

Töltőanyagok – aprók, de nagyon fontosak

Habár új fajta töltőanyag nem igen jelenik meg a piacon, a fejlesztők igyekeznek a töltőanyag-tartalmú kompaundok tulajdonságait tovább javítani, ill. módosítani. Az ásványi eredetű töltőanyagok mellett figyelmet érdemel a megfelelő szilárdságú üveggömb adalék is.

Tárgyszavak: töltőanyag; kompaundok; hőre lágyuló műanyagok; extrudálás; fröccsöntés; poliamid; üveggömb; tulajdonságok.

A töltőanyagok tulajdonságai és hatásuk

A nyolcvanas évek óta az új katalizátorok felfedezésének köszönhetően egyre újabb és újabb műanyagok jelentek meg a piacon, majd tűntek el néhány év után a standard műszaki műanyagokhoz képest magas ár miatt. A folyamatosan növekvő és változó minőségi igények kielégítése ma első sorban adalékanyagokkal történik. A műanyag-feldolgozók know-how-jának legfontosabb eleme ma éppen az adalékok, köztük a töltőanyagok kiválasztása az elérendő tulajdonság optimalizálása céljából.

A töltőanyagok általában viszonylag olcsó szilárd anyagok, amelyeket bizonyos arányban kevernek a polimerekhez, annak érdekében, hogy beállítsák a kívánt sűrűséget, műszaki tulajdonságokat és – nem utolsó sorban – kedvező árat érjenek el.

A töltőanyagok elméletben minden tulajdonságra – a termikus és a mechanikai tulajdonságokra, a fogásra, a színre, a sűrűségre, a zsugorodásra – hatással vannak. A töltőanyagok sűrűsége $2,6\text{--}2,85\text{g/cm}^3$ közötti tartományba esik, vagyis a keverékek *sűrűségnövekedésével* minden esetben számolni kell.

A töltőanyagok szinte minden esetben növelik a húzószilárdságot, mégpedig a töltőanyag-részecskék L/D arányától (hossz/átmérő; L/D arány; ún. aspect ratio) függően. Ezzel párhuzamosan a szakadási nyúlás csökken. Hasonlóan a töltőanyag-részecskék alakjától függ az ütésállóságra gyakorolt hatás, amely lehet pozitív és negatív is. *Az ütésállóság javulása a kisebb l/d arányú, tehát kevésbé anizotróp részecskétől várható.*

A legtöbb töltőanyag hővezető képessége mintegy tízszer nagyobb a mátrixénál, míg a hőkapacitás a fele. Ez kedvezően befolyásolja a feldolgozást, mivel csökkenti az energiaigényt, és rövidebb lesz mind a felfűtés, mind a hűtés ideje. A töltőanyagok általában nem égnek, így alkalmazásuk javítja az éghetőségi tulajdonságokat. A töltőanyagok közül az alumínium- és a magnézium-hidroxid aktív égésgátló szernek számít. Az előbbi 180, az utóbbi 300 °C felett bomlik, a bomlás közben felszabaduló víz

hűt, és távol tartja az oxigént. A halogéntartalmú égésgátlók elleni ökológiai aggályok miatt az alumínium- és a magnézium-hidroxidok piaci pozíciói nagyon megerősödtek, mára a felhasznált égésgátlók felét adják. Az azonban problémát jelent, hogy a hatékony égésgátláshoz 20–60% közötti mennyiség szükséges, ami viszont már nagyon csökkenti a termék nyúlását, és rideggé teszi a műanyagot.

A töltőanyagok legfontosabb tulajdonságai a részecskeméret és annak eloszlása, a keménység, valamint a részecske alakja. A részecskeméretet rendszerint a közepes D50% (d_{50}) átmérővel, illetve a felső D98% (d_{98}) értékkel jellemzik. A részecskeméretnek különösen az ütésállóság szempontjából van jelentősége, a finomabb részecskék magas aránya a kedvező. A keménység elsősorban a koptató hatást befolyásolja, amelyet a feldolgozásnál kell figyelembe venni. A Mohs féle keménységi skálát és a hozzá tartozó Vickers keménységi értékeket az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat






Néhány ásványi anyag keménysége különböző skálák szerint

Ásvány	Mohs féle keménység	Vickers keménység, N/mm ²
Talkum	1	2,4
Gipsz	2	36
Kréta	3	109
Fluorit	4	189
Apatit	5	536
Földpát	6	795
Kvarc	7	1 120
Topáz	8	1 427
Korund	9	2 060
Gyémánt	10	10 060

A mechanikai tulajdonságok szempontjából a részecskék alakja, vagyis az L/D arány a legfontosabb. A különböző töltőanyagok alak szerinti csoportosítását az 1. ábra mutatja. A kis L/D arányú töltőanyagok között messze a legfontosabb a kalcium-karbonát, amelyet különböző megjelenési formáiban – kréta, mészkő, márvány – használnak felületi kezeléssel, vagy anélkül. A kalcium-karbonátot főleg költségcsökkentés céljából alkalmazzák. A lemezes töltőanyagok – a talkum és a csillám is – természetes eredetű, míg a szálak között van ásványi eredetű (wollastonit) és mesterséges is (üveg- és szénszál).

A töltőanyagok hatása nagymértékben függ a bedolgozás minőségétől. A töltőanyagnak a mátrixban történő egyenletes eloszlása érdekében fontos, hogy a töltőanyag teljes mértékben nedvesedjen, az agglomerátumok felbomoljanak, és ne keletkezzenek újra. Az optimális nedvesedés elérése érdekében a töltőanyag polaritását és

felületi feszültségét a mátrixhoz kell igazítani. Ezt általában megfelelő felületi kezeléssel érik el. A piacon egy sor olyan segédanyag kapható, amelyet kifejezetten a magas töltőanyagtartalmú műanyagok feldolgozásához fejlesztettek ki. Ilyen például a **Degussa GmbH Dynasilan** típusai, vagy a **Byk-Chemie** új kopolimerjei.

					
alak	gömb	kocka	téglatest	lemez	szál
L/D arány	1	~1	1,4–4	5–100	>10
példák	üveggömb	CaCO ₃	BaSO ₄	Al(OH) ₃ talkum, csillám	wollastonit, üvegszál, szénszál

1. ábra Ásványi töltőanyagok alak szerinti csoportosítása

A 2. táblázatban különböző töltőanyagok kereskedelmi elérhetősége van feltüntetve.

Ásványi eredetű új termékek

Bár a töltőanyagok zöme természetes eredetű, és emiatt teljesen új termékek nincsenek, ezen a piacon is vannak innovációk. Az új fejlesztések irányulhatnak a feldolgozás javítására vagy éppen a hatás optimalizálására. Fontos a mesterkeverékek fejlesztése, hogy az adott töltőanyagot új polimerekhez is lehessen használni.

Finom eloszlású alumínium-hidroxidok kábelipari keverékekhez

Az Al(OH)₃ a műanyagiparban környezetbarát égésgátlóként régóta ismert, főleg a kábelipar használ ilyen összetételű keverékeket. Az Al(OH)₃ alkalmazása azonban bizonyos hátrányokkal is jár mind a feldolgozásban, mind a késztermék használati tulajdonságait tekintve. Ezen hátrányok leküzdése érdekében a bergheimi **Martinswerk** cég módosított Al(OH)₃ típusokat fejlesztett ki, a *Martinal OL 104 LEO-t* és a *107 LEO-t*. Ezek részecskeméret-eloszlása lényegesen szűkebb, ami nagyobb rázótömeget, jobb folyási viselkedést – kisebb viszkozitást – ebből adódóan a feldolgozásnál nagyobb teljesítményt eredményez. További előny, hogy az új Al(OH)₃-dal lángállóvá tett kompaund hőállósága 7, illetve 13 °C-kal magasabb, és – ami a villamosiparban fontos – jobb a villamos tulajdonságai is.

Különböző töltőanyagok gyártói

Töltőanyag	Kereskedelmi név	Gyártó
Alumínium-hidroxid	Alfrimal	Alpha Calcit Füllstoff GmbH, Köln, D
	Apyral	Nabaltec AG, Schwandorf, D
	Martinal	Martinswerk GmbH, Bergheim, D
	Portaflame	Ankerpoort NV, Maastricht, NL
	Trefil	Quarzwerke, Frechen, D
Bárium-szulfát	Protaryte Diamelia Opalia	Ankerpoort NV, Maastricht, NL
Kalcium-karbonát	Calcit Calcilit Calciplast	Alpha Calcit Füllstoff GmbH
	Hydrocarb Millicarb Omyacarb Omyafilm Omyalite	Omya GmbH, Köln, D
	Schaefer Precarb	Schaefer Kalk GmbH, Diez, D
	Omyalene	Omya GmbH, Köln, D
	Sikron	Quarzwerke, Frechen, D
Kovaföld	Aktisil	Hoffmann Mineral GmbH, Neuburg a.D., D
Magnézium-hidroxid	Alfrimal	Alpha Calcit Füllstoff GmbH
	Apymag	Nabaltec AG, Schwandorf, D
	Magnifin	Martinswerk GmbH, Bergheim, D
	Securoc	Ankerpoort NV, Maastricht, NL
Csillám (Muskovit)	Mica	Quarzwerke, Frechen, D
	Concord Mica	Lehmann & Voss GmbH, Hamburg, D
Csillám (Flogovit)	Trefil	Quarzwerke, Frechen, D
Kvarc, őrölt	Alsigran Micro	Alpha Calcit Füllstoff GmbH
	Millisil Sikron Silbond	Quarzwerke, Frechen, D
	Alpha Talc	Alpha Calcit Füllstoff GmbH
Talkum	Finntalc Plustalc	Mondo Minerals Deutschland GmbH, Bad Soden, D
	Tital	Ankerpoort NV, Maastricht, NL
	Casiflux	Ankerpoort NV, Maastricht, NL
Wollastonit	Tramin	Quarzwerke, Frechen, D

Kovaföld tartalmú kompaundok autóipari profilok és csövek előállításához

Az elektromosan nem vezető műanyag alkatrészek iránti igény növekedésének egyik fő oka, hogy az egyre nagyobb mértékben használt könnyűfémek, – főleg az alumínium – és az acél érintkezésekor fellépő elektrokémiai korrózió megelőzése céljából egyre nagyobb mennyiségben van szükség elektromosan szigetelő tömítésekre, hűtőcsövekre stb. Ezeknél a korábban általánosan használt korommal szemben az elektromosságot nem vezető ásványi töltőanyagot kell alkalmazni. Ilyen töltőanyagként jól használható a kovaföld, amelynek *elektromos ellenállása a koroménál nagyságrendekkel nagyobb*. A fenti alkalmazásoknál a töltött műanyagoknak rugalmasnak kell lennie a nyomó igénybevétellel szemben, szobahőmérsékleten és hidegen is. Követelmény a jó hő- és ózonállóság is és az ellenállás az olajjal és a hűtőfolyadékkal szemben. A kovaföld mindezen követelményeknek megfelel, és ezen felül még *növeli az extrudálási sebességet is*. Különösen alkalmasnak bizonyultak erre az alkalmazási területre a német Neuburg an der Donau székhelyű **Hoffmann Mineral GmbH** felületesített *Aktisil* kovaföldtípusai.

Új kalcium-karbonát mesterkeverékek poliolefinekhez

Az **Omya GmbH** új, 65–85% CaCO_3 tartalmú mesterkeverékeket fejlesztett ki poliolefinokhoz. A fő alkalmazás a fóliafűvés, a csőgyártás és a hőformázáshoz használható extrudált lemezek előállítása. Ezeknél az alkalmazásoknál a fenti mesterkeverékeket 15–25%-ban adagolják. Az ily módon töltött poliolefintermékek ütésállósága, húzószilárdsága, merevsége akár 70%-kal is javulhat. A fóliafűvésben ez jelentős vastagságcsökkenést, azaz anyagmegtakarítást tesz lehetővé. A gazdaságosság növekedéséhez az is hozzájárul, hogy az ásványi töltőanyag növeli a feldolgozási folyamatok teljesítményét és csökkenti a hűtési időt a nagyobb hővezető képességnek köszönhetően.

Extrúzióánál a kalcium-karbonátot közvetlenül az extruderbe lehet adagolni a kompaundálás elhagyásával. Ilyenkor a por formájú kalcium-karbonátot egyirányú kétcsigás extruderben diszpergálják, majd az olvadékot a szerszámhoz vezetik. Ezt a módszert főleg a szennyvízelvezető PP csöveknél használják, amelyeknél a kalcium-karbonát mellett a bárium-szulfát is szerepel töltőanyagként.

Lélegző fóliák kalcium-karbonáttal

A kalcium-karbonáttal töltött fóliák speciális típusa az ún. lélegző fólia, amely az építőiparban és a higiénia területén jut szerephez. Ezek 50% *Omyafilm* adalékot tartalmaznak. A fóliák nyújtásakor az ásványi részecskék körül parányi lyukak keletkeznek, amelyek biztosítják a fólia légáteresztését anélkül, hogy sérülne a folyadékzárás. A direkt, kompaundálás nélküli technológia a lélegző fóliák előállításánál is alkalmazható.

Nagy szilárdságú mikroméretű üveggolyók

A 3M cég új, nagy teljesítményű adalékanyagot fejlesztett ki *iM30K* néven. A mikroméretű üregeket tartalmazó, ezért kis sűrűségű üveggolyók nagy nyomási szilárdságuknak köszönhetően alkalmazhatók az extrudálható és a fröccsönthető műanyagkeverékekben. Az üreges mikroüveggolyók széles választékban különböző sűrűséggel állíthatók elő. A gömbforma miatt ezekkel nagyobb az elérhető töltési fok, csökkenthető a gyanta illetve a kötőanyag mennyisége, és ugyanakkor más töltött polimerrendszerekkel összehasonlítva kisebb az olvadék viszkozitása. Az üreges mikroüveggömbök alkalmazásával jelentős tömegcsökkentés érhető el, ami a járműveknél hozzájárul az üzemanyag-felhasználás és a károsanyag-kibocsátás csökkenéséhez. Javul továbbá a termék dimenzióstabilitása, miközben a fontos fizikai tulajdonságok szinten maradnak.

A 3M cég többféle üreges üveggolyótípust kínál. A nagy nyomószilárdság és a kis sűrűség eléréséhez minden esetben optimalizálni kell az összetételt és a technológiát. A korábbi, nagyobb részecskeméretű típusok a kis szilárdság miatt csak azokban a folyamatokban alkalmazhatóak, ahol a nyomás kisebb, például az öntésnél vagy az SMC/BMC eljárásnál. *Az új típus jóval nagyobb, kb. 200 MPa nyomóerőnek ellenáll, és sűrűsége mindössze 0,6 g/cm³.*

Az új, kisebb méretű és erősebb üveggömbök adagolása is egyszerűbb a korábbi termékekénél. Az üveggömböket legjobb az olvadékba táplálni az extruderbe oldalról csatlakozó csigas adagolóval. Sok kompaundáló azonban nincs felkészülve erre a módszerre, és a csiga konstrukcióját sem kívánják módosítani. Az új üveggömbtípusok nagy stabilitásuknak köszönhetően *akár a polimerrel együtt is adagolhatóak*, így sok alkalmazásban ezek jelenthetik a leggazdaságosabb megoldást.

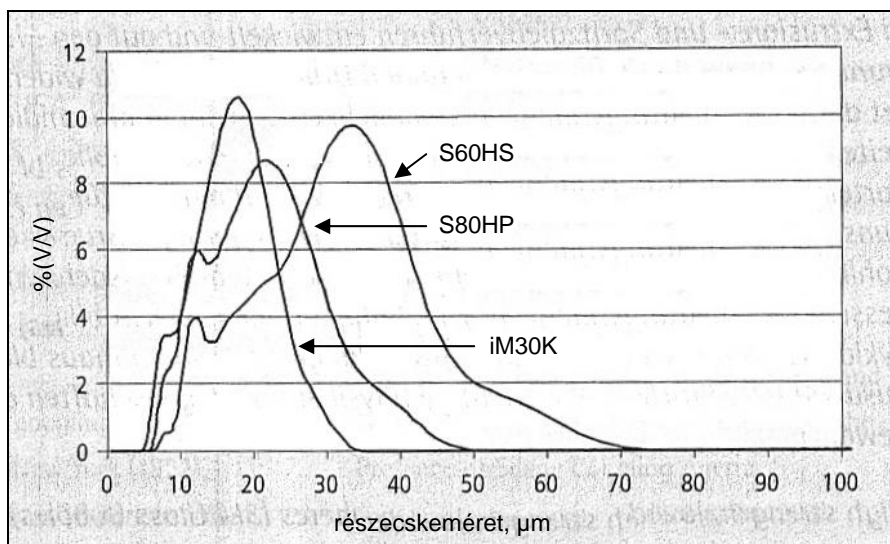
Az elérhető hatások vizsgálatára kísérletet végeztek a cég három típusával, amelyek adatai a 3. táblázatban, részecskeméret eloszlási görbéi a 2. ábrán láthatók.

3. táblázat

A vizsgált üveggömbök tulajdonságai

Típus	Tulajdonság				Státusz
	Sűrűség g/cm ³	Nyomószilárdság MPa	D50 µm	D90 µm	
S60HS	0,6	120	30	50	standard
iM30	0,6	200	17	30	standard
S80HP	0,8	200	18	42	kísérleti

A kísérletsorozatban mátrixanyagként egy, a kereskedelemben kapható poliamid 66 típust (*Zytel 101LNC010*) használtak. A töltött poliamidokat **Leistritz** gyártású *ZSE-40* kétszigás extruderben állították elő. A mikroüveggömböket egy csigas adagolóval közvetlenül az olvadékba vitték be.



2. ábra A vizsgált típusok részecskeméret-eloszlása

Az adatokból és az eloszlási görbéből látható, hogy az új termékeknel a nyomóerővel szembeni nagyobb ellenállás kisebb részecskemérettel és szűkebb eloszlással párosul. Az erősebb, kisebb üveggolyók az extruderes feldolgozásnál és a keverőkben nagyobb nyírési igénybevételt viselnek el. A 4. táblázat adatai azt is mutatják, hogy ezek az új üveggömbadalékok a végtermékben jobb mechanikai tulajdonságokat eredményeznek, mint a régebbi S60HS típus.

4. táblázat

Különböző típusú és mennyiségű mikroüveggömbbel töltött poliamid 66 keverékek tulajdonságai

Típus	% V/V	Sűrűség g/cm ³	Tömegcsökkenés %	Húzószilárdság MPa	E-modulus MPa	Hajlítószilárdság MPa	Hajlítómodulus MPa	Ütésállóság J/m
–	0	1,14	0	75	3200	76	2581	38,8
S60HS	20	1,04	8,8	57	3496	103	3103	14,0
S60HS	30	0,99	13,2	52	3875	83	3447	12,4
S80HP	20	1,07	6,0	59	3792	112	3737	22,7
S80HP	30	1,04	8,9	57	4226	85	4123	18,4
iM30K	20	1,03	9,5	60	3585	110	3730	27,0
iM30K	30	0,98	14,2	59	3930	83	4109	20,0

Az adatokból kitűnik, hogy a sűrűség a töltetlen poliamid 1,14 g/cm³ értékéről egészen 0,98 g/cm³-ig csökkenthető, vagyis elérheti a 14%-ot is. Látható az is, hogy az üveggömbök növelik a hajlítószilárdságot, a húzó- és a hajlítómodulust. A húzósi-

lárdság csökken, de az üveggömbök méretének csökkentésével a mértéke csökkenthető. Az ütésállóság az a tulajdonság, amely a töltés hatására jelentősen csökken, de itt is jobbak az értékek az új típusokénál, amelyekkel az ütésállóság 50%-kal nagyobb, mint a korábbi, nagyobb méretű üveggömbök használata esetén.

A laboratóriumi vizsgálatokon kívül egy szűrőkeret gyártásakor is vizsgálták az új adalék alkalmazásának előnyeit. Ez a szűrőkeret 258x193x30mm méretű, tömege 64 g. Eddig előállítására 20% talkummal töltött, *Piolen PPTV20A15* jelzésű polipropilénkompaundot használtak. A vizsgálat során a talkumot az új *iM30K* mikroüveggömbökkel helyettesítették.

Az eredeti és a kísérleti receptúrával (PPGB20) készített fröccsöntött keret adatait az 5. táblázat mutatja.

Látható, hogy a talkum helyettesítése a mikroüveggömbökkel jelentős előnyöket jelent: kisebb lett a zsugorodás, a tömeg a várakozásoknak megfelelően 16,8%-kal csökkent, miközben a mechanikai tulajdonságok nem romlottak. A fröccsöntésnél a ciklusidő is csökkent, 16,6 s-ről 13,2 s-re. A rövidebb időszükséglet az utónyomási és a hűtési fázisokban valószínűleg arra vezethető vissza, hogy a kísérleti anyag folyási viselkedése inkább izotróp, és a hűtés a kisebb tömeg miatt is gyorsul. Kevésbé jelentkeznek behúzóadások, ami tovább javítja a formastabilitást. Ezek az előnyök az új töltőanyag, az *iM30K* nagyon kis részecskeméretéhez kötődnek.

A fentieket összefoglalva, az üreges mikroüveggömbök bekeverésével csökken a hőre lágyuló műanyag keverék tömege, kisebb lesz a feldolgozási zsugorodás, a vete-medés és a hőtágulás. A keverékek kitűnnek alacsony hővezető képességükkel és dielektromos együtthatójukkal. A kifejezetten nyomásálló mikroüveggömbök – mint a vizsgálatban szereplő *iM30K* is – jól alkalmazhatók a nagyobb igénybevétellel járó technológiákban és lényegesen jobb mechanikai tulajdonságokat eredményeznek más hagyományos töltőanyagokkal összehasonlítva.

5. táblázat

Mikroüveggömbbel töltött polipropilén szűrőkeret tulajdonságai

Tulajdonság	Célérték	PPTV20	PPGB20	Különbség
Sűrűség, g/cm ³	1,04	1,043	0,846	-18,8%
Hosszúság, mm	258	257,41	258,07	-0,59 mm
Szélesség, mm	193	192,38	192,99	-0,61 mm
Magasság, mm	30	30,07	30,02	-0,05 mm
Tömeg, g	64	64,08	53,32	-16,8%

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Bonmet, M.: Füllstoffe – klein, aber oho! = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 111.

D'Souza, A. S.; Amos, S. E.; Hendrikson, K.: Mikro-Glashohlkugeln zum Extrudieren und Spritzgießen von Kunststoffen = GAK, 61. k. 4. sz. 2008. p. 231–234.

Röviden...

Bébiétel csomagolása FFS technológiával

Az **RPC Cobelplast** PP/EVOH/PP lemezből hőformázott tubusokat fejlesztett ki, amelyekbe FFS technológiával (Form Fill Seal – formázd, töltsd meg, zárd le) hozszan, akár 12 hónapig eltartható bébiételeket lehet csomagolni. Az EVOH szerepe az oxigénzárás, míg a PP a nedvesség behatolását akadályozza meg. Az FFS technológiával különböző alakú tubusokat alakítanak ki. Egy speciális kupakkal lehetőség van arra is, hogy a gyermeket a tubusból közvetlenül etessék.

O. S.

European Plastics News, 37. k. 3. sz. 2010. p. 30.

Új gázzáró bevonat

A finn VTT műszaki kutatóközpont új gázzáró bevonatot fejlesztett ki, amellyel a többrétegű szerkezetekben az alumíniumréteget lehet helyettesíteni. Az eredetileg a mikroelektronika részére kifejlesztett bevonat energiatakarékos és könnyen reciklálható. Az atomic layer deposition – ALD elnevezésű új technológiával vékony, 25 µm vastagságú lyukmentes Al-oxid réteget állítanak elő. A réteget tartalmazó szerkezet flexibilis, élelmiszer- és gyógyszer-csomagolások céljaira alkalmazható.

A gyógyszerek blisztercsomagolásában jelenleg használt Al fólia helyett az új réteg Al-tartalma mindössze 0,2% a fóliához viszonyítva.

O. S.

EPN e-Bulletin, 2010. április 7.

Új üzem szénszállal erősített autóiipari termékek gyártására

A **BMV** és az **SGL Group** Washingtonban egy új üzemet létesít szénszáll-erősítésű műanyag elemek előállítására. A 100 millió USD értékű zöldmezős beruházással létrejövő üzem a BMV új elektromos meghajtású autóihoz gyárt majd ultrafinom szénszállal erősített műanyag alkatrészeket. A BMV projekt keretében „megacity” autót fejlesztenek ki. A szénszáll-erősítésű panelekkel akarják megoldani a külső és belső borításokat, és a szerkezeti részekben is minél több ilyen összetételű alkatrészt kívánnak beépíteni. Az új modell megjelenése 2015 előtt várható.

O. S.

EPN e-Bulletin, 2010. április 7.

PP hab sikeres alkalmazása a Citroen autóüléseiben

A legújabb *C3 modell* hátsó autóülése 2,2 kg-mal könnyebb, mint a korábbi. A megtakarítás nagyobb része (1,7 kg) a **JSP International** által gyártott *Arpro* márkanevű PP habnak köszönhető, amelyet fém helyett alkalmaznak, a kisebb hányada pedig kevesebb PUR beépítéséből és az egyszerűbb rögzítő rendszerből származik.

Kiszámolták, hogy a súlycsökkenéssel az autó szén-dioxid kibocsátása (100 ezer km futásteljesítményre számolva) km-ként 2,65 g-mal lesz kevesebb.

O. S.

European News, 37. k. 3. sz. p. 8.

Gázzáró cikloolefin (COP) orvostechnikai alkalmazása

A **Gerresheimer** csomagolóanyag-gyártó a COP jó gázzáró tulajdonságát poliamidréteggel növelte, hogy az orvostechnika követelményeinek megfelelő fiolákat lehessen belőle gyártani. Hőállósága, mechanikai szilárdsága mellett a COP nem hajlamos a proteinabszorpcióra. A teljesen biokompatibilis anyag bármely gyógyszer csomagolásához alkalmazható, beleértve pl. a kemoterápiás gyógyszereket is.

O. S.

European Plastics News, 37. k. 3. sz. 2010. p. 30.