

1.1 | Poliolefinkeverékek

1.3

Tárgyszavak: polietilén; polipropilén; etilén/oktén kopolimer; maleinsavanhidriddel ojtott polietilén; keverék; ütésállóság; gócképző; katódos korrózióvédelem; bevonat; tapadás.

Polipropilén és etilén/oktén kopolimer keverékei

A polipropilénnek (PP) számos jó tulajdonsága van: kicsi a sűrűsége, vegyszer- és nedvességálló, szívós, emellett kellően merev. Műszaki műanyagként való alkalmazásának korlátja azonban a negatív hőmérséklet-tartományban mutatott kis ütésállósága. Ezért már hosszú idő óta elasztomerek (etilén/propilén, etilén/propilén/dién, sztirol/etilén-butilén/sztirol kopolimer) hozzákeverésével javítják ezt a tulajdonságát. Az ütésállóságot javító adalékok közé az elmúlt években bevonultak az etilén/oktén kopolimerek (POE) is.

A PP részlegesen kristályos polimer, amelynek átlagos molekulatömege 200 000–600 000 között van. Az amorf tartományba eső molekulaláncszakaszok véletlenszerű, a kristályos fázisba eső szakaszok szabályos spirálformát alkotnak. A kristályosodás diszkrét pontokon, az ún. góckon indul meg. A gócképző anyagok megnövelik a góckok számát, megnövelik a kristályosodás sebességét, ezáltal csökkentik a kristályok, az ún. szferolitok méretét. A gyors kristályosodás ezenkívül kedvez a hibahelyek kialakulásának, pl. a különböző szferolitokat összekötő molekulaláncok kialakulásának. Ennek az az oka, hogy ugyanazon molekula különböző szakaszai különböző szferolitokba épülnek be. Az összekötő láncok nagy szilárdságot adnak a szerkezetnek, aminek következtében nő a polimer szakítószilárdsága, ütésállósága. A kisebb méretű kristályok következtében átlátszóbbá is válik.

Gócképzőként talkumot, nátrium-benzoátot, szerves foszforvegyületeket, poliamid 6-ot és 66-ot, poli(etilén-tereftalát)-ot, polikarbonátot használnak a PP-ben. Ilyen PP-kből átlátszó termékeket, fóliákat, mikrohullámú sütőbe helyezhető edényeket gyártanak. Nagy kristályossági fokuk révén az autógyártásban helyettesíthetik a talkummal töltött PP-keket, mert azoknál kisebb a sűrűségük, karcállóbbak, jobban színezhetők és könnyebben dolgozhatók fel.

A Shanghai egyetem és egy kínai cég kutatói azt vizsgálták, hogy hogyan hat a PP és a POE keverékek tulajdonságaira egy gócképző adalék, a Ciba-Geigy cég 1,3,2,4-di(metil-benzilidén)-szorbitol-ja (DM). Alapanyagként egy kínai gyártmányú, fröccsönthető PP-t használtak (folyási száma 230 °C-on 2,16 kg terhelés mellett 1,7 g/10 min). Ütésállóságot javító adalékként ehhez a DuPont Dow Elastomers cég metallocén katalizátorral előállított etilén/oktén

kopolimerjét, az Engage 8003 jelű plasztomert keverték. Az utóbbi tulajdonságait az 1. táblázat tartalmazza. A PP/POE aránya 95/5...70/30 között változott. A keverékekhez a felsorolt anyagokon kívül 0,1 rész antioxidánst, 0,2 rész trisz-(2,4-di-terc.-butil-fenil)-foszfitot és 0,1 rész kalcium-sztearátot adtak. A komponenseket 180 °C-on kétcsigás laboratóriumi extruderben keverték össze. A mechanikai tulajdonságokat fröccsöntött próbapálcákon mérték.

1. táblázat

A DuPont Dow Elastomers cég metallocén katalizátorral szintetizált Engage 8003 jelű plasztomerjének tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	Engage 8003
Komonmertartalom	%	30
Folyási szám (190 °C/2,16 kg)	g/10 min	0,5
Sűrűség	g/cm ³	0,885
Mooney viszkozitás, ML 1+4 125 °C		22
Feszültség a folyáshatáron	MPa	4,1
Szakítószilárdság	MPa	21,8
Szakadási nyúlás	%	670
Keménység, Shore	A/D	86/33
Hajlítómodulus, 2%	MPa	35,1
Törés hőmérséklete	°C	<-76
Vicat lágyuláspont	°C	60
Olvadáspont, DSC, 10 °C/min	°C	78
Alkalmazás, jellegzetesség	-	a, c, d, g

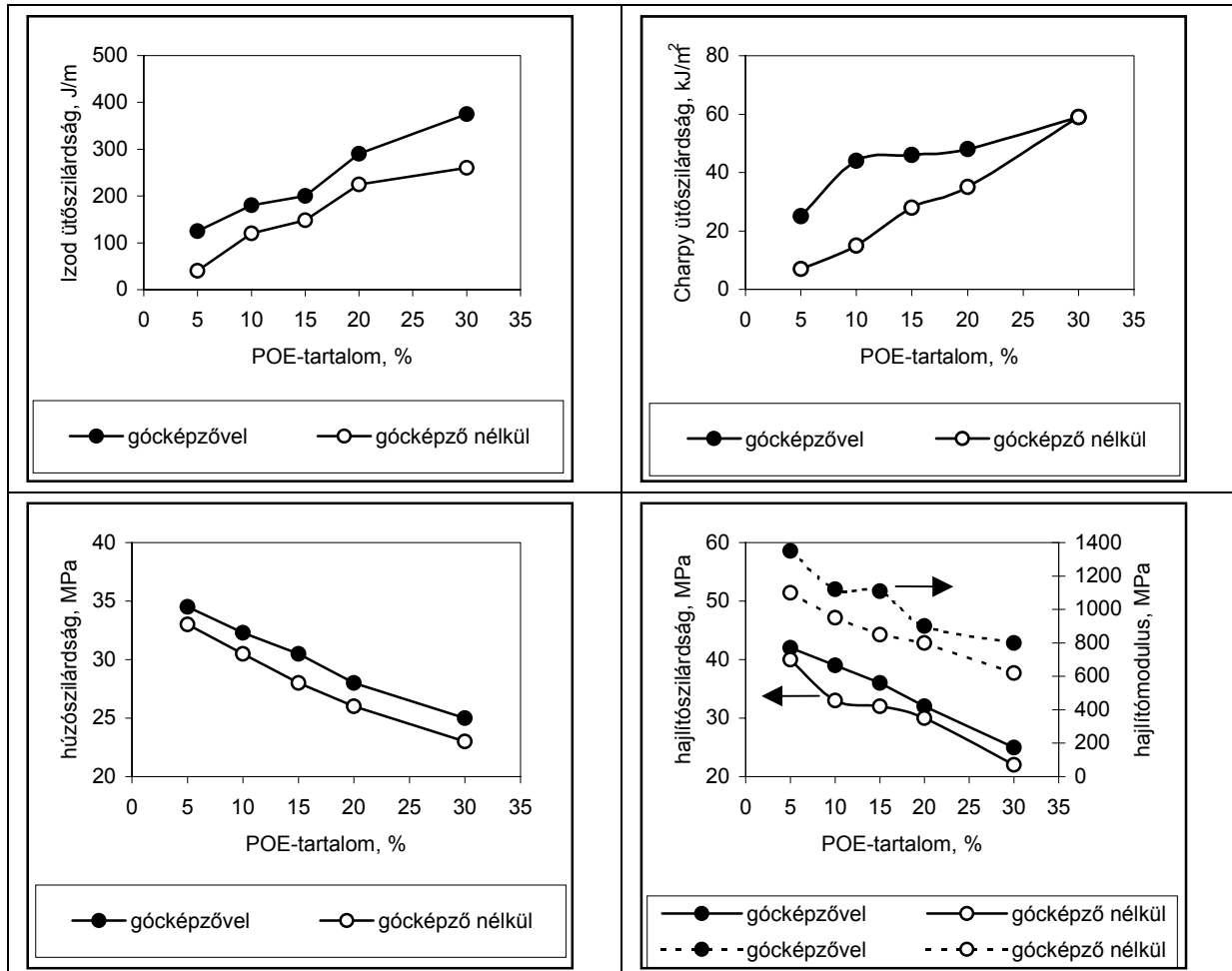
a – ütészálló adalék PE-hez, PP-hez; c – térhálósítható peroxiddal, szilánnal, besugárással; térhálósítás után hőálló, időjárásálló, kicsi a maradék összeszomódás; d – villamos szigetelés; g – erősen tölthető.

A kísérletek során optimális mennyiségűnek bizonyult 0,2 rész DM gócképzőt tartalmazó keverékek mechanikai tulajdonságait a POE-tartalom függvényében és a gócképzőt nem tartalmazó keverékekével összehasonlítva az 1. ábra mutatja.

A POE-tartalom növekedésével erőteljesen nő a hornyolt próbatesteken mért ütészállóság mind az Izod, mind pedig a Charpy berendezésen mérve, csökken viszont a nyúláshatáron mért feszültség (húzószilárdság), a hajlítószilárdság és a hajlítómodulus. A gócképzőt tartalmazó keverékek mechanikai tulajdonságai minden esetben magasabb értékűek, mint a gócképző nélkülieké. A gócképző tehát nem csak a keverék szívósságát, de merevségét is növeli.

Az eredeti PP-ben polarizált fényel mikroszkóp alatt nagyméretű szferolitokat lehetett megfigyelni. A 20–30 rész PEO-t tartalmazó keverékek

ben a szferolitok mérete sokkal kisebb volt, ami arra utal, hogy a rugalmasító adaléknak is van gócképző hatása, és ez a hatás a bekevert mennyiséggel párhuzamosan erősödik. Ha ezen felül DM is volt a keverékben, a szferolit-szerkezet egészen finommá vált



1. ábra Gócképző nélküli és 0,2 rész gócképzőt tartalmazó PP/POE keverékek mechanikai tulajdonságai a POE-tartalom függvényében. (Az Izod és Charpy ütőszilárdságot hornyolt próbatesten mérték.)

Összefoglalva: a POE növeli a PP szívósságát, de csökkenti a merevséget. Alkalmos gócképzővel jó egyensúly teremthető a PP-keverék két tulajdonsága között.

Polietilén és maleisavanhidriddel ojtott polietilén keverékei

A földbe süllyesztett és műanyag bevonattal ellátott acélszerkezeteket a korróziótól gyakran gyenge áramú katódos védelemmel óvják meg. A katódos védelem viszont hozzájárulhat a bevonat és az acélfelület elválásához (cathodic disbondment, CD), ami növeli a korrózió veszélyét.

A bevonat alapanyaga legtöbbször polietilén, mert ez a műanyag jó zárórétegnek bizonyult az oxigénnel, a nedvességgel és a korrozív ionokkal szemben. Tapadását az acélfelületen a polimer termikus oxidációja révén keletkező karbonil- és más oxigéntartalmú csoportok javítják.

A bevonat elválásához hozzájárulhat a polietilénnek az acélénál 12–14-szer nagyobb hőtágulási együtthatója, ill. az ennek következtében kialakuló belső feszültségek. A nagyobb kristályossági fokú polimerben nagyobb feszültségek lépnek fel.

Kézenfekvő volt az a gondolat, hogy az alapanyaghoz eleve poláris csoportot tartalmazó polimert – pl. maleinsavanhidriddel ojtott polietilént – keverjenek. Feltételezték, hogy a keverékek nedvesség és hidroxilionok jelenlétében is az alappolimernél jobban fognak tapadni.

Ausztráliai kutatók a keverékeket egy közepes sűrűségű kísérleti polietilénből (PE-MD) és egy maleinsavanhidriddel ojtott polietilénből (MAH-g-PE; MAH-tartalma nem ismert) készítették 100/0, 97,5/2,5, 95/5, 90/10 és 80/20 arányban. A keverékekhez hőstabilizátort és 2,5±0,5% kormot is adtak. A komponenseket Haake típusú laboratóriumi keverőkamrában, 170 °C-on, 60/min fordulatszámmal 6-8 percig homogenizálták.

A vizsgált tulajdonságok és az alkalmazott módszerek

A keverékek kristályossági fokát a differenciál pásztázó kaloriméterben mért olvadási hő alapján határozták meg a következő összefüggés alapján:

$$\text{kristályossági fok, \%} = \Delta H_f / \Delta H_c \times 100$$

ahol ΔH_f a minta olvadási hője,

ΔH_c a 100 %-osan kristályos, tiszta polietilén olvadási hője, 293 J/g.

(Az olvadási hő arányos az olvadáspontot jelző csúcs alatti területtel, ezért a területek arányából számítják ki a kristályossági fokot.)

A tapadást a lefejtéshez szükséges erővel jellemezték. Ehhez 190x10x25 mm-es acéllemezekre 320 °C-on 10 MPa nyomással 2 mm vastag réteget sajtoltak a keverékekből, majd a bevonat egyik végét kb 50 mm-es hosszúságban megbontva szakítógépen, 1 mm/min, ill. 0,01 mm/min húzási sebességgel mérték a lefejtési erőt. Az ún. száraz lefejtés előtt különleges kezelést nem alkalmaztak. A nedves lefejtés egyik változatában a megbontott végű próbatestet 1 m NaOH oldatban áram hatása nélkül, a másik változatban 0,51 m (3%-os) NaCl oldatban –1,5 V (3 mA) rákapcsolása mellett egy óra hosszat áztatták. Néhány próbatestet az utóbbi módon, de 7 napi kezelés után vizsgáltak.

A rétegelválást az AS 4321-1995 számú ausztráliai szabvány szerint mérték. Ehhez 2 mm vastag bevonatot sajtoltak 190x190x4 mm-es acéllemeze-re, majd a bevonat középpontjában 6 mm-es lyukat fúrtak az acéllemezig. A lemezeket 3%-os NaCl oldatban, 3 mA áram hatása alatt 28 napig tartották. A

bevonatot ezután leválasztották, és sugárirányban meghatározták a leválás nagyságát.

Az elvárt felületeken energiadisziperzív röntgenspektroszkópiával (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) vizsgálták a másik felületről esetleg átkerült *elemek jelenlétét*.

A *hőtágulási együtthatót* a PVT szorzat alapján, a következő képlettel számították ki (miközben a próbatesteket állandó nyomás alatt 3 °C/min sebességgel 250 °C-ig melegítették, majd 50 °C-ig hűtötték):

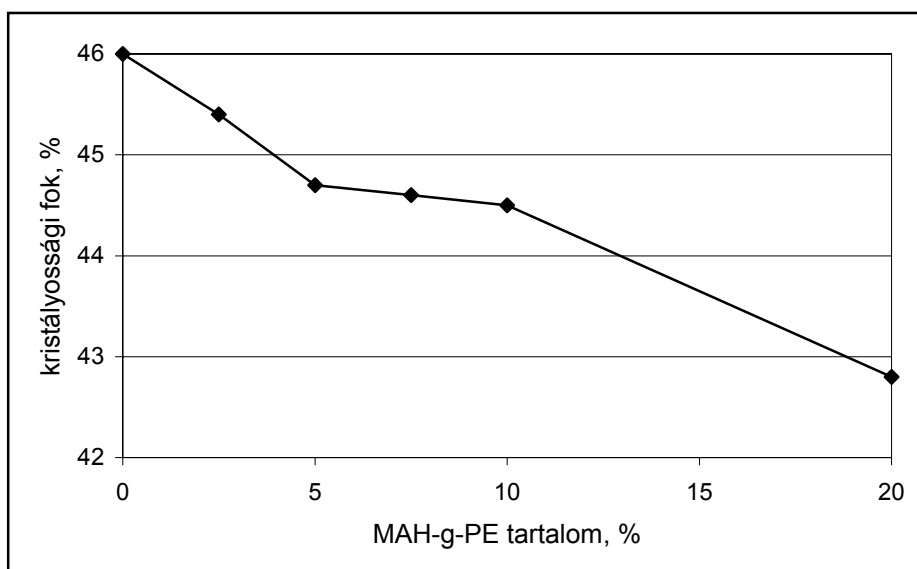
$$\alpha = 1/V(\delta V/\delta T),$$

ahol α a hőtágulási együttható,
V a próbatest térfogata,
T hőmérséklet.

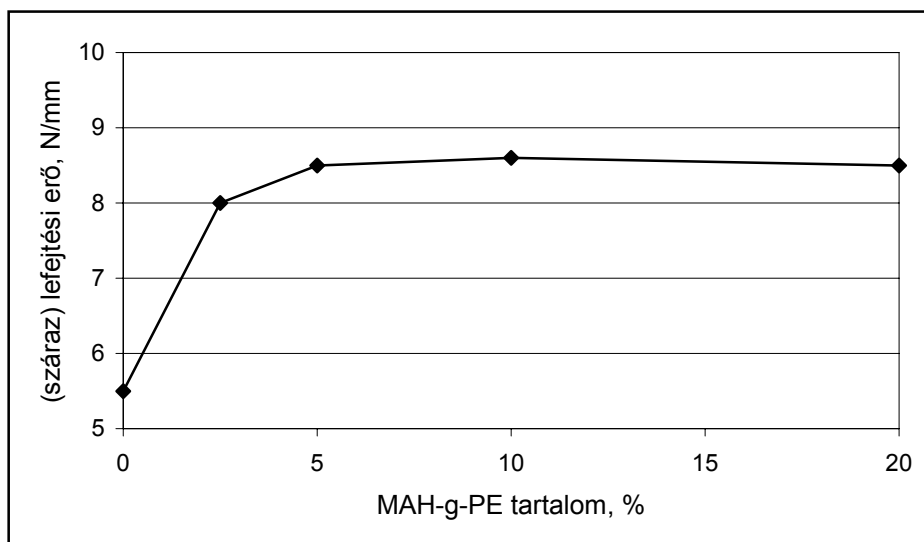
A vizsgálati eredmények

A kis – kb. 16% – kristályossági fokú MAH-g-PE hozzákeverése csak kevésbé (a keverési törvényből következőnél csekélyebb mértékben) csökkenti a *PE-MD kristályosságát* (2. ábra). Ebből arra lehet következtetni, hogy az esetleges rétegelválás csak kismértékben tulajdonítható a bevonat kristályszerkezetében bekövetkező változásnak.

Az előkezelés nélkül mért (*száraz*) *lefejtési erő* (3. ábra) már az adalék nélküli PE-MD-n viszonylag nagy, de kevés adalék hatására tovább nő. 5%-nál több MAH-g-PE hatására a tapadás nem javul tovább. A szétválás a polimeren belül következik be (kohezív törés), azaz az acéllemezen a leválasztás után vékony polimerréteg marad vissza.

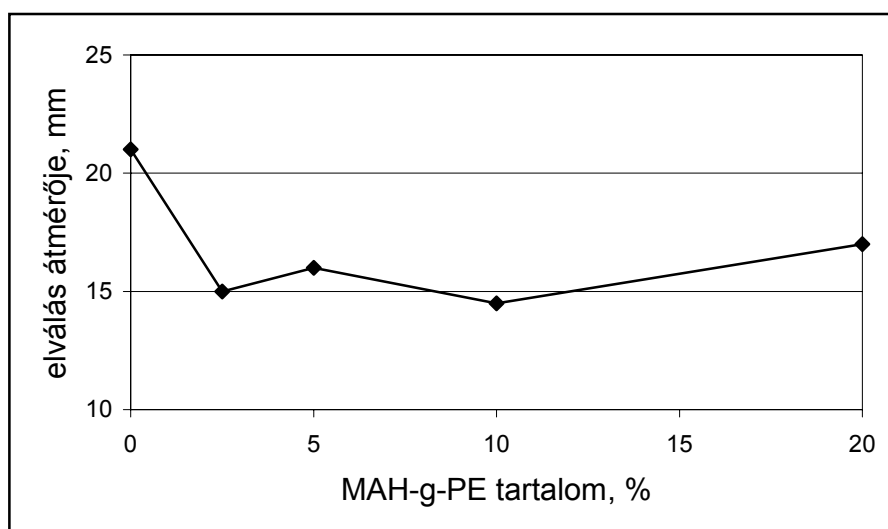


2. ábra A PE-keverék kristályossági foka a MAH-g-PE tartalom függvényében

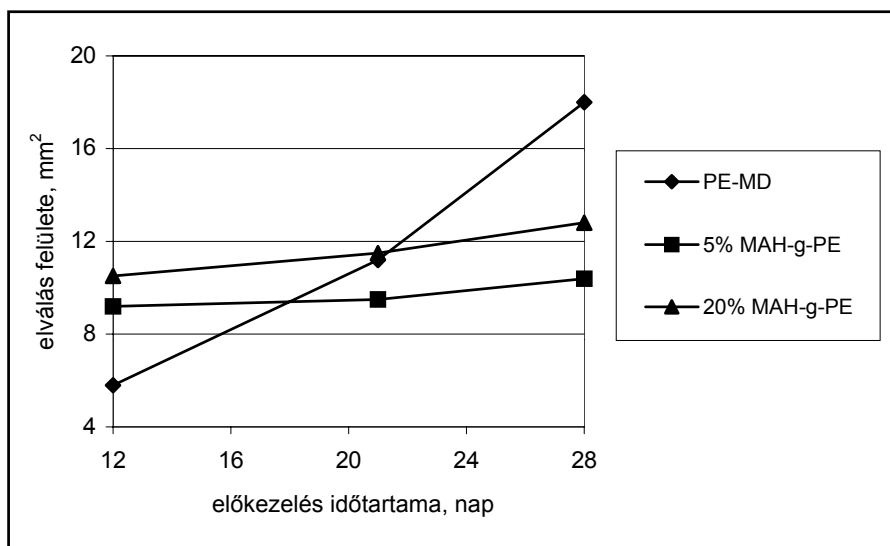


3. ábra A (száraz) lefejtési erő a MAH-g-PE tartalom függvényében

A rétegelválás mértékét már 2,5% adalék nagymértékben javítja (4. ábra). A görbe kis minimumot mutat, azaz a 20%-ot tartalmazó keverék lúgos közegben, katódos védelem mellett rosszabbul tapad. A száraz lefejtési erő és az elválásra való hajlam között semmiféle korreláció nincs. Ennek oka a két tulajdonság eltérő mechanizmusa. Az előző kohezív törésével szemben az utóbbinál az elválás mindig a műanyag és a fém határfelületén következik be.



4. ábra Az elválás átmérője a MAH-g-PE tartalom függvényében



5. ábra Az elválás felülete az előkezelés időtartamának függvényében

A rétegelválás teljes felületét vizsgálva (5. ábra) kitűnik, hogy az adalék nélküli PE-MD kezdetben jobban tűri a környezeti hatást, elválása azonban az idő függvényében gyorsabban nő, mint a keverékeké, és az utóbbiak elvált felülete 28 napos kezelés után már csak fele-kétharmada a tiszta polietilénének.

A 28 nap alatt bekövetkező rétegelválás mértékéből következik, hogy annak sebessége kb. $0,0005 \text{ mm/min}$, ami több nagyságrenddel kisebb, mint a lefejtési erő vizsgálatokor általában alkalmazott 1 mm/min . Ezért mind száraz, mind nedves lefejtési vizsgálatokat végeztek ennél százszor kisebb, $0,01 \text{ mm/min}$ húzási sebességgel is. A 2. táblázatból látható, hogy a száraz lefejtéshez szükséges erő is kb. 40%-kal nő 2,5% MAH-g-PE hatására. Nedves lefejtéskor az adalékot tartalmazó keverék lefejtéséhez 2–3-szor nagyobb erő szükséges, mint az adalékot nem tartalmazó bevonathoz. Az is látható, hogy a poláris csoportokat nem tartalmazó bevonat tapadása az előkezelés hatására erősen csökken, az ilyen csoportokat tartalmazó keverék tapadásának csökkenése sokkal kisebb mértékű.

A tiszta PE-MD hőtágulási együtthatója $10,8 \cdot 10^{-4}$, a koromtartalμούé $11,0 \cdot 10^{-4}$, a 2,5% MAH-g-PE-t is tartalmazó keveréké $13,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm/mm} \cdot ^\circ\text{C}$. A kis különbségek arra utalnak, hogy a keverékekben alkalmazott adalékmennyiségek nem befolyásolják a bevonatok hőtágulását és zsugorodását olyan mértékben, hogy az lényegesen megváltoztathatná a tapadást. A tapadás javulása tehát nem tulajdonítható a hőtágulás–zsugorodás okozta belső feszültségek csökkenésének.

0,01 mm/min húzási sebességgel mért lefejtési erők
N/mm-ben

Bevonat anyaga	Száraz lefejtés	Nedves lefejtés (előkezelés 1 m NaOH-ban)	Nedves lefejtés (előkezelés 0,51 m NaCl-ben 3 mA áram mellett)
PE-MD*	2,7±0,2	1,0±0,4	0,8±0,1
PE-MD+ 2,5% MAH-g-PE	3,8±0,6	3,2±0,5	1,7±0,1

* Mindkét bevonat anyaga kormot is tartalmazott

Elemanalízissel vas jelenlétét mutatták ki az adalékot tartalmazó és 28 napig NaCl + áram hatásának kitett bevonat fémtől elvált felületén, vagyis az oldat hatására vas-oxid vándorolt át a műanyagfelületre. Nem találtak viszont a polimerből származó szenet a fémfelületen. Ez igazolja, hogy a szétválás a határfelületen következett be.

A kísérletekből azt a *következtetést* vonták le, hogy a katódos védelemmel ellátott csövek bevonatainak tapadását minden esetben nedves körülmények között kell vizsgálni. A száraz és a nedves körülmények között mért tapadás között nem mutatható ki összefüggés, mert a szétválás mechanizmusa eltér egymástól. Úgy tűnik, hogy a nedves előkezelést követően mért lefejtési erőből következtetni lehet a bevonat várható tapadására. Minél nagyobb ez az erő, annál inkább valószínűsíthető, hogy a bevonat jobban fog tapadni a gyakorlati felhasználás körülményei között. Egyértelműen bebizonyosodott, hogy a poláris csoportokat – pl. MAH-g-PE-t – tartalmazó bevonat ilyen körülmények között jobban tapad, mint a tiszta PE.

(Pál Károlyné)

Xiangfu Zhang; Fei Xie stb.: Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends. = European Polymer Journal, 38. k. 1. sz. 2002. p. 1–6.

www.dupont-dow.com/Tech_Info

Roy, D.; Simon, G.P.; Forsyth, M.: Blends of maleic-anhydride-grafted polyethylene with polyethylene for improved cathodic disbondment performance. = Polymer International, 50. k. 10. sz. 2001. p. 1115–1123.

A közvetlen kutatási, fejlesztési költségek alapján érvényesíthető társaságiadó-alap kedvezmény

A kormányzat közvetlen és közvetett támogatási eszközökkel serkenti a hazai kutató, fejlesztő tevékenységet. A közvetett ösztönzők körében kiemelt helyet foglal el a K+F költségek alapján érvényesíthető, a társaságiadó-alapot érintő kedvezmény, amelynek mértéke 2001. január 1-jétől emelkedett.

A társasági adóról és az osztalékadóról szóló, többször módosított **1996. évi LXXXI. törvény 7. § (1) bekezdés t) pontja** értelmében „*az adózás előtti eredményt csökkenti ... az alap kutatás, az alkalmazott kutatás és a kísérleti fejlesztés adóévben felmerült közvetlen költsége, csökkentve az e tevékenységhez kapott támogatás, juttatás bevételként elszámolt összegével és a belföldi illetőségű adózótól, a külföldi vállalkozó belföldi telephelyétől, vagy a személyi jövedelemadóról szóló törvény előírása szerinti egyéni vállalkozótól igénybe vett kutatási és kísérleti fejlesztési szolgáltatás összegével, függetlenül attól, hogy azt kísérleti fejlesztés aktivált értékeként állományba vették, vagy nem*”

A törvény **2001. január 1-jétől hatályos** módosítása (a 2000. évi CXIII. tv. 36. § (8) bek.) értelmében továbbra is érvényesíthető az adózás előtti eredménycsökkentés a **saját célra**, illetve a **megrendelésre** végzett kutatási, fejlesztési szolgáltatás közvetlen költsége alapján. A kedvezmény **mértékének növekedése (20% helyett 100 %)** mellett azonban a levonási lehetőség kiterjed a – belföldi illetőségű adózó, a külföldi vállalkozó belföldi telephelye és a személyi jövedelemadóról szóló törvény hatálya alá tartozó egyéni vállalkozó kivételével – a **mástól igénybe vett kutatási-fejlesztési szolgáltatásra is**, beleértve a közvetített szolgáltatást is, ha a számvitelről szóló 2000. évi C. törvény 51. §-a szerint része a közvetlen költségnek.

Statisztikai adatszolgáltatás a kutatási, fejlesztési tevékenységről

A növekvő állami, valamint a fokozatosan megnyíló európai uniós támogatások leghatékonyabb felhasználása érdekében a kormányzatnak megfelelő információkkal kell rendelkeznie a hazai (felsőoktatási, K+F intézeti, vállalkozási és egyéb költségvetési) kutatási, fejlesztési tevékenységről. E számbavételt segíti elő a Központi Statisztikai Hivatal (KSH) statisztikai adatgyűjtése a kutatóhelyek K+F tevékenységéről.

A KSH évente eljuttatja az **1071 (kutató-fejlesztő intézetek és egyéb költségvetési kutatóhelyek)**, az **1072 (felsőoktatási kutatóhelyek)**, illetve az **1074 (egyes jogi személyiségű vállalkozások)** számú – a beszámolási évben megvalósított kutatási, fejlesztési tevékenység felmérésére szolgáló – statisztikai kérdőíveinek (és a kitöltést segítő útmutatóinak) egyikét a nyilvántartásában szereplő kutatóhelyek számára. A kérdőív kitöltése és megküldése a KSH számára az Országos Statisztikai Adatgyűjtési Programról szóló kormányrendelet (a 2001. évről szóló adatszolgáltatás esetében a 173/2000 (X. 18.) Korm. rendelet) alapján **kötelező** az érintettek számára. A kutatási, fejlesztési tevékenységet végző szervezeteknek, szervezeti egységeknek akkor is eleget kell tenniük adatszolgáltatási kötelezettségüknek, ha valamilyen ok miatt nem kapták meg az említett űrlapok egyikét. Ez esetben a vonatkozó kérdőív és kitöltési útmutató letölthető a KSH honlapjáról, a 2002. évben az alábbi címről:

http://www.ksh.hu/pls/ksh/docs/hun/info/02osap/osap_2001.htm

A jelentést két példányban kell kitölteni; ezek egyikét legkésőbb a beszámolási időszakot követő év március 16-ig (ez évben tehát 2002. március 16-ig) kell megküldeni a **KSH Kultúrstatisztikai osztálya** számára, az **1525 Budapest, Pf. 51.** postacímre. Az adat-szolgáltatással kapcsolatban további felvilágosítás a **06(1)345-6914** telefonszámon kérhető.