékelésére a rotációs viszkoziméterrel történő vizsgálat a legjobb.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

- [1] Markarian, J.: Giving polyamides a boost Compoundinng world – 2023. április és [www.compoundigworld.com](http://www.compoundigworld.com) p. 13-20
- [2] Okamba-Diogo, O. és mások: Thermal stabilization of polyamide 11 by phenolic antioxidants – Polymer Degradation and Stability 179 (2020) 109206 és <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109206>
- [3] Qiang Xu és mások: Effect of Antioxidants on Thermo-Oxidative Stability and Aging of Bio-Based PA56T and Fast Characterization – Polymers 2022, 14, 1280 <https://doi.org/10.3390/polym14071280>, <https://www.mdpi.com/journal/polymers>
- [4] Hirsch, P., Theumer, T.: Effects of UV Aging, Water Storage and Recycling on Mechanical Properties of Biogenic Wood-Plastic Composites from Polyamide 11 – Macromolecular Symposia 2022, 403, 2100509 p. 1–5. és [www.ms-journal.de](http://www.ms-journal.de)