

Szigorú minőségvizsgálat eddig elhanyagolt területeken is

A nanoanyagokkal töltött műanyagok egyre népszerűbbek, de eddig elsősorban előállításukkal voltak elfoglalva, és minőségvizsgálatuk még gyerekcipőben jár. Néhány cég speciális berendezéseket kínál a rendkívül kis méretű részecskéket tartalmazó anyagok tulajdonságainak meghatározására. A hulladékból visszanyert műanyagok újrafeldolgozása is csak akkor lehet sikeres, ha a regranulátumok ugyanolyan szigorú minőségvizsgálaton esnek át, és ugyanúgy kielégítik a követelményeket, mint a friss anyagok. Ehhez szerencsére a meglévő vizsgálati módszerek is megfelelnek.

Tárgyszavak: minőség-ellenőrzés; nanoanyag; kombinált mérőeszközök; TGA; DTGA; GC; MS; regranulátum; DSC.

Speciális vizsgálati eszközök nanoanyagok minőség-ellenőrzésére

A nanotechnológia az anyagtudományok jelenleg leggyorsabban fejlődő területe. Különösen a nanotöltőanyagokat tartalmazó polimereké, amelyek már egészen kevés ilyen adalék hatására meglepő tulajdonságokra tehetnek szert. A **Freedonia Csoport** (Cleveland, Ohio, USA) „*World Nanomaterials*” című legutóbbi tanulmányában évi 21%-os növekedést, 2013-ra 3,6 Mrd USD, 2025-re 34 Mrd USD értékű nanopolimer felhasználását prognosztizálja.

A nanotöltőanyag elosztatása a polimerben nem egyszerű feladat, pedig ezen múlik az, hogy eléri-e az áhított tulajdonságokat. A gyártástechnológia nehézségeinek legyőzése eddig annyira lefoglalta a kutatók kapacitását, hogy viszonylag kevés figyelmet szenteltek az ilyen anyagok vizsgálatára. Az anyagvizsgálatokban megszokott eszközök és módszerek nem alkalmasak ezeknek a rendkívül kis, 1–100 nm-es részecskéket tartalmazó anyagoknak a tesztelésére. Pedig ezeknek is ellenőrizni kell az összetételét, a homogenitását, a tulajdonságait az atomi méretekhez közel álló méreteik ellenére is. Mindössze néhány gyártó kínál mérőeszközöket az ilyen anyagok számára; elsősorban az *anyagba behatoló testet tartalmazó ún. „indentereket”*, amelyekkel keménységet és modulust mérnek, továbbá *atomerő-mikroszkópokat* (AFM, atomic force microscopes), amelyek a felületet pásztázó tű és a felület atomjai között fellépő erőt jelenítik meg képszerűen.

A nanotöltőanyagok minőség-ellenőrzése

A **PerkinElmer** cégnek (Waltham, Massachusetts, USA) nagy tapasztalata van az anyagok, közöttük a műanyagok vizsgálatára alkalmas eszközök gyártásában. Fej-

lesztői első lépésként a töltőanyagként alkalmazott nanoanyagok, elsősorban a nanoszéncsövek minőség-ellenőrzésére koncentrálnak. Ezek vizsgálatára olyan kombinált berendezés kifejlesztésén dolgoznak, amelyben több mérőeszközt és mérési módszert – termogravimetriás analízist (TGA), gázkromatográfot (GC) és tömegspektrométert (MS) – egyesítenek. Segítségével azt akarják vizsgálni, hogy az egyes gyártási tételek mennyire közelítik meg az előírt specifikációt. A fejlesztés során további funkciókkal akarják bővíteni a jelenlegi eszközt, pl. az anyag amorf vagy kristályos szerkezetének, üvegesedési hőmérsékletének meghatározására alkalmas differenciál pásztazó kaloriméterrel (DSC, differential scanning calorimetry).

A TGA/GC/MS berendezéssel végzett vizsgálat első lépése a termogravimetriás elemzés. Ha a töltőanyagot vizsgálják, annak felületi bevonatából képződő gázok először a gázkromatográfba, majd a tömegspektrométerbe jutnak. A kromatogram és a spektrum alapján a cégnél tárolt rendkívül nagy számú kromatogramot és spektrumot tartalmazó adatbázist felhasználva azonosítani lehet a bevonat anyagát.

A módosított berendezéssel a nanoanyagok formáját, méretét, eloszlását, kristályszerkezetét, összetételét, felületük funkcionalitását, felületi töltését és agglomerálódását lehet vizsgálni. Ha a megrendelő pl. 400 nm hosszú nanoszéncsöveket rendel, egy mikroszkóp nem elegendő ahhoz, hogy ellenőrizzék, valóban 400 nm-eseket kaptak-e. A töltőanyag tisztaságának elemzése is fontos, mert csekély mennyiségű szennyeződés már megváltoztathatja a nanopolimer tulajdonságait. A szénnanocsöveket pl. fémkatalizátorral gyártják. Ha a 2–3 mg-os mintát 100–1000 °C között nitrogénben, levegőben és oxigénben termogravimetriásan vizsgálják, a szervesetlen maradék általában 1%-nál kevesebb. Ha egy tételben a maradék több mint 6%, az már óvatosságra inti a feldolgozót.

A nanoműanyagok mechanikai vizsgálata

A nanoműanyagok mechanikai vizsgálatára legtöbbször a műanyagba behatoló testet (szúrószerszám, tűske, indenter) alkalmaznak. Az erőből és a behatolás mélységéből modulust és más jellemzőket számítanak ki.

A szúrószerszám vizsgáloberendezések egyik vezető gyártója az **Agilent Technologies Inc.** (Chandler, Arizona, USA). Nanoindenterükön háromoldalú gyémánthegegyű tűskét nyomnak 0,5 mm-nél nem mélyebbre a vizsgálandó anyagba. A szokásos négyoldalú csúcs helyett a háromoldalú csúccsal nagyobb pontosságot érnek el, a behatolást 5–10 nm pontossággal tudják mérni. Ebben a „felturbózott keménységvizsgálat”-nak (souped-up hardness test) is nevezett eljárásban a tűskét nemcsak benyomják az anyagba, hanem ki is húzzák onnan, eközben folytonosan mérik az erőt. A tűske és a vizsgált anyag érintkezési felületének folyamatos változása kiszámítható. Ez az eljárás pontosabb és megbízhatóbb eredményt ad, mint a hagyományos mikro-keménységmérő, ahol a tűske kihúzása után mikroszkóp alatt mérik a maradék deformációt. Az erő és az elmozdulás folyamatos mérése lehetővé teszi a húzómodulus meghatározását. A berendezés alkalmazható ún. félsztatikus üzemmódban is, amikor a tűske hegye oszcillálva 1 nm-es távolságon belül fel-le mozog. A mozgás amplitúdó-

jából és a fáziseltolódásból a minta tárolási és veszteségi modulusát számítják ki. A veszteségi modulus azt mutatja, hogy a mintában hogyan oszlik el az energia, ami a polimerek egyes alkalmazásaiban fontos adat lehet. A keménység és a modulusok adatait felhasználják a vizsgált anyagból készítendő termék gyártásának végeselemes szimulációjához.

Az Agilent cég indenterének két modelljét forgalmazza G200 és G300 típusjelzéssel. A *Nanosuit* nevű szoftver tartalmazza az ISO és az ASTM szabványnak megfelelő módszert, de lehetővé teszi, hogy a berendezés alkalmazója ezektől eltérő saját módszerét is adaptálja.

A **Hysitron Inc.** (Minneapolis, Minnesota, USA) ugyancsak behatoló tűskés vizsgálóberendezéseket gyárt. Önálló műszerként használható *TI 950 TriboIndenter*-ében és elektronmikroszkópon belül nanomechanikai vizsgálatokra alkalmas *PI Series PicoIndenter*-ében szabadalommal védett háromoldalú kapacitív jelátalakító (transducer) van, amely működtető szerkezetként (aktuátorként) és érzékelőként (szenzorként) is funkcionál. Keménységet, rugalmassági modulus és merevséget mér. Az erőt elektrosztatikusan fejt ki, az elmozdulást folyamatosan kapacitásváltozással követi. A TI 950 modell 30 nanonewtonnál kisebb erőt fejt ki, az elmozdulás 2 angströmön belül van. A jelátalakító kisfeszültséggel dolgozik és nem termel sok hőt.

A 950-es modell és a Hysitron cég többi berendezése is tartalmaz egy nagyon korszerű, *Performech* nevű konrollmodult, amely 78 kHz-es frekvenciával a leggyorsabb és legrövidebb ideig tartó jelenségeket is észleli a tűske behatolása alatt, 38 kHz frekvenciával kezeli az adatokat, ellenőrzés alatt tartja a vizsgálat teljes folyamatát és vezérli a mikroszkóp alatti pásztázást a mintán.

A Hysitron cég TI 950-es modelljéhez és többi mérőműszeréhez számos opciók kiegészítést is ajánl. Ilyen pl. a *nanoECR*, egy vezetőképes behatoló eszköz, amely szimultán in-situ elektromos és mechanikai mérést végez, érzékeli a deformációt és a feszültség által kiváltott változásokat; ez különösen a vezetőképes műanyagok vizsgálatában lehet hasznos. További választható kiegészítő eszköz a *nanoDMA (nanoméretű dinamikus mechanikai analízis)*, amely az anyagok szobahőmérséklet feletti és alatti tulajdonságait érzékeli, és elsősorban műanyagokhoz ajánlják. A dinamikusan behatoló nanotűske a viszkoelasztikus anyagok időfüggő tulajdonságait, az elasztikus-plasztikus-viszkoelasztikus átmeneteket, a karcállóságot és sérülékenységet fedi fel.

Képfeldolgozó eljárások

Az atomerő-mikroszkóp (AFM) feltérképezi a minta felületét, segítségével meghatározható a felület egyenletessége, a szénnanocsövek esetleges agglomerálódása és más tulajdonságok is, pl. a vezetőképesség. Ez jelezheti a nanocsövek helyenkénti koncentrációját és dielektromos állandóját is. AFM vizsgálatokat lehet végezni a minta keresztmetszetén is, amely a belső szerkezetről ad információt.

Atomerő-mikroszkópot több cég gyárt, közöttük az **Agilent** is, de legnagyobb forgalmazója a **Veeco Instruments Inc.** (Plainview, New York, USA). Fejlesztésének fő iránya az AFM mechanikai tulajdonságokat meghatározó kapacitásának erősítése. A

polimereket vizsgáló eszközökben elsősorban a pásztázó eszközök beépítése és a kvantitatív mechanikai analízis technikáinak a javítása a cél.

A Veeco cég berendezésein (versenytársaihoz hasonlóan) egy letapogató karra épített, gúlaalakú csúcsban végződő érzékelő pásztazza végig a minta felületét, és az adott helyhez kötődően határozza meg azt az erőt, amely a csúcs és a minta között fel lép. A tapogatókar hátsó része egyidejűleg lézersugarat bocsát ki, amely egy fotodiódáról verődik vissza, és jelzi a szabálytalanságokat a csúcs mozgásának útjában. Mivel a nanopolimerek ridegek, törékenyek, ha a csúcs akadályba ütközik, karcot hagy maga után. A „törmelék” szennyezi a felületet és befolyásolhatja a mérési eredményeket. Ennek kiküszöbölésére fejlesztette ki a cég a „peak force tapping” (csúcserő ütögetéssel) technikát, amelyben a mérőcsúcs nem folyamatosan halad a felületen, hanem pontról pontra haladva oszcilláló mozgással kerül érintkezésbe a felülettel. Ezzel a technikával nemcsak a felület sérülése kerülhető el, hanem a mechanikai mérések is nagyobb pontossággal végezhetőek. A készülékkel rövid idő alatt vehető fel a felület kvantitatív és kvalitatív „térképe”, amely mutatja a modulus vagy a beavatkozás által bevitt energia eloszlásának változásait a hely függvényében.

A cég AFM készülékeihez mellékeli a *Peakforce QNM* elnevezésű operációs rendszert, amely a „peak force tapping” technikával kapott adatokat képfeldolgozással nagyon rövid idő alatt erő-hatás görbék formájában jeleníti meg, ezáltal nagyon szemléletesé teszi a modulus vagy az adhézió térképét a különböző anyagokon. Ezzel a technikával megbízható és reprodukálható mérési eredményeket lehet kapni, és a pásztázás alatt a mintára ható rendkívül kis erő nem sérti meg a nagy értékű mintákat, továbbá a mérőcsúcs élettartama is meghosszabbodik.

A jövő kilátásai

Az indenterek és az atomerő-mikroszkópok jelenleg még kivételesen speciális vizsgálati eszközei a nanotechnikának. Ha a nanopolimerek szélesebb körben terjednek el és egyre több vállalat lesz érdekelt fejlesztésükben és felhasználásukban, a nanotartományban mérő eszközök választéka és száma is növekedni fog. A nanoanyagok vizsgálata a kutató-fejlesztő laboratóriumok megszokott feladatává válik, az ehhez szükséges eszközök pedig ugyanolyan „közönséges” felszereléssé válnak, mint pl. a szakítógép vagy a keménységmérő.

A jelenlegi vizsgálatok a jövőben kiegészülnek majd a nanoanyagok hulladékának vizsgálatával. Vannak olyan vélemények, hogy a hulladékot a benne lévő komponensek rendkívül kis méretei miatt nem szabad kiengedni a környezetbe. Az iparnak gondoskodnia kell ezek biztonságos kezeléséről, a gyártási hulladék és a használat utáni hulladék elhelyezéséről. A jelenlegi vizsgálati módszerek még a nanoanyagok fejlesztésének kezdetét segítik, a későbbiekben szükségesek lesznek olyan vizsgálati módszerek is, amelyekkel ezeket az anyagokat életük végén azonosítják, és meghatározzák ártalmatlanításuk módját.

Hulladékból visszanyert műanyagok minőség-ellenőrzése

A műanyag hulladék regenerálása és ismételt feldolgozása elfogadott technológiává vált. A környezettel, biztonsággal és energiatechnikával foglalkozó Fraunhofer Intézet (**Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik Umsicht**, Oberhausen) egyik tanulmányában kimutatta, hogy a hulladék újrafeldolgozásával nemcsak a természeti forrásokat lehet kímélni, de jelentős mértékben csökken a széndioxid-kibocsátás is. A kis sűrűségű polietilén (PE-LD) előkészítése másodlagos feldolgozásra tonnánként 1,19 t CO₂ emissziójával jár, ami 70%-kal kevesebb, mint a primer polimer előállításánál. A PET újrahasonosításával 85% CO₂ kibocsátását lehet elkerülni.

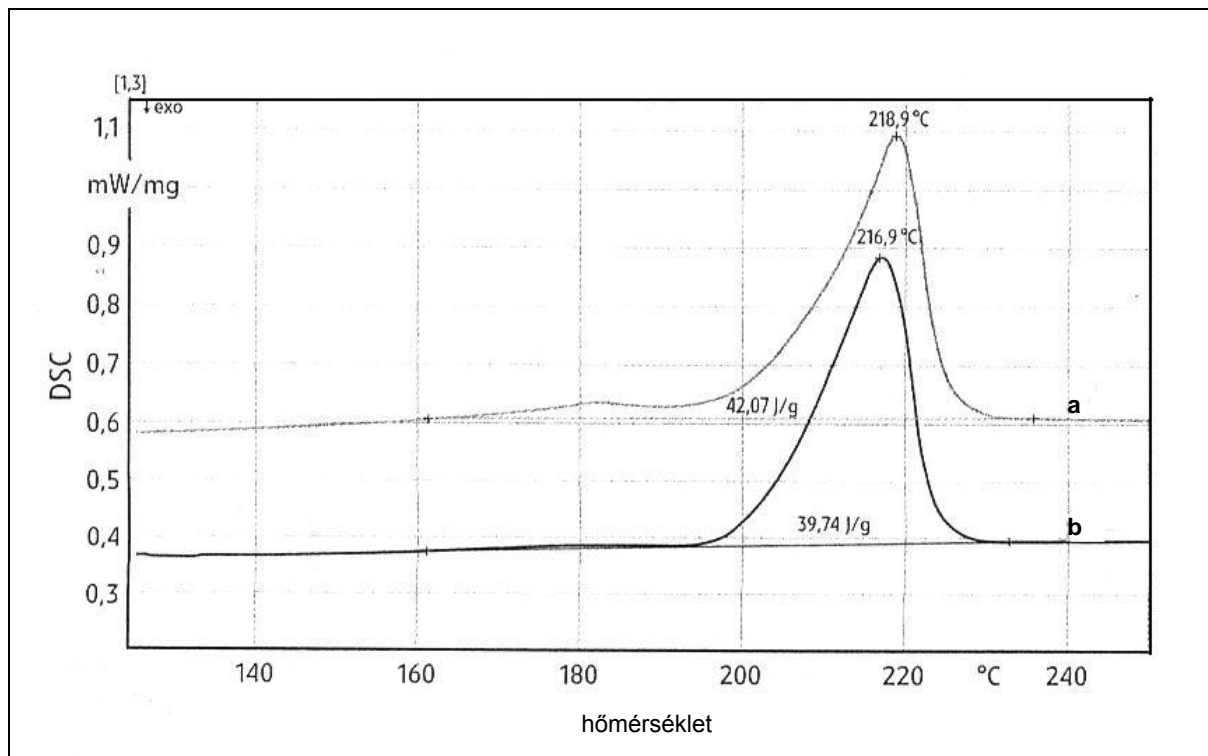
A másodlagos alapanyagból előállított termék minősége természetesen nem lehet rosszabb, mint a friss anyagból gyártotté. Az utóbbiak minőségét részletes anyagspecifikációban írják elő. Az anyagok típusazonosságát és tisztaságát differenciál pászta- tázó kaloriméterben (DSC berendezésben) mért olvadási görbével, hőállóságukat termogravimetrián (TG) ellenőrzik. A minőség-ellenőrzés a hulladékból regenerált anyagnál sem maradhat el.

Másodlagos alapanyagok vizsgálata DSC berendezésben

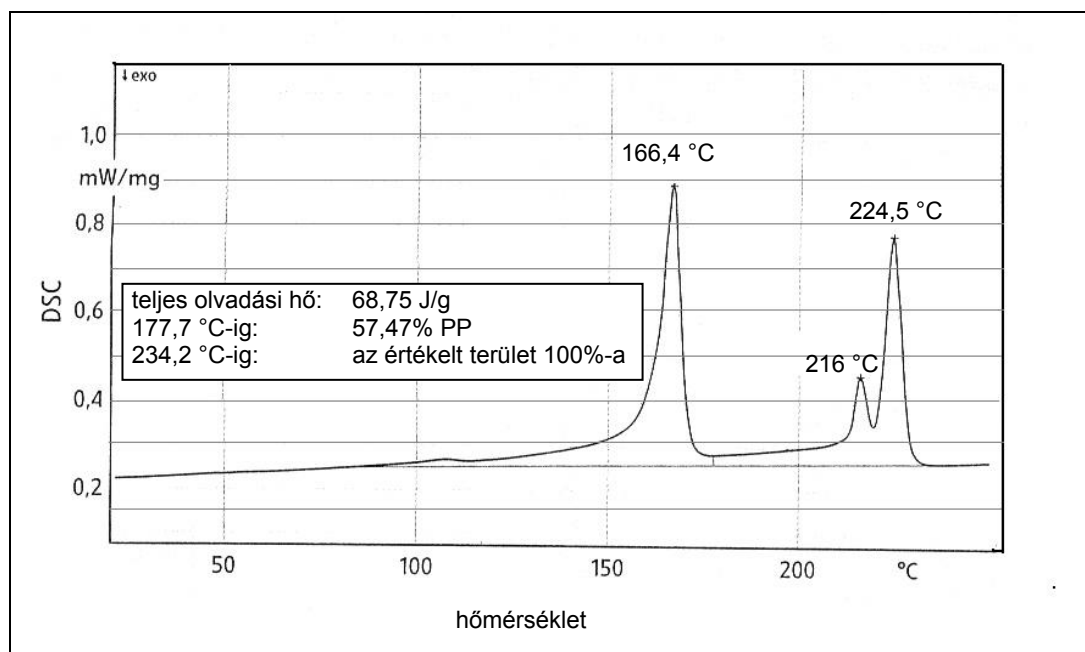
Az 1. ábra egy primer PA6 és annak hulladékból visszanyert regranulátumának DSC görbét mutatja (második felfűtéskor, 10 K/min fűtési sebesség mellett, szabályozott lehűtés után). A regranulátum olvadáspontja csak 2 °C-szal alacsonyabb a friss anyagénál. Nagyobb a különbség a két minta olvadási hőjében (görbe alatti terület); a friss anyagé 42,1 J/g, a visszanyert anyagé 39,7 J/g. Ez azt mutatja, hogy a friss anyagnak nagyobb a kristályossági foka, ami nagyobb szilárdságot és merevséget ad az anyagnak.

A 2. ábrán egy másodlagos poli(butilén-tereftalát) (PBT) DSC görbéje látható. A görbe azt tanúsítja, hogy a regenerátum nem fajtatiszta. A PET főkomponens egyértelműen hozzárendelhető a 225 °C-os olvadáshoz. A 216 °C-nál jelentkező kisebb csúcs a PBT β-fázisára jellemző. A 166 °C-nál látható csúcs azonban azt jelzi, hogy a PBT polipropilént (PP) tartalmaz. A minta összesített olvadási hője 68,8 J/g, amelyből 57% a PP komponensből származik. A tiszta polimerek olvadáshőjének ismeretében kiszámítható volna a két polimer pontos aránya, de miután a különböző PP-k (izotaktikus, ataktikus, szindiotaktikus) olvadáshője 50–210 J/g között van, ehhez előbb meg kellene határozni a PBT-t szennyező polimer pontos összetételét.

A legtöbb polimer rosszul keveredik egymással, ezért a keveréken belül fázisválas lép fel, ami a termékben hibahelyeket hoz létre. A nem fajtatiszta (más polimerrel szennyezett) műanyagból készített termékekben emiatt mikrorepedések lépnek fel, ami terheléskor töréshez vezethet. A szennyeződés következménye lehet az erőteljesebb CO₂-emisszió is, amire az autóipar különösen érzékeny. Követelményeiket a VDA 277, VDA 278, VDA 275 stb. szabvány fogalmazza meg.



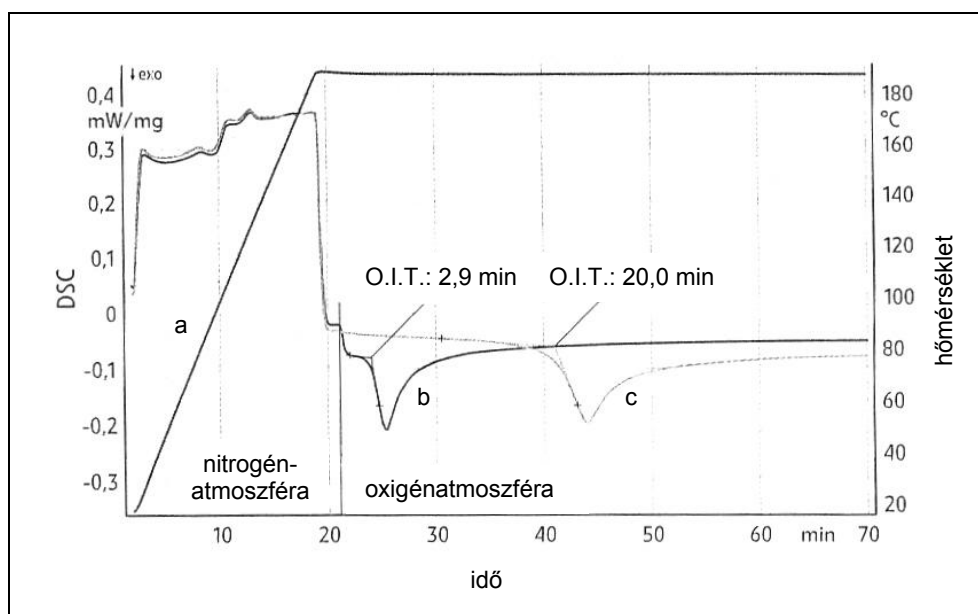
1. ábra Egy PA6 friss (a) és regenerált (b) változatának olvadásgörbéje DSC-ben mérve



2. ábra Egy PP-vel szennyezett PBT DSC görbéje

DSC berendezéssel nemcsak a részlegesen kristályos polimerek olvadáspontját és az amorf műanyagok üvegesedési hőmérsékletét lehet meghatározni, hanem az *oxidációs indukciós időt (OIT)* is, amely a műanyag hőstabilitását, ill. a termék hőöregedését befolyásolja. Ezt poliolefineken és ezek elasztomerjein az ISO 728 vagy ASTM D3895 szabvány szerint mérik. A DSC berendezésben a mintát először nitrogénatmoszférában üvegesedési hőmérséklete fölé melegítik fel, majd ezen tartva az inert atmoszférát oxidatívra cserélik ki 50 l/min oxigén beáramoltatásával. Mérik azt az időt, amely az oxigén bevezetésének kezdetétől az oxidációt jelző csúcs megjelenéséig eltelik.

A 3. ábra két különböző típusú ABS mérési görbéit mutatja. Az ABS2 20 min OIT értékével sokkal hosszabb élettartamot szavatol a termék számára, mint a 2,9 min OIT értékű ABS1.



3. ábra Két különböző ABS (akrilonitril-butadién-sztirol kopolimer) DSC görbéiből extrapolálással számított oxidációs indukciós idők (OIT)
(a – hőmérséklet, b – ABS1, c – ABS2)

Termogravimetriás (TG) vizsgálatok

A termo-mikromérlegbe helyezett mintát fokozatosan max. 1000 °C-ig melegítik, közben folyamatosan mérik a súlyvesztését. A görbe jól kiegészíti a DSC görbék révén kapott információkat, különösen a töltött műanyagokét, amelyek töltő- vagy erősítőanyag-tartalma nagyon pontosan ellenőrizhető ezzel a méréssel. A TG görbék változásainak sebességét (a TG görbe deriváltját) jelző DTG görbe csúcsa kijelöli azt a hőmérsékletet, ahol a leggyorsabb a polimer hőbomlása.

Egy friss PA6-ot és annak többször regenerált változatát 10 K/min sebességgel 600 °C-ig nitrogénatmoszférában, 600–900 °C között szintetikus levegőben hevítették. A DTG görbe a friss PA6 legnagyobb bomlási sebességét 461,0 °C-nál, a regenerált PA6-ét 452,6 °C-nál jelölte ki; a TG görbén a friss PA6 maradéka (töltőanyag-tartalma 898,5 °C-nál) 16,8%, a regenerált PA6-é (898,4 °C-nál) 14,33% volt. Az utóbbi többszöri regenerálása alatt kismértékben lebomlott (csökkent a hőállósága) és töltőanyag-tartalmának egy részét is elvesztette.

A bemutatott mérések egyértelműen mutatják, hogy a regenerálás során milyen mértékben gyengültek az eredeti anyag termikus tulajdonságai.

Összeállította: Pál Károlyné

Toensmeier, P.: Specialized test equipment validates nanopolymers = *Plastics Engineering*, 66. k. 7. sz. 2010. p. 6–12.

Schmölzer, S.: Temperatur identifiziert = *Kunststoffe*, 99. k. 10. sz. 2009. p. 96–98.