

Speciális adalékok töltőanyagok mellett

A töltőanyagok sok esetben javítják az alapanyagok mechanikai tulajdonságait, emellett azonban rontják a hő- és fényállóságot. Ezt a negatív hatást újabban epoxivegyületekkel csökkentik, aminek különösen a nanokompozitokban van jelentősége. Ugyancsak speciális adalékkal teszik lehetővé, hogy az emberi testbe juttatott katéterek anyaga fluoroszkópiával vagy röntgensugárzással szemben ne legyen áteresztő, s így módon érzékelné tudják az eszközt a beavatkozás során.

Tárgyszavak: adalékok; rétegszilikátok; hőstabilitás; időjárás-állóság; kopolimerek; epoxidok; orvosi műanyagok; röntgensugárzás.

Glicidilkopolimerek töltött műanyagok stabilizálására

A műanyagiparban rendkívül elterjedt a töltőanyagok alkalmazása. Töltőanyagok alatt általában az ásványi eredetű anyagokat értik, de ide tartoznak a részben vagy egészben szerves alapú égésgátlók is. Mindezek közös tulajdonsága, hogy a megcélzott tulajdonságok javítása mellett negatív hatással vannak a polimer oxidációs stabilitására, rontják az alkalmazott stabilizátorok hatását is. *A stabilizátorok és a töltőanyag közötti kölcsönhatások és adszorpció/deszorpció mechanizmusok felelősek azért, hogy a stabilizátorok nem képesek ugyanazt a hatást kifejteni, mint a töltetlen polimerekben.* Ráadásul töltőanyagok jelenlétében a feldolgozásnál nagyobb nyíróerők lépnek fel, ami önmagában is növelné a szükséges stabilizátor mennyiségét.

A töltőanyagok stabilitást csökkentő hatása meglehetősen nagy. Egy 500 ppm fenolos stabilizátort tartalmazó PP-ben 10% kalcium-karbonát 120 °C-on a hőstabilitást 3508 órától 470 órára csökkenti. Egy 0,2% HALS stabilizátort tartalmazó PP fólia 10% kalcium-karbonáttal töltve 364 óra után elveszti szilárdságának 50%-át, míg töltőanyag nélkül ez csak 2660 óra után következik be.

A töltőanyagok negatív hatása a stabilitásra annál kritikusabb, minél kisebb a részecskék mérete, tehát a probléma a nanokompozitokban, a gyakran használt rétegszilikátokkal (montmorillonit) még jelentősebb. Ráadásul apoláris polimer esetén az interkalált szerkezet kialakítása érdekében ammóniumvegyületeket alkalmaznak, amelyek önmagukban is gyengítik a hőstabilitást, mivel Hofmann lebontást indítanak el. A nanokompozitokban használnak még kompatibilizátort is, maleinsavanhidriddel módosított alacsony molekulatömegű ojtott PP-t, amely önmagában is termikusan instabil. Ráadásul a montmorillonitban gyakran előfordulnak fémszennyezések. Mindezek miatt *már 5% módosított rétegszilikát is jelentősen rontja a hőstabilitást.*

A töltött műanyagok feldolgozásához és tartós használatához szükséges stabilitás eléréséhez az egyik út a stabilizátorok mennyiségének növelése. Ennek azonban határt szab részben a költségnövekedés, részben az adalék és a polimer között fellépő gyenge összeférhetőség, valamint a lerakódások, kivérzések a szerszám, illetve a műanyag felületén. *Célszerűbb a töltőanyag felületének dezaktiválása, és ezáltal a stabilizátor adszorpciójának megakadályozása a töltőanyag felületén.*

A töltőanyagok hatását visszaszorító adalékok jelenlétében a DSC-vel mérhető oxidációs indukciós idő (OIT) értéke jelentősen megnő. Az 1. táblázat 5% szerves vegyülettel módosított rétegszilikátot (*Closite 20A*, Southern Clay Products Inc.) és 15% maleinsavanhidriddel módosított ojtott PP-t (*Polybond 3000*, Chemtura) tartalmazó polipropilénhez (*Moplen HF 500N*, Lyondell/Basell) adagolt dezaktivátorok oxidációs indukciós időre kifejtett hatását mutatja.

1. táblázat

Töltőanyag-dezaktivátorok hatása 5% rétegszilikátot tartalmazó PP OIT értékére

Stabilizátor	Dezaktivátor	OIT, min 190 °C-on
0,05% AO + 0,05% P	nincs	2,3
0,15% AO + 0,15% P	nincs	7,5
0,25% AO + 0,25% P	0,5% Diepoxid (M: 600–700/epoxid)	81,6
0,25% AO + 0,25% P	0,5% Triepoxid (M: 181–200/epoxid)	71,8
0,25% AO + 0,25% P	0,5% Tetraepoxid (M: 117–134/epoxid)	92,1
0,25% AO + 0,25% P	0,5% Tetrakarbonsav-dianhidrid	46,8

AO: fenolos antioxidáns (Irganox 1010, BASF).

P: foszfit (Irgafos 168, BASF).

M: molekulatömeg.

A táblázatból látható, hogy míg a hagyományos stabilizátorokkal viszonylag kis stabilizáló hatás érhető el, *a reaktív csoportot tartalmazó dezaktivátorok képesek lényegesen megnövelni az oxidáció megindulásáig terjedő időt.* Nem elsősorban az epoxitartalom a döntő, hiszen még az epoxicsoporra viszonyított nagy molekulatömeg esetében is jó eredmény érhető el.

Egy másik kísérletben kimutatták azt is, hogy a nanokompozitokban a dezaktivátorok – bár önmagukban nem fénystabilizátorok – növelik a HALS-vegyületek és az UV-abszorberek hatásosságát is. Például 0,40% Hals stabilizátor hatását 0,5% diepoxid dezaktivátor megkétszerezi: a szakítószilárdság 1100 óra helyett 2100 óra után csökken felére a mesterséges időjárás-állósági vizsgálatban.

Mivel a vizsgálatok bizonyították az epoxicsoportok hatásosságát, más ismert epoxitartalmú termékeket is megvizsgáltak. Különösen jónak találták a glicidil oldal-csoportot tartalmazó kopolimereket. A sztírol-akrilát-glicidil-metakrilát kopolimer az

oxidatív stabilitás mellett a mechanikai tulajdonságokat is javítja, ahogy ez a 2. táblázat adataiból látható. Ebben a vizsgálatsorozatban kétféle stabilizátormennyiség mellett vizsgálták a glicidilkopolimer hatását az 1. táblázatban szereplő PP kompozitához hasonló összetételű kompozitban. A PP a LyondellBasell Profax PH 350 típusa, a 15% maleinsavanhidritet tartalmazó PP a Chemtura által gyártott Polybond 3200 volt. Rétegszilikátként a Rockwood Clay Additives gyártású Nanofil 15 típust használták.

2. táblázat

Sztirol-akrilát-glicidil-metakrilát kopolimer (copo) hatása a PP kompozit hőstabilitására és ütésállóságára

Stabilizátor	Dezaktivátor	OIT 190°C-on, min	Ütésállóság, kJ/m ²
0,10% AO + 0,10% P	nincs	13,3	128
0,25% AO + 0,25% P	nincs	30,3	–
0,10% AO + 0,10% P	0,3% copo	19,9	–
0,25% AO + 0,25% P	0,3% copo	61,5	128
0,25% AO + 0,25% P	1,0% copo	82,4	132
0,25% AO + 0,25% P	2,0% copo	96,6	178

AO: fenolos antioxidáns (*Irganox 1010*, BASF).

P: foszfit (*Irgafos 168*, BASF).

copo: *Joncryl ADR 4368* (BASF).

A glicidilkopolimer hasonlóan kedvező hatást fejt ki szénnanocsövek (CNT) jelenlétében is. Már 1% CNT felére csökkenti a stabilitást, de 1% glicidilkopolimer adagolásával visszaállítható az eredeti érték.

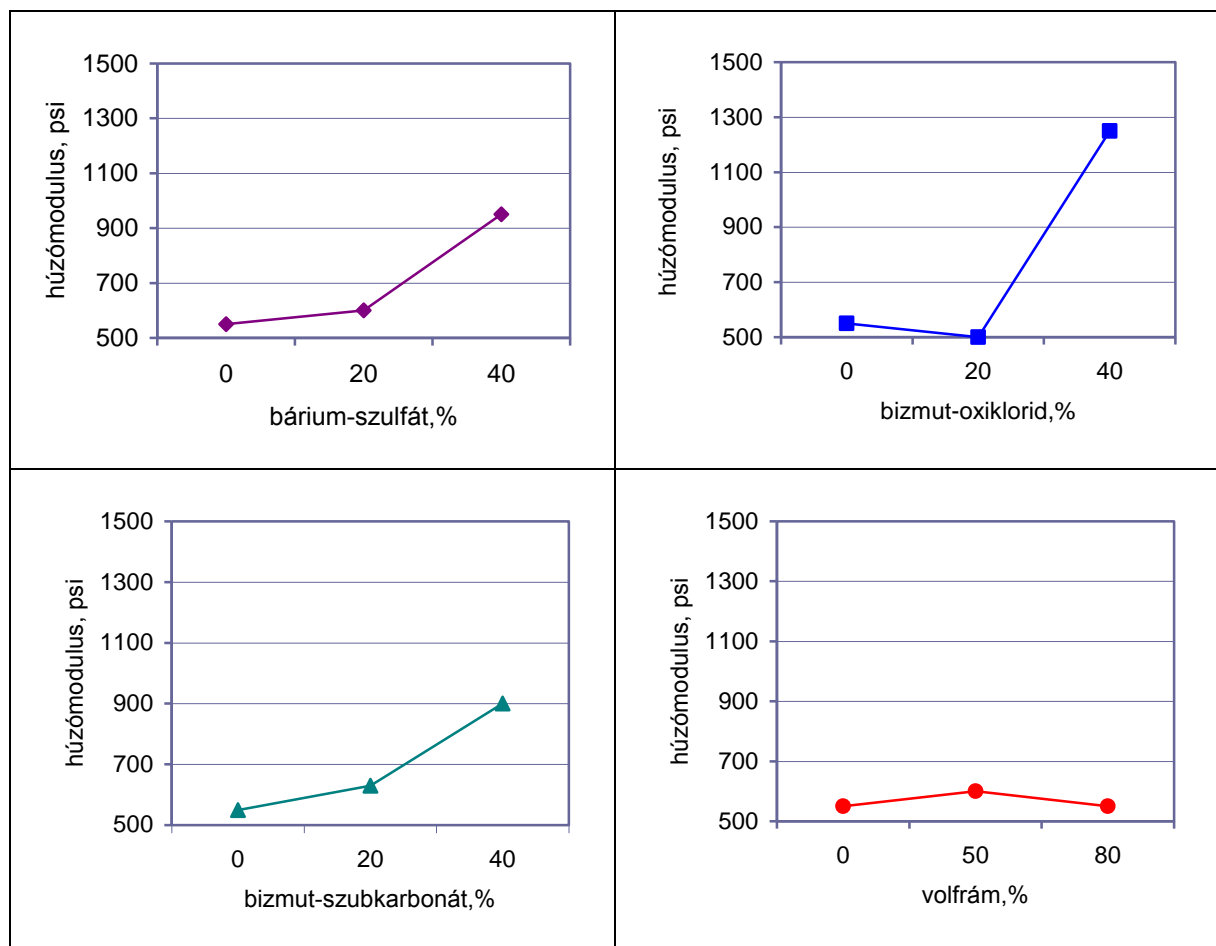
Sugárzás számára átlátszatlan adalékok poliéter blokk-poliamidhoz

A sugárzás számára átlátszatlan adalékoknak, illetve az ezeket tartalmazó kompaundoknak az orvosi eszközök, mindenképp a vérrendszerbe bejuttatandó katéterek gyártásánál van nagy jelentősége. Erre a célra legalkalmasabbnak a PA 12 bázisú poliéter blokk-poliamid – egy termoplasztikus elasztomer (TPE) – bizonyult, mivel ennek az anyagnak a tulajdonságai a merevség-rugalmasság széles skáláján mozognak, ami lehetővé teszi a sokrétű követelményeket támaztó katéterek optimális kialakítását. A vérrendszerben mozgatott katéternek egyik végén viszonylag merevnek kell lennie, míg a távoli végén elegendően puhának és rugalmasnak, hogy ne károsítsa az érfalat. Ahhoz, hogy ezeknek az eszközöknek az útja a szervezetben látható, követhető legyen, olyan adalékanyagra van szükség, amely a test szöveteitől eltérően viselkedik

sugárzás hatására. Az adalék lehetővé teszi az eszköz fluoroszkópiával vagy röntgensugárzással végzett megfigyelését a beavatkozás során. *Kontrasztanyagként főleg bárium- és bizmutvegyületet használnak.* Használhatók lennének olyan fémek is, mint a tantál, a platina, az arany, az ólom és a volfrám is. Ezek közül az első három túl drága, a negyedik mérgező.

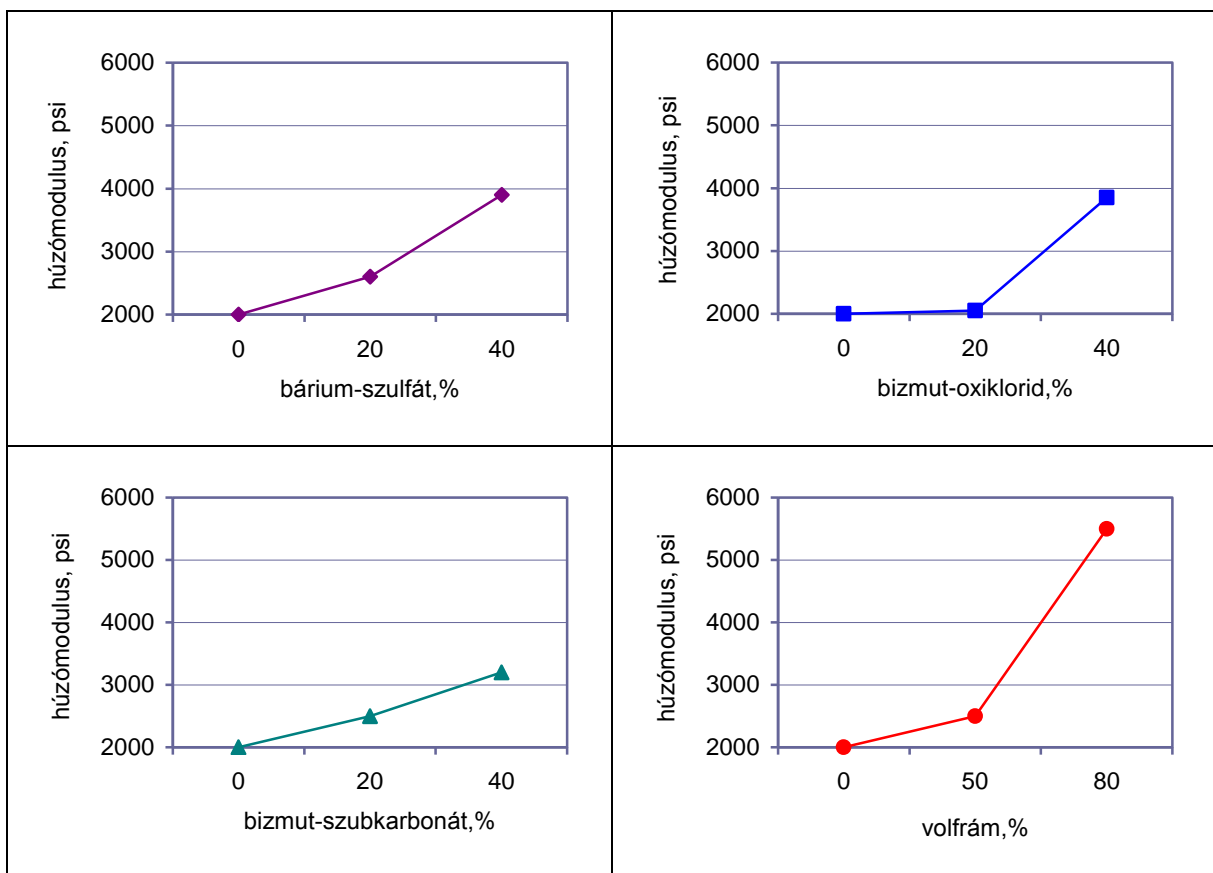
A különböző adalékokat az Arkema cég három PA 12 típusába keverték be: *Pebax 2533 SAO1 MED, Pebax 5533 SAO1 MED, Pebax 7233 SAO1 MED.* A vizsgálatban felhasznált adalékok és az alkalmazott koncentrációk az alábbiak voltak: bárium-szulfát (BA) 20 és 40%, bizmut-oxiklorid (BO) 20 és 40%, bizmut-szubkarbonát (BS) 20 és 40%, volfrám (TU) 50 és 80%.

A kompaundokat egyirányban forgó kétszigás extruderrel állították elő, majd szabványos próbatestenen vizsgálták a mechanikai tulajdonságokat. A húzóvizsgálatokat az *ASTM D638*, a hajlítást az *ASTM D790* szabvány szerint végezték *MTS QTest/25* mérőfejjel.



1. ábra *Pebax 2533* kompaundok húzómodulusa különböző adalékok esetén
(1500 psi = 10,34 MPa)

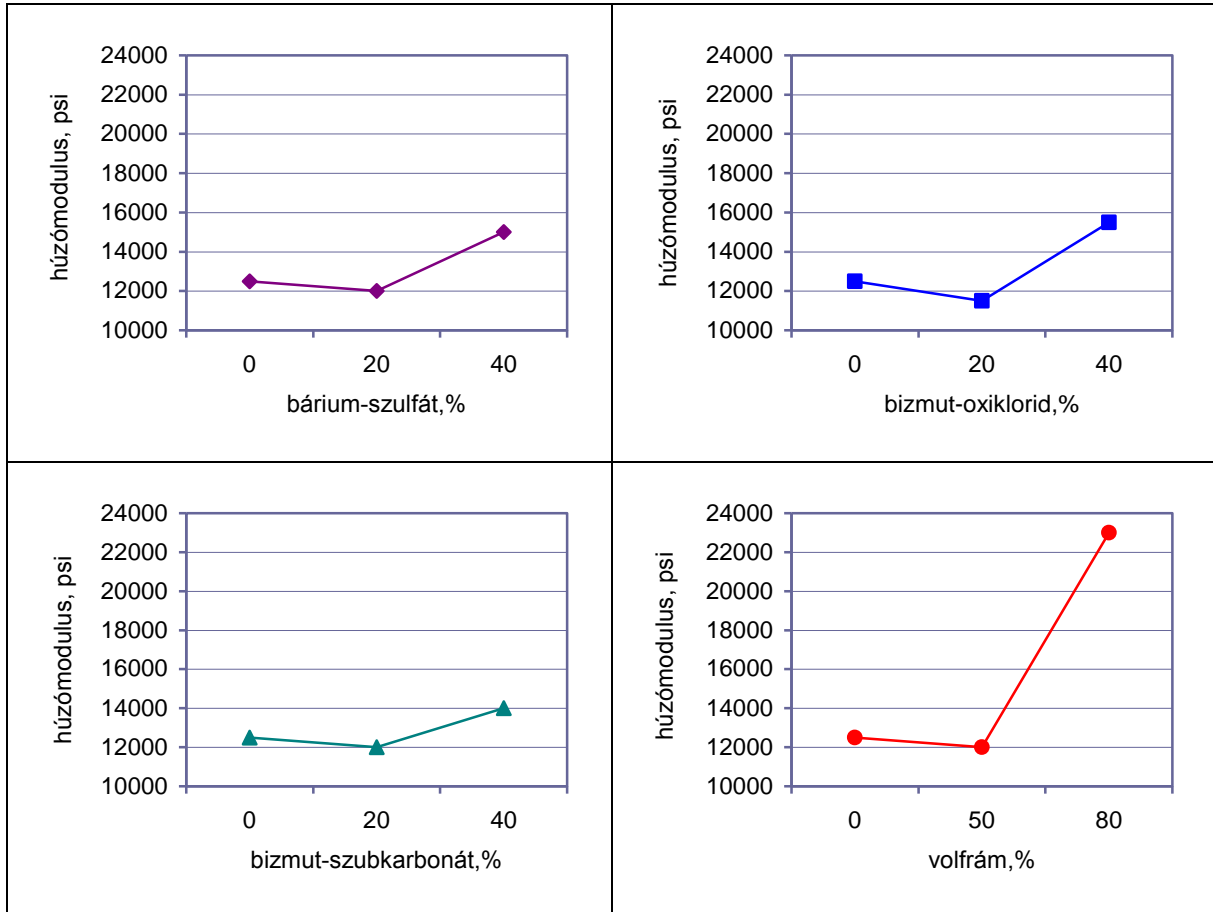
A négyféle adalékot különböző koncentrációban tartalmazó Pebax típusok húzómodulus értékeit az 1–3. ábra szemlélteti. Az adalékok hatása a hajlítómodulusokra hasonló mértékű volt, mint a húzómodulusra, ezért ezeket nem ábrázoltuk. Az értékekből megállapítható, hogy a bárium-szulfát és a bizmut-szubkarbonát ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) hasonló hatást gyakorol a hasonló részecskeforma és -méret, valamint a kémiai hasonlóság alapján. A 2533 és az 5533 Pebax típusoknál ez a két adalék közel kétszeresére, a legkeményebb 7233-nál 30%-kal növeli a húzómodulust. A húzó- és hajlítási modulus az 5533-nál nőtt legjobban, 140, illetve 73%-kal. Ennél a típusnál volt a mérési eredmények szórása a legnagyobb, ami a polimer-töltőanyag gyenge kötődésére utal. Az adatokból úgy látszik, hogy a volfrám a *Pebax* merev szegmenseit erősíti. A kevés ilyen szegmenset tartalmazó 2533 típusnál gyakorlatilag nincs hatása. A másik két típusnál azonban jelentős mértékű a modulusok növekedése.



2. ábra *Pebax* 5533 kompaundok húzómodulusa különböző adalékok esetén
(6000 psi = 41,4 MPa)

Vizsgálták a viszkozitás változását is az *ASTM D-3835* szabvány szerint. Megállapították, hogy a bárium-szulfát mindhárom *Pebax* típusnál növelte a viszkozitást, míg a bizmut-oxiklorid nem okozott változást egyiknél sem.

Az elvégzett vizsgálat sorozat azt igazolja, hogy a sugárzás számára átlátszatlan adalékok pozitív hatással vannak a Pebax-kompaundok mechanikai tulajdonságaira, a hatás mértéke a polimer hajlékony és merev szegmenseinek arányától függ. Ugyanakkor az adalékok nem befolyásolják lényegesen a feldolgozást. Az egyes adalékok között különbségek vannak az ár és a sugárzással szembeni viselkedés tekintetében is. A töltőanyag megválasztását tehát elsősorban a képalkotáshoz szükséges átlátszatlanság mértéke és az ár fogja befolyásolni.



3. ábra Pebax 7233 kompaundok húzó modulusa különböző adalékokkal
(24 000 psi = 165,48 MPa)

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Pfaender, R.: Schnelles Altern verhindert = Kunststoffe, 103. k. 5. sz. 2013. p. 76–78.
 Boyden, B. G., Nilajkar, A., O’Neil C.J.: The effect of type and loading of radiopaque fillers on the properties of polyether block amide compounds = Plastics Engineering, 69. k. 9. sz. 2013. p. 18–22.