

Új szoftverek és módszerek a műanyagok mérés technikájában

Napjaink egyik fontos fejlesztési célkitűzése a műanyagokból távozó illékony szerves komponensek (VOC-volatile organic compound) mennyiségének csökkentése. A határértékek rendre kisebbek, amit a kimutatásukhoz szükséges mérés technika fejlődése alapoz meg. A műanyagokból távozó illékony anyagok sokszor kellemetlen szagokat okoznak, megkötésükre több módszer ismert.

Tárgyszavak: szoftver; mérés technika; mechanikai vizsgálatok; termoanalízis; illékonyosság; szagcsökkentés; extrakció; autóipar.

*Rövidítések: DSC = differenciális pásztázó kalorimetria;
DMA = dinamikus mechanikai analízis;
 μ TA = mikrotermoanalízis;
VOC = illékony szerves komponens/kompaund;
FTIR = Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia;
FID = lángionizációs detektálás;
PMMA = poli(metil-metakrilát).*

Intelligens mérőszoftver mechanikai mérésekhez

A **Zwick** cég *testXpert II* nevű mérőszoftvere sokféle mérés és eszköz kiszolgálásra alkalmas. A fejlesztők gazdag tapasztalatok alapján építették meg a rendszert. Több mint 10 000 szoftvert installáltak sikerrel, és már 80 éves gyakorlattal rendelkeznek az anyagvizsgálatokban. *Az egységes mérőrendszer felhasználható kvázisztatikus (pl. húzó és hajlító) vagy dinamikus, ütésállósági vagy ömledékreológiai mérések rögzítésére és kiértékelésére is.* A vizsgálatok fontos feltétele a mérési körülmények pontos előírása, amelynek betartásáról maga a szoftver gondoskodik. A szabványos vizsgálatokhoz, pl. húzó- és hajlítóvizsgálatokhoz egy 500-as könyvtár áll rendelkezésre, amelyek bármelyikét kiválaszthatják a méréshez. Ha ezekkel dolgoznak, biztosan lehetnek benne, hogy a mérési eredmények meg fognak felelni valamelyik nemzeti vagy nemzetközi szabványnak. Ha kutatási vagy egyéb speciális feladatról van szó, a **Zwick** cég szakemberei szívesen segítenek új módszer kialakításában, amelyhez grafikus szerkesztőfelület és egy szimulációs modul áll rendelkezésre.

A szabványos méréseknél a program jelzi a szükséges mintaméreteket és beállítja a mérési paramétereket, majd teljesen automatikusan elvégzi és kiértékeli a mérést

(beállítja az előfeszítést, a szakítási sebességet, leállítja a mozgást, ha a próbatest elszakadt). A deformációs sebesség eltérő módon állítható be, ha modulust vagy ha szakítószilárdságot mérnek, de a sebesség át is állítható (pl. 1 mm/min-ről 50 mm/min-re), ha a modulusmérést már elvégezték. A modulust a program a 0,05% és 0,25% közti deformációhatárok között mért erőértékekből számítja lineáris regresszióval. A következő jellegzetes pont a húzószilárdság, amelynél az erő–nyúlás görbe meredeksége 0. Ezt az elvi definíciót a program egy szűrőfunkcióval egészíti ki, hogy a meredekségnek a 0 meredekség elérése után egy darabig (pl. 0,5% megnyúlási értéken keresztül) negatívnak kell maradnia. Ezzel elkerülhetők a mérési zajokból származó esetleges tévedések.

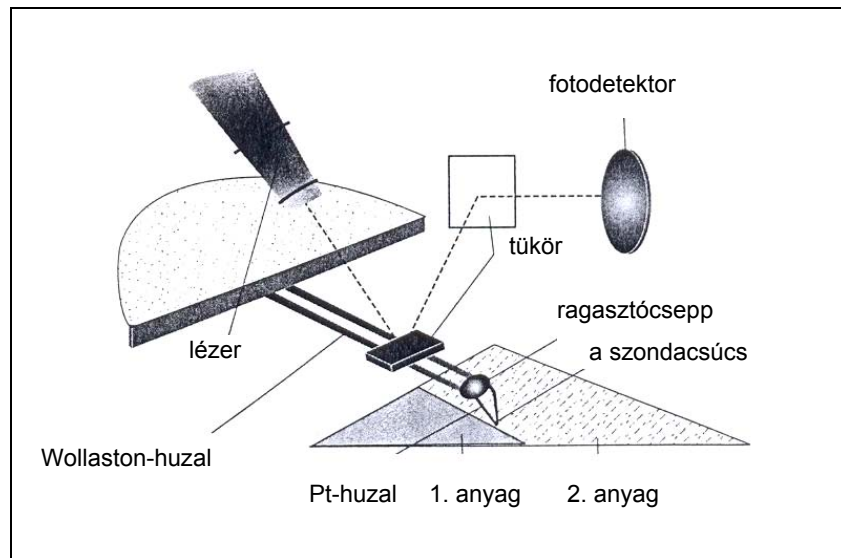
A húzószilárdság elérése után már nem egyenletes a feszültség eloszlása a minta keresztmetszetében és a hossza mentén, inkább arról lehet beszélni, hogy véletlenszerű lokális folyási frontok alakulnak ki. Ha a nyúlás ilyenkor a mérési határon belül marad, nincs probléma, de ha kívül kerül a mérési határon, hamis eredményeket kapunk. Az ilyen nagy nyúlások esetében az *ISO 527-1 szabvány* az elmozdulás és az eredeti befogási hossz hányadosát használja „névleges nyúlásként”. A *testXpert II program* automatikusan felismeri a mért görbe alakját, és attól függően adja meg a normál vagy névleges nyúlási értéket. Mihelyt a próbatest elszakad, az elmozdulásmérő elválik a próbatesttől, és a szakítógéppofái is visszaállnak a kiindulási helyzetbe a következő mérésre. A már elvégzett mérések megjelennek a képernyőn – mind grafikusan, mind táblázatosan – és kinyomtathatók vagy fájl formában tárolhatók. A rendelkezésre álló illesztőfelületek segítségével az adatok átvihetők más Windows programokba vagy laboratóriumi adatfeldolgozó szoftverekbe.

Annak érdekében, hogy a különböző iparágak jobban használhassák a programokat, olyan specifikus programcsomagokat kínálnak, amelyek az adott iparágra jellemző terminológiát tükrözik. A programon belül jelenleg hét nyelv közül lehet választani, és arra is lehetőség van, hogy a mérés elvégzéséhez és az eredmények kinyomtatásához más-más nyelvet használjanak.

A mikrotermoanalízis alkalmazása polimerek jellemzésére

A termomechanikai analízist már régóta használják az olvadáspont és az üvegesedési hőmérséklet mérésére, de zsugorodás, vetemedés vagy a hőtágulás követésére is. A termoanalízis más módszerei, a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vagy a dinamikus mechanikai analízis (DMA) nehezen alkalmazhatók pl. vékony rétegekre vagy fokozatosan változó jellemzőket mutató rendszerek esetében. A viszonylag nemrég kifejlesztett mikrotermoanalízis (μ TA) ilyenkor is megoldást jelenthet. *A μ TA nagy felbontóképességét kombinálva a hagyományos termikus analízissel lehetővé teszi a felület topográfiája mellett a hővezető képesség eloszlását is. A hővezető képesség eltéréseiből jól kirajzolódik a különböző fázisok eloszlása többkomponensű mintáknál.* Kiválasztott pontokon, akár mikrométeres területen termoanalitikai vizsgálatokat (pl. termomechanikai méréseket) végeznek. Ez lehetővé teszi vékony fóliák vizsgálatát,

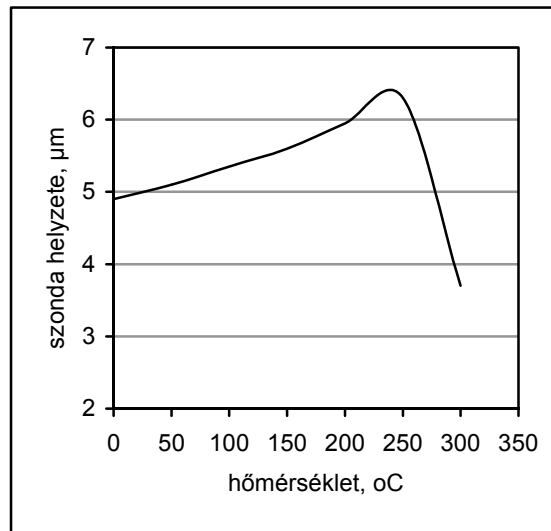
sugárzással módosított felületeken a behatolási mélység vizsgálatát vagy kompozitokban a határréteg tulajdonságainak nagy felbontású vizsgálatát.



1. ábra A mikrotermoanalízis mérési alapelve

A mérési módszer elvét az 1. ábra mutatja. A fő különbséget a hagyományos atomerő-mikroszkóphoz képest az jelenti, hogy érzékelőként egy ún. *Wollaston-huzalt* alkalmaznak, amelynek közepén egy kb. 5 μm átmérőjű *Pt-huzal* található. Ezt egy darabon szabaddá teszik, ezért az hőérzékelő szondaként működhet. *Ez az elrendezés lehetővé teszi, hogy a felület geometriája mellett a hővezető képesség eloszlását is meghatározzák.* A mérés során a mérőcsúcsot áram segítségével a szobahőmérsékletet meghaladó hőmérsékletre hozzák, majd az atomerő mikroszkópot ún. kontakt üzemmódban működtetik. A csúcs különböző hővezető képességű anyagokkal érintkezik, és ezért különböző villamos teljesítményekre van szükség ahhoz, hogy az anyag hőmérsékletét állandó értéken tartásák. *A hővezető képesség eloszlása alkalmas fáziseloszlás, de egy fázison belüli inhomogenitások követésére is.* Például egy ragasztott kötésnél nem csak azt lehet kimutatni, hogy hol végződik a fémfelület és hol kezdődik a ragasztóréteg, hanem azt is, hogy milyen vastag az a határréteg, amelyen belül a ragasztóréteg hővezető képessége még változik. Ha adott pontokon részletesebben meg akarják vizsgálni a hővezető képességet, erre is van lehetőség: a mérőcsúcsot a felületre ráhelyezve különböző fűtési teljesítmények mellett vizsgálhatják a termikus jellemzőket. Az ún. mikrotermomechanikai mérés során azt vizsgálják, hogy milyen a mérőcsúcs behatolása a felületbe a mérőcsúcs hőmérsékletének függvényében – hasonlóan a klasszikus termomechanikai méréshez (ld. a 2. ábrát, amely egy PA 66 felületen készült). Az olvadáspont alatti hőmérsékleten a szonda elmozdulását a hőtágulás okozza, így a hőtágulási együttható is meghatározható, az olvadáspont környékén azonban az anyag lágyulása miatt az érintkezést előidéző csekély erő is behatolást okoz a mintába.

Az atomerő-mikroszkóp segítségével tehát az anyag lágyuláspontja (üvegesedési hőmérséklete és/vagy olvadáspontja) meghatározható. A szonda rendkívül kis tömege miatt a szokásosnál jóval nagyobb fűtési sebességek is alkalmazhatók. Arra azonban fel kell hívni a figyelmet, hogy az így meghatározott hővezető képességek nem abszolút, inkább relatív értékek, mert még kalibráló felületeket használva is az abszolút számok több tényezőtől (a környezet hőmérsékletétől, a felület minőségétől, a minta előállítás körülményeitől stb.) függenek.



2. ábra PA 66 felületen végzett mikrotermomechanikai mérés eredménye.
Az olvadáspont jól leolvasható

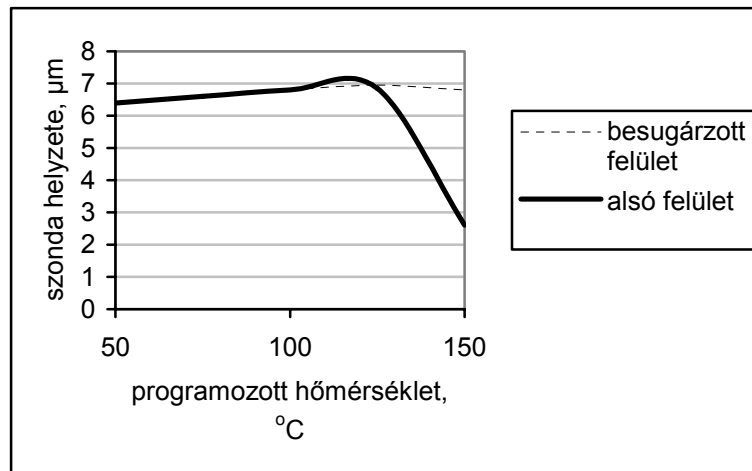
A mikrotermoanalízis alkalmazásai

Sugárzással térhálósított vékony polimerfóliákon sokszor nem könnyű meghatározni a fólia besugárzott és be nem sugárzott oldalai közti fizikai különbségeket, a mikrotermoanalízis viszont kiválóan alkalmas erre. A 3. ábrán látható, hogy egy elektrosugárzással módosított etilén-oktén kopolimer (*Elite PE-LLD típus*) alsó és besugárzott felső felületének hőállósága között lényeges és jól mérhető eltérés van. Az eltérés természetesen függ a fólia vastagságától is, itt kb. 200 μm vastagságú fóliákat vizsgáltak.

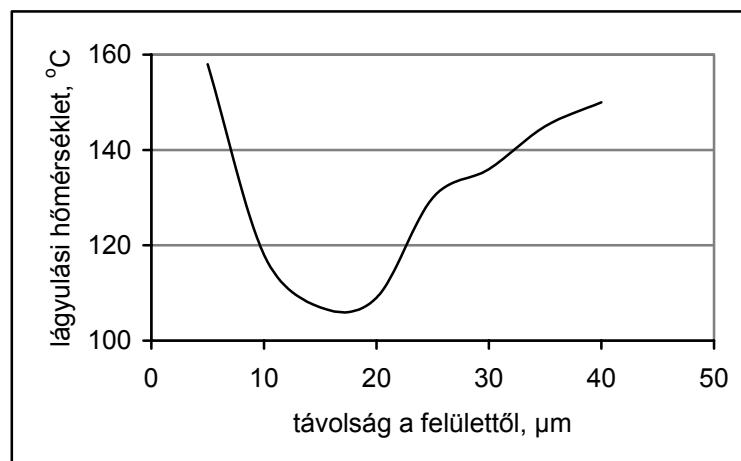
A 4. ábrán egy másik alkalmazási példa látható: egy 1 mm-s PMMA lemezt UV-fénnyel besugároztak és vizsgálták az üvegesedési (lágyulási) hőmérséklet változását a felülettől mért távolság függvényében. Látható, hogy az első 20 μm-en az üvegesedési hőmérséklet jelentősen csökken, majd egy minimumon megy át, és végül kb. 60 μm mélységben már ismét megközelíti az eredeti értéket. A lemez inhomogenitásának ilyen finom felbontású mérésére más módszerekkel nem lett volna lehetőség.

Jól ismert, hogy a műanyagok feldolgozása (pl. fröccsöntése) során a felület több okból (elsősorban a hűtési viszonyok különbözőségei miatt) eltérő jellemzőket mutat a

tömbanyagtól. Ez a különbség a felületről újabb és újabb rétegeket lecsiszolva és μ -TMA módszerrel vizsgálva igen könnyen, más módszerekkel csak jóval nehezebben lenne kimutatható (5. ábra).



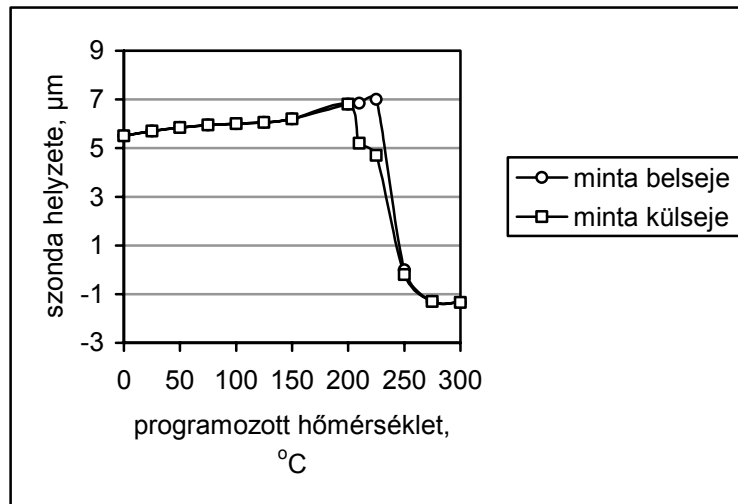
3. ábra Besugárzott PE-LLD (*Elite*) fólián végzett mikrotermomechanikai vizsgálat eredménye



4. ábra 1 mm vastag PMMA lemez felületének mikrotermomechanikai módszerrel meghatározott lágyulási hőmérséklete (UV besugárzás után) a fólia felületétől mért távolság függvényében

A μ TMA további érdekes alkalmazása a polimer határrétegek vizsgálata reaktív felületeken (pl. hőre keményedő gyanták tulajdonságai fém- vagy üvegfelületek közelében). Az üvegszálás erősítésű kompozitok esetében az üvegszál felületkezelése szó szerint „láthatóvá” válik. A kezeletlen üvegszálaknál alig látható határréteg, a szilánnal

felületkezelt üvegszálaknál viszont akár 10 μm vastag határfázis is kialakulhat, amelynek jellemzői eltérnek a tömbpolimerétől. A határrétegben a gyanta üvegesedési hőmérséklete akár 20 Kelvin fokkal is magasabb lehet, mint a mátrix belsejében. A makroszkópos DMA mérésekkel összevetve kiderült, hogy a kompozit üvegesedési hőmérséklete a határrétegben mérhető lágyulásponttal egyezik meg – ami azzal magyarázható, hogy a sok erősítőszálat tartalmazó kompozitokban a polimer legnagyobb része a határrétegben található.



5. ábra A μTMA módszerrel kimutatható különbség egy fröccsöntött PA 6 minta felszíne és belseje között

Ragasztási varratok vizsgálatakor is jól kimutatható, hogy pl. a fémek közelében az epoxigyanta üvegesedési hőmérséklete más, mint a hegesztési varrat belsejében, és a fém felületkezelésének módja ezt az eltérést jelentősen befolyásolja. Itt általában azt figyelték meg, hogy a *fémfelület közelében nagyobb az üvegesedési hőmérséklet, mint tőle távolabb*. Lakkozott fémeknél viszont ellentétes tendenciát figyeltek meg: a határrétegtől távolodva nőtt a lakkréteg hőállósága. Természetesen mindez a fémtől, a felületkezelés módjától és a polimer kémiai összetételétől, ill. a polimer előállításának (pl. térhálósításának) módjától függ. Ugyancsak a vékony polimerfilmek jellemzéséhez tartozik egy másik érdekes alkalmazás: az utóbbi időben elterjedt az 1–2 mm átmérőjű, 80–100 μm falvastagságú üreges fémgömbökből kb. 10% (hőre lágyuló vagy hőre keményedő) ragasztó segítségével előállított szerkezetek alkalmazása. Az ilyen heterogén szerkezetekben jelen levő vékony polimerrétegek vizsgálata elég nehézkes, de a mikrotermoanalízis segítségével egy csiszolt felületen a mérés viszonylag egyszerűen kivitelezhető, sőt akár a film vastagságán belüli inhomogenitás is tanulmányozható. Itt is azt tapasztalták, hogy a fémfelülettől távolodva az üvegesedési hőmérséklet nő.

Illékony anyagok kibocsátása műanyagokból

A műanyagok sok olyan kismolekulás alkotórészt tartalmaznak, amelyek a műanyag felületére migrálnak, és át tudnak lépni a műanyag tárgyat körülvevő közegbe (levegőbe, folyadékba). Ez néha tervezett és hasznos folyamat, máskor azonban zavaró vagy elkerülendő, ezért mindenképpen szükség van a folyamat vizsgálatára és kézben tartására.

A kismolekulás anyagok sokféle forrásból származhatnak: lehetnek monomer-maradékok a polimerizációból, lehetnek kismolekulás adalékok (stabilizátorok, anti-oxidánsok, csúsztatók, lágyítók), bomlástermékek, amelyek a feldolgozás során keletkeztek vagy a visszadolgozott másodnyersanyag-tartalomból származnak. Különösen fontos az emisszió ismerete és kontrollja olyan kényes alkalmazásokban, mint az élelmiszer-csomagolás, az orvostechika vagy pl. a gépkocsik belső terének dekorálása. *Az emisszió optimalizálása egy sor művelet összhangját igényli. Része ennek az anyagki-választás, a recept optimalizálása, a feldolgozás és a beépítés során bekövetkező öregedés vizsgálata és kézben tartása.* Ahhoz természetesen, hogy az optimalizálásra sor kerülhessen, a folyamat minden fázisában ismerni és követni kell az emisszió mértékét. A legalaposabb ismereteket a termodeszorpciós GC-MS vizsgálatok nyújtják, de vannak jól alkalmazható on-line mérési módszerek is, mint a lángionizációs detektálás, a tömegszelektív detektálás, az ún. „elektronikus orrok” vagy az FTIR (Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia).

Amíg a polimerből termék lesz, több mechanikai és termikus feldolgozási/alakadási cikluson megy keresztül. Az ilyenkor elszorított degradáció ugyancsak megváltoztatja az illékony elemek mennyiségét és arányát. Ezeket a folyamatokat éppen ezért egyenként célszerű megvizsgálni és optimalizálni az illékony anyagok emissziója szempontjából. A teljes illóanyag-tartalom meghatározásához a mintákat – többnyire extrakcióval – kell előkészíteni. A szakaszos, folyamatos, oldószeres vagy szuperkritikus extrakciós módszerekkel jó (90%-os) extrakciós hatásfokot lehet elérni. Extruderek esetében hasznos lehet a kigázosító nyílásokból távozó gázok és gőzök analízise.

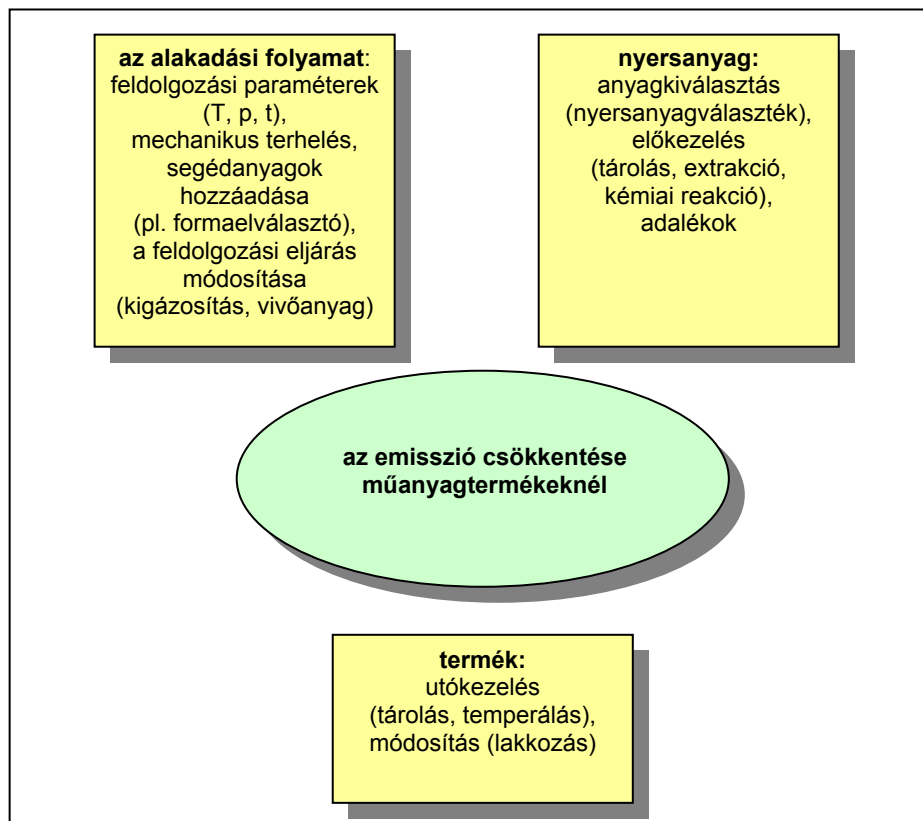
Az illékony anyagok mennyiségének csökkentése

A kismolekulás illó anyagok mennyiségének csökkentésére számos megoldás született, pl. extrúzió során kigázosítást alkalmaznak, adott esetben vízzel, inert gázzal vagy egyéb vivőgázokkal kombinálva. Ezek a módszerek sikerrel alkalmazhatók polimerizációs maradékok vagy a nedvesség eltávolításra, de *az illékony szerves komponensek (VOC) csökkentése viszonylag a kezdeteknél tart.* Sokat lehet elérni a feldolgozási paraméterek beállításával. Kimutatták például, hogy két olyan granulátumnál, amelyek VOC értéke majdnem egy nagyságrenddel különbözik egymástól, a fröccsparáméterek beállításával elérhető, hogy a végtermékek VOC értéke ne különbözzön jelentősen. *Évek óta ismert a szagcsökkentők alkalmazása is. Ezek az adalékok eleinte csak arra voltak alkalmasak, hogy semlegesítsék az illékony anyagok kellemetlen sza-*

gát, ma már az illékony anyagok megkötésére is alkalmazhatók. Az újabb szagcsökkentők a vivőgázok felszabadulása mellett megkötik az illékony szerves anyagokat, és segítségével a VOC érték akár felére is csökkenthető. Egy autóiipari fejlesztésnél kiderült, hogy a szag egyik fő forrása az újrafeldolgozott anyag bomlása, ezért az extrúziós körülményeket úgy változtatták (hosszabb tartózkodási idő, kisebb fordulatszám, alacsonyabb hőmérséklet, kétszeri kigázosítás – egyszer normál atmoszférában, egyszer vákuum alatt, védőgáz alkalmazása), hogy a rendszer megfeleljen a szagokra vonatkozó előírásoknak. Ez még mindig gazdaságosabb megoldás volt, mint a termékek utólagos hőkezelése.

Egy kenderrosttal erősített PP kompozitnál, amelyet akusztikai árnyékolásra használtak, megfigyelték, hogy a termékeknek jellegzetes szénállata maradt. A *szokásos szagmegkötők* (ciklodextrinek, zeolitok) vagy a szuperkritikus CO₂ extrakció nem hoztak jelentős javulást. A szálak kémiai kezelése (vízgőzös feltárás, peroxidos és enzimes kezelés) jobb eredményt hozott. Megállapították, hogy a szagokat zömmel poláris molekulák okozták.

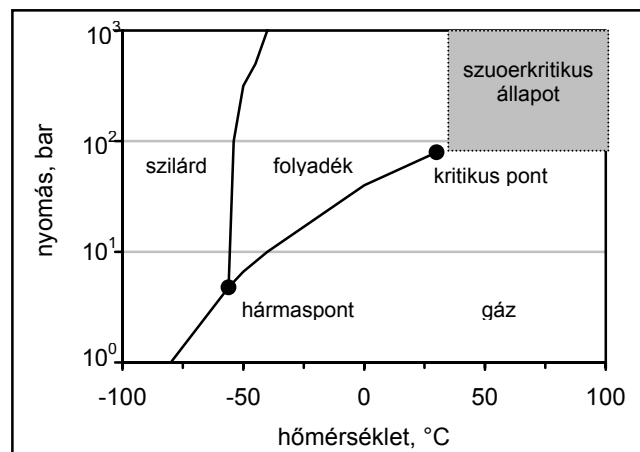
Összefoglalva tehát elmondható: az anyag kiválasztás mellett az adalékok és a feldolgozási körülmények is nagyban hozzájárulhatnak a szagcsökkentési stratégia sikeréhez. A 6. ábra a hőre lágyuló műanyagok előállítása, feldolgozása és alkalmazása során a szag csökkentésére alkalmas tényezőket foglalja össze.



6. ábra Az illó szervesanyag-tartalom csökkentése érdekében figyelembe veendő szempontok

Műanyagtermékek szagcsökkentésével kapcsolatos kutatások a Fraunhofer Intézetben

A Fraunhofer Intézetek hálózatához tartozó **Kémiai Technológiai Intézetben** (ICT) már évek óta foglalkoznak a műanyagtermékek emissziójának vizsgálatával és az ennek csökkentésére irányuló módszerek fejlesztésével. A fejlesztés kiindulópontja az volt, hogy milyen mértékben lehet olajjal szennyezett műanyag hulladékokat bevonni az újrahasznosítás folyamatába. Az intézetet az ez tette különösen alkalmassá a feladat elvégzésére, hogy egy intézményen belül rendelkezésre állt egy sor különféle szakértelen a szerves kémiai analitikai módszerektől a környezetvédelmen és műanyagfeldolgozáson keresztül a hulladékgazdálkodásig. Az egyik kulcstechnológia az ún. *szuperkritikus szén-dioxid-extrakció* volt. A szén-dioxid állapotdiagramján látható (7. ábra), hogy a kritikus nyomás kb. 73,8 bar, a kritikus hőmérséklet pedig 31,1 °C. Az ún. szuperkritikus állapotban (vagyis a kritikus nyomás feletti nyomáson és a kritikus hőmérséklet feletti hőmérsékleten) a nagy nyomású gázok (ilyenkor inkább fluidumokról szoktak beszélni, mert nem tekinthetők sem gáznak, sem folyadéknak) viszkositása a gázokra, sűrűsége viszont a folyadékokra emlékeztet. Ezek a fluidumok általában kiváló oldószerei a kismolekulás szerves anyagoknak, pl. olajoknak. Ha szuperkritikus szén-dioxidban poláris anyagokat (is) szeretnének feloldani, poláris adalékokra (módosító szerekre), pl. alkoholokra van szükség.



7. ábra A szén-dioxid állapotdiagramja

A kutatás első fázisában műanyag granulátumokat (átlagátmérő kb. 4 mm) szuperkritikus extrakciónak vetették alá. Az 5 literes extraktorban a hőmérsékletet 200 °C-ig, a nyomást 400 bar-ig lehetett növelni, az extrakció időtartama 90 perc volt. A teljes illékony szervesanyag-tartalmat egy termodeszorpciós GC-MS méréssel határozták meg. A szakaszos extrakció eredményeként 1% körüli tömegcsökkentést és 2–4% maradék VOC tartalmat állapítottak meg. A megfelelő tisztaságot tehát csak nagy rá-

fordítással lehet elérni. Annak ellenére, hogy több köbméteres szakaszos szuperkritikus extraktorokat sikerrel alkalmaznak az élelmiszeriparban, ennek átvitele a műanyagokra nem bizonyult sikeresnek.

Integrált módszer az emisszió csökkentésére

A szakaszos extrakció helyett ezért inkább egy olyan módszerrel próbálkoztak, amelyet *ömledéktisztításnak* neveznek, és amelyet a polimerek szén-dioxiddal történő habosításánál már alkalmaztak. A módszer hatékonyságát egy on-line tömegszelektív detektorral monitorozták. Ennek előnye az egyszerű FID (lángionizációs) detektálással szemben az, hogy a mért tömegek megfelelő megválasztásával anyagspecifikus koncentrációértékeket kapnak. Megfelelő kalibrációs keveréket használva a vizsgált komponensek parciális nyomása ill. koncentrációja meghatározható az elegyben, de még kalibráció nélkül is jól használható félkvantitatív értékekhez lehet jutni. *Az ömledék széndioxiddal való átmosása kimutatható mértékben csökkentette az illékony szerves komponensek mennyiségét – amit egy vákuumos kigázosítás még tovább javíthat.*

Az intézet szolgáltatásként felajánlja különböző nyersanyagok szűrővizsgálatát a várható VOC emisszió szempontjából, hogy már az anyag kiválasztás első szakaszában el lehessen kerülni a „problémásabb” nyersanyagokat. Amennyiben a vevő igényt tart rá, természetesen sor kerülhet annak vizsgálatára is, hogy a feldolgozás különböző lépései milyen hatással vannak a kiindulási VOC értékekre, ill. mit lehet tenni annak érdekében, hogy megfelelő feldolgozási paraméterekkel az emisszió minimálisra csökkenjen.

Az ismertetett újdonságok mutatják, hogy a modern műszeres vizsgálati módszerek, ill. az ezek végrehajtására és kiértékelésére kifejlesztett szoftverek miként segíthetik a műanyag-feldolgozó szakember munkáját olyan alkalmazási területeken, ahol az éles verseny és a szigorú vevői elvárások miatt nehéz teljesíteni a követelményeket.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Fahrenholz, H.; R. Strehle, R.: Intelligent und sicher prüfen. = Gummi Fasern Kunststoffe, 59. k. 5. sz. 2006. p. 302–303.

Häßler, R.: Die mikrotermische Analyse μ TA – Eine neue Methode zur Verbundcharakterisierung. = Gummi Fasern Kunststoffe, 59. k. 5. sz. 2006. p. 295–300.

Woidasky, J.; Diemert, J.; Walter, B.; Joos, M.; Hirth, T.: Emissionen von Thermoplasten – Bestimmung, Quantifizierung, Minimierung. = Gummi Fasern Kunststoffe, 58. k. 12. sz. 2005. p. 790–794.

Egyéb irodalom

Sherman, M. L.: New olefin block copolymers stretch TPE processability & cost performance. (Új olefin blokk-kopolimerek szélesítik ki a hőre lágyuló elastomerek feldolgozási tartományát és átválasztékát.) = Plastics Technology, 52. k. 8. sz. 2006. p. 41–44.