

A sokoldalú kalcium-karbonát töltőanyag

A kalcium-karbonátot mind a hőre keményedő, mind a hőre lágyuló műanyagokban elterjedten használják. A töltőanyag hatékonyságának növelésére a felületéhez kémiai kötéssel kapcsolódó új felületkezelő szereket fejlesztettek ki.

Tárgyszavak: kalcium-karbonát; felületkezelés; hőre keményedő műanyagok; bevonatok; polipropilén; hulladékfeldolgozás.

A kalcium-karbonátot évtizedek óta használják töltőanyagként különböző poli-
merekben. Régóta ismert az is, hogy a sztearinsavval történő felületkezelés javítja a
feldolgozhatóságot, növel bizonyos mechanikai jellemzőket, pl. az ütészállóságot, és a
nedvesíthetőség növelésével szebb felület elérését teszi lehetővé, különösen a hőre
keményedő rendszerekben. A felületkezelés módosításával, optimalizálásával a koráb-
binál magasabb igények kielégítését is el lehet érni a különböző alkalmazási területe-
ken, sőt a kalcium-karbonát új alkalmazási területen is megjelenik, pl. lényeges minő-
ségjavítást lehet vele elérni a reciklálásnál, a poliolefinhulladékokból történő fólia-
gyártásnál.

Bevonatok minőségének javítása a felületkezelés módosításával

A bevonatok és festékek gyártói régóta használják a sztearinsavas kezelést a töl-
tőanyagok és a pigmentek nedvesíthetőségének és folyási tulajdonságainak javítására.
Már a múlt század hetvenes éveiben elindult azonban az a munka, amelynek célja a
tulajdonságok további javítása volt a felületkezelés optimalizálásával. Ennek során az
alábbi módosításokat alkalmazták:

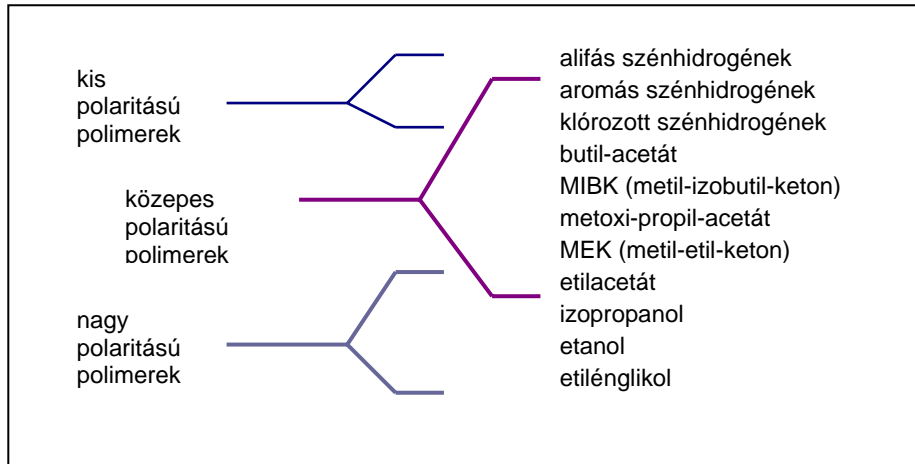
- a sztearinsav 240-es molekulatömegű egyszerű metilénlánc – $(\text{CH}_2)_n$ – he-
lyett bonyolultabb láncszerkezetek és más molekulatömegű anyagok alkalma-
zása,
- a felületkezelő anyag vagy a polimer reaktív végcsoportjainak módosítása a
kötésszilárdság növelésére, extrém esetben a végcsoport helyettesítése poli-
mERMolekulával.

A fenti módosításokkal előállított diszpergálószer (kapcsolóanyagok) haszná-
latával nagyon magas követelményeket támaztó alkalmazási területen tudtak ered-
ményt elérni:

- magas fényű, intenzív fekete lakkbevonatok autók fényezésére,
- nagy pigmenttartalmú, extrém vékony, UV-besugárzással térhálósított fóliák
LCD színszűrő rendszerekhez,

- szalagöntéssel gyártott elektrokerámiai fóliák,
- intenzív mélynyomó színezékek (igényes magazinok nyomtatásához).

A polimerláncot tartalmazó diszpergálószerke kutatásánál kiderült, hogy néhány polimer oldhatósági tartománya olyan széles, hogy három jól megválasztott polimerrel szinte minden szóba jöhető oldószerben elérhető a megfelelő stabilitás, ahogy ez az 1. ábrából látható.



1. ábra A különböző polaritású polimerekhez használható oldószer csoportok

Amikor ezt a technológiát a töltött polimer rendszerekre akarták alkalmazni, kiderült, hogy ott az összeférhetőséghez a felületkezelő anyag kémiaiáját sokkal specifikusabban kell beállítani, mint az oldószertartalmú rendszerekben. Szerencsére ez a felületkezelésre használt anyagokba beépített különböző kopolimerekkel jól megvalósítható. A feladat különbözősége a hatásmechanizmus különbözőségéből adódik. A töltött polimerekben a felületkezelő anyag a töltőanyag szemcsék aggregálódását akadályozza meg azáltal, hogy a töltőanyag felületén sztérikus gátlást fejt ki. Mivel ezekben a rendszerekben a viszkozitás nagyobb, mint az oldószertartalmú bevonatokban, itt kisebb molekulatömegű felületkezelő anyagok is megfelelőek a töltőanyag-részecskék diszpergálására.

A kalcium-karbonát felületkezelésének másik módszere olyan reaktív csoportok alkalmazása, amelyek a töltőanyag felületéhez kémiaiilag kötődnek. Kalcium-karbonátnál ez viszonylag egyszerű, mert *savas csoportokkal a felületen kalciumsó képződik*. Ez elegendő a tartós kötéshez, mivel a polimerömladék alacsony dielektromos állandójú, ezért az ionok nem tudnak disszociálni.

Kalcium-karbonát a hőre keményedő rendszerekben

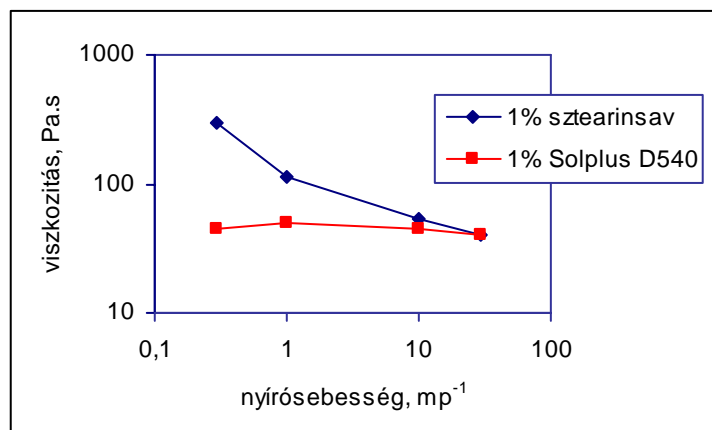
Telítetlen poliésztergyanták (UPE)

A töltött poliészter diszperziók egy egyszerű példjaként a 175 phr kalcium-karbonátot (*Carbital 110*, gyártó: **Imerys**) tartalmazó poliésztergyantát (*Crystic 196*

UPE, Scott Bader) vizsgálták. Ezeket a poliésztergyantákat kétféle módon lehet térhálósítani:

- szobahőmérsékleten, fémszappanok segítségével hasadó peroxidokkal. Ennek az eljárásnak tipikus példái a kézi- vagy szórásos eljárások, pl. a hajóépítésnél;
- hő hatására hasadó peroxidokkal lemezek, előformázott csövek stb. hőformázásánál. Ezzel az eljárással, nagy teljesítménnyel lehet karosszériaelemeket, repülőgépelemeket, vonat- és hajóborításokat, profilokat gyártani.

A sztearinsavas felületkezelés helyett egy módosított, erős savas csoportokkal rendelkező felületkezelő szert, a *Solplus D540*-t használva, már kis nyírósebességeknél is viszkozitáscsökkentést lehet elérni, ahogy ez a 2. ábrán látható. Ennek eredményeként javul a formakitöltés, a felület minősége, és magasabb töltőanyag-koncentráció érhető el. Ez utóbbi jelentős költségcsökkentést jelenthet. A *Solplus D540* azonban az erős savas csoportok miatt a fémszappanos rendszerben nem alkalmazható. Erre az esetre fejlesztették ki a *Solplus D510* típust, amelynek reaktív csoportjai a kalcium-karbonát felületéhez többszörös, de gyengébb hidrogénhid-kötésekkel kötődnek. Hatása megegyezik a 2. ábrán bemutatott görbékkel.



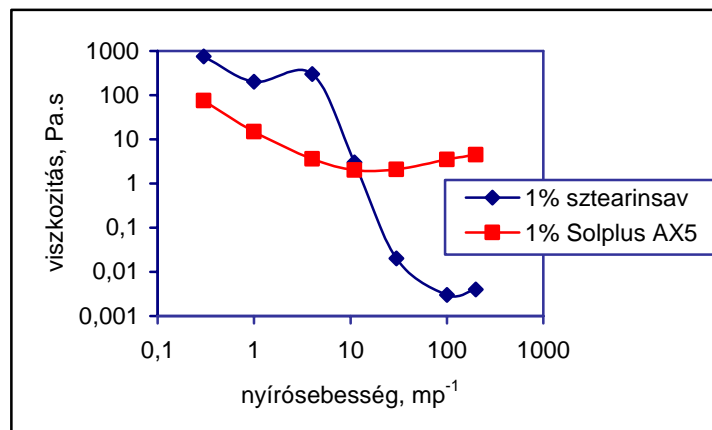
2. ábra Telítetlen poliészter+(különböző kapcsolószerekkel kezelt) 175 phr kalcium-karbonát rendszer viszkozitásának változása a nyírósebesség függvényében

Epoxigyanták

Az epoxigyantáknál sem lehet a savas csoportokat tartalmazó felületkezelőket alkalmazni, ezért a kevésbé ionos *Solplus D510* típust ajánlják itt is. A *Solplus D510* viszkozitáscsökkentő hatását a 150 phr *Omycarb 10ML*-t tartalmazó *DER 351* gyan-tában (biszfenol-A-diglicidil-éter-epoxigyanta) vizsgálták. A *Solplus* használatával elérhető feldolgozhatóság- és felületminőség-javulásnál is nagyobb jelentőségű az elérhető nagyobb töltőanyag-koncentráció, mivel az utóbbi időben drasztikusan emelkedik az epoxigyanta ára.

Töltött PVC pasztiszolok

A PVC pasztiszolokat viniltapéták és padlóburkolatok gyártására használják. Töltőanyagok használatának a célja itt is bizonyos tulajdonságok változtatása, ill. a költségek csökkentése. A PVC pasztiszolok speciális reológiát mutatnak a PVC duzzadása és ennek időbeli változása során. Ez a speciális viselkedés meglepetést is okozhat a különböző felületkezelések hatását vizsgálva. A 3. és a 4. ábra a csaknem azonos tulajdonságokat mutató kalcium-karbonát (*Omyacarb 10ML*) és dolomit (*Microdol H400*) viselkedését mutatja PVC pasztiszolban különböző felületkezelő szerek jelenlétében. A receptúrákban 100 rész PVC-hez 125 rész töltőanyagot, 50 rész lágyítót (diizonilftalát) és 15 rész alifás oldószert (*Shellsol D40*) adagoltak. A kalcium-karbonátnál a legnagyobb viszkozitáscsökkentést a *Solplus AX5* adta, amelyet a kemény PVC feldolgozásának javításához fejlesztettek ki. Az adott receptúrában legjobbnak várt *Solplus K500* a dolomitnál volt eredményes.

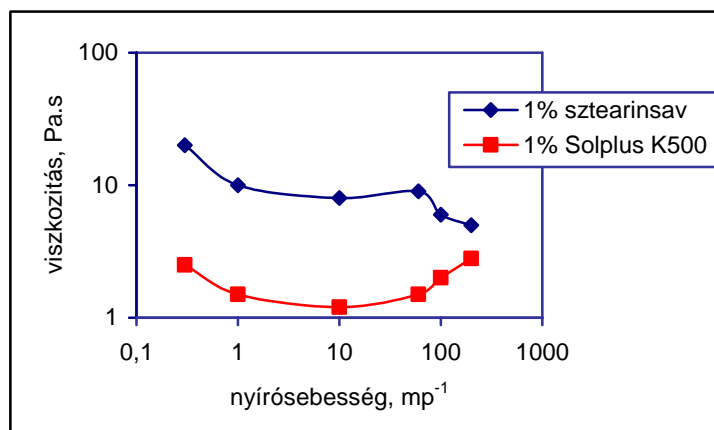


3. ábra Diszpergálószer hatása a PVC/kalcium-karbonát pasztiszolrendszerek viszkozitására a nyírósebesség függvényében

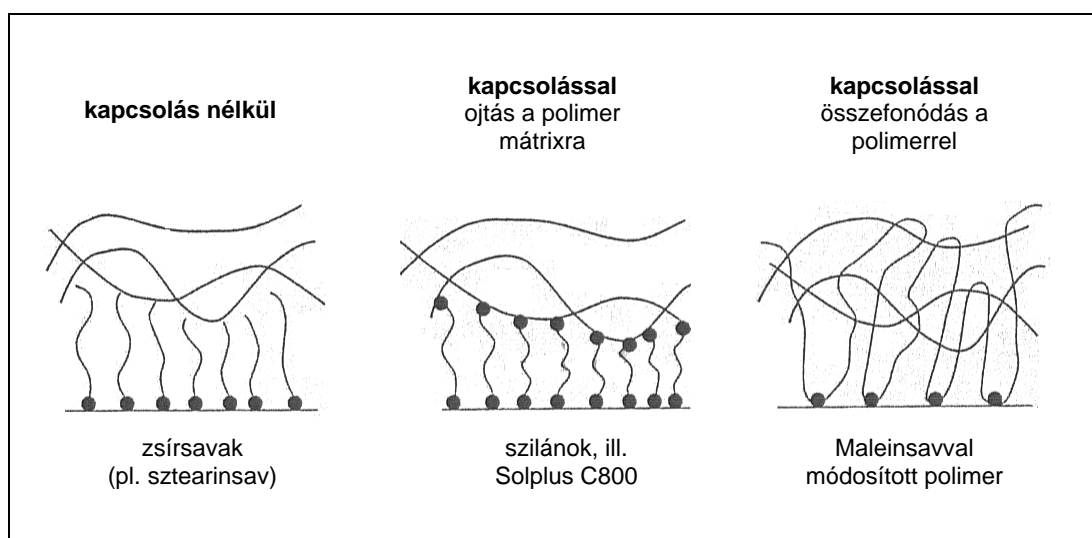
Felületkezelés töltött hőre lágyuló műanyagoknál

A nagy mennyiségű töltőanyagot tartalmazó hőre lágyuló műanyagoknál a felületre felvitt zsírsavak vagy polimerek negatívan hathatnak a mechanikai tulajdonságokra. Ahhoz, hogy a mechanikai tulajdonságok szinten maradjanak, jelentősen növelni kell a töltőanyag és a polimer közötti kötőerőt. Ennek két módja van:

- kovalens kötések kialakítása a kapcsolóanyag és a polimer között,
- olyan térháló kialakítása, amelyben viszonylag nagy molekulatömegű, poláros anyagot alkalmaznak kötőanyagként, amely összefonódik a polimermolekulákkal.



4. ábra Diszpergálószer hatása a PVC/dolomit plasztiszolrendszerek viszkozitására a nyírósebesség függvényében



5. ábra Töltőanyagok felületi módosítási lehetőségei

A fenti két mechanizmust a csak sztearinsavas, kötést nem létesítő kezeléssel összehasonlítva az 5. ábra illusztrálja. Az ábra közepén ábrázolt szilánbázisú kapcsolószer – mint a vinil-, az amino- és a metakril-szilánok – kovalens kötések eredményeznek, bár csak a hidroxilcsoportot tartalmazó töltőanyagokkal reagálnak, és ezért nem hatnak a kalcium-karbonát inaktív felületén. A kalcium-karbonáthoz is alkalmas kapcsolóanyag a **Lubrizon** cég *Solplus C800* típusa, amely savas végcsoporttal és reaktív kettős kötéssel rendelkezik. A végcsoportok ionos kötéssel a kalcium-karbonáthoz kapcsolódnak, míg a kettős kötés a polimermátrixra ojtódik rá. Ez utóbbi folyamatot kis mennyiségű megfelelő peroxiddal katalizálják.

A maleinsavval módosított polimerek (l. 5. ábra jobb oldalán) olyan hálószerű kapcsolódást eredményeznek, amelyben az anhidridgyűrűk ionos csoportok képződésével felnyílnak, és a töltőanyag felületével ionos kötések létesítenek. Az ilyen mechanizmusnak az a hátránya, hogy megvalósulásához igen magas töltőanyag-tartalom szükséges, ami már ronthatja a mechanikai tulajdonságokat. A maleinsavas polimerek ráadásul nagyon viszkózusak, nehéz őket a felületre felvinni.

Kalcium-karbonáttal töltött polipropilén

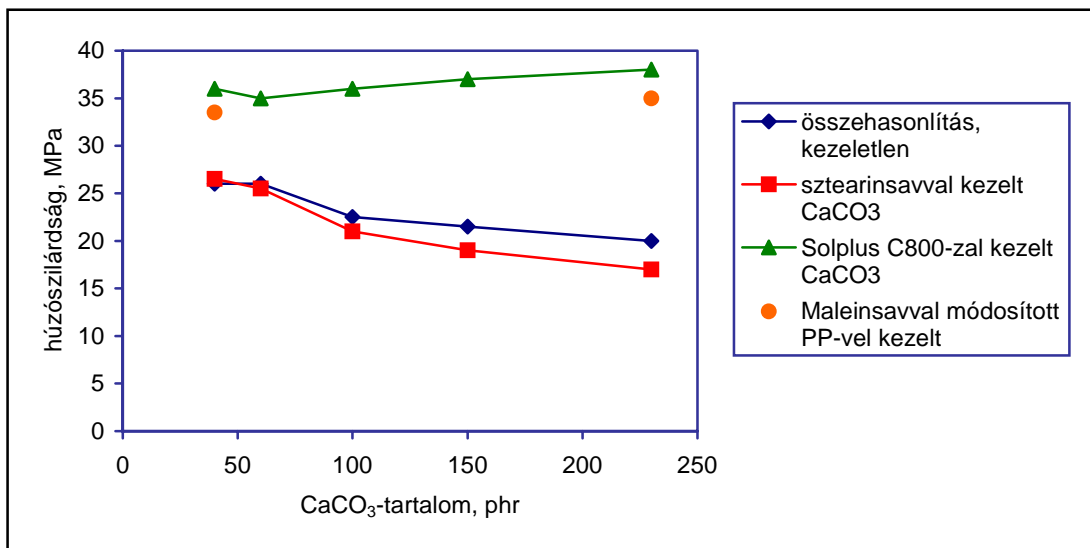
100 rész polimerre 100 rész CaCO_3 -t tartalmazó PP-nél vizsgálták a különböző típusú felületkezelések hatását. A maleinsavat, mint kapcsolóanyagot a polimerbe adagolták. Az 1. táblázatban látható eredmények a kapcsolószer jelentős hatását mutatják. Míg a sztearinsavas kezelés csökkenti a húzószilárdságot, a szilántartalmú kapcsolószer és a maleinsav lényegesen javítja.

1. táblázat

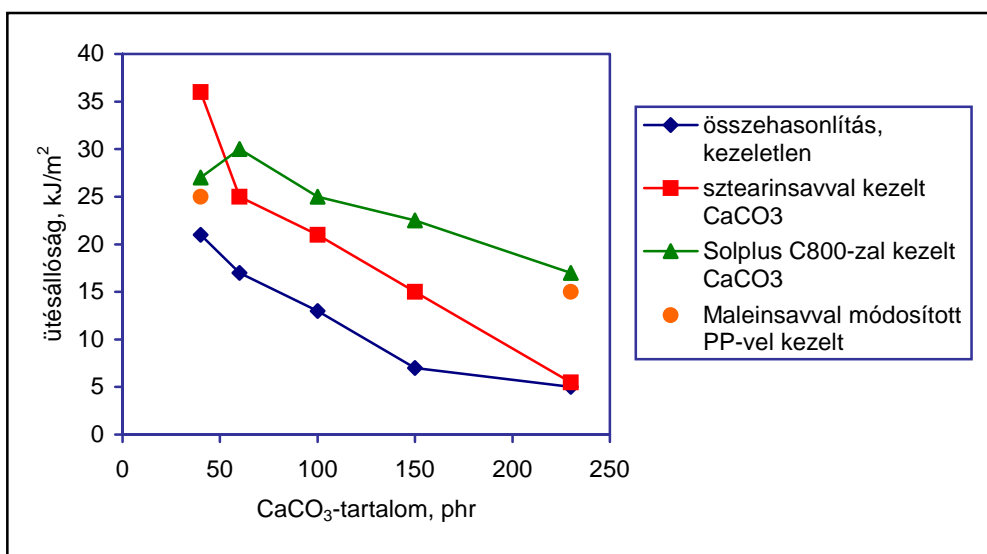
Különböző felületkezeléssel ellátott kalcium-karbonátot tartalmazó PP homopolimer (Eltex HV001PF) mechanikai tulajdonságai
(100 rész PP+100 rész CaCO_3)

Tulajdonság	Kapcsolószer nélkül	Sztearinsavval kezelt CaCO_3	CaCO_3 +0,6% Solplus C800	CaCO_3 +1,2% Solplus C800	CaCO_3 +7,4% maleinsav-tartalmú PP
Húzószilárdság, MPa	24,7	21,5	35,0	36,0	33,7
Szakadási nyúlás, %	14,2	23,7	5,8	4,6	4,5
Modulus, MPa	2418	2435	3057	3028	2945

Vizsgálták a különböző típusú felületkezelő szerek és a kalcium-karbonát mennyiségének együttes hatását is. A 6. és a 7. ábrán a kalcium-karbonát mennyiségének függvényében látható a húzószilárdság, ill. az ütészilárdság változása. A húzó- és a hajlítoszilárdság, valamint az ütészilárdság a töltőanyag-tartalom növelésével csökken, és ezt sztearinsavval nem, csak a szilántartalmú Solplus C800-zal vagy maleinsavval lehet megváltoztatni. Érdekes módon a rugalmassági modulusnál a felületkezelésnek nincs hatása, a CaCO_3 tartalom növekedésével minden esetben nő a modulus.



6. ábra A húzószilárdság maximumának függése a különböző módon kezelt CaCO₃ mennyiségének függvényében PP homopolimerben



7. ábra A hornyolatlan próbatestenen mért ütésállóság függése a különböző módon kezelt CaCO₃ mennyiségének függvényében PP homopolimerben

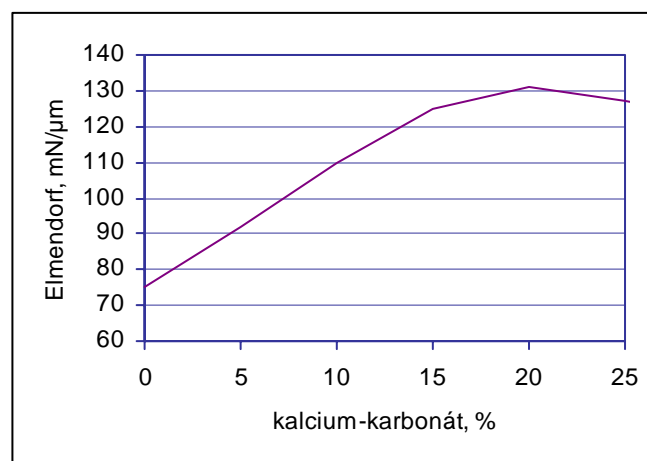
Hulladékból jó minőségű fólia kalcium-karbonáttal

A nyomtatott PP és PE fóliák újrafeldolgozásakor visszatérő probléma, hogy a színezékek hajlamosak a lerakódásra, részben a hulladéktömörítőben, részben az extruderben, ami csökkenti a teljesítményt, növeli a tisztításra, karbantartásra fordítan-

dó időt. A nehézségek megoldására először a gépi berendezést módosították. Ez azonban nem oldotta meg a problémát. A további kutatás során találták meg a megoldást: a technológia elején, a tömörítőbe ultrafinom CaCO_3 port adagoltak. Ez kíméletes tisztítószernek bizonyult, nagyon tiszták lettek tőle a gép felületei. A kalcium-karbonát port általában térfogat szerint adagolják. Az adagolásnál el kell kerülni mind az eltömődést, mind a porképződést. A kalcium-karbonát szállítójával, a svájci **Omya AG**-vel közösen végzett kísérletsorozat kimutatta, hogy jobb eredmény érhető el a közvetlen poradagolással, mint a drágább mesterkeverékkel. Ezzel a technológiával biztosítható a homogenizálás egészen a nagy töltőanyag-tartalmakig. Nem kell nagyobb extruder-kopással számolni, ha a CaCO_3 szemcsemérete megfelelően finom, és nem tartalmaz szilikát vagy más szennyezőt.

A kalcium-karbonát por adagolása nem csak a tisztítási ciklust hosszabbítja meg, hanem a reciklátum további feldolgozását is előnyösen befolyásolja. Csökken a viszkozitás, az olvadék homogénebb lesz. Ennek következtében csökken az olvadék nyomása, nő a nyírási sebesség, és végül nő az extruder teljesítménye. Nő a fóliafűvő berendezés teljesítménye is, mivel a polimernél ötször nagyobb hővezető képességű CaCO_3 jelenlétében gyorsabb a fólia hűtése. A fentiekén kívül javul a fólia hajlíthatósága és tekerceselhetősége is, valamint feleslegessé válik a tapadásgátló mesterkeverék alkalmazása.

A CaCO_3 adagolásának eredményeképpen a végtermék 1kg-jára eső nyersanyag-költség jelentősen csökkenthető. Ez a töltőanyag relatíve kisebb árából adódik, de hozzájárul az is, hogy kevesebb TiO_2 -t kell használni, ha fehér színt kívánnak elérni. Megtakarítást tesz lehetővé a CaCO_3 -tal töltött fóliák nagyobb felületi érdessége, különösen a vékony fóliáknál.



8. ábra PE fólia továbbszakítási szilárdsága (Elmendorf-vizsgálat) a CaCO_3 -tartalom függvényében

A CaCO_3 adagolása javítja a fólia minőségét is. Polietilénfóliáknál nő az átszakítási szilárdság és a rugalmassági modulus, így csökkenthető a fólia vastagsága. Lénye-

gesen növelhető a továbbszakítási szilárdság, ahogy ez a 8. ábrából látható. A töltött fóliáknál a CaCO₃-tartalommal jelentősen nő a felületi feszültség, ami megkönnyíti a fóliára történő nyomtatást. A CaCO₃ javítja a fólia zárótulajdonságait is, kismértékben csökken mind a vízgőz-, mind az oxigénáteresztés.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Schofield, J.; Sunderland, P.: Oberflächenbehandlungen für Calciumcarbonat-Füllstoffe in Hochleistungssystemen. = GAK, 60. k. 11. sz. 2007. p. 713–718.

Kreide – weit mehr als ein Problemlöser. = Kunststoffe, 97. k. 4. sz. 2007. p. 101–103.