

3.8 | Sziloxán adalékanyagok

2.1

Tárgyszavak: szilikonolaj; szilikonelasztomer; adalék; módosítás; polipropilénkeverékek.

A műanyagok használata folyamatosan nő, számos műszaki területen (pl. az autóipar) helyettesítik a fémeket és a természetes gumit. A polimerek felületének gyakran speciális követelményeket kell kielégíteni. Kültéri alkalmazásoknál nem mellékes az időjárás, a nedvesség és az UV-sugárzás hatása. Mechanikai erők is érhetik a felületet, pl. súrlódás, rázkódás, lökés, amelyek növelik a kopást. A káros hatásokkal szemben adalékanyagokkal védekeznek.

Kedvező felületi tulajdonságokat lehet elérni szilikonok alkalmazásával, köztük szilikongumikkal és szilikon felületaktív anyagokkal. Ezekből az anyagokból kb. 700 E t-t használnak fel évente a világon. A legjelentősebb gyártók a Dow Corning, a Bayer-GE/Plastics, a Wacker, a Rhodia és a Shin-Etsu cég. Növekvő mennyiségben alkalmazzák a szilikonokat a műanyagiparban feldolgozási adalékanyagként és módosító anyagként. A szilikonolajok hatékonyságát és a polimerekkel való összeférhetőségét növelni lehetett szerves csoportok beépítésével a szilánmolekulába.

Szilikonok és szerves csoportokkal módosított sziloxánok*

A szilikonok (amelyeket szilikonolajoknak vagy polisziloxánoknak is neveznek) élettanilag közömbösek, nagy a kémiai stabilitásuk, kicsi a felületi feszültségük, széles hőmérséklet-tartományban folyékonyak, jók a kenési és területi tulajdonságaik, víz- és olajtaszítók, hőstabilak. Ezek a tulajdonságok mind hozzájárulnak ahhoz, hogy polimerekbe sikeresen be lehessen keverni őket. A szilikonok molekulaláncán a Si-atomhoz kapcsolódóan szerves csoportok – legtöbbször metilcsoportok – találhatóak. A szilikonolajok folyékonyak, még akkor is, ha molekulatömegük $>100\,000$, mert a molekuláik közötti kölcsönhatások gyengék. Üvegesedési hőmérsékletük -127 °C , ami kisebb, mint a polietiléneké (-125 °C).

* A „szilikon” és a „sziloxán” egyaránt a -Si-O-Si-O-Si- főláncú polimerre utal. A szerkesztő megjegyzése.

A szilikonoknak nagy a hő- és kémiai stabilitása, és kitűnő felületi tulajdonságaik vannak, viszont a legtöbb anyaggal összeférhetetlenek, ami szűkíti alkalmazhatóságukat. Ennek orvoslására a sziloxánláncon szerves csoportokat helyeznek el. Az így módosított szilikonokat nevezik szerves anyagokkal módosított sziloxánoknak (OMS, organomodified siloxanes). Jellemzőek rájuk a kedvező felületi tulajdonságok és a szerves anyagokkal, pl. hőre lágyuló műanyagokkal való jó összeférhetőség.

A sziloxánokat különbözőképpen lehet módosítani. A szubsztituensek Si–C vagy Si–O–C kötésekén keresztül kapcsolódhatnak a főlánchoz, ezzel változatos lánchosszúságú statisztikus vagy blokk-kopolimerek, polisziloxánok állíthatók elő. A szubsztituensek a fésűszerű sziloxánokban oldalláncként csatlakoznak a főlánchoz, míg a lineáris sziloxánokban a végcsoportokat képezik. Így különböző polimerszerkezetek alakulhatnak ki, a lánchossz és a szubsztituensek eloszlása a klasszikus Gauss görbét követi.

A szerves csoportokkal módosított sziloxánok felhasználása kb. 15%-a a teljes szilikonpiacnak, amelynek értéke 5 Mrd euró. Fő alkalmazási területeik a kozmetikumok, a poliuretánhab-stabilizátorok, a bevonatok, a lakk és festékaladékok. Sokoldalúságuk miatt műanyagokban is alkalmazzák őket, ugyanis javítják a feldolgozási paramétereket, a felületi és anyagtulajdonságokat. A Dow Corning cég szilikon mesterkeverékei a legismertebbek ezen a területen.

Legfeljebb 2%-ban adagolva javítják a polimer feldolgozási jellemzőit, vagyis csúsztatóként viselkednek. A feldolgozás során kivándorolnak a polimer felületére, ezzel javítják annak tartósságát. Ezekben a keverékekben a sziloxán kémiaiilag nem kapcsolódik a polimerhez.

A Dow Corning cég által kifejlesztett adalékanyagok 25-50% lineáris hidroxilfunkciós sziloxánt tartalmazó mesterkeverékek, amelyek típusjelzése

MB 50-314 (PE-HD mátrix),
MB 50-313 (PE-LD mátrix),
MB-25-302 (PE-LD mátrix), M_w kb. 40 000;
MB 40-006,
MB 50-080, UHMW típus, $M_w \leq 400\ 000$.

A sziloxánpolimerek a különböző polimermátrixokban (PP, PE, poliacetál, PA, PET) átlagosan 5 μ m-es részecskék formájában diszpergálódnak.

A Toshiba cég a Bayer-GE-vel együttműködve néhány μ m átmérőjű, gömb alakú szilikonrészecskéket (márkanévük Tospearl) fejlesztett ki tapadásgátló adalékanyagként. Ez alkalmazható a gumi, a hőre keményedő műanyagok és a poliolefinfóliák gyártásában, javítja a csúszási tulajdonságokat, csökkenti a felület súrlódási ellenállását.

Az UVHC 3000 nevű készítmény a General Electric és a Bayer cég közös terméke. Ezzel polikarbonát felületén átlátszó védőréteget alakítanak ki, amely karcállóvá teszi a terméket. Szórással is felhordható, a filmréteg hő vagy UV-fény hatására térhálósodik. Elsődleges alkalmazási területe az autóipar (fényszórók); kisebb tömege miatt az üveget helyettesíti.

A Degussa és a Goldschmidt Industrial cég szerves csoportokkal módosított sziloxánjai

A szerves csoporttal módosított szilikonok (OMS) feldolgozást segítő és tulajdonságot javító adalékként használhatók. A keverékeknek ez az osztálya a szilikonolajok előnyös tulajdonságait kombinálja a mátrixszal való jó összeférhetőséggel. Ezek a tulajdonságok a szerves szubsztituensekkel szabályozhatók. Ha a sziloxán molekulaláncához hidroxil, amino vagy észter funkció csoportok csatlakoznak, az anyag a reaktív extrudálás során kémiaiilag reagál a funkció csoportokat tartalmazó polimerekkel, ezért folyamatosan bekeverhető. Az OMS a polimerfázisban orientálódik, ami meghatározza a hatásosságát. Bekeveréskor az adalék felhalmozódhat a töltőanyag felületén, és diszpergálószerként működhet.

A Degussa/Goldschmidt Industrial cég PP-keverékekben vizsgálta OMS készítményeinek (1. táblázat) hatását.

1. táblázat

A Degussa/Goldschmidt Industries cég szerves csoportokkal módosított sziloxánjainak jellemzői

Márkanév	Felépítés	Módosítás	Olvadáspont, °C
Tegopren 6846	fésűszerű szerkezet	alkilcsoporttal	65
Tegomer 6440P	lineáris ABA szerkezet	poliészterrel	55
Tegomer PP-Si401	reaktív sziloxánnal ojtott PP	poliolefinnel	160

A szerves csoporttal módosított szilikon adagolásakor a feldolgozás energiaigénye és az extruderben uralkodó nyomás csökken. A csúsztató hatás következtében a polimer könnyebben, kevesebb energiafelhasználással dolgozható fel. Csökken a külső és a belső súrlódás, a hatás azonnal jelentkezik. A folyási mutatószám (MFI) és az ütve-hajlító szilárdság nő. 60 rész PP-ből és 40 rész talkumból álló adalékmentes, ill. 2% Tegomer adalékot tartalmazó keverékek extrudálásakor mért erőfelvételt és nyomást, továbbá a keverékből készített próbatestek néhány tulajdonságát mutatja a 2. táblázat.

Az OMS a talkummal töltött keverékekben is javítja a feldolgozási paramétereket és a hornyolt próbatesten mért ütve-hajlító szilárdságot. A merevség, a húzószilárdság csökken, míg a szakadási nyúlás nő. A karcállósági vizsgálat során a szabványos körülmények között rovátkolt felületet lézeres letapogató mikroszkóppal tanulmányozzák. Ez a módszer a felületről 3 dimenziós felvételeket készít, az értékelés számítógéppel történik. A 40% talkummal töltött, szilikonadalékot nem tartalmazó minták felülete erősen rovátkolt, a ba

rázdák mélysége egyenletlen, 20–50 µm között változik. OMS-t adalékolva a felület kevésbé barázdált, a barázdák mélysége azonosan 6 µm.

2. táblázat

60 rész PP-ből és 40 rész talkumból álló keverékek
feldolgozásakor mért paraméterek, és a keverékből készített próbatetek
jellemzői Tegomer adalékkal és anélkül

Keverék	Extruder		Próbatesten mért értékek			
	Teljesítmény- felvétele ^{1/}	Nyomás	Ütve- hajlító szilárdság	Rugalmas- sági mo- dulus	Szakító- szilárdság	Szakadási nyúlás
	%	bar	kJ/m ²	MPa	MPa	%
Adalék nélkül	28	23	1,9	3540	26	3±0,5
2 rész Tegomer 6440P	24	17	2,7	2810	21	7±1

^{1/} A töltőanyagot nem tartalmazó PP-hez képest

Ez a jelenség számos tényezőtől adódik. A szerves csoporttal módosított szilikonok hatására javulnak a mechanikai tulajdonságok és az ütésállóság. A Young modulus által mérhető rugalmasság is nő. Ezáltal az anyag a külső erővel szemben ellenállóvá válik, illetve az erőhatás után relaxálódik, míg a tapadásgátló tulajdonság abban segít, hogy a karctű jobban csússzék a felületen. Az optikai hatásnak köszönhetően a karcolások kevésbé észrevehetőek.

Feldolgozási adalékanyagokat széleskörűen használnak a súrlódás csökkentésére fóliák gyártásakor. OMS alkalmazásával is lehetséges a súrlódási ellenállás csökkentése és a csúszási jellemzők javítása. PE-LLD fólia gyártásakor ömledéktörés (cápbőr kialakulása) figyelhető meg. OMS adagolása (már 0,1%-ban) segít megelőzni ezt a feldolgozási problémát.

(Dr. Lehoczki László)

Stadmüller, S.: Siloxanes as additives for plastics. = Polymers and Polymer Composites, 10. k. 1. sz. 2002. p. 49–61.

What are siloxane additives. = www.dowcorning.com

Zusammenarbeit zwischen Degussa-Geschäftsgebiet Industrial Specialties und Penta Chemicals. = www.mtshop.com/gcont-mtshop/de, 2002. ápr. 29.