

Műanyagok élettartamának becslése

A műanyagok öregedésének vizsgálata „szakállas téma”. A természetes körülmények között végzett öregítő vizsgálatok mellett egyre fontosabb szerepe lett a beállítható és ellenőrizhető paraméterek hatásának megállapítása, és az eredményekből a műanyag-termék várható élettartamának a becslése. A mesterséges öregítő berendezésekben a napfény spektrumát a fényforrások és a minták közé helyezett szűrőkkel igyekeznek megközelíteni. Az öregedésben a hőmérséklet nagysága is szerepet játszik.

Tárgyszavak: öregedés; élettartam; becslés; gyorsított öregítés; besugárzás; mechanikai tulajdonságok; műszaki műanyagok.

Az élettartambecslés fontossága

Műanyag eszközök tervezésekor és fejlesztésekor fontos szerepet kap az öregedési jellemzők ismerete. Ahhoz, hogy megjósolhassák az öregedés hatását a műanyag alkatrész viselkedésére, ismerni kell a különböző tényezők hatását a műanyag jellemzőire. Autóipari alkalmazásoknál pl. a gyakran vizsgált termikus öregedés mellett figyelembe kell venni a különböző közegek (pl. víz, üzemanyag) hosszú távú hatását is. *Az öregített próbatestek vizsgálatának eredményeiből kapott összefüggések alapján meg lehet becsülni a várható élettartamot.* Az anyagjellemzőket és a vizuális ismertetőjegyeket katalógusokba gyűjtik össze, aminek célja, hogy a valós alkalmazási körülmények között használt termékek öregedési fokát és az öregedésért felelős tényezőket könnyebben és gyorsabban meg lehessen állapítani.

A gyorsított öregítés alapelve

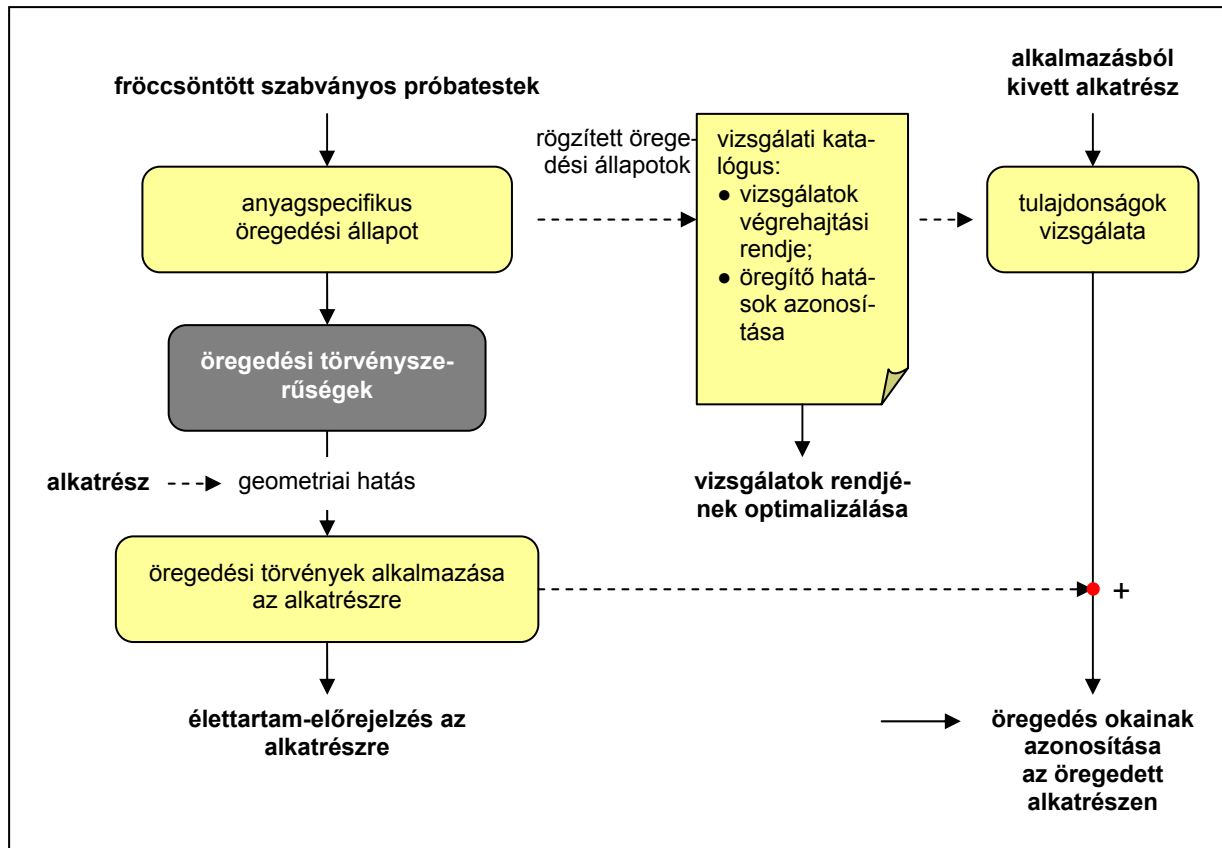
Az öregedés során különbséget kell tenni a fizikai és a kémiai öregedés között. A kémiai hatások rendszerint felgyorsíthatók a hőmérséklet növelésével, ahol a reakciósebesség hőmérsékletfüggését rendszerint az *Arrhenius egyenlettel* írják le:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

ahol k a reakciósebesség, E_a az aktiválási energia, R az univerzális gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. Az öregedés fokának megállapítására olyan jellemzőket használnak, amelyek lehetőleg érzékenyen függenek az öregedés során lezajló kémiai reakcióktól. Ilyenek például az ütésállóság (EN ISO 179-1), a szakadási nyúlás (EN ISO 527) vagy a nyírómodulus (EN ISO 6721-2). Mivel a műanyag alkatrészeknek nincs

nagy rendelkezésre álló felülete, a szokásosnál kisebb próbatesteket szoktak kivágni. A kis próbatestek előállítása azonban drágább a szokásosnál, és a rajtuk mért jellemzők is kevésbé reprodukálhatók. A másik megoldás az, hogy a friss anyagból szabványos (EN ISO 527-2 1A típus) próbatesteket fröccsöntenek és azokat öregítik. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményei jól reprodukálhatók és a választható vizsgálatok száma is nagyobb.

A kétféle próbatest használatának előnyeit és hátrányait az 1. ábra foglalja össze.

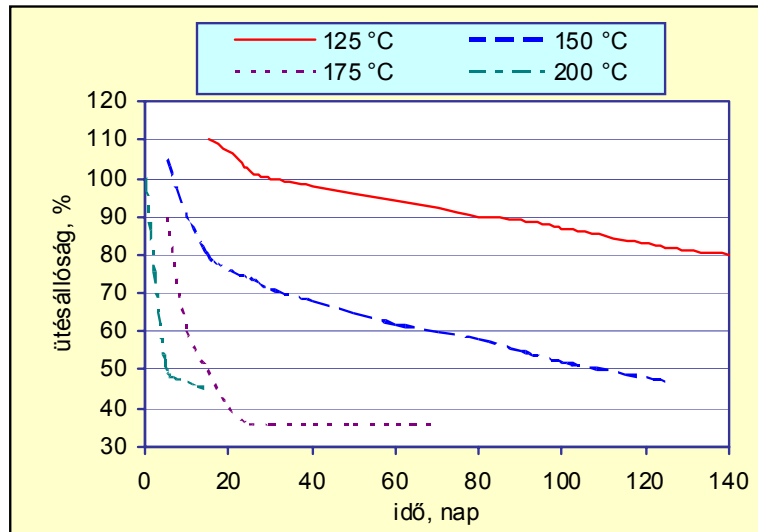


1. ábra Az öregedési vizsgálatok rendszerezése

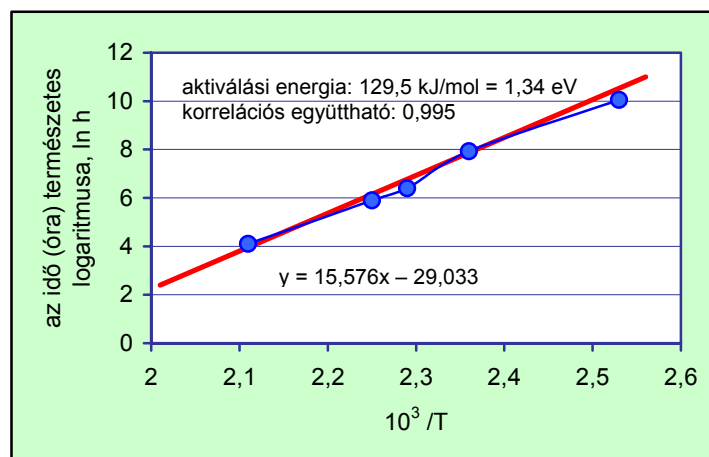
Az öregedés előrejelzése szabványos próbatesteken

Az Arrhenius összefüggés megállapításához a próbatesteket legalább három hőmérsékleten gyorsított öregítésnek kell kitenni. Minden egyes hőmérsékleten, megfelelő időközönként vizsgálni kell a fizikai jellemzőket, pl. az ütésállóságot (2. ábra). Élettartamként az adott mértékű tulajdonságromlás bekövetkeztéig eltelt idő tekinthető. Ennek logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva megkapják az Arrhenius összefüggést (3. ábra). Ha lineáris összefüggést kapnak, lehetőség nyílik arra, hogy alacsony hőmérsékletre (pl. szobahőmérsékletre) extrapolálják a magasabb hőmérsékleten kapott eredményeket. A 3. ábrán bemutatott rendszerre

vonatkozóan 100 °C-on az élettartam 38 éve lenne. Az alacsonyabb hőmérsékletre történő extrapolációnak azonban korlátai vannak, különösen, ha a mérési hőmérséklet és az extrapolációs hőmérséklet között a műanyag átmenetet (pl. üvegesedési átmenetet) mutat.



2. ábra Az ütésállóság változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten végzett öregítéskor

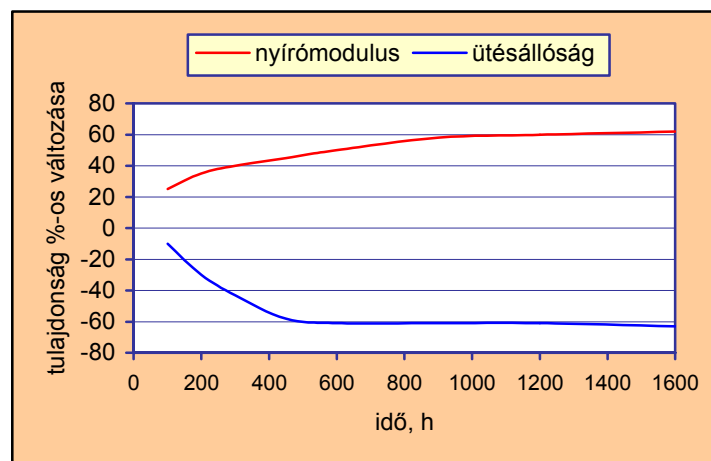


3. ábra Az ütésállóság 50%-os csökkenéséhez rendelt élettartam logaritmikus ábrázolása az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében

Az öregedési eredmények átvitele alkatrészekre

A szabványos próbatesteken mért eredmények *korrelációs függvények* segítségével vihetők át különféle alkatrészekre. Az elővizsgálatokból pl. az előzőekben említett

esetben kiderült, hogy az *ütésállóság és a nyírómodulus egymással ellentétesen változnak (4. ábra)*. Ennek molekuláris okai nem teljesen világosak, de feltehetőleg azzal vannak összefüggésben, hogy mindkét vizsgálatban a külső réteg különösen fontos szerepet játszik, és az öregedés ezt a réteget jobban károsítja. A nyírómodulus azonban kész alkatrészekből könnyebben elkészíthető geometriákon is mérhető pl. torziós ingával, és így a nyírómodulus-ütésállóság korreláció segítségével próbatesteken is következtetni lehet az ütésállóság értékére. Az adott esetben a vizsgálatokat *30% üvegszállal erősített PA66 mintákon* végezték, ahol az üvegszálak orientációra hajlamosak fröccs-irányban, ezért a mért értékek erősen függhetnek attól, hogy milyen irányban vágják ki a mintát. A vizsgálatok reprodukálhatósága érdekében értelemszerűen erre ügyelni kell. *Az alkatrészekből kivágott kisebb mintákon mért adatokból is kiszámítható az Arrhenius összefüggés, és elvégezhető az extrapoláció.* A próbatesteken mért eredményekből számított 38 éves élettartam helyett ekkor ugyanolyan körülmények között öregített alkatrészek vizsgálatából az élettartamra csak 26 év adódik. Ez az eltérő geometriai viszonyokkal (pl. az eltérő tömeg/felület aránnyal) is összefüggésben lehet.



4. ábra A 2. és a 3. ábrán bemutatott rendszer ütésállóságának és nyírómodulusának változása az öregítési idő függvényében

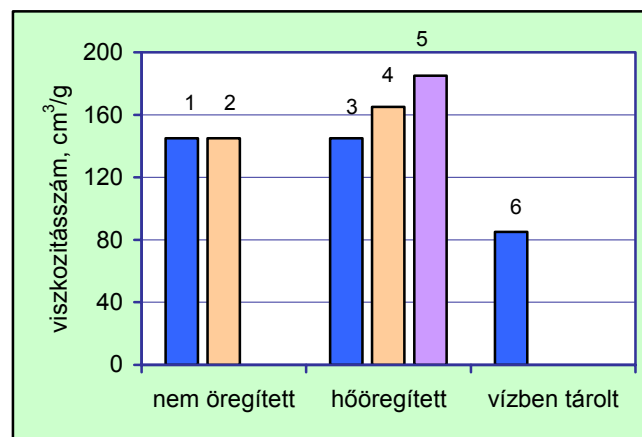
Öregedést követő vizsgálatok

A próbatestek öregedése során nemcsak mechanikai jellemzőket vizsgálnak, hanem egyéb morfológiai, termikus stb. jellemzőket is (pl. felületvizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal, fénymikroszkópia, infravörös spektroszkópia, oldatviszkózitás, differenciális pásztázó kalorimetria – DSC). Ezen adatok birtokában az öregedett alkatrészek állapota könnyebben felmérhető. A termooxidatív öregedés hatására pl. az üvegszállal erősített műanyagok felületén mikroszkóppal (néha szabad szemmel is) láthatóvá válnak az erősítőszálak, mert a műanyag komponens degradálódik, lekopik. A nem öregített minta felszíne a szerszámfelület finomszerkezetét adja vissza, a

hidrolitikusan (vizes közegben) öregített és hidrolitikus reakcióra hajlamos műanyagokon (pl. poliészterek, poliamidok, polikarbonát) pedig felületi repedések jelennek meg. Az elektronmikroszkópia arra is alkalmas, hogy a törésfelületek vizsgálatából a szálak és a mátrix közti tapadás erősségére következtessenek.

Az infravörös spektroszkópia segítségével az oxidáció mértékét tudják meghatározni, pl. a karbonilsávok követésével. Ez persze akkor igazán érzékeny, ha a műanyag eredetileg nem tartalmaz ilyen csoportot (pl. poliolefineknél), de használható poliészterek, poliamidok esetében is, ha az oxidációval létrejövő karbonil rezgési frekvenciája nem egyezik meg a műanyagban eredetileg is jelenlévő csoportéval. Ilyenkor sávfelbontást kell végezni, és az erős eredeti karbonilsáv mellett kell kimutatni a frissen képződő, eleinte csak vállként jelentkező új komponenset. Ez a módszer különösen érzékeny akkor, ha reflexiós módszerrel csak a felületre jellemző csoportokat vizsgálják. A minta felületéről mikrotoommal lehántolt minták IR spektroszkópos vizsgálata felvilágosítást adhat az oxidáció behatolási mélységére, amely a szokásos 150–200 °C közötti termooxidatív igénybevételnél 50 µm körül van.

Az oldatviszkózitás mérése hozzásegít az átlagos molekulatömeg változásának követéséhez. Az ún. viszkozitásszám nagyobb a termikusan öregített mintákon, mint a frissen fröccsöntött próbatesten (5. ábra), ami arra utal, hogy a molekulák az elágazások vagy a kezdődő térhálósodás miatt merevebbé válnak, és megnő a hidrodinamikai térfogatuk. Tekintettel arra, hogy a térhálós rész nem oldódik fel, a térhálósodás előrehaladása a viszkozitásméréssel nem követhető. Más a helyzet a hidrolitikus öregedésnél (ld. az 5. ábra utolsó oszlopát), ahol a degradáció móltömeg-csökkenést okoz, ami jól megfigyelhető folyamatos viszkozitáscsökkenést eredményez. A viszkozitás követésének hátránya az, hogy munkaigényes a minták előkészítése.



5. ábra Frissen fröccsöntött és különböző mértékben öregített minták viszkozitásának alakulása

1. adatlapon rögzített adat, 2. frissen fröccsöntött, 3. 175 °C/48 nap, 4. 175 °C/73 nap, 5. 200 °C/10 nap, 6. 100 °C/122 nap

Mesterséges öregítés besugárzással

Ha a terméket kültéren alkalmazzák, akkor különösen fontos a fénnel történő besugárzás hosszú távú hatásának vizsgálata a műanyag jellemzőire. A kültéri öregedés iniciálásában a látható, és különösen az ultraibolya (UV) sugárzásnak meghatározó szerepe van még akkor is, ha a termikus, hidrolitikus és egyéb degradáló tényezők hatása sem elhanyagolható. *A fotooxidáció gyorsításának két alapvető módja a fénysugárzás intenzitásának növelése és a rövid hullámhosszú komponensek fokozása.* A gyorsított öregítés alkalmazása elkerülhetetlen mind az anyagkiválasztásban, mind a termékfejlesztésben. A gyorsított öregítés során kapott eredményeket legtöbbször az intenzív természetes öregedésnek (pl. Floridában, Magyarországon pedig korábban Badacsonyban működött ilyen vizsgálóállomás,) kitett minták öregedésével hasonlítják össze, és ebből próbálják megállapítani az ún. *gyorsítási tényezőket*. Ezeknek azonban csak akkor van értelmük, ha a műanyagok kellően széles körére azonos vagy hasonló értékek adódnak.

A mesterséges öregítésnél használt fényforrások spektruma eltér a természetes napsugárzás spektrumától. *A xenonlámpa vonalas spektrumának kiugró komponenseit és rövid hullámhosszú összetevőit különböző szűrőkkel szokták tompítani:* kvarcszűrővel, S-típusú boroszilikáttal, szóda-mész üveggel és ún. CIRA szűrővel (kvarcüveg, infravörös visszaverő bevonattal). A fényforrásra közvetlenül ráhelyezett ablak mellett további szűrőket is használni lehet. A spektrális eloszlás fontossága jól ismert a szakirodalomban, a gyakorlatban azonban (pl. az amerikai autóiipari szabványokban) egyszerűen kvarc/boroszilikát szűrővel ellátott xenonlámpát írnak elő, amelynek fénye a természetes fénnel ellentétben rövidebb hullámhosszakat is tartalmaz. A japán autóiiparban szénívlámpát használnak, amely fényének szintén speciális spektruma van. Az UVB 313 fényforrások spektrumában túl sok a rövid hullámhosszú komponens, az UVA 340 fluoreszcens fényforrásokban ugyan nincs természetellenesen rövid hullámhosszú fény, de kicsi a teljesítményük a látható hullámhosszokon, ami torzíthatja a színváltozásokat.

A hullámhossz mellett fontos a sugárzás erőssége. Japánban pl. olyan erős besugárzást alkalmaznak, hogy 100 óra alatt kb. 10 évi UV sugárzás éri a mintákat, ami több mint 90-szeres igénybevétel a természeteshez képest. A xenonlámpás besugárzás kevésbé drasztikus, kb. a legerősebb nappali napfénynek felel meg, és 3-10-szeres igénybevétel-növekedést jelent. Ekkora intenzitásnövekedés nem okoz változást a nemlineáris fotokémiai folyamatokban, a fotooxidatív degradáció azonban jóval bonyolultabb folyamat, van benne számos diffúziókontrollált és termikus részlépés is. Ezek könnyen válhatnak sebességmeghatározó lépéssé, ha a fényintenzitást túl nagyra választják, ami pedig torzíthatja és anyagfüggővé teszi a gyorsítási tényezőt. A természetes öregedés során a nem fény kiváltotta folyamatok sötétben vagy gyengébb fény hatására is folytatódnak, és így lépést tarthatnak a fotokémiai folyamatokkal. A csúcshintenzitás kevésbé fontos, mint az általános dózissebesség egy adott időszak alatt. Annak feltétele, hogy gyorsított öregedési vizsgálatokat végezzenek, az lenne, hogy megvizsgálják: a fényintenzitás növelésével arányosan nő a degradáció is. Ehhez ké-

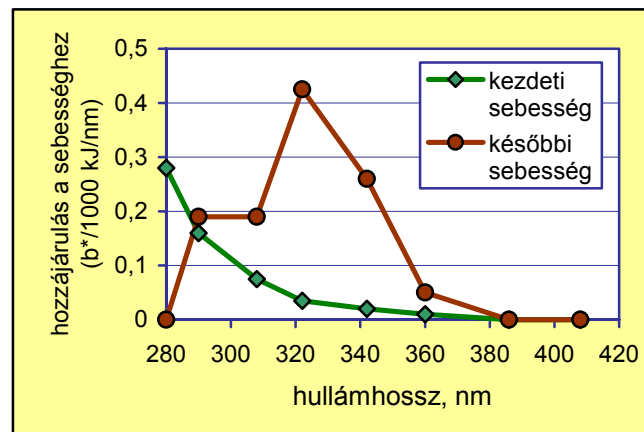
pest meglepően kevés esetben végezték el ezt az ellenőrző vizsgálatot, és ott sem mindenhol teljesült a feltétel. Kérdéses, hogy szükséges-e „sötét” periódusok beiktatása az öregítés programjába. Ilyenre szükség lehet, nem a fotokémiai, hanem a diffúziós folyamatok miatt, amelyek lezajlásához idő kell. Különösen ajánlható sötét periódusok alkalmazása ott, ahol pl. hőciklusokat vagy csapadékot alkalmaznak.

Besugárzási körülmények hatása a műszaki műanyagok öregedésére

A kültéri öregedésben számos tényező játszik szerepet: a napfény, a hő, a nedvesség, a mechanikai feszültség és a biológiai hatások. A legtöbb, természetes öregedést imitáló vizsgálatban nagyobb a hőmérséklet a természetesnél, akár azért, mert így állítják be, akár azért, mert a nagy intenzitású megvilágítás felmelegedést is okoz. A melegedés kisebb a fluoreszcens UVA sugárzást kibocsátó fényforrásoknál, de ezek nem minden vizsgálathoz használhatók. Eddig viszonylag kevés szisztematikus vizsgálat történt a szimulált természetes öregedés során végbemenő folyamatok aktiválási energiájának és az optimális öregedési hőmérsékletnek a megállapítására. A mesterséges öregítést általában valamilyen természetes kitéti állomás adataihoz hasonlítják (az USA-ban pl. Miami vagy Phoenix adataihoz). Tekintettel arra, hogy a hőmérséklet ingadozik, és a maximális hőmérséklet függ a minta hőelnyelő/hővisszaverő tulajdonságaitól is, nem magától értetődő az átlaghőmérséklet megállapítása sem. Arizonában ez az érték kb. 30 °C, fekete próbatestek esetében pedig 40 °C. *A hőmérséklet hatása fontos lehet magára a fotokémiai reakcióra, de még inkább a diffúzióra és a fotokémiáit követő egyéb kémiai reakciókra.* A tisztán fotokémiai reakciók aktiválási energiaértéke kicsi, sőt az aktiválási energia akár negatív is lehet. *A fotodegradációs folyamat azonban többnyire nem egy elemi reakciót tartalmaz,* és a mért aktiválási energia értékébe beleszólnak egyéb kémiai folyamatok is. Éppen ezért a kapott aktiválási energiának nem szabad túl nagy jelentőséget tulajdonítani a mechanizmus szempontjából, sőt az *Arrhenius görbe* akár el is térhet az egyenestől, de ennek a kültéri öregedésnél használt, viszonylag keskeny hőmérsékleti zónában nincs nagy jelentősége. Az eddig mért adatok szerint az aktiválási energia 40 kJ/mol alatt van, vagyis az a vegyész által gyakran alkalmazott „ökölszabály”, hogy 10 °C növekedés kb. háromszorosára gyorsítja a reakciót, nem alkalmazható.

A mérési körülmények hatását az öregedésre xenonlámpás **Atlas** gyártású *Weatherometer*-en és egy UVA340 lámpával felszerelt *Q-Panel QUV* berendezésben vizsgálták. A vizsgált anyagok polikarbonát (PC), akrilát kopolimerek (ASA, ABS, rezorcin-poliakrilát, SAN, PMMA), poliészter (PBT) és ezek különféle ötvözetei/keverékei voltak különböző színezékekkel. Mérték a színváltozást, a sárgulási indexet és a fényességet. Készítettek még úgynevezett aktiválási spektrumokat is, amelyek tulajdonképpen minőségi vagy félkvantitatív módon jellemzik a műanyag érzékenységét a spektrum különböző részeire. Ehhez a vizsgálathoz élesen levágó szűrőket használnak, és azt vizsgálják, hogy milyen különbségek mutatkoznak az egyes hullámhossznál levágó szűrők mögé helyezett minták degradációja között. Az aromás polimerek többsége (PC, ABS, SAN, PBT) 300 nm alatti elnyelési sávmaximumot

mutat, amelynek azonban a véges sávszélesség miatt 300 nm fölött is van elnyelése. A két hatás kombinációjából az következne, hogy 300 és 400 nm között kellene, hogy legyen a legerősebb hatás 310–340 nm maximummal, de ez erősen függ az alkalmazott fényforrástól is. A 6. ábrán példaként a polikarbonát aktiválási spektruma látható. A polikarbonát különlegessége, hogy elkülönül a degradáció kiindulási és további fázisa. Az ABS-nél viszont az érzékenységi spektrum 400 nm fölé is kiterjed, ezért olyan fényforrás vagy szűrő nem ajánlható a vizsgálatához, amely ebben a hullámhossztartományban nem engedi át a sugarakat. A kétszeres boroszilikát szűrőt alkalmazó megoldások viszonylag sok rövid hullámhosszú komponenst engednek át, ezért gyorsított öregedést okoznak olyan fényforrásokhoz képest, amelyek pedig 340 nm-nél mérve azonos teljesítményt adnak le. A 7/A ábrán fehér PC minta boroszilikát szűrővel kapott gyorsabb fényességromlása látható a CIRA/SL (IR visszaverő bevonat/szóda-mészüveg) szűrőhöz képest. A gyorsítási faktor megkapható, ha az x-tengelyen a boroszilikátos adatokat eltolják a másik szűrővel kapott adatok irányába, amit a 7/B ábra mutat. Ebben az esetben 2 a gyorsítási faktor, de az is látható, hogy bizonyos mértékig eltorzul a görbe alakja is.

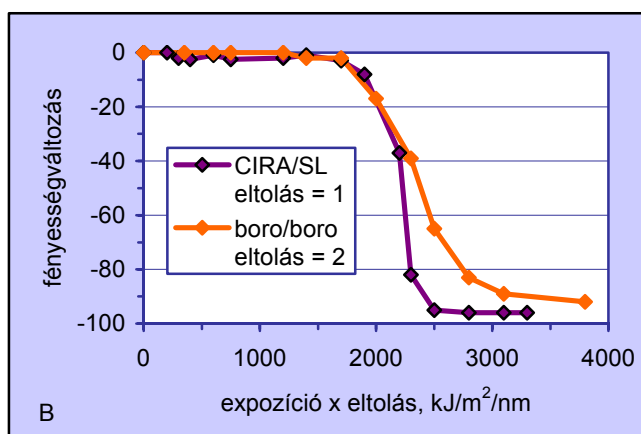
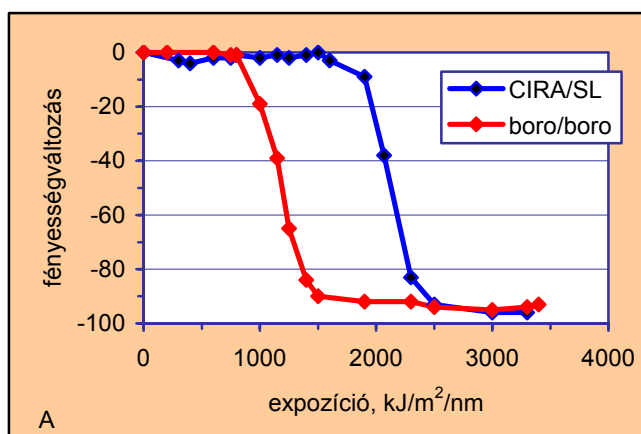


6. ábra 2% TiO₂ pigmentet tartalmazó polikarbonát (PC) úgynevezett aktiválási spektruma xenonlámpát és boroszilikát/boroszilikát szűrőt alkalmazva

A fluoreszcens UVA fényforrások alkalmazása ugyancsak gyorsítja az öregedést, de emellett pl. a hosszabb hullámhosszú látható fénykomponensek hiánya miatt torzítja a sárgulási görbét is. Ennek oka az, hogy a látható fénykomponensek további fotokémiai reakciókkal hozzájárulnak a sárgulást okozó vegyületek lebomlásához (ún. „photobleaching” – fotokémiai fehérítés). Az összehasonlító vizsgálatokban arra is választ kerestek, hogy az expozíciós sebesség növelése (vagyis a sötét periódusok hiánya) okoz-e valamilyen nemlineáris jelenséget, vagy a sötét szünetek beiktatása egyenértékű egy kisebb, de egyenletes dózis alkalmazásával. A fotokémiai reakció sebessége az alábbi, ún. *Schwarzschild egyenlet* szerint függ a fény intenzitásától:

$$k = AI^p,$$

ahol k a reakciósebesség, I a fényintenzitás, p pedig egy kitevő. Ha p értéke 1, akkor lineáris jelenségről van szó és a sötét periódusok beiktatása egyenértékű a kisebb intenzitással. Ez a feltétel jól teljesült PC, PBT, PC/PBT, SAN, ABS és PC/ABS esetében, bár az ABS és a SAN mintáknál nagyobb volt a szórás. *A sötét ciklusok beiktatása nem különbözött szignifikánsan a csökkentett átlagintenzitás hatásától.* Ez arra is utal, hogy a diffúziókontrollált folyamatok nem befolyásolták lényegesen az eredményt.



7. ábra

- A) Fehér PC mintán mért fényesség-változás két különböző szűrőrendszer esetén
 B) A fenti adatok az optimális eltolási faktor alkalmazása után
 (az átfedés nem tökéletes)

Összefoglalóan elmondható, hogy a fényforrást célszerű olyan közel választani a természetes fényhez, amennyire lehetséges (beleértve a hosszú hullámhosszú látható komponenseket is), a legnagyobb természetes intenzitás folyamatos alkalmazása megengedhető, és a sötét ciklusok beiktatása néhány kivételtől eltekintve nem indokolt.

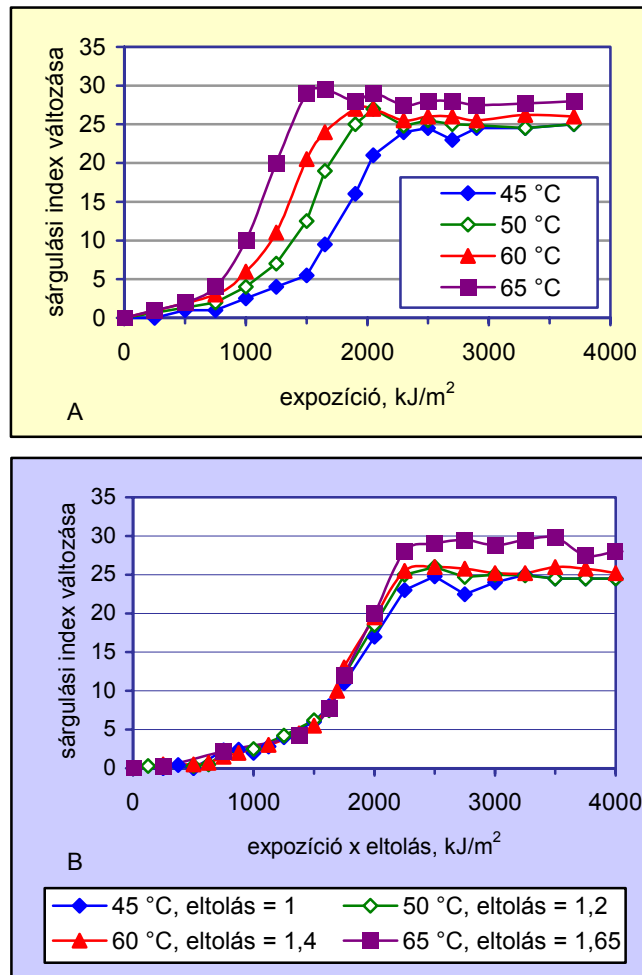
Xenonlámpás öregítés körülményei

Jellemző	A	B
Berendezés	Ci4000	Ci4000
Belső szűrő	S típusú boroszilikát	CIRA
Külső szűrő	S típusú boroszilikát	Mész-szóda üveg
Levágási hullámhossz (nm)	290	300
Sugárzás (W/m^2nm 340 nm-nél)	0,75	0,75
Levegő hőmérséklete ($^{\circ}C$)	35	35
A fekete panel hőmérséklete ($^{\circ}C$)	55	55
Relatív páratartalom (%)	30	30
Megvilágítás	folyamatos	folyamatos
Külső „kerti” locsolás	20 perc/hetente	20 perc/hetente

Vizsgálták egy sor műszaki műanyag időjárás-állóságát különböző hőmérsékleteken. A vizsgálati körülményeket az *1. táblázat* foglalja össze. A különböző hőmérsékletek biztosításához a fűtőtesteket a nem megvilágított oldal felől helyezték el, a minták hőmérsékletét a fűtött oldalon hőelemekkel, a megvilágított felületen infravörös hőmérővel mérték. A beállított hőmérsékletek rendre 50, 60 és 65 $^{\circ}C$ voltak, a mért felületi hőmérsékletek fehér mintákon ezzel gyakorlatilag megegyeztek, fekete mintákon kb. 15 $^{\circ}C$ -kal, zöld mintákon kb. 7 $^{\circ}C$ -kal voltak magasabbak. Más méréseknél egy *Q-Panel QUV* öregítő berendezést használtak, amelyben UVA-340 fényforrások vannak elhelyezve. Fűtés nélkül a minták hőmérséklete 43 $^{\circ}C$ volt, a beállított hőmérsékletek 50, 60 és 70 $^{\circ}C$ (1–2 $^{\circ}C$ -on belül) tarthatók voltak. A berendezésben közel 0% és 45% körüli relatív páratartalmat lehetett beállítani. A mérések kiértékelésekor a mért értékeket (pl. a polikarbonátnál a sárgulási indexeket) az expozíció függvényében ábrázolták (*8/A ábra*), és a hőmérséklet gyorsító hatását a 7. ábránál ismertetett eltolási tényezővel jellemezték (*8/B ábra*). Látható, hogy a gyorsító hatás (45 $^{\circ}C$ -hoz képest) 65 $^{\circ}C$ -on 1,65. Az eltolási tényező (pontosabban a látszólagos sebességi állandó) *Arrhenius ábrázolásából* állapították meg az aktiválási energiát, amely ebben az esetben 4,9 kcal/mol értéknek adódott (*9. ábra*).

Az xenonlámpás megvilágítás mellett mért aktiválási energiák mind a sárgulási index, mind a fényességváltozás értékeiből számolva néhány kivételtől eltekintve 20 kJ/mol alatt maradtak (néhány esetben 0 vagy negatív érték is megfigyelhető volt). Az aktiválási energiák valamivel (kb. 4 kJ/mol-lal) kisebbek voltak a boroszilikát belső/külső szűrő alkalmazásakor, mint a CIRA/szóda-mész üvegszűrő-kombinációnál. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a boroszilikát több rövid hullámhosszú fényt enged át, kevesebb szükség van a termikus „besegítésre” a reakciók végbemeneteléhez. Az is megfigyelhető, hogy a *sárgulási indexekből meghatározott aktiválási energiák kb. 8 kJ/mol-lal nagyobbak, mint a fényességi értékre megállapítottak. A SAN és az*

ABS sárgulásra meghatározott aktiválási energiái nagyobbak voltak az átlagosnál, a fényesség változására meghatározott értékek nem. Az aromás polimereknél a besugárzás után keletkező telítetlen vegyületek utólagos sárgulást okoznak, amelyet befolyásolhat a cisz-transz izomerizáció – ezt pedig befolyásolhatja a hőmérséklet, hiszen hőaktivált átmenetről van szó. A nagyobb hőmérséklet elősegíti a stabilabb (és sárgább) transz-izomerek keletkezését. Ez magyarázhatja pl. a PC-on megfigyelt és a 8. ábrán látható sárgulási „platót”, amely több aromás polimernél is megfigyelhető.

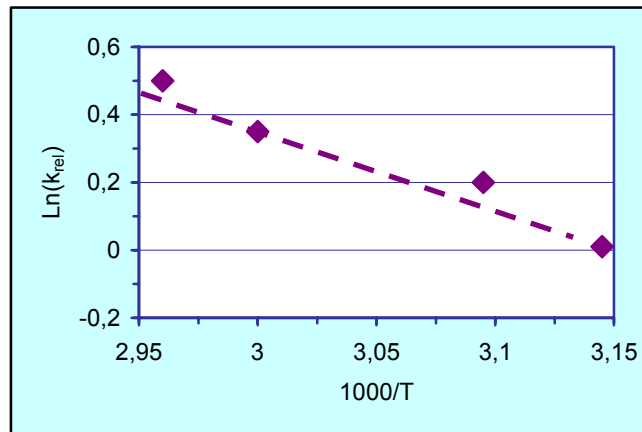


8. ábra

- A) CIRA/szóda-mész üveg szűrővel ellátott xenon-ívlámpával öregített minták sárgulása az expozíció függvényében, különböző beállított hőmérsékleteken
 B) A beállított hőmérsékletre tartozó eltolási tényező megállapítása „mestergörbe” szerkesztéssel

Az UVA-340 lámpával végzett besugárzás során sárgulásra 12–28 kJ/mol aktiválási energiákat mértek, amely rendszeresen nagyobb volt a xenonlámpás méréseknél.

Ez valószínűleg a látható fénykomponensek hiányával magyarázható, ami lehetővé teszi a színesebb komponensek felhalmozódását. A fényesség változására kisebb aktiválási energiák adódtak, bár ezek is nagyobbak, mint a xenonlámpával mérték. Ebben a sorozatban egy poliolefinmintát is mértek, a polipropilén sárgulására viszonylag nagy, közel 100 kJ/mol aktiválási energiát kaptak, ami arra utal, hogy *a poliolefinnek fototermikus oxidációjában a hőaktiválás fontosabb szerepet játszik*. Ezzel összhangban van, hogy az irodalom kis sűrűségű polietilénre is 60 kJ/mol körüli értéket jelez.



9. ábra A 8. ábrán bemutatott eltolási tényezők Arrhenius diagrammja.
Aktiválási energia = 4,9 kcal/mol

Összefoglalóan elmondható, hogy a mért aktiválási energia függ a besugárzás módjától és a mért tulajdonságtól. Aromás műszaki műanyagok esetében úgy tűnik, hogy a közvetlen fotokémiai reakció aktiválási energiája közel van a nullához, de az azt követő oxidációs reakcióké már nem. Ha az aktiválási energia 20 kJ/mol, akkor 10 °C-konként 33% sebességváltozás várható, ezért a hőmérséklet fontos tényező az öregedés folyamatában.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Geier, S.: Eine Frage des Alters. = Kunststoffe, 98. k. 1. sz. 2008. p. 97–100.

Pickett, J. E.; Gibson, D. A.; Gardner, M. M.: Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastics. = Polymer Degradation and Stability, 93. k. 2008. p. 1597–1606.

Pickett, J. E.; Gibson, D. A. stb.: Effects of temperature on the weathering of engineering thermoplastics. = Polymer Degradation and Stability, 93. k. 2008. p. 684–691.