1.1 1.3 A műanyagok tartóssága

Tárgyszavak: polimer; élettartam; degradáció; fizikai öregítés; stabilizálás; stabilizátorok; mechanikai vizsgálatok; szerkezetvizsgálatok; szeminárium.

2001 decemberében a milánói műszaki egyetem (Polytechnic of Milan) új műanyagvizsgáló laboratóriumának avatásával egybekötött szemináriumon foglalkoztak a polimerek tartósságával. Az összejövetelnek két témaköre volt: a polimerek öregedése (ennek okai, hatása, megelőzése), ill. a polimerek fizikai-mechanikai és kémiai jellemzésének egyes módszerei. A tulajdonságokból megpróbálnak következtetni a degradáció mértékére, amelynek előidézői a környezeti tényezők: a napsugárzás, a hőmérséklet, a pára és a vegyi hatás.

Degradáció, fizikai öregedés

A polimerek öregedésének egyik oka a degradáció, amely a makromolekulák darabolódásából áll, és a molekulatömeg és a mechanikai jellemzők csökkenését vonja maga után. Elváltozik a felület is, porlódás vagy sárgulás figyelhető meg. A hőbomlásnál lényegében hasonló folyamat játszódik le, és az eredmény alapján nem is különíthető el a kiváltó ok.

Sokan nem tudják, hogy néhány esetben a polimerek degradációjának – mindenekelőtt az UI fény okozta fotokémiai bomlásnak – oka nem magában a polimerben keresendő, mert a kizárólag szén- és hidrogénatomokból felépülő rendszer nem abszorbeálja a Föld felszínét elérő sugarakat. A poliolefinek nem felépítésükből adódóan nyelik el a talajról visszaverődő sugárzást, hanem a bennük található szennyeződések (katalizátorokból visszamaradó fémek) vagy láncvégződések a felelősek a bomlásért.

A szén-oxigén csoportot tartalmazó anyagok érzékenyek a fotokémiai degradációra, de a fémek vagy a szénhidrogénekben a gócképzők ugyancsak fényérzékeny helyeket jelentenek. Egyes szemináriumi előadók szerint a részlegesen kristályos polimerek oxidációs bomlása főleg az amorf fázissal függ össze, mivel ennek a tartománynak a magasabb oxigéntartalom miatt aktívabb a reakciókészsége. A degradáció nagyon bonyolult folyamat, sok tényezőtől függ, elsősorban az anyag szerkezetétől és a környezeti körülményektől, ezért egy általános modell felállítása nagyon nehéz.

Első közelítésben két fő degradációtípus különböztethető meg; az egyik kapcsolódik a polimer feldolgozásához, amely közben nagy hő- és mechanikai terhelés éri az anyagot, a másik a hosszú felhasználási ciklus alatt keletkezik a polimer környezetének hatására. Stabilizátorokkal igyekeznek semlegesíteni a fémeket, amelyek a hő és oxigén együttes jelenlétében elősegítik a makromolekula bomlását. A stabilizátorok egy másik csoportja a szétesett láncok reakcióképes maradékát (pl. a hidroperoxi-csoportot) blokkolja.

Az öregedést nem csak mint kémiai, hanem mint fizikai jelenséget is tárgyalták a szemináriumon. A fizikai öregedés módosítja az anyag szerkezetét, újrarendezi azt, és ezáltal megváltoztatja jellemzőit. Ezekért a jelenségekért a feldolgozási ciklus végén bekövetkező hűlés a felelős. A makromolekulák hődinamikus egyensúlyának elérési közelsége függ a hűtési időtől, és az egyensúlyi állapot a szabad térfogattal jellemezhető. A hűtéskor az üvegesedési hőmérsékletre is tekintettel kell lenni, mert ezen érték alá kerülve, a hirtelen hűtés hatására a dinamikus egyensúlytól távolabbi helyzet alakul ki.

A fizikai öregedés a kémiaival ellentétben visszafordítható, ha az anyagot üvegesedési hőmérséklete fölé melegítik. A fizikai öregedés legfőbb következménye, hogy merevebbé válik az anyag, nő a rugalmassági modulusa.

Stabilizátorok

Az első fajta stabilizátorokhoz tartoznak a térben gátolt fenolok és a szekunder aromás aminok, mint fémkomplexképzők. A fenolok feldolgozási stabilizátorként és hosszú távú hőstabilizátorként (LTTS) is funkcionálhatnak. A másik csoportot a HAS vagy HALS betűkkel jelölt hő- és fénystabilizátorok alkotják, amelyek tetrametil-piperidin- vagy foszfortartalmú (foszfit, foszfonit) anyagok, ún. gyökfalók. A HAS és HALS típusok kiváló hőstabilizátorok, és szinergetikus hatást fejtenek ki kénvegyületekkel. A foszforvegyületek a feldolgozás alatt akadályozzák meg a hőbomlást. Sztöchiometrikus arányban keletkező vegyületeik semlegesítik további aktivitásukat, ezért tartós stabilizáló hatásuk nincs.

Az ún. UI-adszorberek (pl. a benzofenon) úgy hatnak, hogy elnyelik az UI-fényt, emellett növelik a belső fénystabilitást, mert a fényenergiát hővé alakítva eloszlatják, és így az nem elegendő a fotoreakciók aktiválására.

Vizsgálati módszerek

A laboratóriumi öregítési vizsgálatokat a természetesnél rövidebb idő alatt folytatják le, a környezetet szimuláló körülmények között. A napsugárzást xenonlámpákkal, a rövidebb hullámhosszú (290–800 nm) beltéri fényt szűrőkkel ellátott lámpákkal hozzák létre. Hő, pára és vízpermet segítségével tovább közelíthetik a külső viszonyokat. Természetesen nem lehet teljesen pontos megfelelést találni a gyorsított öregedés és a természetes öregedés között.

Elfogadható korreláció van azonban a naponta adszorbeált különböző mennyiségű energia és a különböző földrajzi területek sugárterhelése között.

A szemináriumon foglakoztak a különböző fizikai-mechanikai jellemzési technikákkal. Ezek közül az egyik csoport magyarázatot ad arra, hogy mi lehet a váratlan jelenségek mögött, míg a másik a bomlást gátló adalékok és kezelések hatékonyságát jelzi. A különböző stabilizátorok jelenlétét analitikai módszerekkel (infravörös spektroszkópia, gázkromatográfia, folyadékkromatográfia) határozzák meg.

Az analízis előtt az oldható komponenseket megfelelő oldószerekkel, általában vegyszerekkel extrahálják ki a polimerből. Az adalékok pontos mennyiségi meghatározásához szükséges, hogy ezt a műveletet megfelelően végezzék el, mert pl. a részlegesen kristályos anyagok esetén az oldószer inkább az polimerre hat, mint az adalékra.

A degradációt jellemezhetik a húzóvizsgálat eredményeivel (a degradációval általában csökken a szakadási nyúlás), a polimer szerkezeti változásaival (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel alapján), az ütve–hajlító szilárdsággal (ütőingás vizsgálattal) és mindenekelőtt az infravörös spektrummal, az ömledék folyási számával, és az oxidációs indukciós idővel (OIT, főleg a PE és PVC esetén).

Az OIT értékét differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC, differential scanning calorimeter) mérik, amikor a mintát izotermikus hőmérsékleten tartják (ez PE-nél 200 °C), és oxigénáramban mérik azt az időt, amely alatt az oxidáció végbemegy. Az exoterm folyamat ábráját összehasonlítják egy alapgörbével. A hosszabb oxidációs idő azt jelenti, hogy a minta stabilabb, mint az alapminta. A vizsgálat alkalmas arra, hogy megítéljék pl. a PE csövek stabilizációs fokát, az adalékok hatékonyságát.

A mikroszkóppal kombinált infravörös spektroszkópia esetében a speciális berendezéssel (mikro-ATR) a kinagyított terület kémiai összetételéről lehet felvilágosítást kapni. Ez az eljárás például helyi szennyezettséget is kimutat, ami elveszne az anyag általános analízisében. A tapasztalatok szerint a degradáció következtében megjelenő szénkötésekre a 1730 cm^{-1} abszorpciós sáv a jellemző.

Az ömledék folyási számával követhető a műanyagok többszörös feldolgozása következtében tördelt láncok – csökkenő molekulatömeg – következtében megváltozott viszkozitása. Ezzel a méréssel a hosszú ideig magas hőmérsékletnek kitett polimer stabilitása is meghatározható.

(Perényi Ágnes)

Bertucci, M.: Durability of polymeric materials. = Macplas International, 2002. 2. sz. máj. p. 52–53.

Materials testing and analysis. Gastec Technology BV.; Apeldoorn, The Netherlands. = www.xs4all.nl/~flscholt/mats/mateng.htm

HÍR

Forradalomian új futball-labda

Az idei futball-világbajnokságon már az elmúlt év végén bemutatott új labdával játsszák a mérkőzéseket. A Fevernova cég az Adidas és a Bayer cég közreműködésével az eddigi labdákhoz képest pontosabban gyártható, az energiát jobban hasznosító labdát sikerült kifejleszteni, elsősorban az alkalmazott anyagoknak köszönhetően. A 20 hatszögű és 12 ötszögű darabból összevarrt labda bonyolult, többrétegű termék.

A külső réteget a Bayer cég poliuretánjából, Imprarnilból készítik. A különösen kopásálló anyag szélsőséges feszültségeknek is ellenáll. Emellett az anyag könnyen nyomtatható, és ez különösen előnyös a Fevernova lehetséges keleti piacai miatt.

A külső réteg alatt van az új labda „titka". Ez egy fedőréteggel ellátott, néhány mm vastag, gázzal töltött, nagyon egyenletes mikrocellás hab, amely kötött szövettel kapcsolódik a latex labdabelsőhöz. A köztes réteg nagyon rugalmas és tartós, és javítja a labda repülési tulajdonságát, pontosabbá teszi az irányítását, emeli a legnagyobb futballisták teljesítményét, és szebbé teszi a játékot. Régebben sem a profik, sem az amatőrök nem törődtek azzal, hogy a kézzel varrott labdák nem voltak teljesen pontosak. Ma már nagyobbak a követelmények: a labda nem sérülhet akkor sem, ha 150 km/h sebességre gyorsul fel, és nem vehet fel 60 g-nál több vízet. A 2002-es világbajnokság hivatalos új labdája pontosan 430 g-os, robosztusabb, de lágyabb a tapintása, mint a régieknek – és ami a legfontosabb – jobban gyorsul. Mindez a külső Impranil PUR habrétegnek köszönhető, amelynek a gázzal töltött mikrocelláit PUR pasztába ágyazták. Ezek a cellák azt eredményezik, hogy minden rugás után a labda nagyon gyorsan nyeri vissza eredeti alakját, és sokkal pontosabban irányítható.

A labdagyártás első lépése a hab elkészítése és a kötött textiliához erősítése. A térhálósított héj még hideg időjárási viszonyok között is rugalmas, kopásálló, fényálló. Erre a rétegre viszik fel a külső burkolatot, amelyre szabadon választható, pl. japán és dél-koreai kulturára jellemző mintázatot nyomtathatnak.

(Macplas International, 2002. 2. sz. máj. p. 63.)

EGYÉB IRODALOM

Litterst, Th.: Störungsfreier Druck. Elektrostatische Anwendungen in der Schlauch- und Beutelproduktion. (Zavarmentes nyomtatás. Az elektrosztatikus feltöltődés felhasználása a tömlő- és zacskógyártásban.) = Plastverarbeiter, 53. k. 4. sz. 2002. p. 34.