

Műanyagok fizikai öregedése

A polimerek fizikai öregedése azért következik be, mert a gyakorlatban előállított műanyag termékekben a polimer láncok soha nincsenek termodinamikailag egyensúlyi állapotban, hanem ehhez képest a láncok közötti szabad térfogat nagyobb. Noha a T_g alatti hőmérsékleten a láncok mozgása erősen korlátozott, nem teljesen zérus, a polimer láncok egyensúlyi állapotra törekedve fokozatosan kitöltik a szabad térfogatot. Ahogyan a szabad térfogat csökken, a láncok mozgékonyasága és ezáltal az anyag rugalmassága is lecsökken, azaz a termék rideg, törékeny lesz. Ez a folyamat az anyag béta hőmérséklete és T_g -je közötti hőmérsékleteken megy végbe, a T_g közelében jelentősen felgyorsulva.

Tárgyszavak: fizikai öregedés; vizsgálatok; amorf polimerek; műanyagfeldolgozás; PET; PVC; PC; PS.

Amorf polimerek fizikai öregedése

Amikor a műanyag termékek tárolása során azok tulajdonságaiban szokatlan változások következnek be, az okok feltárásánál gyakran megfigyelkednek a fizikai öregedés folyamatairól. Így például, amikor az 1970-es években az USA-ban, a nem sokkal korábban bevezetett PET ásványvizes palackok viszonylag magas hőmérsékletű (kb. 50 °C) raktározása során a palackok már néhány hét eltelte után ridegek, törékenyek lettek, ugyanakkor merevségük és szakítószilárdságuk nőtt, a szakemberek értetlenül álltak a probléma előtt. Ugyanis az akkor ismert ridegedést okozó mechanizmusok a következők voltak:

1. A molekulatömeg csökkenése, ami akkor következhet be, ha
 - a) nem kellőképpen kiszárított PET alapanyagot dolgoznak fel (hidrolízis),
 - b) hasonló mechanizmussal, hosszú idő alatt, nagy nedvességtartalmú légtérben tárolásnál is bekövetkezik a polimer láncok tördelődése,
 - c) UV fény hatására, vagy agresszív vegyszerek hatására is bekövetkezik a láncok (oxidatív) tördelődése.

Azonban a molekulatömeg csökkenése egyúttal a merevség és a szakítószilárdság csökkenésével is jár, aminek itt éppen az ellenkezője következett be, emellett pedig a raktárban e feltételek nem is voltak adottak.

2. A kristályossági fok növekedése szintén ridegedést okoz. A (részleges) kristályosodásra képes polimerek esetében a magasabb arányú kristályosodás növeli a merevséget és a szakítószilárdságot, emellett pedig ridegedést is okoz, ami az ütésállóság és a szakadási nyúlás csökkenésében mutatkozik meg. Azonban, noha a palackoknál használt amorf állapotú PET képes a kristályosodásra,

ez csak a T_g -je azaz kb. 80 °C feletti hőmérsékleten tud beindulni, ami nem fordulhatott elő a raktárban. Ráadásul a kristályosodás méretváltozásokkal és az átlátszó amorf anyag homályossá válásával is jár, ami itt nem következett be.

A magyarázatot a polimer fizikai öregedése adta, ami azért következett be, mert az iparilag előállított műanyag termékekben a polimer láncok soha nincsenek termodinamikailag egyensúlyi állapotban, hanem ehhez képest a láncok közötti szabad térfogat nagyobb. Noha a T_g alatti hőmérsékleten a láncok mozgása erősen korlátozott, nem teljesen zérus. Vagyis a polimer láncok egyensúlyi állapotra törekedve fokozatosan kitöltik e szabad térfogatot. Ahogyan a szabad térfogat csökken, a láncok mozgékony-sága és ezáltal az anyag rugalmassága is lecsökken, azaz a termék ridegedik. A láncmozgás csak az ún. béta hőmérséklet alatt szűnik meg, ami a legtöbb amorf polimernél jóval a szokásos felhasználási hőmérséklet alatt található: polisztirol esetében -5 °C, a kemény PVC-nél -50 °C, polikarbonátnál -100 °C. Ugyanakkor a fizikai öregedést okozó láncmozgások sebessége nagymértékben függ a hőmérséklettől, azaz minél közelebb vagyunk a T_g értékéhez, annál intenzívebb.

Így azután már könnyen érthetővé válik, miért ridegedtek el már néhány hét alatt a nyáron 50 °C-os hőmérsékletű raktárakban az amorf PET palackok. Laboratóriumi vizsgálatok kimutatták, hogy a kb. 80 °C-os T_g -vel rendelkező PET termékek szoba-hőmérsékleten 2 év tárolás után ridegednek el olyan mértékben, mint 50 °C-on kevesebb, mint 1 hónap alatt.

A műanyagipari gyakorlatban az öregedés fogalmát gyakran a kémiai, vagyis az oxidatív degradáció szinonimájaként használják. A fizikai és a kémiai öregedés hatásai között azonban jelentős különbség van. Ahogyan azt az előzőekben is említettük, az oxidáció valamennyi mechanikai tulajdonság degradálódását okozza, vagyis a rugalmasság (ütésállóság) elsőként bekövetkező csökkenését hamarosan követi a szakítószilárdság és a modulus (merevség) értékének csökkenése. Ezzel szemben a fizikai öregedés a rugalmasság csökkenése mellett a többi mechanikai tulajdonság javulását, azaz a szakítószilárdság és a modulus növekedését és a kúszási hajlam csökkenését eredményezi. Az oxidáció, mint kémiai folyamat, lánctördelődést okoz és így csökkenti a molekulatömeget. A fizikai öregedésnél nem lép fel hasonló folyamat. További fontos eltérés, hogy az oxidáció irreverzibilis folyamat, azaz nem fordítható vissza. Ugyanakkor, ha a fizikai öregedés után a műanyag terméket a T_g -je fölé melegítik és gyorsan lehűtik, a fizikai öregedés hatására bekövetkezett változások eltűnnek, függetlenül az öregítés időtartamától, aminek hatására azok bekövetkeztek.

Méretváltozás és más tulajdonságok változása

Ahogy azt a korábbiakban említettük, a fizikai öregedés az amorf polimer mátrixban a szabad térfogat csökkenését eredményezi, vagyis *hosszabb időtartam alatt a műanyag termék térfogata csökken. E változás kihat a termék méreteire és tulajdonságaira egyaránt.* Azonban a méretváltozás arányaiban általában sokkal kisebb, mint a mechanikai tulajdonságok változása. A méretváltozás mértéke függ a termék méretei-

től, a polimer molekulatömegétől és a feldolgozási körülményektől. A méretváltozások kiméréséhez nagyon pontos, nagy felbontású eszközökre van szükség.

A méretváltozásokat általában százalékosan szokás kifejezni. *A töltő- és erősítő anyag nélküli amorf polimerek fröccsöntési zsugorodása általában 0,4–0,8%. Az aktuális érték függ a termék anyagától, geometriájától és a feldolgozási paramétereiktől.* A gyakorlatból ismeretes, hogy a zsugorodás jelentős mértékben függ a termék méreteitől. Emellett, ha a feldolgozási paraméterek változtatásával 0,1%-os mértékben megváltoztatják a zsugorodást, akkor ez egy 0,25 inch (6,35 mm) hosszú, vagy átmérőjű darab méretét csak az inch ezredrészének negyedével (0,00635 mm) fogja megváltoztatni, ami az üzemi mérőeszközökkel gyakran már nem kimutatható. Ha azonban a termék hossza 50 inch (1270 mm), a változás 0,05 inch (1,27 mm) lesz, ami már könnyen mérhető. A fizikai öregedés hatására bekövetkező méretváltozások ennél jóval kisebb arányúak és a zsugorodáshoz képest sokkal hosszabb idő alatt következnek be. Ezért ezek csak a nagyméretű termékeknél és csak nagyon pontos mérésekkel mutathatók ki.

Ha nem ismerik a fizikai öregedés mechanizmusát, ez a méretváltozás gyakran érthetetlen jelenségként lép fel. Így például egy üzemben fröccsöntött kemény PVC termékeket használtak gyanták öntőszerszámaiként. A precíziós gyanta öntvények nagyon szűk mérettoleranciával (ezred mm pontossággal kellett mérni) rendelkeztek, ezért természetesen a PVC formáktól is hasonló pontosságot követeltek. A technológiai előírásban pedig az szerepelt, hogy a fröccsöntött PVC darabokat legyártásuk után 24 óra múlva, de legfeljebb 4 hónapig lehet felhasználni. Ennek oka az volt, hogy négy hónapot meghaladó tárolás után az öntőforma méretei esetenként annyira lecsökkentek, hogy a segítségükkel öntött gyanta termékek mérete a tolerancia alatti lett. E jelenség azzal magyarázható, hogy a viszonylag alacsony T_g -jű (78 °C) PVC öntőforma a tárolás során fizikai öregedést szenvedett. Vagyis, a folyamatok megértése lehetővé teszi ellenintézkedések meghozatalát. Ezért, ha a PVC öntőformákat nem szobahőmérsékleten, hanem annál 10 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten tárolják, a fizikai öregedés lelassítható, és így négy hónap helyett akár 3 évig is felhasználhatók.

A fizikai öregedés sebességét a polimer molekulatömege is befolyásolja. Miután a fizikai öregedés során a láncok közötti szabad térfogat kitöltési sebessége a láncok mozgékonyaságától függ, érthető, hogy a nagyobb molekulatömegű, és ezért kevésbé mozgékony polimer láncok fizikai öregedési folyamata lassúbb. Így például a PET esetében, ha az anyag határviszkózitása 0,53 dl/g, az ütésállóság csökkenése háromszor gyorsabban következik be, mint a 0,67 dl/g határviszkózitással rendelkező típusé, miután, mint ismeretes, a határviszkózitás értéke a molekulatömeggel együtt nő.

A feldolgozás szerepe

A feldolgozási paraméterek is jelentős hatást gyakorolnak a fizikai öregedés sebességére. Ugyanis, miután a feldolgozási gyakorlatban a műanyag termékek mindig tartalmaznak belső feszültségeket, azaz nincsenek termodinamikailag egyensúlyi állapotban, az egyensúlyi állapottól való eltérésük befolyásolja a fizikai öregedés sebességét.

gét. Eltérő feldolgozási körülmények eltérő mértékben távolítják el a terméket az egyensúlyi állapottól.

Minél lassabban hűtik le a fröccstermékeket, azok annál közelebb kerülnek az egyensúlyi állapothoz, mivel így van idő a belső feszültségek relaxálására. A hűtés sebessége egy adott terméknel elsősorban a szerszám hőmérsékletétől függ, a belső feszültségek és a szerszám hőmérséklete közti összefüggések jól ismertek. Ha a többi tényező azonos, a magasabb szerszámhőmérséklet kisebb belső feszültségeket eredményez. Ha (elsősorban a rövid ciklusidő követelménye miatt) nem lehetséges a belső feszültségeket kellő mértékben csökkenteni, utólagos hőkezelést lehet alkalmazni. A gyakorlatban a műanyag-feldolgozók igyekeznek minél alacsonyabb szerszámhőmérséklettel dolgozni, mivel úgy hiszik, ezáltal csökkenthető a legjobban a fröccsöntés gazdaságosságára nagy hatással bíró ciklusidő. A nagyobb szerszámhőmérséklet ugyan közismerten jobb minőségű terméket eredményez, de a minőségi jellemzők gyakran nem mutathatók ki egyszerűen, illetve nem szerepelnek megfelelően reprezentálva a termékre vonatkozó követelményrendszerben, és sokszor csak a hosszú távú tulajdonságok vizsgálatával mutathatók ki. Így például egy vastag falú polikarbonát fröccstermék gyártásánál a szerszám hőmérsékletét 15 °C-ra állították be, az ömledék hőmérséklete pedig 321 °C volt. A terméken folyásnyomok voltak láthatók, ami az anyag természetes átlátszóságát csökkentette. Ráadásul 2 év elteltével a darab sarkainál egyre növekvő mértékű repedezést tapasztaltak. Ha azonban ezután a szerszám hőmérsékletét 105 °C-ra emelték, és a ciklusidő növekedésének ellensúlyozására az ömledék hőmérsékletét 260 °C-ra csökkentették, a ciklusidő nem változott, és a termék minősége drámaian javult, vagyis átlátszó, repedezés mentes termékeket lehetett előállítani. Igaz, ehhez két évet kellett várni, amíg az eredeti beállításhoz tartozó darabok (terhelés nélkül) repedezését észlelték.

Gyorsított öregedési vizsgálatok eredményeinek értékelése

A szabványosított gyorsított öregedési vizsgálatok, mint pl. az UL relatív hőindex, amelyek azt a célt szolgálják, hogy megállapítsák a műanyagok hosszú távú viselkedését, sajnálatos módon csak az oxidatív öregítés hatásait veszik figyelembe és egyáltalán nem számolnak a fizikai öregítéssel. Az ilyen stratégia szerinti vizsgálatnál a mintákat az alkalmazási hőmérsékletnél magasabb hőfokokon tárolják hosszabb időtartamokig és monitorozzák a fizikai (pl. mechanikai) tulajdonságok változását. Egy bizonyos időpontban a tulajdonságok romlani kezdenek, és amikor ez a romlás a kiindulási érték egy bizonyos százalékát eléri, az anyagot tönkrementnek tekintik. A tönkremeneteli idő logaritmusát a hőmérséklet függvényében ábrázolva, a pontok jó közelítéssel egy egyenesre esnek, amelyet azután az alkalmazás alacsonyabb hőmérsékletére lehet extrapolálni, amelyhez a használhatósági élettartam értéke rendelhető. E függvény meredekségét Arrhenius típusú összefüggés határozza meg, és a különböző hőmérsékletek a degradáció sebességét változtatják meg. Az az ökölszabály érvényesül itt, hogy minden 10 °C hőmérséklet-emelkedés megduplázza a reakciósebességet, azaz az anyag élettartamát felére csökkenti. Ez tehát egy olyan exponenciális függvény,

amely szerint ha a vizsgálati hőmérsékletet 30 °C-kal (vagyis 3-szor 10 °C-kal) megemelik, a reakció sebessége 2^3 , azaz 8-szorosára nő.

Ezt a megközelítést alkalmazzák az olyan vizsgálati protokollokban, mint amilyen a műanyag gyógyászati eszközök tárolhatóságára is vonatkozik, és amelynek esetében a szobahőmérsékleten történő tárolhatósági időtartam rendkívül fontos. Ha a 10 °C hőmérséklet-emeléshez nem kétszeres, hanem 2,3-szoros, tehát kissé módosított sebesség növekedési faktort társítanak, akkor 30 °C hőmérséklet-emeléssel, azaz 25 °C helyett 55 °C-on elvégzett öregítéssel $2,3^3 = 12,167$ sebességnövekedést kapnak. Vagyis minden hónap 55 °C-on végzett tárolás 1 év szobahőmérsékleten eltöltött idő szerinti változásnak felelne meg. Mindez azt feltételezi azonban, hogy az anyagban csak oxidációs degradáció megy végbe. De, mint az előbbieken alapján már tudjuk, hogy az alacsony T_g -jú amorf polimerekben, mint amilyen a PET, a T_g -hez közel eső hőmérsékleteken jelentős mértékű fizikai öregedés is végbemegy. E kétféle mechanizmus hatásai közül egyesek, mint pl. az ütésállóság csökkenése, azonos irányba esik. A gyógyászati műanyag termékeknél a rugalmasság elvesztése nagyon komoly probléma. Ezért felmerül a kérdés, hogyan gyorsul fel a fizikai öregedés a hőmérséklet függvényében?

A fizikai öregedés függése a hőmérséklettől

A PET esetében az egyik jelentős alapanyaggyártó tanulmányozta a fizikai öregedés hőmérsékletfüggését DSC (differenciál pásztázó kalorimetria) technika segítségével. Egyidejűleg a húzószilárdságot és az ütésállóságot is mérték. Azt találták, hogy minden 10 °C hőmérsékletemelkedés az öregedés sebességének 9,8-szoros növekedését okozza. Megismételve e kísérletsorozatot, ezt az értéket 9,9-nek mérték. E két mérésorozat alapján tehát megállapítható, hogy 30 °C hőmérsékletemelés hatására a szobahőmérséklethez képest az oxidációs öregedés sebessége 12-szorosára gyorsul, míg a fizikai öregedés közel ezerszeresére ($9,8^3 = 941$ és $9,9^3 = 970$). Vagyis a PET fizikai öregedése mellett az oxidatív degradáció hatása eltöri, azaz az 55 °C-on eltöltött 10 óra hatása több, mint egy év szobahőmérsékleten történő tárolás. Megfordítva, 60 nap 55 °C-on történő tárolás fizikai elváltozásainak hatásai 155 év szobahőmérsékleten történő tárolással egyenértékűek, ha feltételezzük, hogy a folyamatra jellemző szabad térfogat csökkenésnek nincs határa.

A gondot az jelenti, hogy a gyorsított öregítési vizsgálatok kiértékelési protokolljai nem veszik figyelembe a fizikai öregedés hatásait és ezért, ha azok jelentkezők, teljesen eltorzítják a csupán az oxidációs degradációra alapozott következtetéseket. Ezt azzal próbálják mérsékelni, hogy az öregítés hőmérsékletét 60 °C-ban maximalizálják. Ez azonban egyes anyagoknál, mint amilyen a PET, messze nem megfelelő. A hiba csökkenthető, ha a tönkremeneteli tényező nem az ütésállóság, hanem a húzószilárdság, amely a fizikai öregedés hatására nem csökken, hanem éppenséggel nő. Azonban számos alkalmazásnál a termék szívóssága, rugalmassága nagyon fontos, és ezért ha ez a fizikai öregedés hatására jelentősen lecsökken, nehéz meggyőzni a végfelhasználót arról, hogy a még mindig jó szakítószilárdság alapján megfelelőnek ítélt öregítési vizsgálat eredménye szerint, mégis fogadja el a terméket. A drámaian lecsökkent ru-

galmasság ugyanis a termék tönkremenetelét okozhatja törés, folyadék szivárgás stb. révén.

A tulajdonságok változási sebessége nem mindig arányos a fizikai öregedés sebességével. A vizsgálatok szerint a nagy molekulatömegű polimerek még hosszú időtartamú öregítés után is megtartják kiindulási jellemzőiket, ha azonban anyagváltás következtében kisebb molekulatömegű típusra váltanak, komoly problémákkal kerülhetnek szembe. Így például egy 0,74 dl/g határviszkozitású (tehát nagy molekulatömegű) PET alapanyagból fröccsöntött ásványvíz palack előformák gyártója 0,56 dl/g határviszkozitású alapanyagra váltott, ami a molekulatömeg mintegy 35%-os csökkenését jelentette. A fröccsöntés után az előformák mechanikai tulajdonságai megegyezőek lettek a korábbiakkal. Azonban viszonylag rövid idejű 55 °C-os tárolás után az előformák ridegek, törékenyek lettek, ami soha nem volt tapasztalható a nagyobb molekulatömegű alapanyagnál. Mivel az oxidációs mechanizmuson alapuló szabványos öregítési vizsgálatok esetén a romló tulajdonságok okaként a nem megfelelő mértékű stabilizálást jelölték meg, ezért megnövelték az alapanyagba bekevert stabilizátor koncentrációját. Ez azonban egyrészt megnövelte a költségeket, másrészt egyáltalán nem csökkentette a fizikai öregedés sebességét és ezáltal teljesen hatástalan maradt. A valós okok felismerésének hiánya miatt a kis molekulatömegű típust visszautasították, pedig az alkalmas lett volna az adott alkalmazásra.

Összeállította: Dr. Füzes László

Sepe M.: The mystery of physical aging: Part 1 = Plastics technology www.ptonline.com, 2014. november

Sepe M.: The mystery of physical aging: Part 2 = Plastics technology www.ptonline.com, 2014. december

Sepe M.: The mystery of physical aging: Part 3 = Plastics technology www.ptonline.com, 2015. január