1.3 Spektroszkópiai módszerek és ezek más módszerrel kombinált változatainak alkalmazása a műanyagiparban

Tárgyszavak: műanyagok elemzése; IV spektroszkópia; termoanalízis; DSC; TGA; mikroszkópia; kombinált módszerek.

Műanyagok azonosítása termikus analízissel és infravörös spektroszkópiával

A Cesap és a Perkin Elmer cég közös szemináriumot szervezett annak bemutatására, hogy hogyan lehet felhasználni a termoanalitikai és az IV spektroszkópiás módszereket. A Cesap cég elsősorban alkalmazástechnikai ismereteit, a Perkin Elmer pedig a műszeres hátteret biztosította. Az ilyen továbbképzésre nagy az igény a keverékgyártók, a feldolgozók, de a végfelhasználók részéről is. Az elemzésre szükség lehet nem csak egy ismeretlen anyag azonosításakor, de akkor is, ha ellenőrizni akarják, hogy az adott anyag megfelele a specifikációnak. Ha egy adott termékhez hasonlót szeretnénk készíteni, nagy segítség lehet a felhasznált anyagok azonosítása. Sok esetben egy-egy felmerülő hibánál jó tudni, hogy azt a specifikációnak nem megfelelő nyersanyag, vagy valamilyen lokális szennyeződés okozta-e. Gyakran kell problémákat megoldani a műanyagok újrafeldolgozásakor is, mert pl. egy poliamid-újrafeldolgozónak pontosan tudnia kell, hogy egy adott keverékben mennyi a PA 6 és a PA 66 komponens.

A termoanalízis és alkalmazásai

Termikus analízissel a polimerállapotok főbb átmeneteit határozzák meg: az üvegesedési átmenetet, az olvadást, a kristályosodást és a bomlási hőmérsékletet. Az átmenetek kimutatására a DSC (differenciális pásztázó kalorimetria) és a TGA (termogravimetriás analízis) alkalmas. A DSC valamennyi említett átalakulást pontosan jelzi, és sokszor még a megfelelő feldolgozási körülmények is megállapíthatók vele. A TGA az anyagból adott hőmérsékleten eltávozó szennyezések vagy bomlástermékek azonosítására és mennyiségi elemzésére használható. Segítségével esetenként különbséget lehet tenni a

műanyag és a töltőanyag által adszorbeált víz között. DSC-vel az átmeneti hőmérsékletek megállapítása mellett meghatározhatók az energetikai viszonyok is, pl. a kristályosodási hők vagy a kristályossági fok. Egy feldolgozott, részlegesen kristályos polimer kristályossági foka összefügg a hűtési sebességgel, ezért annak méréséből következtetni lehet arra, hogy a feldolgozott termék várhatóan megfelel-e az előírt követelményeknek.

A TGA alkalmas többek között szénszálas polimerek szénszál-tartalmának meghatározására. Ha nitrogénatmoszférában végzik a mérést, a szénszál 1000 ^{o}C-ig stabil marad, míg ha levegőben dolgoznak, a szénszál a polimerrel együtt elég, és a magas hőmérsékleten megmaradó komponensek csak ásványi anyagok lehetnek.

Az infravörös spektroszkópia alkalmazása

Az infravörös spektrumok a polimerek „névjegykártyáinak” tekinthetők, amelyek egyedileg jellemzők az adott polimertípusra. A spektrum függőleges tengelyén az infravörös sugarak intenzitását (pontosabban elnyelődését), a vízszintes tengelyen pedig a frekvenciát (vagy a hullámhosszat) tüntetik fel. Az elnyelési maximumok helye a polimerben jelenlevő atomcsoportok rezgésével hozható összefüggésbe, és ennek alapján azonosítható a polimer vegyi szerkezete. A kiértékelést megkönnyítik az adatbázisok, amelyekben több ezer anyag spektruma található meg (beleértve az adalékok spektrumait is).

A DSC és az IV spektroszkópia kombinációja

A DSC és az IV önmagukban is hasznosak, de sok esetben még több információt kapnak, ha a kettőt kombinálják. Különösen igaz ez akkor, ha olyan anyagcsaládokon belül kell a különbségeket felismerni, mint a polietilének vagy a poliamidok, vagy ha keverékeket analizálnak. Adódhatnak váratlan esetek is, két minta közül pl. az egyik IV szerint poliamidnak, a másik polisztirolnak mutatkozott, a DSC mégis azt mutatta ki, hogy a poliamid amorf, a polisztirol pedig kristályos volt – ami arra utal, hogy egyik sem a megszokott szerkezetű anyag. A polisztirol ugyanis sztereoreguláris (szindiotaktikus) típus volt, a poliamid pedig egy speciális kopolimer. Ez az IV vizsgálatokból önmagában nem derül ki, mert az csak a lokális szerkezetre vonatkozó információt ad, a kristályosságra vonatkozót csak közvetetten.

A szemináriumot gyakorlati bemutató követte, ahol nagy népszerűségnek örvendett az infravörös mikroszkóp, amely egy mintában levő kis mennyiségű szennyeződés azonosítását is lehetővé teszi; és az univerzális mintavevő, amelynek segítségével felületi mintákat lehet venni, nincs szükség a bonyolult filmkészítésre. Ilyen minőség-ellenőrző berendezésekre ma már nem csak a műanyaggyártóknál van szükség, hanem egyre több felhasználónál is, aki nem elégszik meg az egyszerű fizikai minőségvizsgálat eredményeivel, hanem többet szeretne tudni a felhasznált anyagok szerkezetéről is.

A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) és a mikroszkópia „házassága”

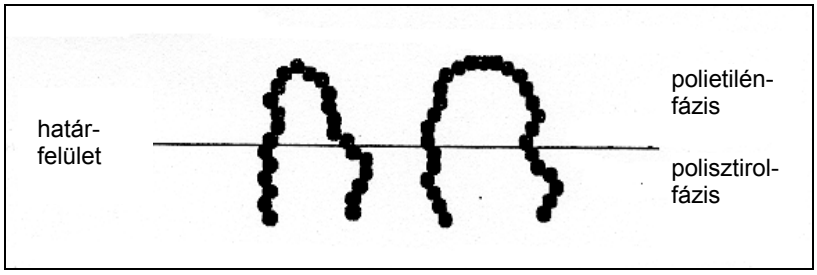
A műszaki életben gyakran van szükség arra, hogy egy anyagkeverékben vagy réteges anyagszerkezetben (pl. polimerkeverékekben, rétegelt fóliákban, kompozitokban, szálakban, gyógyászati készítményekben) feltérképezzék egyes műanyagkomponensek eloszlását. A polimerek keverésének számos oka lehet, pl. egy olcsó és egy drága komponens összekeverésével olcsóbb végterméket, vagy egy üvegszerű és egy elasztomerjellegű komponens keverésével ütésállóbb terméket lehet előállítani. A tulajdonságok beállításához optimalizálni kell a komponensek arányát, és sok függ az eloszlás egyenletességétől is. Az összeférhetőséget javító adalékok (kompatibilizálószerek) segítségével az egyébként nem elegyedő polimerek közti felületi feszültség is csökkenthető, a diszperzitásfok és a határfelületek közti tapadás javítható. A kompatibilizálószerek és a keverési módszerek hatékonysága jól követhető a keverék morfológiájának vizsgálatával, mert a gyenge minőségű keverékek durva szemcsések, a jó keverékek viszont igen finoman eloszlatott fázisokat tartalmaznak.

A megjelenítés új eszköze

Az FTIR-leképezési módszer több technológia elemeit egyesíti: a léptető FTIR spektroszkópiát, az IV mikroszkópiát és a fókuszsíkban elhelyezett IV detektorhálózatot. Az egyes anyagok IV spektruma – mint arra korábban rámutattunk – olyan egyedi módon jellemző, mint egy ujjlenyomat. A hagyományos IV spektroszkópiában az anyag egy részét átvilágítják, és az átlagos elnyelést mérik, térbeli felbontás nélkül. Ha ezeknek az „ujjlenyomatoknak” a térbeli eloszlását is mérni tudják, akkor nem csak az anyag összetételéről kapnak pontosabb információt, hanem a komponensek térbeli eloszlásáról is. Ezt a problémát oldotta meg az IV spektroszkópia és mikroszkópia „házasítása”. Ennek előnye, hogy pl. a fluoreszcencia-mikroszkópiával szemben nem igényli a komponensek szelektív festését. A hagyományos FTIR spektroszkópiában a kép úgy áll össze, hogy egymás után lemérik az egymás melletti területek IV spektrumát. Ez az eljárás azonban időigényes, egy nagyobb terület letapogatása órákat vehet igénybe – vagyis csak időben állandó mintáknál használható, amelyek sem belső, sem környezeti okok (pl. nedvesség, oxidáció) miatt nem változnak. Ilyen módon nem készíthető egyidejű „fénykép” a mintafelület különböző részeiről. Az újabban kifejlesztett miniatűr IV detektorok segítségével ez a probléma is megoldható, ugyanis ezekből egy egész detektorfelület állítható össze, amelyek mindegyike más képpontot vizsgál – szinte pillanatszerűen. Ezeket a detektorokat eredetileg katonai célra fejlesztették ki, rakéták célkövető rendszereihez. Amikor az újítás bekerült a polgári felhasználási körbe, a spektroszkóposok éltek az alkalommal, és beépítették ezeket a detektorokat az IV mikroszkópba. Leggyakrabban 64x64-es elrendezésben

használják őket, ami egy 4096 elemből álló mátrixot jelent. Ilyen mennyiségű IV spektrum feldolgozásához és tárolásához elég jó minőségű számítógépre van szükség. Az FTIR leképezés három technológiát ötvöz: magát az FTIR spektroszkópiát, a mikroszkópiát és a miniatűr detektorok hálózatát. A képpontonként egy spektrumot tartalmazó „kép” néhány perc alatt rögzíthető, a hagyományos technológiával ennyi időre volt szükség egyetlen spektrum elkészítéséhez.

Ilyen mennyiségű adat analíziséhez speciális matematikai módszerekre van szükség, pl. főkomponens-analízisre. A kapott spektrumok hasonló módszerekkel vizsgálhatók, mint az egyedi spektrumok; alkalmazható pl. az összeadás, kivonás, vagy kiszámítható a spektrumsávok intenzitásaránya. Jól használható ez a módszer pl. fázisszétválás vizsgálatához polimerkeverékekben, de tanulmányozhatók vele folyadékkristályos polimerszerkezetek vagy polimer-oldószer határfelületek. Az eddig elvégzett vizsgálatok azonban csak a kezdetet jelentik, hiszen a többkomponensű polimerrendszerek területén számos további alkalmazás képzelhető el, amelyek remélhetőleg újabb termékek kifejlesztését és piacra dobását segítik elő.



1. ábra A triblokk kompatibilzálószer működése, ill. a molekulák elhelyezkedése a fázisok határfelületén

Az FTIR-leképezés alkalmazása polimerkeverékekre

Egy konkrét esetben pl. polietilén-polisztirol (PE + PS) keverékeket vizsgáltak egy triblokk kompatibilizálószer jelenlétében. A kompatibilizálószer egy PS-blokk(etilén/butilén) kopolimer volt, amelyet különböző mennyiségben adagoltak egy 70:30 arányú (PS + PE) keverékhez *(1. ábra)*. A keverék granulátumaiból 3–10 μm vastag metszeteket készítettek a transzmissziós IV vizsgálatokhoz. Az egyik komponens (pl. a PE) térbeli eloszlását úgy lehet érzékeltetni, hogy egy jellemző sávjának intenzitásához színkódot rendelnek, pl. piros vagy zöld színt, ahol sok a PE – és kéket, ahol kevés. Egy másik lehetőség az eloszlás bemutatására a háromdimenziós ábrázolás, ahol a minta felszínét az *x-y* koordinátákkal jellemzik, a *z* koordináta pedig az adott komponensre jellemző sáv abszorbanciája (elnyelése). A módszer jelentős különb

séget mutat ki a kompatibilizálószert tartalmazó és nem tartalmazó minták között. A kompatibilizálószer nélküli mintákban az eloszlás durvaszemcsés és a fázishatárok élesek, míg már 5% kompatibilizálószer hozzáadására a keveredés erősen javul. Az FTIR leképezés segítségével könnyen vizsgálható az összetétel, a szerkezeti jellemzők (pl. molekulatömeg) vagy a feldolgozási jellemzők hatása a létrejött keverékek szerkezetére. A módszer legnagyobb előnye, hogy jelzőmolekulák vagy festés, marás alkalmazása nélkül is könnyen azonosíthatók a fázisok. A térbeli felbontás határa 4–10 μm, az alkalmazott hullámhossztól függően.

A szűken vett polimertudományon kívül a módszer igen jól alkalmazható biológiai és orvosi területeken is, pl. szövetek, bőr vagy csont vizsgálatában, és már eddig is nagy szolgálatot tett a rákkutatásban, a szövetpatológiában vagy a biomérnöki szövettenyésztési kísérletekben. Várható alkalmazási területek még a kriminalisztika, az anyagtudomány, a kolloidika és a gyógyszergyártás. Minőségellenőrzési módszerként pl. egyszerre képes összetételi és homogenitási információt szolgáltatni, de segítséget nyújthat a gyártási problémák megoldásában is.

A rövid felvételi idő dinamikus folyamatok vizsgálatát is lehetővé teszi, pl. oldószerdiffúzió követését polimerekbe. Feltehetőleg alkalmazható lesz muzeológiai feladatokban is, pl. festmények és más tárgyak vizsgálatánál. Az FTIR leképezés jó lehetőségeket kínál a szennyeződések kiszűrésére is. Az egyéb leképezési technikákkal együtt (pl. röntgen-fotoelektron spektroszkópia, atomerő-mikroszkópia, mágneses magrezonancia, Raman mikroszkópia) az FTIR leképezés is hozzá fog járulni a bonyolult szerkezetű anyagok tulajdonságainak jobb megértéséhez.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Bertucci, M.: Identification of polymer matrix. = Macplas International, 2001. 4. sz. 2001. dec. p. 48–49.

Kazarian, S.; Higgins, J.: A closer look at polymers. = Chemistry and Industry, 2002. május 20. p. 21–23.

EGYÉB IRODALOM

Schroer, Th.; Wortberg, J.: Granulat richtig trocknen. Ein wichtiger Verfahrensschritt für hohe Produktqualität. (A granulátumok szakszerű kiszárítása fontos feltétele a jó termékminőségnek.) = Kunststoffe, 92. k. 5. sz. 2002. p. 42, 45–47.

Pokorny, P.: Wenn die Schmelze „explodiert”. Neue Wege beim Dünnwandspritzgießen. (Ha az ömledék „robban" - új utak a vékony falú termékek fröccsöntésében.) = Plastverarbeiter, 53. k. 3. sz. 2002. p. 28–33.

HÍR

Csökkentik az autók belsejében a szagokat

Az autók zárt terében nagyon kellemetlen szagok léphetnek fel. Az autógyártók évek óta egységes előírások alapján mérik ezek jelenlétét. A műanyagok mind kiterjedtebb alkalmazásával a kihívás is növekedett.

Számos autóalkatrészt (mikrofonrács, ülést mozgató gomb stb.) poliacetálból (POM, Hostaform) állítanak elő. 1998-ban a Ticona lett a világ vezető poliacetálgyártója, és hangsúlyt fektetett arra, hogy a termékeinek szagkibocsátását csökkentse. A fejlesztés eredménye a XAP jelű fröccsanyag, amely ma már színes változatban is megrendelhető. A gyengébb szag mellett az anyag UI-stabilizálását és a csúszását is optimalizálták, miközben megtartotta eredeti kedvező tulajdonságait: keménységét, szívósságát, hőállóságát, rugalmasságát és könnyű feldolgozhatóságát.

A DaimlerChrysler gépkocsik mikrofonrácsát már ebből az anyagból fröccsöntik. Az előzőkben felsorolt előnyök mellett a jól tervezett darab bepattintható vagy ultrahanggal behegeszthető a helyére. A rácsot az autóval azonos színben készítik, festés nélkül. A bonyolult, finom szerkezetű darab karcálló és ütésálló.

A harmadik féklámpa beépítése minden tervezőnek kihívást jelent. Az Audi A4-ben ez közvetlenül a hátsó ablak mögé került. Emiatt a lámpa anyagának különleges követelményeket kell kielégíteni: nagy UI-stabilitás, ellenállás szélsőséges hőmérsékleti körülményeknek (fagy, napsugárzás). Mivel az Audi A4-ben bevált a Hostaform, ezt választották az Audi A6-hoz is. A két részből álló rácsot összepattintják, színét az autóhoz illően választják ki.

A VW autókhoz a sebességváltó kar két darabból álló, összepattintott burkolata készül az erre a célra kifejlesztett Hostaform C 27021 XAP LS-ből, amely UI-álló, alig van szaga, jól csúszik és rugalmas.

Az utóbbi 18 hónapban továbbfejlesztették a POM fenti típusát, szélesítették alkalmazási hőmérséklet-tartományát és csökkentették az összeszerelési pontokon a zaj keletkezését.

(Macplas International, 2002. 2. sz. máj. p. 56.)

EGYÉB IRODALOM

Liebig, G.: Eine E-Business-Zwischenbilanz. Chancen und Risiken der Vermarktung von Spritzgießmaschinen und Ersatzteilen im Internet. (A fröccsöntő gépek és alkatrészek internetes kereskedelmének esélyei és kockázata.) = Kunststoffe, 92. k. 5. sz. 2002. p. 28–29, 32–34.