

Szállal erősített műanyagok

Tárgyszavak: szálerősítés; erősítőszálak; felületkezelés; tulajdonságok; wollastonit; poliamid; polipropilén.

A szállal erősített műanyagok előnyei

A szállal erősített hőre lágyuló műanyagokat igen sokféle területen lehet felhasználni, és piaci jelentőségük egyre nő. Az erősítetlen műanyagokhoz képest olyan területeken válnak használhatóvá, ahol nagyobb merevségre, szilárdságra, ütésállóságra van szükség. A mechanikai jellemzők javulása mellett jobb a hőállóságuk, a méretstabilitásuk, a villamos szigetelésük, a siklásuk és a kopásállóságuk. *A szállal erősített hőre lágyuló műanyagok előtt olyan alkalmazási területek is megnyílnak, ahol korábban fémetek vagy hőre keményedő műanyagokat használtak.* A fémekekkel szembeni legnagyobb előny, hogy a szállal erősített hőre lágyuló műanyagok szilárdság/tömeg és merevség/tömeg hányadosa (a fajlagos szilárdság és merevség) kedvezőbb. További előnyük a fémekekkel szemben a jobb vegyszerállóság (elsősorban a savállóság), a jobb korrózióállóság és a színezhetőség. A formadás a hagyományos műanyag-feldolgozási módszerekkel (elsősorban fröccsöntéssel) nagy rugalmasságot jelent a termék tervezésekor. A hagyományosan sajtolással készített hőre keményedő formadarabokhoz képest előnyös, hogy olyan funkcionális elemeket lehet kialakítani, mint a bepattanó kötések, csökkenteni lehet a szükséges alkatrészek számát, és ezzel rövidíteni lehet a gyártási és szerelési időt is.

A jobb mechanikai jellemzőkből adódó előnyök

Minél nagyobb a alapanyagok választéka, annál könnyebb kiválasztani az adott alkalmazáshoz legmegfelelőbb típust. Az alappolimerek választéka eleve nagy, és ezt még tovább növeli az ütésálló, hidegálló, hőálló, égésgátolt stb. típusok kialakításának lehetősége.

Erősítőszálakból is sokféle áll rendelkezésre: elsősorban az üvegszálak, de vannak szénszálak, aramidszálak, acélszálak, természetes szálak és egyebek is. Hacsak nem különleges kívánalmakról van szó (pl. rendkívüli szilárd-

sági követelmények vagy villamos árnyékoló képesség) rendkívül kedvező teljesítmény/ár hányadosuk miatt többnyire az üvegszálakat használják.

Az üvegszálak gyengén tapadnak a legtöbb műanyaghoz, ezért beépülésüket valamilyen vegyi felületkezeléssel javítják. A szálak felületét úgynevezett írezőszerekkel kezelik, a műanyagmátrixhoz pedig gyakran úgynevezett kapcsolóanyagot kevernek, amely mind a mátrixszal, mind a szálakkal (adott esetben az írező anyaggal) szilárd kötést alakít ki. Az a lényeg, hogy jó erőátadás jöjjön létre a szál és a mátrix között.

A szálerősítés hatásfokának javítása

A leggyakoribb az ún. rövid szálas erősítés, ahol a szálhossz tipikusan 0,1–0,6 mm. Jelentősen bővül az ún. hosszú szállal erősített hőre lágyuló műanyagok piaca, ahol a fröccsönthető granulátumokban 10–25 mm hosszúságú erősítőszálak vannak. Az utóbbi anyagoknak nem csak a mechanikai és termikus tulajdonságai (merevség, szilárdság, ütésállóság, hőállóság) javulnak, de a belőlük készített termékek felülete is szebb. Ez azzal magyarázható, hogy adott térfogatban kevesebb a szálvégződés, amely metszheti a felszínt. A másik ok, hogy a hosszú erősítőszálak inkább a folyás irányába rendeződnek, a felülettel inkább párhuzamosan, mint arra merőlegesen. A szálorientáció csökkenti a szerszám, a csiga és a fröccshenger kopását is.

A hosszú szállal erősített hőre lágyuló műanyagokból gyakran 60% szálat tartalmazó koncentrátumokat kínálnak, amelyeket erősítetlen alappolimerekkel lehet „hígítani” még granulátumformában, majd az így kapott granulátumkeveréket öntik a fröccsöntő gép adagolótlcsérébe. Ezzel a „hígítással” beállítható az adott alkalmazáshoz szükséges rugalmassági modulus és szilárdság. Mivel a választék igen széles, az 1. táblázat némi segítséget jelent a megfelelő anyagok kiválasztásához.

A wollastonit mint rövid szálas erősítő töltőanyag

A magas követelmények szerint előállított, felületkezelt wollastonit töltőanyagok olyan funkcionális töltő/erősítőanyagok, amelyek jelentősen javítják a műanyagok mechanikai és termikus jellemzőit.

A wollastonit kémiai összetétele szerint kalcium-szilikát (CaSiO_3), 450 °C-on képződik kalcium-karbonát és kvarc reakciójából. Nyomokban tartalmazhat magnéziumot, vasat és mangánt is. A lelőhelytől függően bizonyos mennyiségű szabad kvarc és kalcium-karbonát is előfordulhat a bányászott anyagban. A töltőanyagként kapott wollastonitrészecskék hossz/átmérő aránya nemcsak a geológiai viszonyoktól, hanem az bányászat, az előállítás és az aprítás módszereitől is függ. A „wollastonit töltőanyag” elnevezés csak annyit mond, hogy

kalcium-szilikátból épül fel, de semmit nem mond az anyag morfológiájáról. Az előállítási viszonyoktól függően az átlagos hossz/átmérő arány lehet 2:1, de akár 7:1 is. A geometria mellett a felületi tulajdonságok is változtathatók. Szilános kezeléssel a wollastonit felülete különböző műanyagok számára nedvesíthetővé és tapadóvá tehető.

Erősítő töltőanyagról akkor beszélhetünk, ha hozzáadására a műanyag-nak nem csak a modulusa, hanem a szakítószilárdsága is nő. A wollastonit mint láncsilikát a modulust természetesen növeli. Az ilyen szilikátokban az SiO₄ tetraéderek lineáris összekapcsolódása szálas szerkezetet eredményez, és ez nagy szakítószilárdságot is kölcsönöz az elemi töltőanyag-részecskének. Ezt azonban csak akkor lehet átvinni a műanyagkompozitra, ha a szál és a mátrix közötti tapadás is erős.

A tű alakú töltőanyag-részecskék a fröccsöntés során orientálódnak a folyás irányában, ami ebben az irányban csökkenti a zsugorodást. Mivel az ásványnak kicsi ($7 \times 10^{-6} \cdot 1/K$) a hőtágulási együtthatója, a belőle készített kompozitok hőtágulása is kisebb lesz, mint a tiszta polimereké. A kisebb zsugorodás és hőtágulás együtt jobb mérettartóságot jelent. Néhány töltőanyag tipikus fizikai jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

Töltőanyagként használt néhány ásvány jellemző fizikai tulajdonságai a wollastonitéval összehasonlítva

Ásvány	Képlet/kristályszerkezet	Sűrűség g/cm ³	Mohs keménység	Hőtágulási együttható 10 ⁻⁶ 1/K
Kalcium-karbonát	CaCO ₃	2,7	3	8
Krisztobalit	szintetikus SiO ₂ , tetragonális	2,35	6,5	54
Kaolin	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) triklin-pediális	2,6	2,5	5
Kvarc	SiO ₂ , trigonális	2,65	7	14
Amorf kvarc	szintetikus SiO ₂ , amorf	2,2	6,5	0,5
Talkum	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ , monoklin	2,75	1	4
Wollastonit	CaSiO ₃ triklin	2,85	4,5	7

A felületkezelés fontossága

A wollastonit feldolgozása során kémiai kötések hasadnak fel, amelyek víz jelenlétében szilanolcsoportokká alakulnak át, és ezek további vízmoleku-

Különböző anyagkombinációk áttekintő táblázata

Polimermátrix	Poliamid (PA)	Polipropilén (PP)	Hőre lágyuló poliuretán (TPU)	Polikarbonát (PC)	Szindiotaktikus polisztirol (SPS)	Polikarbonát/akrilnitril-butadién-sztirol (PC/ABS)
Jellemző tulajdonságok	hőálló, vegyszerálló, jól siklik és kopásálló	olcsó	szívós, mérettartó, vegyszerálló	hőálló, szívós, mérettartó, csökkentett éghetőség	hőálló, jól folyik, mérettartó, kevésbé vetemedik, jó villamos tulajdonságok	hőálló, mérettartó, szép felület
Szokásos erősítés	rövid és hosszú üvegszál, szénszál	rövid és hosszú üvegszál, szénszál	üvegszál	üvegszál	üvegszál	üvegszál
Módosítási lehetőségek	ütésállóság, hőstabilizálás, égésgátlás	ütésállóság, hőstabilizálás	hosszú üvegszál	égésgátlás, UV-stabilizálás	ütésállóság, égésgátlás	égésgátlás
Alkalmazási területek	gépkocsigyártás	gépkocsigyártás	orvostechika, gépkocsigyártás, fémhelyettesítés	villamos ipar, elektronika	villamos ipar, elektronika, háztartás	villamos ipar, elektronika
Alkalmazási példák	motorfedél, olajtároló, hengerfejfedél, szívócső	motorfedél, világítótestek, vezetékelemek	rögzítő és funkcionális elemek sebészeti berendezésekben, irodabútor	elosztódobozok, kapcsolók, villásdugók, orsótestek	villásdugók, elosztódobozok, mosógép alkatrészek	nyomtatóházak, világítótestek, tartók

lákat köthetnek meg. A vízmolekulák a feldolgozás során még vákuum és melegítés hatására sem távoznak el teljesen, ami hibahelyek képződését eredményezi a szál/mátrix határfelületen, és nem teszi lehetővé, hogy teljes mértékben kihasználják az erősítő töltőanyagban rendelkezésre álló lehetőségeket.

Ha a wollastonit felületét különböző szilánokkal vagy szilánalapú vegyületekkel kezelik, ezek a határfelületi zavarok minimálisra csökkenthetők. A szilánok olyan kétfunkciós vegyületek, amelyekben stabil szerves funkciós és hidrolizálható reaktív végcsoportok is jelen vannak. A hidrolizálható csoportok az ásvány felszínén levő csoportokkal reagálnak, a szerves csoportokat pedig úgy választják meg, hogy azok összhangban legyenek a polimermátrixszal.

Ha előzetesen szilanizált töltőanyagot dolgoznak be egy polimerbe, az sok tekintetben előnyösebb, mint az ún. *in situ* szilanizálás, mert a kondenzációs reakciók melléktermékei (etanol és víz) nem maradnak benne a polimerben. A másik előnyt az jelenti, hogy az előzetesen felületkezelt wollastonit kevésbé aggregálódik, és könnyebb eloszlatni a polimerben. Ha pl. felületkezelt wollastonitot (*Tremin 939*, gyártja **Quartzwerke**) kevernek polipropilénhez, a törési felületen jól látható, hogy polimermaradványok vannak a szálfelületen, míg ha kezeletlent, akkor a szárfelület gyakorlatilag teljesen sima, polimermentes. A polipropilén mellett számos egyéb polimerre specifikus szilanizált wollastonit is kapható (pl. poliamidhoz, fluorelasztomerekhez, RIM-poliuretánokhoz). A 3. táblázat néhány polimerhez és alkalmazási típushoz ajánlható kétféle wollastonitot mutat be.

3. táblázat

A Quartzwerke Tremin típusú wollastonitjainak alkalmazási területei

Polimer	Alkalmazás	Tremin 283 (kis tengely- hányad)	Tremin 939 (nagy tengely- hányad)
Epoxigyanta (EP)	villamos szigetelés, öntőgyanta, öntött padló	x x	x x
Poli(metil-metakrilát) (PMMA)	mosogatók, dekorlemez, szaniteráru		x
Poliuretán (PUR)	öntőgyanta, öntött padló, PUR-RIM		x x x
Fenol-formaldehid (PF), Melamin-formaldehid (MF) Melamin-fenol (MP), Telítetlen poliészter (UP)	sajtolóanyagok	x	
Polipropilén (PP)	karcmentes termék	x	x
Poliamid (PA)	műszaki cikkek	x	x
Poli(butilén-tereftalát) (PBT)	műszaki termékek	x	x
Poli(vinil-klorid) (PVC)	profilok	x	x
Fluorelasztomer	tömítőgyűrűk	x	

Wollastonittal töltött műanyagok és alkalmazásaik

Poliamidokban évek óta sikerrel alkalmazzák az aminoszilánokkal kezelt, kis tengelyhányadú wollastonittípusokat (Tremin 283 sorozat) 20–40% mennyiségben, amelyekkel kevésbé vetemedő, merevebb termékek állíthatók elő. Javul a mérettartóság és az ütésállóság is. A wollastonit kis hőtágulási együtthatója jó hőállóságot és kis deformációt eredményez. A termékek kitűnően lakkozhatók, a lakk jól tapad a felszínre. Alkalmazási területek: díztárcsák, levegőszűrőház, villamos berendezések háza. A 4. táblázat különböző töltőanyagokat tartalmazó néhány poliamid jellemzőit hasonlítja össze. Az adatokból látható, hogy a Treminnel töltött poliamidok ütésállósága lényegesen jobb a többi töltőanyaggal töltött típusokénál.

4. táblázat

Különböző töltőanyagok (30%) hatása a poliamid 6 műszaki jellemzőire

Jellemző/egység	CaCO ₃ Millicarb	Kalcinált kaolin Polarite 102A	Talkum Luc. OOS	Wollastonit szilánmentes VP 283-600	Wollastonit Tremin 283-600 AST	Wollastonit Tremin 939-300 AST
Ütésállóság, kJ/m ² hornyolt hornyolatlan próbatesten	2,5 nem törik	4,8 nem törik	3,0 25	4,2 50	5,0 nem törik	5,4 50-ig nem törik
Szakadási nyúlás, %	3,4	4	2,5	5	10	6,5
Szakítószilárdság, MPa	57	85	80	85	85	90
Húzómodulus, MPa	3300	5000	6000	5000	5200	6900

5. táblázat

Talkummal, ill. wollastonittal töltött polipropilének tulajdonságainak összehasonlítása

Jellemző	Egység	PP+ talkum	PP+ Tremin 939
Töltőanyag-tartalom	%	20	20
Izod ütésállóság	kJ/m ²	4	5
Hőállóság	°C	70	85
Húzómodulus	MPa	3200	3500
Karcállóság	–	gyenge	jó

Polipropilénben ugyancsak évek óta bebizonyosodott a felületmódosított, tűszerű wollastonit töltőanyag jó erősítő hatása. Itt egyértelműen a Tremin

939-típust kell használni. A töltőanyag nagy (4,5) Mohs keménysége karcálló termékek előállítását teszi lehetővé. A kompaundok egyidejűleg nagy szilárdságot és ütésállóságot mutatnak. A kis hőtágulási együttható nagy hőstabilitást idéz elő. A töltőanyag egyenletes orientációja csökkenti a zsugorodást, ami a pontos méretű termékek gyártásának egyik feltétele. Az 5. táblázat néhány töltött polipropilén jellemzőit hasonlítja össze.

A fenti példákból látható, hogy a szálas vagy nyújtott alakú ásványi szemcséket tartalmazó kompozitok milyen jelentős tulajdonságjavulást mutatnak a töltetlen műanyagokhoz képest.

Dr. Bánhegyi György

Gramatzki, S.: Die Faser macht den Unterschied. = *Plastverarbeiter*, 55. k. 9. sz. 2004. p. 80, 82.

Nolte-Ernsting B.: Wollastonit – ein Hochleistungsfüllstoff. = *Kunststoffe*, 94. k. 9. sz. 2004. p. 261–263.