

MŰANYAGFAJTÁK, KOMPOZITOK, BIOMŰANYAGOK

Van a műanyagoknak lejáratati ideje?

Hivatkozás: M. Sepe: The Fantasy and Reality of Raw Material Shelf Life: Part 1 and Part 2
Plastics Technology Online, 2023. december
<https://www.ptonline.com/articles/the-fantasy-and-reality-of-raw-material-shelf-life-part-1>
Plastics Technology Online, 2024. január
<https://www.ptonline.com/articles/the-fantasy-and-reality-of-raw-material-shelf-life--part-2>

Tárgyszavak: 1. Anyag 2. Polimer 3.
4. élettartam 5. lejáratati idő 6.

Gyógyszerek, élelmiszerek, vegyipari alapanyagok esetében szokásos, sőt kötelező megadni a termék biztonságos felhasználásának legkésőbbi időpontját, amelyet lejáratati időként fel kell tüntetni a csomagoláson. Ezt az időpontot gyorsított és valós idejű öregedési vizsgálatokban állapítják meg, ahol valamely tulajdonság (vagy tulajdonság-csoport) változása számára maximum értéket állapítanak meg, és amíg ezt az öregített termék nem éri el, felhasználható. Természetesen a változás folyamatos, tehát a termék nem válik felhasználhatatlanná, csak egyre kevésbé biztosítható az, hogy a friss termékhez hasonló jellemzőket kapunk.

Műanyagok esetében kétféle változással számolhatunk: kémiai és fizikai változásokkal. Mint a jelzett hivatkozások is mutatják, különbséget kell tennünk a hőre lágyuló és a hőre keményedő műanyagok között. A hőre lágyuló műanyagok esetében a polimerizáció már végbement, a láncok bomlása többnyire elég lassú folyamat, legfeljebb az anyagba tett hő-, fény- és oxidációs stabilizátorok fokozatos bomlását, a felületre vándorló adalékok lemosódását, lekopását kell figyelembe venni, ami csökkenti a feldolgozás utáni élettartamot. A fizikai hatások között említhető az ún. fizikai öregedés vagy térfogat-relaxáció, az átkristályosodás vagy a nedvességfelvétel. Tekintettel arra, hogy a hőre lágyuló műanyagokat granulátum formában tárolják az eladásig, illetve utána a feldolgozásig, az említett fizikai öregedési tényezőktől jórészt el lehet tekinteni, mert azok (legalábbis a fizikai öregedés és az átkristályosodás) az ömledékfeldolgozás során „lenullázódnak”, és a már feldolgozott termékben újra indulnak – a feldolgozás körülményeitől függően. A nedvességfelvétel kicsit más kérdés, mert annak bizonyos műanyagok esetében (amelyek hidrolízisre hajlamosak) kémiai, illetve reológiai hatásai is lehetnek – ezért a nedvességfelvételre hajlamos polimereket (különösen azokat, amelyek töltő- és erősítőanyagokat is tartalmaznak) a felhasználás előtt gondosan szárítani kell.

Más a helyzet a hőre keményedő műanyagokkal, amelyek kémiaiilag reaktív alkotórészekből állnak (monomereket, oligomereket, katalizátorokat és egyéb, a reakció sebességét befolyásoló adalékanyagokat) tartalmaznak. A hőre keményedő anyagok (akár elkülönített komponensekről, akár a még hőre lágyuló, ún. „B” fázisban megakasztott előpolimerekről beszélünk, mint a prepregok esetében) végső, térhálós formájukat, amely már nem olvasható meg az anyag kémiai degradációja nélkül, csak a feldolgozás során veszik fel, ezért a feldolgozás előtt a hőre lágyuló műanyagokhoz képest sokkal érzékenyebbek a tárolási körülményekre. Tekintettel arra, hogy a végső feldolgozás előtti reakciók sebességét befolyásolja a hőmérséklet, a páratartalom vagy akár a környező levegő oxigéntartalma, ezek a tényezők befolyásolják az eltarthatóságot, vagyis a lejáratati időt.

Hőre lágyuló műanyagok

Az általános bevezető után tekintsünk meg néhány példát. Ha felmerül egy kérdés, hogy az eredeti csomagolásban éveken át tárolt anyag felhasználható-e, meg kell vizsgálni, hogy az eredeti csomagolás sérült-e (pl. a villástargoncával történő pakolás során)? Az olyan, erősen nedvszívó anyagok esetében, mint a poliamidok, különösen a szálerősített poliamidok, légszáraz állapotban is több százalék vizet képesek felvenni, folyékony vízzel érintkezve ennek a többszörösét is. A nyersanyagszállítók (már csak a minőségbiztosítási rendszerek miatt is) megadnak lejáratati időket, de ez inkább csak elővigyázatosság a reklamációkkal szemben. Egyesek úgy hiszik, hogy ha egy poliamid „megszívta magát”, akkor az többet nem szárítható ki teljesen, de ez tévedés.

A vízfelvétel megfordítható (reverzibilis), csak hőmérséklet és idő kérdése az eredeti súly helyreállása. Vannak azonban megfordíthatatlan változások is, pl. a lágyítóvesztés, amely nem pótolható a környezetből.

A legkomolyabb aggály a tartós tárolással szemben az oxidáció, hiszen a műanyagok, mint minden szerves anyag, hajlamosak a lassú oxidációra. Az oxidáció sebessége természetesen függ a polimer szerkezetétől és a használt antioxidánsok szerkezetétől és mennyiségétől. Ha azt az általános ökölszabályt használjuk, hogy 10°C hőmérsékletemelkedés hatására a reakciósebesség megduplázódik, akkor a várható élettartam megfeleződik. Ehhez azt is hozzá kell tenni, hogy az oxidatív tönkremenetel két szakaszra osztható. Az elsőben az antioxidáns fogy, a műanyag tulajdonságai nem, vagy alig változnak, viszont az antioxidáns elfogyása után már a polimer láncokat eszi az oxigén, a tulajdonságok gyorsabban romlanak. Tehát minimum két párhuzamos reakcióról beszélünk, és a fenti ökölszabály csak addig érvényesül amíg valamelyik „rezsím” az uralkodó. Praktikusan ez azt jelenti, hogy az antioxidáns elfogyása gyakorlatilag a műanyag élettartamának a végét jelenti.

A műanyag termékekre megadott jellemzők konstans felhasználási hőmérsékletre vonatkoznak, és ezt megemelt hőmérsékleten végzett hosszú (de a szobahőmérsékleti élettartamnál sokkal rövidebb) idejű izoterm öregítések után végzett mérésekkel lehet eldönteni (pl. a szakadási nyúlás csökkenése, elszíneződés stb. – bármi, amit az adott szabvány előír). A nyersanyaggyártók a várható élettartam helyett sokszor az ún. maximális (folyamatos) felhasználási hőmérsékletet adják meg, ami egy $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ -os intervallum lehet. Azt nem mindig közlik, hogy mit értenek „folyamatos” felhasználás alatt (általában 5000 órát). De még ha meg is van adva az időtartam, akkor is az említett hőmérséklettartományban 4–8-szoros mértékben változhat a reakciósebesség, ha a fenti ökölszabályt használjuk. Még kevésbé pontosan definiált a „rövid idejű” maximum hőmérséklet – bár ott elsősorban nem a kémiai degradáció sebessége, hanem a termomechanikai viselkedés (az üvegesedési hőmérséklet vagy olvadáspont) dönt.

Ha van egy évek óta szobahőmérsékleten raktározott termékünk, ahol a raktározás időtartama meghaladja a prospektusban szereplő (jogilag kötelező, tehát a gyártót és felhasználót egyaránt védő) értéket, de nem szeretnénk „csak úgy” kidobni az adott szállítmányt, akkor a legjobb amit tehetünk, hogy veszünk egy kisebb mennyiséget egy azonos gyártmányból és laboratóriumi mérésekkel összehasonlítjuk az átlagos molekulatömeget és préselt vagy fröccsöntött mintákon összehasonlító szakítóvizsgálatot végzünk. Ha nincs nagy eltérés, nyugodtan felhasználhatjuk a sokáig tárolt sarzsot. (Annál is inkább, mert pl. a részben kristályos polimerek esetében a feldolgozás során az esetlegesen részben oxidálódott amorf rész egyenesen széteszik a feldolgozott termékben). Ha még óvatosabbak vagyunk, az úgynevezett Limiting Oxygen Index (LOI) segítségével azt is meg tudjuk becsülni, hogy mennyi antioxidáns maradt meg a termékben.

Hőre keményedő műanyagok

A hőre keményedő anyagok esetében (legyenek azok gyanták, prepregek vagy elasztomerek) az élettartam húsba vágó kérdés, hiszen ezek a termékek, amelyeket feldolgozásra megvásárlunk, még nincsenek „készen”, reaktív csoportokat, katalizátorokat tartalmaznak. A bekevert gyantákban, prepregekben, formulázott gumikban a reakció „meg van akasztva” (akár azért, mert csak magasabb hőmérsékleten indul be, akár azért, mert valamelyik funkciós csoport blokkolva van és csak hő vagy fény hatására aktiválódik). Ez alól bizonyos értelemben kivételt képeznek azok a kétkomponensű rendszerek (pl. bizonyos epoxigyanták, poliuretánok, szilikonok), ahol a komponenseket (beleértve a katalizátorokat) helyben (*in situ*) keverjük össze és dolgozzuk fel. A komponensek azonban ilyenkor is lehetnek reaktívak (pl. levegőre, nedvességre, széndioxidra érzékenyek), és ezért ezeknek is van „élettartamuk”, ami előtt fel kell használni őket, ha azt akarjuk, hogy a prospektusban feltüntetett paramétereket mutassa a feldolgozott termék. Ha azonban bekevert gyantával dolgozunk, akkor a „fazékidőt” (pot life) véresen komolyan kell venni, sőt kiinduláskor folyékony és lassan gélesedő rendszerek (pl. bevonatok) esetében létezik a „nyitott idő” fogalma is, amíg még a viszkozitás akkora, hogy a bevonat javítható.

Ha pl. fenol-melamin gyantát, SMC (erősített poliészter préslemez), BMC (töltött poliészter présmassza) terméket dolgozunk fel, a lejárató idő után a térhálósodás egyszerűen nem következik be, vagy már a zsákban beköt és kidobhatjuk az egészet. Az SMC vagy BMC esetében az élettartamot jelentősen korlátozhatja (és a csomagolás módját erősen korlátozza), hogy a telítetlen poliészter gyantát illékony sztirol monomer hozzáadásával készítik, amelynek kettős szerepe van: egyrészt a feldolgozás előtt lágyítóként hat és megkönnyíti a feldolgozást, másrészt második kopolimerizációs komponensként összeköti a viszonylag rövid,

még kettőskötéseket tartalmazó poliészter láncokat. Részben a kémiai reakciók lassítására, részben a párolgás csökkentésére az SMC és BMC anyagokat célszerű hűtött helyiségben tárolni az aktuális felhasználásig.

Hasonló elővigyázatossági rendszabályokat alkalmaznak bekevert epoxigyanták vagy prepregek esetében is, hogy elkerüljék a korai térhálósodást. Gumik esetében általában lassúbbak a reakciók, a szobahőmérsékleten tárolt alapanyagok 2–3 hétig is felhasználhatók, de szó sincs éves lejáratidőről.

Időnként hőre lágyuló anyagok esetében is fontosság válhat az élettartam és a tárolási körülmények pontos betartása: a lágyítókat tartalmazó rendszerek (pl. lágy PVC, termoplasztikus elasztomerek) esetében, ahol a lágyítótartalom a migráció miatt csökkenhet, ha a tárolt anyag olyan felületekkel érintkezik, amelyek felvehetik a lágyítót (pl. műanyag vagy papír csomagolás).

A tárolási körülmények minden esetben fontosak. Amellett, hogy lehetőleg alacsony hőmérsékleten tároljuk az alapanyagot, csökkenteni kell a nedvességet, a fényhatást, ózontartalmat és más reaktív anyagok jelenlétét. Figyelembe kell venni, hogy meleg égtájakon a nem légkondicionált tároló helyiségekben a hőmérséklet jelentősen meghaladhatja a kültéri léghőmérsékletet. Silóban tárolt anyagok esetében a relatív nedvességtartalom szélsőséges változása jelenthet problémát. A legrosszabb az, ha az alapanyagot raktár hiányában kültéren tárolják, pláne fedés nélkül, amikor az időjárás minden hatásának ki vannak téve.

Mindebből azt célszerű megjegyezni, hogy noha a műanyagoknak általánosságban nincs „lejáratidője”, mint az élelmiszereknek vagy a gyógyszereknek, vannak olyan termékek, ahol ez jelentős szempont, az optimális tárolási körülményeket pedig minden esetben meg kell tervezni és be kell tartani

Cikk nyelve: angol

Készítette: dr. Bánhegyi György