

Vizsgálati eljárások a műanyagok mélyebb megismerésére

Tárgyszavak: konferencia; műanyagok vizsgálata; fényszórás; neutronszórás; GCP; tömegspektrometria; adszorpció; kúszás; műszergyártók.

Konferencia a pozsonyi Polimer Intézet fennállásának 40. évfordulójára

2003. augusztusában rendezték meg a 17. nemzetközi polimer szimpóziumot Pozsonyban a **Szlovák Tudományos Akadémia Polimer Intézetének** 40. születésnapja alkalmából. A konferencián 38 előadás hangzott el és 40 posztert mutattak be; ehhez csatlakozott hozzá egy IUPAC találkozó, amely polimerek laboratóriumok közötti (round-robin) körvizsgálatát értékelte.

Szórási vizsgálatok a polimerkromatográfiában

Elsőként történeti-áttekintő jellegű előadások hangzottak el; az első az univerzális kalibráció egyik bevezetőjétől, a fényszórásos vizsgálati módszerről.

Az előadásban elhangzott, hogy a *fényszórásos módszer* hullámhossz-korlátjai miatt az 1970-es évektől a kutatásban inkább a *neutronszórást* alkalmazzák, de a sűrűségfluktuációk kimutatására épülő fényszórásos módszer ma is hasznos eszköz komplex polimerrendszerek (pl. blokk-kopolimerek) összetételének vizsgálatában, és a maga korlátjaival együtt is hasznos kromatográfiás detektálási módszer.

Ezután következett egy előadás a *neutronszórási módszerekről*: a rugalmas, a kvázi-rugalmas és a rugalmatlan szórásról. A kisszögű neutronszórás (SANS) a koherens rugalmas szórás esete, a spin-visszhang módszert pedig – mint egy „belső órát” használva – detektálni lehet a molekulák kigyózó mozgását a polimerömlésekben.

Az elágazó polimerek szerkezetének vizsgálatára egy másik előadó a *gélpermeációs vagy méretkizárásos (GPC vagy SEC) kromatográfia, a belső viszkozitás és a fényszórás kombinált alkalmazását javasolta* olyan modell-rendszereken, amelyek difunkciós monomerekből készülnek, de még jelentős mennyiségben tartalmaznak lineáris frakciót.

A Szlovák Tudományos Akadémia kutatói előadást tartottak a *polimerek pórusokban bekövetkező adszorpciójának szabályszerűségeiről*, ill. arról a háttéréről, amikor eldől, hogy méretkizárás miatt a molekula továbbmegy, vagy bejut a pórusokba. Minél flexibilisebb (hajlékonyabb) a makromolekula, annál inkább az adszorpció irányában tolódik el az átmenet, és annál kevésbé válik élessé.

Komplex polimerrendszerek vizsgálata

A konferencia második napján telekelikus (végén funkcionizált láncú) polimerek vizsgálatáról hangzott el egy előadás, amelyből kiderült, hogy a *tömegspektrometria (MS)* alkalmas a nulla, egy és két végcsoportot tartalmazó molekulák megkülönböztetésére, amennyiben minden molekulát sikerül ionizálni, és nem lép fel jelentős fragmentáció.

A továbbiakban kromatográfias módszerekről esett szó, pl. a *kritikus gradiens kromatográfia*ról, amely különösen oligomerek elválasztására alkalmas, vagy a termikus gradiens HPLC (folyadékkromatográfia) módszeréről, amely az oszlop mentén létrehozott hőmérsékleti gradienssel segíti az elválasztást. Ez utóbbit speciális elágazottságú polimerek elválasztására alkalmazták.

Egy másik előadás *polietilén adszorpcióját vizsgálta porózus adszorben-szenen* (olyan zeolitokon, amelyek pórusmérete 5–6 Å). Mivel a polietilének tehetetlenségi sugara 5–28 Å, behatolás a pórusokba csak „virágszerűen” képzelhető el. A kicsapódás-visszaoldódás folyamata azonban az adszorpció-térfogatkizárás határán meglehetősen lassú, ezért a hangolható adszorpció/deszorpció módszerén alapuló módszerek kromatográfias célra kedvezőbbek. Ha a kritikus körülményeket pl. hőmérséklettel hangolják, a molekulatömegtől nagyrészt független retenciót lehet elérni, polisztirol esetében pl. 2 és 24 kDa között 55 °C-on.

A *több szögnél végzett fényszórás (MALS)* segítségével ki lehetett mutatni, hogy PMMA és PA 6 esetében a tehetetlenségi sugár csak elenyésző mértékben függ a kis koncentrációban jelenlevő elektrolitoktól. A MALS módszert GPC detektorként használva ki lehetett mutatni, hogy az elágazottság mértékének növelésével egyre nagyobb eltérés mutatkozik a MALS módszerrel detektált és a hagyományos GPC mérésekkel meghatározott molekulatömegek között. Ebben a szekcióban került sor egy 55 GPa szilárdságú szén nanocső-

vekről szóló előadásra és egy merev kitin-glukán komplexek vizsgálatára vonatkozó beszámolóra.

Új műszerek és eljárások

A fenti előadásokhoz kapcsolódóan bemutattak egy kaliforniai cég (**Wyatt**) által gyártott *MALS* berendezést, amellyel 8 nm-ig lehet követni a makromolekulák tehetetlenségi sugarát, és a kapott adatból az elágazottság mértékére lehet következtetni. A GPC-MALS kombinációval, pl. különböző hőmérsékleteken végzett vizsgálatokkal korrigálni lehet az „egyszerű” GPC pontatlanságait. A GPC-MALS molekulatömeg-méréseinek ismételhetsége 0,2%, reprodukálhatósága 1,6% volt. Ugyanaz a cég gyárt kvázi-rugalmas fényszórás vizsgálatára alkalmas berendezést is. A mainzi **Polimer Szabvány Szolgálat** bemutatta új, hét szögben működő SLD (scattering length density = szórási hossz sűrűség) mérő berendezését, amelyben a korábbi készülék mintatartó problémáit már kiküszöbölték. A **Viscotec Europe** cég olyan detektort mutatott be, amely szekvenciálisan kombinálja a fényszórást (két szögértéknél), a törésmutató-detektálást és a viszkozimetriát. A berendezés 80 °C-ig működtethető, és összekapcsolható a magasabb hőmérsékleten poliolefineket vizsgáló GPC berendezésekkel is.

*Az elágazó polimerek (hiperelágazásos polimerek, csillagpolimerek) szerkezetének jellemzése és ismerete ma még távol áll a tökéletestől. A különböző frakcionálási, kristályosítási, szedimentációs (ultracentrifugás) kísérletek értelmezését megnehezíti a megfelelő szabványok hiánya, és a GPC vizsgálatokat is inkább csak „ujjlenyomatként” lehet használni. Folyamatosan fejlődik a GPC folyamatot leíró elmélet, a szimuláció és a sávalak illesztésével kinyerhető információk értelmezése. A **Polymer Laboratories** előadói olyan új gyors HPLC módszerekről számoltak be, amelyeket a polimerizációs folyamat követésére lehet használni (molekulatömeg, eloszlás és konverzió fok követése).*

A polielektrolitok és a micellás szerkezetű blokk-kopolimerek kromatográfiája sok speciális problémát vet fel. Ha mind az oszlop töltete, mind a mért molekulák töltéssel rendelkeznek, a pórusméret és a kizárt molekulák mérete közti összefüggés jóval bonyolultabb annál, mint ami a geometriából adódna. A micellás szerkezetű polimeroldatok ugyancsak speciális kérdéseket vetnek fel, amit mind a detektálásban (GPC-MALS), mind az eredmények interpretációjában figyelembe kell venni. A GPC-hez kapcsolt elektropray ionizációs tömegspektrometria igen hatékonyan hozzájárulhat a GPC eredmények helyes interpretációjához.

A bemutatott poszterek többsége bonyolult összetételű természetes és szintetikus polimerek különféle kromatográfiás és csatolt kromatográfiás vizsgálataihoz kapcsolódott, mind szerves, mind vizes közegekben.

A kúszás mint a polimer szerkezeti anyagok fontos jellemzője

A műanyagok viszkoelaszticitása sztatikus vagy kvázisztatikus terhelés mellett elsősorban abban nyilvánul meg, hogy időben csökken a műanyag merevsége. Ez konstans terhelés esetén kúszásban, konstans deformáció esetén feszültségrelaxációban nyilvánul meg. A feszültségrelaxáció is felfogható úgy, hogy azért csökken a feszültség a megnyújtott anyagban, mert az anyag kúszik és deformálódik. A kúszási viselkedést többféleképpen le lehet írni: a kúszásgörbékkel [$\varepsilon = f(t; \sigma)$, (időbeli deformációs görbék)], idő-állapot diagramokkal [$\sigma = f(t; \varepsilon)$] és izokrón feszültség-nyúlás diagramokkal [$\sigma = f(\varepsilon; t)$]. Ha az adott feszültség hatására kialakuló deformációt mérik, kiszámítható az ún. kúszási modulus:

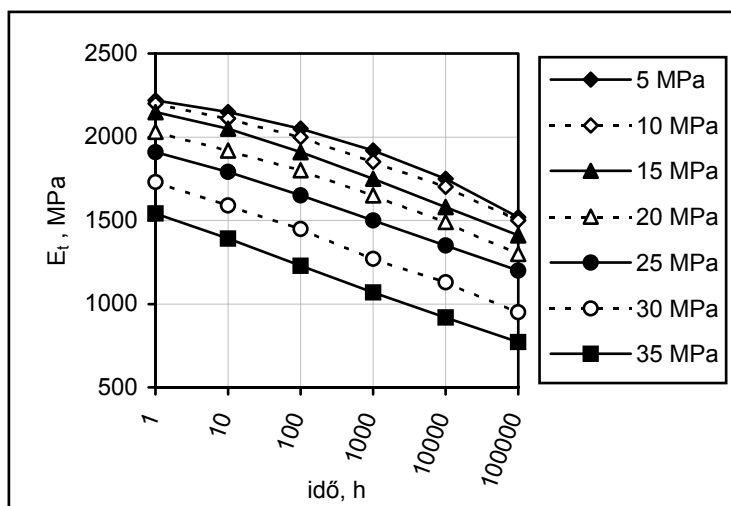
$$E_c(t) = \frac{\sigma}{\varepsilon(t)},$$

amelyet a számításokban általában használt rugalmassági modulus helyére kell beírni. Ez az anyag pillanatnyi merevségét írja le. Ennek a mennyiségnek időfüggését adják a kúszásgörbék (1. ábra). Az DIN EN ISO 899 szabványtól eltérően a kúszási modulus E_c -vel jelölik, hogy ne lehessen összetéveszteni a DIN EN ISO 527 szerinti rugalmassági modulussal. A hasonló módon definiált relaxációs modulus (E_r) állandó deformáció esetén jó közelítéssel becsülhető meg a kúszási modulus segítségével a lineárisan viszkoelasztikus tartományban.

A kúszás figyelembevétele a konstrukciós gyakorlatban

A műanyagok kúszási hajlama függ a műanyag kémiai szerkezetétől és morfológiájától, valamint az adalékoktól, de a függés mértéke műanyagoként egészen eltérő is lehet. *Egyelőre nem létezik olyan kifejezés, amellyel széles körben lehetne megjósolni a kúszási modulus hosszú távú alakulását, pedig ennek nagy jelentősége lenne a mérnöki gyakorlatban.* Léteznek ugyan különböző modellek, de az ezekben szereplő állandók meghatározása igen nagy ráfordítást igényel. Más közelítésekben néhány meghatározott időnél mérik a kúszást (pl. E_{c0} a $t = 0$ időpontban, E_{c3} a $t = 10^3$ h időpontban, max. 0,5%-os deformációig) és az izokrón feszültség-nyúlás adatok birtokában (amennyiben ezek rendelkezésre állnak) egyfajta kúszási sebességet vagy „felezési időt” állapítanak meg. Ennek jellemzésére használják a két kúszási modulus dimenziómentes hányadosát:

$$C_c = \frac{E_c(t_3)}{E_c(t_0)} = \frac{E_{c3}}{E_{c0}}$$



1. ábra
A Makrolon 2808 kúszási modulusának változása az idő függvényében 23 °C-on, különböző terhelések mellett

1. táblázat

Néhány polimer kúszásállósága (C_c értéke)

Műanyag	Típus	Kúszási modulus		Kúszásállóság
		E_{c0} [N/mm ²]	E_{c3} [N/mm ²]	C_c
ABS	Novodur P2X	2200	1500	0,68
PA6-GF25	Ultramid B3WG25	3500	3000	0,86
PC	Makrolon 2808	2200	1900	0,86
PMMA	Plexiglas 7H	2900	2300	0,79
POM	Hostaform C 13021	2500	1300	0,52
LCP	Vectra A 950	9000	6600	0,73

Minél nagyobb ez a hányados, annál kisebb a műanyag kúszási hajlama (1. táblázat). Szélsőséges esetben, ha $C_c=1$, az anyag egyáltalán nem kúszik (1000 óra alatt). A C_c mennyiségre a kúszásállóság kifejezést javasolták. A kúszási szilárdság elnevezés megtévesztő lenne, hiszen a szilárdság valamilyen határértékhez kapcsolódik, amiről itt nincsen szó – meg túlságosan emlékeztet a villamos iparban használt kúszóáram-szilárdságra. Ha feltételezik, hogy az adott időintervallumban a kúszási modulus az idő logaritmusával lineárisan változik, a kúszási modulus időfüggése viszonylag egyszerűen leírható egy negatív exponensű Euler-függvénnyel. A másik lehetőség, hogy mindkét skálát logaritmikusan ábrázolják, és úgy tételeznek fel lineáris változást a két mért érték között. A valóságban egyik összefüggés sem teljesül pontosan, de a $0,5 < C_c < 1,0$ tartományban a két görbe csak max. 6%-ban tér el egymástól. Ezért a következő függvény

$$E_c(t) = E_{c0} \left[1 - \frac{1}{3} (1 - C_c) \log \left(\frac{t}{t_0} \right) \right]$$

a $10^{-2} < t < 10^4$ h intervallumban jó közelítéssel használható inter- és extrapolációra, ha gyakorlati feladatokat kell megoldani.

Dr. Bánhegyi György

Wandrey, C.; Berek, D.; Hunkeler, D.: = Molecular characterization of polymers: From conventional bulk methods to separation procedures. = Polymer News, 29. k. 1. sz. 2004. p. 26–29.

Kunz, J.: Kriechbeständigkeit – ein Kennwert für das Kriechverhalten. = Kunststoffe, 94. k. 1. sz. 2004. p. 30–31.

Röviden...

Kristálygócképzők

A *Clearlite NU 004* gócképző és a *Clearlite NU 005* gócképző és átlátszóságot javító adalék képviseli a **Great Lakes Chemical Corp.** új, kristályosodást gyorsító gyártmányait. Az *NU 004* mikronizált Na-benzoátalapú termék, amely a részlegesen kristályos polimerek (pl. PP, PA, poliészterek) kristályosodási sebességét növeli, ezáltal ezek jobban feldolgozhatók és javulnak a mechanikai és fizikai tulajdonságaik. Az *NU 005* szorbitalapú anyag, amely gócképző képessége mellett csökkenti a homályosságot. Ezek az adalékok sokféle termékhez, a háztartási cikkektől csomagolóanyagokig alkalmazhatók. (További információ: www.greatlakes.com)

(*Plastics Engineering*, 60. k. 6. sz. 2004. p. 7.)