

A folyásindex (MFI) összefüggése más tulajdonságokkal

A Szemle 2014. 3. és 6. számában megjelent cikkek folytatásaként az alábbiakban a termikus degradáció és az adalékok hatását tárgyaljuk a folyásindexre, és foglalkozunk a higroszkópos polimerek, pl. a poliamid MFI értékeinek értelmezésével.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; műanyagömladék; folyóképesség; MFI; degradáció.

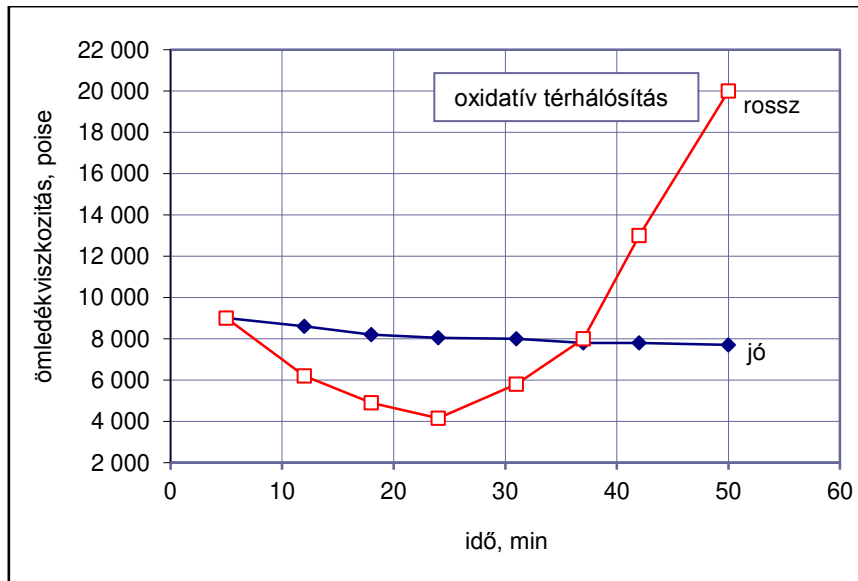
Termikus degradáció

Az MFI mérés nem minden polimernél ad megfelelő képet a feldolgozás közben elszenvedett degradáció mértékéről, mivel sok esetben a termikus bomlás csak részben jár lánc-tördelődéssel, és egyéb kémiai folyamatok sem változtatják meg az MFI-t. Jó példa erre a PVC, ahol a termikus bomlás eleinte hidrogénklorid-lehasadás mellett, jelentősebb lánc-tördelődés nélkül zajlik, a szénláncon kettős kötések alakulnak ki, amit jól jelez az ömladék mélyülő sárgás vagy barna elszíneződése. A PVC-nél a lánc-tördelődés jórészt csak akkor indul be, amikor a hidrogénklorid-lehasadás már elért egy adott szintet.

Más esetben, pl. egyes poliamid- és poliészter típusoknál olyan különféle, egymással versengő termodegradációs folyamatok indulnak be, amelyek egyidőben növelik és csökkentik a polimer molekulatömegét, itt aztán végképp nehéz eligazodni, hogy a mért MFI értékek milyen folyamatokat takarnak.

Az 1. ábrán kétféle poli(butilén-tereftalát) (PBT) ömladékviszkózitását vizsgálták kapillárisreométerben konstans nyírás mellett a tartózkodási idő függvényében. A jónak (megfelelőnek) minősíthető PBT viszkózitása alig változik az idő függvényében. A rossz minőségű PBT-nek viszont viszonylag hirtelen csökken a molekulatömege, ezzel együtt a viszkózitása, majd egy oxidatív hatásra előálló térhálósodás miatt viszkózitása meredeken emelkedik. Jól megfigyelhető az ábrán, hogy mennyire nem mindegy, hogy mely időpillanatban mért értéket vizsgálunk: a 20–25. perc környékén a rossz minőségű PBT-nél látható a lényegesen kisebb molekulatömeg, a 40. perc táján viszont kb. egyforma a két PBT típus ömladék-viszkózitása, mintha a rossz PBT is megfelelő minőségű lenne. Azonban az ömladék kihűlése után az ilyen tartózkodási idővel készített termék rendkívül törékeny lesz.

Hasonló jelenség tapasztalható a polibutadién illetve az EPDM kaucsukkal ütésállósított polimerötvözetekben is. Mindkét elasztomer hajlamos emelt hőmérsékleten a térhálósodásra, ami az MFI emelkedését okozza. Ez megfigyelhető ABS, HIPS és ütésálló PA típusokban is.



1. ábra Kétféle PBT összehasonlító vizsgálata kapilláris reométerben, 400/s nyírési sebességgel

Adalékok hatása

Adalékanyagok, pl. égésgátlók szintén befolyásolhatják, és így megnehezítik az MFI mérések megbízható kiértékelhetőségét. Töltőanyagot tartalmazó polimer-ömlédekben a megömleszthetetlen töltőanyagok miatt magasabb viszkozitás mérhető, különösen alacsony nyírásnál, ahol még az orientáció hiánya miatt a szilárd részecskék nagyobb folyási ellenállást is okoznak. Ha töltött polimerek, különösen a szálas anyagot tartalmazók (üvegszál stb.) kiindulási granulátumából és végtermékéből vett minta MFI-jét hasonlítják össze, komplex módon összeadódnak a szálasanyag és a polimer ömlédkállapotában bekövetkezett változások, így pl. a száltördelődés és a polimerlánc hosszúságának változásai. Természetesen a szálasanyag mennyiségének emelése a keverékekben fokozza a végtermék MFI-jének függését az esetleges száltördelődéstől. Fröccsöntéskor mindennapos jelenség lehet, hogy az erősítő szálasanyag hossza átlagban 50%-kal csökken a feldolgozás során. Ezek a rövidebb szálak lényegesen könnyebben haladnak át az MFI berendezés kapillárisán. Már 10% üvegszállal 75%-os MFI emelkedést is mérhetnek, 30%-nál pedig az MFI akár 200%-kal is nagyobb lehet. Különösen hosszú üvegszálak bekeverésekor nő a mérésből levonható következtetések bizonytalansága. Ezzel ellentétben kisméretű részecskékkel, mint például a talkummal kisebb MFI változás várható a feldolgozás során.

Töltött polimerrendszerek vizsgálatokor megfelelő oldószerben feloldják a polimert és eltávolítják a töltőanyagot, ezzel a polimer tulajdonságait önállóan lehet mérni. Számos alapanyaggyártó azonban megadja a töltött polimer (pl. PP) MFI értékét minőség-ellenőrzés céljából, az átlagos molekulatömegre való utalás gyanánt. Ezáltal persze a feldolgozás során később bekövetkező száltördelődés mértékére is lehet követ-

keztetni. Poliacetálok (POM) esetében más a helyzet, itt néha még gélpermeációs kromatográfiával (GPC) sem lehet biztos képet kapni a feldolgozás közben esetlegesen lejátszódó degradációról. Ennek oka, hogy a hőbomlás során az egyes polimerláncokon olyan gyors ún. cipzárreakció következik be, hogy a keletkezett nagyon rövid láncdegradátum már nem játszik szerepet az MFI alakulásában (a POM típusú polimerekből formaldehidgáz keletkezik, ez azonnal távozik a rendszerből).

A tömegműanyagok többségének műszaki adatlapjai tartalmazzák az MFI értéket, de néhány alapanyagnál hiányzik ez az adat. Az amorf PET MFI értéke helyett az ún. *belső viszkozitást (IV)* mérik. Ehhez megfelelő oldószerrel a polimerből híg oldatot készítenek, majd összehasonlítják az oldat és a tiszta oldószer viszkozitását üveg kapillárviszkoziméterrel szobahőmérsékleten. Minél nagyobb a különbség a két viszkozitás között, annál nagyobb az IV érték és ezzel a polimer átlagos molekulatömege. A fenti mérés kivitelezése elég körülményes, egészségre igen ártalmas oldószert kell használni. A mérés előnye viszont, hogy nem kell a mérés előtt kiszárítani a polimert, amit az ömledékkel végzett mérést megelőzően mindenképpen meg kell tenni.

A töltött és/vagy erősített részlegesen kristályos polimerek MFI mérését gyakran elhagyják, így pl. erősített PA, poliészter, PPS anyagok MFI értékeit szinte lehetetlen megtalálni az adatlapokon. Ezeknek az anyagtípusoknak csak a natúr, töltőanyagmentes MFI értékét adják meg, ezek a polimerek bevonatok és kompaundok alapanyagai lesznek. Az MFI értékek elhagyása a fenti töltött/erősített kompaundoknál szoros kapcsolatban van a korábban elmondottakkal: az MFI érték, amelyet mérnének, sokkal inkább a töltő/erősítő anyag függvénye, mint a mátrixpolimeré.

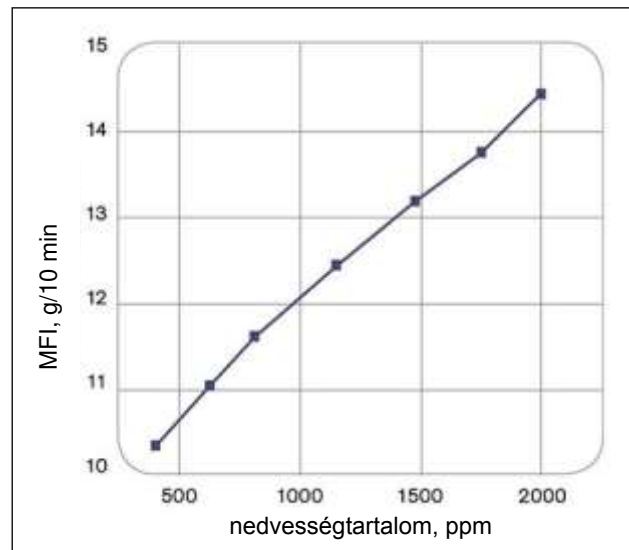
PPO/PS polimerötvözeteknél érdekes volt, hogy az 1970-es és 80-as években a GE Plastics soha nem adott MFI értéket, csak kapillárisreométerrel meghatározott viszkozitást. Az indoklás: a PPO (Noryl) esetében nem mond semmit az MFI érték. Az 1990-es évekre megváltozott a szemlélet, még a töltött PPO-ra is közölnek MFI-t.

Higroszkópos polimerek MFI értéke

Egyes PA típusoknál bevett szokás, hogy nem mérnek MFI-t, az adatlapokon ritkán tüntetnek fel ilyen értékeket. Ilyenkor az átlagos molekulatömegre az ún. relatív viszkozitásból lehet következtetni, amelyet ugyanúgy mérnek, mint a belső viszkozitást, de mértékegysége rendszerint különbözik attól.

A PA típusok MFI mérése az anyagok higroszkopikus tulajdonsága miatt nem egyszerű, mivel ömledékállapotban az anyag hidrolízist szenved, így szárítani kell mérés előtt a granulátumot. Ugyanez érvényes a PC-re és a poliészterekre is. A PA-nál még bonyolultabb a helyzet, mert a granulátumban maradó nedvesség csúsztató hatása befolyásolja a mérés eredményét. A legtöbb hidrolízisre érzékeny anyagot az MFI mérés előtt 200 ppm nedvességtartalomig illik szárítani. Megállapították, hogy ezeknek az anyagoknak 30–200 ppm nedvességtartományban lényegében ugyanaz az MFI értékük. Azonban kiderült, hogy a töltetlen PA 6 anyagok viszkozitása a 0-2000 ppm tartományban jelentősen változhat. A 2. ábrán egy PA 6 típus MFI értéke látható a nedvesség függvényében. A 400–2000 ppm tartományban az összefüggés lineáris, 400

ppm alatt az MFI radikális zuhanásba kezd. Aki PA 6 fröccsöntésével foglalkozik, az ismeri ezt a jelenséget: a nagyon kiszáritott granulátumból igazi kihívás vékony falú terméket gyártani a rossz folyóképesség miatt. Ezért mondják a PA 6 gyártók, hogy „hagyjunk egy kis nedvességet az anyagban”.



2. ábra PA6 MFI értékének változása a nedvességtartalom függvényében

Amikor egy alapanyag és az abból készült termékből vett minta MFI-jét hasonlítják össze, akkor higroszkópos anyagoknál előfordulhat, hogy a minták esetleg nagyon különböző nedvességtartalma miatt az MFI értékek akár 40%-nál nagyobb mértékben eltérhetnek egymástól. Így nem feltétlenül a feldolgozás során elszorult molekula-tömeg-csökkenés okozta MFI változást mérik, hanem a megváltozott nedvességtartalom okozta különbségeket. A bizonytalanságok kiküszöbölésére egy járható út a nedvességtartalom-MFI érték kalibrációs görbe kimérése, a 2. ábrához hasonlóan. Az aktuális minta MFI-jének mérése előtt nedvességtartalmát is meghatározzák. Ezután a már korábban meghatározott nedvességtartalom-MFI görbéhez lehet viszonyítani az aktuális MFI értéket. Ily módon egyértelművé válik, hogy a feldolgozás során mennyire csökkent az anyag átlagos molekulatömege, vagyis, hogy mennyire nőtt az MFI-je.

Összeállította: Csutorka László

Sepe M.: Melt flow rate testing – Part 6. = Plastics Technology, www. ptonline.com, 2014. január

Sepe M.: Melt flow rate testing – Part 7. = Plastics Technology, www. ptonline.com, 2014. február

Sepe M.: Melt flow rate testing – Part 8. = Plastics Technology, www. ptonline.com, 2014. március