

## Műanyagok feszültségrepedése vegyi anyagok és feszültség hatására

Ha a műanyagok vegyi anyaggal érintkeznek és egyidejűleg mechanikai feszültség is hat rájuk, bizonyos fajtáikban mikrorepedések képződnek, amelyek hosszabb idő alatt töréshez vezetnek. Ez bekövetkezhet polietilén vízvezetékben klórozott víz hatására, de számítani kell rá az orvostechikában előforduló testfolyadékok vagy fertőtlenítőszer alkalmazásakor is. Az ilyen folyadékok hatására képződő mikrorepedések a műanyagok sterilizálhatóságát is rontják.

*Tárgyszavak: műanyagok; degradálás; feszültségrepedés; klórozott ivóvíz; orvostechika; testfolyadék; fertőtlenítőszer; sterilizálás.*

Ha egy folyékony közeg kémiai változást okoz a műanyagban, azaz a fővegyértékekre hat, *feszültségkorróziós mikrorepedések (stress corrosion cracking, SCC)* képződnek. Ha egy folyékony közeg mellett egyidejűleg mechanikai terhelés is hat a műanyagra, a műanyagban lévő mellékvegyérték-kötések gyengülése miatt indul meg a mikrorepedések kialakulása. Ezt a jelenséget *környezeti feszültségrepedésnek (environmental stress cracking, ESC)* nevezik.

Ha a műanyagokat a környezeti hatások mellett feszültséget kiváltó terhelés is éri, legtöbbszörben *mikrorepedések (ún. feszültségrepedések)* képződnek, amelyek idővel töréshez vezetnek. A műanyagtermékek tönkremenetelének 25%-a erre az öregedési jelenségre vezethető vissza. A törés váratlanul következhet be és súlyos károkat okozhat. Ennek elkerülésére fontos a gyakorlatban előforduló környezeti hatások és az alkalmazott műanyagok viselkedése közötti összefüggések vizsgálata. A műanyagok különböző közegkombinációkkal szembeni ellenállásáról fellelhető táblázatok hiányosak; az erre irányuló vizsgálatok munka- és költségigényesek. A meglévő adatok mögött rejlő médiumok összetétele nem mindig felderíthető, és számos vizsgálat túlságosan rövid ideig tartott ahhoz, hogy alkalmas legyen hosszabb élettartamra vonatkozó becslésekre.

Az elmúlt fél évszázadban az ivóvízellátásban a vascsöveket fokozatosan polietilén csövekkel helyettesítették, és ma már mindenütt a világon kitűnő tulajdonságaik miatt ilyeneket alkalmaznak erre a célra. Kiderült azonban, hogy az egyébként vegyszerálló polietilén bizonyos körülmények között degradálódhat a víz fertőtlenítésére alkalmazott klórvegyületek hatására. Ezt a jelenséget vizsgálta közelebbről egy amerikai/olaszországi kutatócsoport, és *talált egy olyan adalékot, amellyel a csövek élettartama meghosszabbítható.*

Az orvosi gyakorlatban használt sokféle műanyag ugyancsak sokféle testfolyadék, reagenssel, fertőtlenítőszerrel és -eljárással kerül kapcsolatba, ezért ismerni kell viselkedésüket ilyen körülmények között. Erre vonatkozó kutatást egy németországi kutatócsoport végzett.

## Klórozott ivóvíz a polietiléncsővekben

1915 előtt az USA-ban sok ember betegedett és halt meg a fertőzött ivóvíz miatt kolerában, vérhasban, hepatitisz A-ban, tífuszban. Az ilyen fertőzések 85%-kal csökkentek, amikor az 1920-as években széles körben bevezették az ivóvíz klórozását. Ez megöli a nyálas lepedéket képző baktériumokat, az algákat; mérsékli a víz kellemetlen ízét és szagát; csökkenti a vízben a hidrogén-szulfid, az ammónia és más nitrogénvegyületek koncentrációját; eltávolítja a víz vas- és mangántartalmát. 1974 óta az USA környezetvédelmi hivatala, az EPA megköveteli az ivóvíz fertőtlenítését, de abban maximálisan 4 mg/l elemi klór vagy klór-amin lehet.

*Ivóvíz vezetésére az USA-ban 1940-ben fektették le az első hőre lágyuló műanyag csöveket. A műszaki fejlődés eredményeképpen ma ezek alkalmazása széles körben elterjedt, mert hosszú az élettartamuk, korróziómentesek, méretállóak, kicsi a sűrűségük, kopásállóak, rugalmasak, a fémekhez viszonyítva rendkívül könnyűek, felteker-cselve szállíthatók. Ma már műanyag csöveket használnak a kábelek védelmére, a melegvíz vezetésére, a szennyvíz elvezetésére, az ivóvíz elosztására és az öntözésre.*

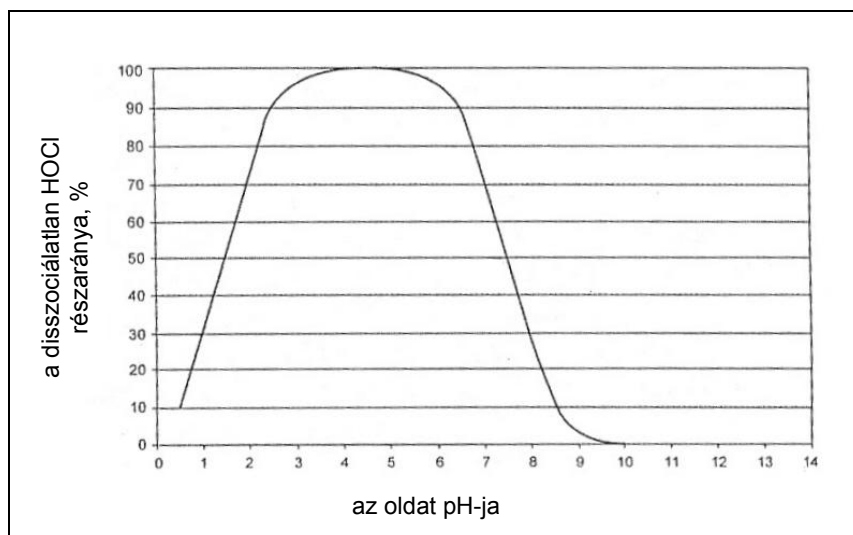
### *Klórvegyületek a vízben*

Bár a polietiléncsővek ellenállnak a korróziónak, ez csak korlátozottan igaz a klórtartalmú fertőtlenítőszerre (klórgáz, klór-amin, nátrium/kalcium-hipoklorit). Ezekből vizes oldatban „szabad klór” (HOCl vagy OCl<sup>-</sup>) képződik a következő egyenletek szerint:

Klórgáz	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{HOCl} \rightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$
Klór-amin	$\text{NH}_2\text{-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HOCl}$	$\text{HOCl} \rightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$
Na/Ca-hipoklorit	$\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OCl}^- + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{OH}^-$

A hipoklórossav (HOCl) erős oxidálószer, amely elpusztítja a kórokozókat, de reagál a polietiléncső anyagával is. Koncentrációja pH-függő. pH 5,5-nél disszociálatlan állapotban van a vízben, pH 11-nél viszont teljesen disszociál. pH <1-nél klórgáz képződésére lehet számítani (1. ábra). Disszociált és disszociálatlan állapotban (pH-tól függően) a következő reakciók jellemzők rá:

$\text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{OH}^-$	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
---	---



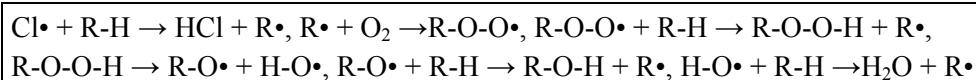
1. ábra A pH hatása a hipoklórossav formáira

Biztonságos és hatásos fertőtlenítő hatás a pH 6,5–7,5 tartományban érhető el.

A polietilén degradációját NaOCl hatására korábban is észlelték, de ennek mechanizmusát (alacsony hőmérsékleten, UV energiaforrás nélkül) nem ismerték. Korábban egy kutató ugyan leírta, hogy Fe(II) jelenlétében a HOCl gyökösen bomlik [ $\text{HOCl} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{Cl}\cdot$ ], ami iniciálhatja a polietilén degradációját. Egy másik kutatócsoport telített alkánokat oxidált hipoklórossavval sötétben, 0-50 °C hőmérsékleten, a reakcióban diklór-oxid fejlődését észlelték [ $2\text{HOCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ].

A **Cytec Industries** USA-beli és milánói munkatársai vállalkoztak arra, hogy folytatják ezeket a kutatásokat. Két további lehetséges mechanizmust feltételeztek a szabad gyökök keletkezésére. Az egyikben számításba vették a  $\text{Cl}_2\text{O}$ -ban a Cl-O kötés szakadását [ $\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}\cdot + \cdot\text{OCl}$ ], a másikban arra gondoltak, hogy a polietilén-cső és a diklór-oxid között [ $\text{R-H} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ClO}^- + \text{Cl}\cdot + \text{H}^+$ ] elektrontranszfer következik be. Hasonló szabad gyökös fluorozási reakció játszódik le az elemi fluor és a szénhidrogének között.

A szabad gyökök ( $\text{R}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$ ) felgyorsíthatják a polietilén degradációját a következő egyenlet sor szerint:



### *Polietiléncsövek degradációjának vizsgálata*

A kutatócsoport kereskedelmi forgalomban kapható polietiléncsövekből kivágott minták egy részét deionizált vízben, másik részét kalcium-hipoklorittal klórozott (5 ppm szabad kloridot tartalmazó) vízben tartotta. A víz kezdeti pH-ja 6,8, hőmérséklete 60 °C volt. A vizet hetenként cserélték. Minden hét végén az *ASTM D3895* szabvány

szerint mérték a polietilénminták oxidációs indukciós idejét (OIT) és a karbonilcsoportok növekedését infravörös spektroszkóppal (FTIR/ATR, Fourier transform infrared spectroscopy/attenuated total reflectance) követték nyomon. A minták felületét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálták. Minden hét végén ellenőrizték a minták színváltozását, amelyet a sárgasági indexszel jellemeztek.

Az eredeti polietiléncsövek OIT értéke 145 perc volt. A kezelt mintákon mért értékek egy részét az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy 5 hét alatt az ionmentes vízben is csökkent a minta OIT értéke, de eredeti értékének 86%-át tartotta meg, klóros vízben ezzel szemben csak 34%-át. Az infravörös spektrogramok is igazolták a degradálódást. A karbonilcsoportra jellemző csúcs már három hét után is jól kivehető volt, öt hét után határozottabbá vált.

1. táblázat

A tiszta vízben és az 5 ppm szabad klórt tartalmazó vízben áztatott csőminták OIT értéke

Minta	OIT*, perc
Eredeti cső	149
2 hét 60 °C-os vízben	133
5 hét 60 °C-os vízben	124
1 hét 60 °C-os Cl-vízben	128
2 hét 60 °C-os Cl-vízben	82
5 hét 60 °C-os Cl-vízben	49

\* 200 °C-on mérve.

A tiszta vízben tartott minták elektronmikroszkópos felvételein 500x-os, 1000x-es és 3000x-es nagyításban sem észleltek mikrorepedéseket. A klóros vízben öt hétig ázott minták felületén viszont 1000x-es és 3000x-es nagyítással 0,5–1,3 µm-es mikrorepedéseket azonosítottak, amelyek kilenc hét után nagyobbá váltak.

#### *Kísérletek a klórállóság növelésére*

A kutatócsoport a polietilén klórállóságának növelésére háromféle adalékot (*A*, *B*, *C*) próbált ki. Ezeket extruderben keverték be a csőanyagba, a keverékekből granulálás után szakítópálcákat és lapokat fröccsöntöttek. Az áztatás és adalék nélküli kontrollminta OIT értéke 104 perc volt, ugyanez 5 ppm szabad klórt tartalmazó 85 °C-os oldatban 3 hétig tartva 42 perc. Az adalékot tartalmazó minták OIT értéke: *A* adalékkal 100 perc, *B* adalékkal 37 perc, *C* adalékkal 15 perc. Tehát egyedül az *A* adalék adott pozitív eredményt.

Ezt a színváltozás is igazolta. A klóros vízben 60 °C-on hat hétig tartva a kontrollminta sárgasági indexe 20,4 egységgel nőtt, az *A* adalékot tartalmazó mintáé csak 12,9 egységgel. Az *A* adalékkal további kísérleteket fognak végezni.

## Orvosi folyadékok okozta feszültségrepedezés

A Müncheneri Műszaki Egyetem Orvostechnikai Karán (**Lehrstuhl für Medizintechnik der TU München**) többféle műanyag érzékenységét vizsgálták meg az orvostechnikában előforduló különböző folyadékokkal szemben.

### *Szabványos vizsgálatok különböző műanyagokkal és közegekkel*

Az ESC vizsgálatára sokféle szabványos módszert dolgoztak ki, amelyek az igénybevétel módjában, a próbatest vagy a próbadarab formájában, a vizsgálóeszköz elvében különböznek. Németországban a *DIN EN ISO 22088* jelű szabványsorozat tartalmaz néhány eljárást az ESC meghatározására. A kutatók ezek közül terhelésként egy három pontos hajlító igénybevételt alkalmazó módszert választottak ki. A műanyagok közül az orvostechnikában gyakran alkalmazott fajtákat vizsgálták: *polikarbonát* (PC, típusjele *Makrolon Rx1805*, gyártó **Bayer MaterialScience AG**), *metil-metakrilát-akrilnitril-butadién-sztirol kopolimer* (MABS, *Terlux 2802 HD*, **BASF-SE**), *cikloolefin kopolimer* (COC, *Topas 6012S-04*, **Topas Advanced Materials GmbH**), *poliszulfon* (PSU, *Udel P-1700*, **Solvay Advances Polymers**). Az alkalmazott közegek: *Ringeroldat* (fiziológiás sóoldat), *humán vérplazma*, *különböző fertőtlenítőszer*ek (*ClearSurf*, gyártja **Fresenius Medical Care AG**; *Incidin Extra N*, **Ecolab GmbH**).

A műanyagokból fröccsöntött próbatesteket statikus hajlítóterhelés alatt több hétig tartották a különböző közegekben, közben vizsgálták a repedések kialakulását és növekedését, ezzel párhuzamosan mérték a szilárdsági értékek változását.

Megállapították, hogy a PC-ben valamennyi vizsgált folyadék kiváltotta a feszültségrepedezést. A *ClearSurf* fertőtlenítőszerben a próbatestek már négy nap alatt tönkrementek. A repedezés mértéke és a szilárdság csökkenése között jelentős összefüggést figyeltek meg. A MABS a PC-nél sokkal jobban ellenállt a közegeknek, de néhány próbatest már viszonylag alacsony hőmérsékleten (kb. 55 °C-on) tejszerűen elhomályosodott. A nagy teljesítményű műanyagok közé tartozó PSU valamennyi közegekben ellenállt a feszültségrepedezésnek, még 3%-os behajlás mellett és magasabb hőmérsékleten is csak minimális repedésképződést és szilárdságcsökkenést észleltek.

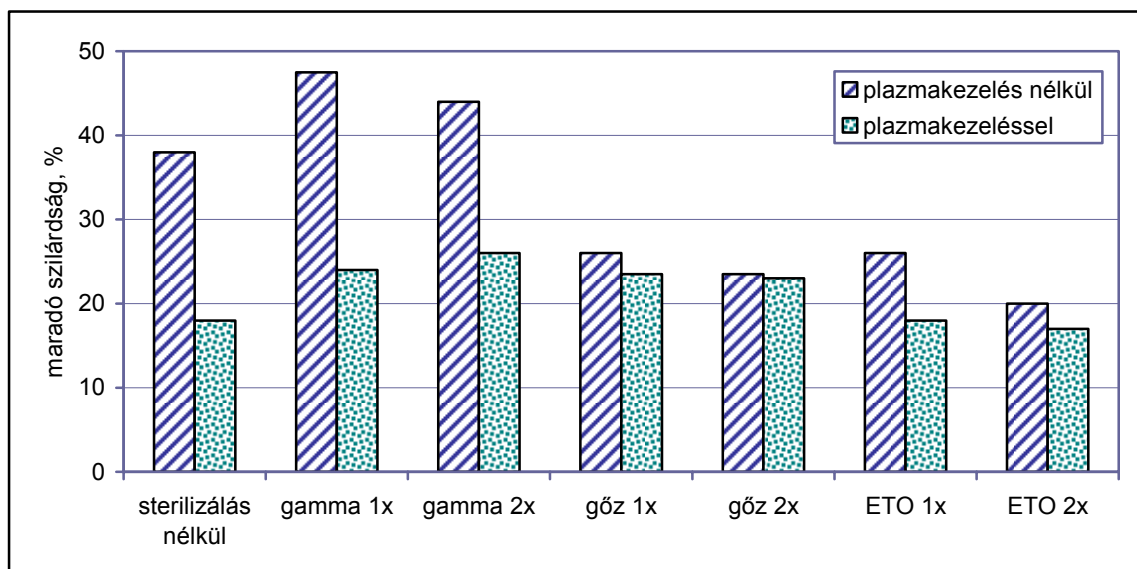
PC próbatesteken dinamikus és statikus hajlító-igénybevétellel is végeztek méréseket a közismerten erős repedéskiváltó *Indicin Extra N* fertőtlenítőszerrel. Az első négy órában mindkét esetben csekély változást észleltek, a szilárdság is az eredeti érték körül maradt, de 6 óra után a statikusan terelt próbatest eredeti szilárdságának kb. 95%-át, a dinamikusan terhelt próbatest csak kb. 80%-át tartotta meg. Ciklikus terhelés mellett tehát viszonylag rövid idő alatt számítani kell a PC termék szilárdságának erőteljes csökkenésére.

### *A sterilizálás és a felületkezelés hatása*

A kutatók megvizsgálták a kiválasztott műanyagok ESC elleni ellenállását a szokásos sterilizálási eljárásokban (gőzzel, etilén-oxiddal, gamma-besugárással végzett sterilizálás) is.

A próbatetek felületének tisztítására és aktiválására alkalmazott atmoszferikus plazmakezelés eredeti állapotban nem befolyásolta a mechanikai tulajdonságokat. Ha a próbateteket ezt követően *ClearSurf* fertőtlenítőszerbe helyezték, a plazmával kezelt PC és COC próbatetekeken erőteljesebb feszültségrepedezést észleltek, amit valószínűleg ezeknek a próbateteknek a jobb nedvesíthetősége váltott ki, és szilárdságuk 80%-kal csökkent. A MABS és a PSU próbatetekeken ilyen hatást nem észleltek, és a hasonló kezelés után maradó szilárdságuk sem változott.

Ha a PC próbateteket 200 mm-es sugárral hárompontos hajlító-igénybevételnek tették ki, majd 48 órára *ClearSurf* fertőtlenítőszerbe helyezték őket, a plazmakezelés és sterilizálás nélküli próbatetek felületén csak néhány mikrorepedést észleltek (maradó szilárdság 39%). A plazmával előkezelt próbatetekeken ezzel szemben megsokszorozódott a repedések száma (maradó szilárdság 18%). Gamma-sterilizálás hatására a maradó szilárdság valamivel nőtt (50%, ill. 25%), gőzzel vagy etilén-oxiddal végzett sterilizálás után mind a kezeletlen, mind pedig a plazmával kezelt próbatetek maradó szilárdsága 25% körül volt (2. ábra).



2. ábra Polikarbonát próbatetek maradék szilárdsága 48 órás vegyszeres (CleanSurf) kezelést követő gamma-sugárzással, gőzzel vagy etilén-oxiddal végzett sterilizálás után. A próbatetek egy részét a vegyszeres kezelés előtt plazmával aktivizálták

Valamennyi sterilizálás után megfigyelhető volt a próbatetek színváltozása. A lila-átlátszó polikarbonát elszürkült, de megőrizte átlátszóságát. A MABS elsárgult, a sárgulás mértéke arányos volt a sterilizálási ciklusok számával. Az üvegszerűen átlátszó COC már egyszeri sterilizálás után sárgászöld árnyalatúvá vált, többszöri sterilizálás után ez a szín intenzívebb lett. Az eredetileg borostyánkőszínű PSU sterilizálás után sárga árnyalatot vett fel.

### *A vérplazma hatása*

A laboratóriumi statikus vizsgálatok eredményeinek a valódi alkalmazás körülményei közötti ellenőrzésére egy szív működtetésében használt és polikarbonát-elemeket tartalmazó berendezésben 30 napig pulzáló üzemmódban emberi vérplazmát keringettek. A polikarbonát-elemekben az öregedésnek semmilyen nyomát nem tudták kimutatni. Feltehető, hogy a mechanikai terhelés és a vizsgálat időtartama túlságosan kicsi volt ahhoz, hogy az anyagban változás következzen be. Egészen kis méretű próbatesteket és nagyobb terhelést (2%-os behajlás) alkalmazva azonban már 20 nap múlva felléptek a mikrorepedések az emberi vérplazma hatására.

### *Az ESC érintésmentes vizsgálata*

A műanyagokban kialakuló feszültségrepedéseket általában roncsolásos vizsgálattal mutatják ki, a vizsgált elemet ezért újjal kell pótolni. Nagy igény van olyan érintésmentes vizsgálati módszerre, amely a vizsgálat elvégzése után a mikrorepedéseket tartalmazó elem maradék élettartamának kihasználását lehetővé tenné. Az **Olympus Deutschland GmbH** ultrahangos mérőműszerével (*Phased-Array-Ultraschalltechnologie, Ultraschallmessgerät OmniScanMXPA*) a műanyag formadarabban a legkisebb repedést is ki lehet mutatni. Az ultrahangimpulzus haladási idejéből és a hibahely visszhangjának amplitúdójából pontosan meghatározható a repedés helye és mérete. A repedés már akkor felismerhető, ha a formadarab maradék szilárdsága még 95% felett van. Viszonylag nagy felületű darabok is ellenőrizhetők ezzel a módszerrel.

Összeállította: Pál Károlyné

Eng, J.; Sassi, Th. stb.: The effects of chlorinated water on polyethylene pipes = *Plastics Engineering*, 67. k. 9. sz. 2011. p. 18–24.

Schaumann, M.: Spannungsrissbildung durch medizinische Fluide = *Kunststoffe*, 101. k. 7. sz. 2011. p. 66–70.

## **Röviden...**

### **Orvostechnikai eszközök gyártása Csehországban**

A német Gerresheimer AG. (Düsseldorf) orvostechnikai eszközöket (inhalátorok, inzulinotollak, diagnosztikai berendezések stb.) gyárt a cseh Horsovsy Tynben. Tavaly 12 millió EUR-ral fejlesztette az üzemet, és most küszöbön áll egy újabb 18 millió EUR értékű beruházás. Bővítik a félkész termékek raktárát, megvalósítják a tisztatér-technológiát és a házon belüli szerszámjavítást. A beruházás után a jelenlegi, 450 fős létszámot 650 főre tervezik bővíteni.

O. S.

KI-222836-0

[www.quattroplast.hu](http://www.quattroplast.hu)

## Új adalék poliolefinekhez

A német **Polymer Service PSG GmbH** (Buchholz) megszerezte az *Accelothene* feldolgozási adalék gyártási és értékesítési jogát a svájci **swissGEL AG**-tól (Schlieren). Poliolefinek fröccsöntésekor az *Accelothene* rövidíti a ciklusidőt, csökkenti az energiafelhasználást és növeli a termék formastabilitását. Mindez annak a következménye, hogy az adalék növeli az anyag folyóképességét, csökken a feldolgozási hőmérséklet és gyorsabb a kristályosodás. Hatására kokristályosodás megy végbe és egy háromdimenziós térháló jön létre.

Az *Accelothene* könnyen bedolgozható PE, PP, PP/EPDM, TPO és TPV alapanyagokba, akár regranulátumba vagy örleménybe is. Adagolása elsősorban nagyméretű, vastag falú, erőteljes plasztikálást igénylő, hosszú folyási úttal rendelkező, bonyolult formájú termékek fröccsöntésénél előnyös. Ezeknél a termékeknél akár 30%-kal csökkenhetnek a gyártás költségei.

O. S.

KI-222831-0

## Új termoplasztikus elasztomer (TPE) ivóvízvezetékekhez

A német **Kraiburg** cég, a TPE-k gyártásának specialistája, a DW anyagcsaládkhoz tartozó új TPE típust fejlesztett ki, elsősorban az ivóvízvezetékben alkalmazott tömítések, fittingek, tusolófejek gyártásához. Az új anyag megfelel az európai országok ivóvízzel érintkező anyagaira előírt követelményeknek (pl. Németországban a DVGW, W270 és KTW, Nagy Britanniában a WRAS, Franciaországban az ACS).

Az anyag fröccsöntéssel és extrúzióval egyaránt könnyen feldolgozható, színeztethető. Habár a TPE-k drágábbak más anyagoknál, előnyeik miatt mégis szívesen alkalmazzák őket igényes, szép felületű és formájú alkatrészekhez.

O. S.

www. prw.com, 2012.március 19.