

Kristályos és amorf polimerek termikus vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC)

Tárgyszavak: termikus analízis; DSC; kristályos polimer; amorf polimer; átmeneti hőmérsékletek; olvadáspont; üvegesedés; molekulaszervezet; feldolgozás.

Fázisátmenetek és ezek termikus vonzatai

Amikor egy anyag fázisátalakuláson vagy kémiai átalakuláson megy keresztül (pl. olvadás, párolgás, kristálymódosulat-változás, kémiai reakció), hőt ad le vagy hőt vesz fel. *Bizonyos átmenetek a hőmérséklet változásakor lépnek fel, és a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) célja annak megállapítása, hogy milyen hőmérsékleten következnek be ezek az átalakulások, valamint hogy ezekhez az átmenetekhez milyen hőeffektusok kapcsolódnak.* Ezt azzal a hőmennyiséggel mérik, amelyre szükség van ahhoz, hogy a változást szenvedő minta hőmérséklete egyenlő maradjon egy inert referenciámin-táéval. A DSC-t izoterm (állandó hőmérsékletű) üzemmódban stabilitásvizsgálatra is lehet használni úgy, hogy megmérjük pl. az oxidáció beindulásához szükséges időtartam hosszát. A részlegesen kristályos polimerek kristályos-sági fokáról is információt lehet gyűjteni.

Olvadáspont és üvegesedési hőmérséklet

A mérés részletezése előtt célszerű tisztázni a különbséget két lényeges hőmérsékleti jellemző: az olvadáspont és az üvegesedési hőmérséklet között. Az előbbi csak olyan polimerekben jelentkezik, amelyek részlegesen kristályosak, vagyis a makromolekulák legalább részben rendezetten helyezkednek el bennük (ilyen pl. a polietilén, a polipropilén, a poliamid), míg a második az amorf polimerekre jellemző, amelyekben a molekulák teljesen rendezetlenül oszlanak el (ilyen pl. a polisztirol, a PVC).

Az olvadáspont (T_m) az a hőmérséklet, ahol a szilárd polimer folyékonyvá válik. Kismolekulájú szilárd testek átalakulása nagyon gyorsan bekövetkezik, amikor az anyag hőmérséklete eléri az olvadáspontot. Az ilyen átalakulást a termodinamikában elsőrendű fázisátmenetnek nevezik. Hasonló átmenet nyil-

vánvalóan jelen van a részlegesen kristályos polimerekben is, de tekintettel arra, hogy az olvadáspontot számos paraméter befolyásolja (elsősorban a kristályos fázisok mérete és rendezettsége), nem lehet egy éles olvadáspontot kijelölni. Tekintett arra, hogy a molekulák és a kristályok mérete bizonyos eloszlást mutat, és a kristályhibák is sokfélék lehetnek, inkább olvadási tartományról, mint olvadáspontról lehet beszélni, amely a polimer jellegzetességeitől függően szűkebb vagy szélesebb lehet.

Az *üvegesedési hőmérséklet* (T_g) azt a hőmérsékletet jelenti, amely alatt a makromolekulák mozgékonyasága kicsi, az anyag kemény és rideg (üvegszerű), e felett viszont a molekulák mozgékonyasága fokozatosan nő, és végül a rendszer folyadékká alakul át. Ez a folyamat még a részlegesen kristályos polimerek olvadásánál is szélesebb hőmérséklet-intervallumon belül következik be. Mivel a részlegesen kristályos polimerekben mind kristályos, mind amorf részek jelen vannak, az ilyen polimerekben mind olvadás, mind üvegesedési átmenet előfordul.

További fontos termikus jellemző a *kristályosodási hőmérséklet* (T_{cr}), amely az olvadás fordítottját írja le. Kismolekulájú anyagok esetében ez gyakorlatilag megegyezik az olvadásponttal, a polimerekben azonban jelentős hiszterézis figyelhető meg: a kristályosodás általában alacsonyabb hőmérsékleten indul csak meg, mint az olvadás, ami a makromolekulák korlátozott mozgékonyaságának a következménye. Hasonlóan a többi, polimerekben mért átmeneti hőmérséklethez, ez is inkább tartomány, amelynek középpontja függ attól is, hogy milyen sebességgel fűtik vagy hűtik a mintát.

Kristályosság és molekulaszervezet

Azt, hogy egy polimer amorf vagy részlegesen kristályos, elsősorban a polimer kémiai szerkezete határozza meg. Ha a molekulában nagy oldalcsoportok, sok elágazás van, vagy egyszerűen csak szabálytalan a szerkezete, az ömledék lehűtése során nem tud kikristályosodni, ezért rendezetlen marad. *Az amorf polimerek üveges állapotban többnyire átlátszóak és ridegek.* Ha viszont a láncmolekula viszonylag „sima” (nincsenek benne nagyobb elágazások) és szabályos felépítésű, az ömledék hűlésekor rendezett domének alakulnak ki benne, amelyben a molekulaláncok egymással nagyrészt párhuzamosak. A kristályosodás során a lánchibák főleg a kristallitok szélén gyűlnek fel, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze, ezért beszélünk *részlegesen kristályos polimerekről*. A többfázisú szerkezet miatt a *részlegesen kristályos polimerek többnyire átlátszatlanok vagy vékony rétegben áttetszőek.* (Az áttetszőség mértéke függ a kristályos részek méretétől). *A részlegesen kristályos polimerek általában szilárdabbak, keményebbek és ütésállóbbak, mint az amorf polimerek. Jobb a hőállóságuk, vegyszerállóságuk, kevésbé érzékenyek a feszültségkorrózióra. A nagyobb szakadási nyúlás lehetővé teszi bepattanó kötések vagy hátrametszések alkalmazását is.* A részlegesen kristályos polimerek kristályosságai

foka általában 30 és 60% között van. A növekvő kristályossági fok az alábbi terméktulajdonság-változásokat eredményezi:

- növekvő szakítószilárdság és merevség (modulus),
- kisebb duzzadás oldószerben,
- jobb gáz- és gőzzáró képesség,
- csökkenő ütésállóság, szakadási nyúlás és átlátszóság,
- növekvő hajlam a vetemedésre.

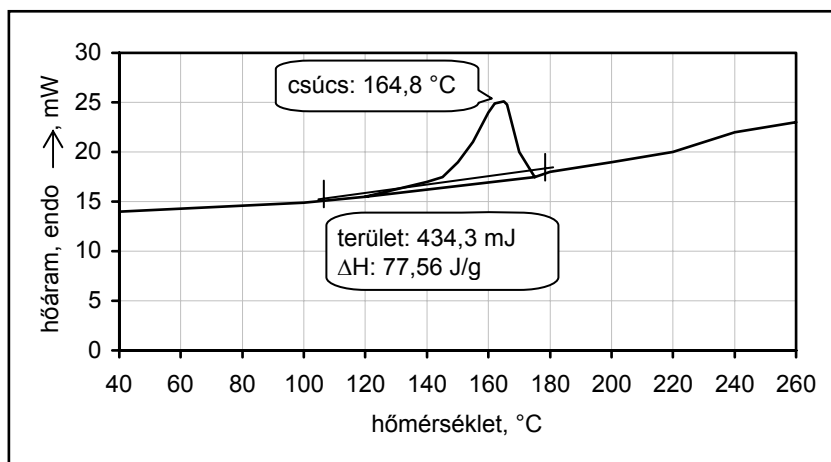
A feldolgozási körülmények hatása a kristályosságra

A részlegesen kristályos polimerekben a kristályos fázis olvadásának melegítéskor többlethőigénye, lehűtéskor pedig a kristályosodásnak többlethőleadása van az amorf polimerekhez képest. A fázisátmenet során a sűrűség is változik: a kristályos fázis nagyobb sűrűségű, mint az amorf fázis vagy az ömledék. Ezért *a részlegesen kristályos polimerek zsugorodása általában nagyobb, mint az amorfaké: a kristályosaké 1,5–2,5%, az amorfaké 0,4–0,8%. A kristályos polimerekben ehhez járul még egy kb. 1%-os utózsugorodás (az utókristályosodás következményeként), ami amorf polimereknél teljes mértékben hiányzik.* Ezt figyelembe kell venni a szerszámok tervezésekor és a feldolgozási körülmények megválasztásakor. Kristályos polimerek fröccsöntésekor erős hőelvonásra van szükség, ami rövid ciklusidőket eredményez. A temperálásnak egyenletesnek kell lennie, hogy a termék egyenletesen kristályosodjék – ilyenkor ugyanis kisebb a vetemedési hajlam. A kristályos és az amorf polimerek eltérő zsugorodására különösen akkor kell tekintettel lenni, ha egy kristályos polimerekre kifejlesztett szerszámot valamilyen okból amorf polimerek fröccsöntéséhez akarnak használni vagy fordítva. *A kristályos polimerek feldolgozásának másik jellegzetessége, hogy szűkebb a feldolgozási hőmérséklet-tartomány, az ún. „feldolgozási ablak”, mivel az ömledék-hőmérséklet és a megszilárdulási hőmérséklet között kisebb a különbség, mint az amorf polimereknél.* Ezért gyorsabban reagáló, pontosabb hőmérséklet-szabályozásra van szükség a plasztifikáló hengerben és a szerszámon belül a fűtött csatornában. A nagyobb térfogatváltozás miatt az utónyomási fázisnak nagyobb hatása van a terméktulajdonságokra. Éppen ezért az anyaggyártók által ajánlott utónyomást és ennek időtartamát pontosan be kell tartani. A ciklusidőt rövidíti az a tény, hogy már nem sokkal a megszilárdulási hőmérséklet alatt a termék olyan szilárd, hogy akár ki is lehet venni a szerszámból – amennyiben ez nem jár vetemedéssel.

A DSC berendezés felépítése és a mérés elvei

A kristályos és amorf polimerek hőtani viselkedését tanulmányozó DSC készülékekben két kis (kb. 1 cm átmérőjű) mintatartót használnak, amelyekhez két független fűtőrendszer tartozik. Az egyik mintatartóban van a minta, a má-

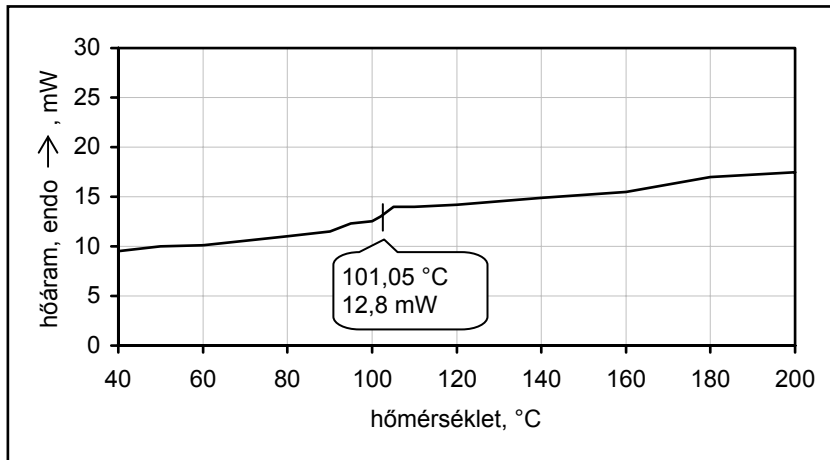
sikban az inert kontrollminta. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a hőmérséklet-szabályozó program kétféle módon „kezeli” a mintákat. Az egyik egy egyszerű lineáris hőmérsékletprogram, amely két adott hőmérséklet között egyenletes sebességgel változtatja a hőmérsékletet. A másik program arról gondoskodik, hogy ha a mintát tartalmazó mintatartó hőmérséklete valamilyen benne zajló fizikai vagy kémiai folyamat miatt eltérne a másiktól, akkor annyi hőt ad hozzá (vagy von el), hogy a két mintatartó között ne legyen hőmérséklet-különbség. Ez pl. azt jelenti, hogy ha a minta megolvad és hőt von el, akkor több hőmérsékletet vesz fel a fűtőrendszerből, hogy azonos hőmérsékleten maradjon a másik mintatartóval. Ezzel a módszerrel közvetlenül megmérhető az anyag által fölvevett vagy leadott energiamennyiség. Ezt az energiamennyiséget ábrázolják folyamatosan a referenciaanyag hőmérsékletének függvényében. Olvadáskor endoterm, kristályosodáskor exoterm csúcsot kapnak (1. ábra), és hagyományosan a csúcshőmérsékletet tekintik az átmenet hőmérsékletének. Az üvegesedés nem elsőrendű fázisátmenet, ott az energia-hőmérséklet görbe meredeksége, a hőkapacitás változik meg a hőmérséklet függvényében (2. ábra). A kristályosodás vizsgálatokor egyenletesen hűtik a rendszert és mérik a felszabaduló hőt – ilyenkor is a csúcs hőmérsékletét tekintik a kristályosodás hőmérsékletének (3. ábra). (Az, hogy az exoterm és endoterm csúcsok milyen irányba mutatnak, a készülékgyártó által alkalmazott konvenció függvénye).



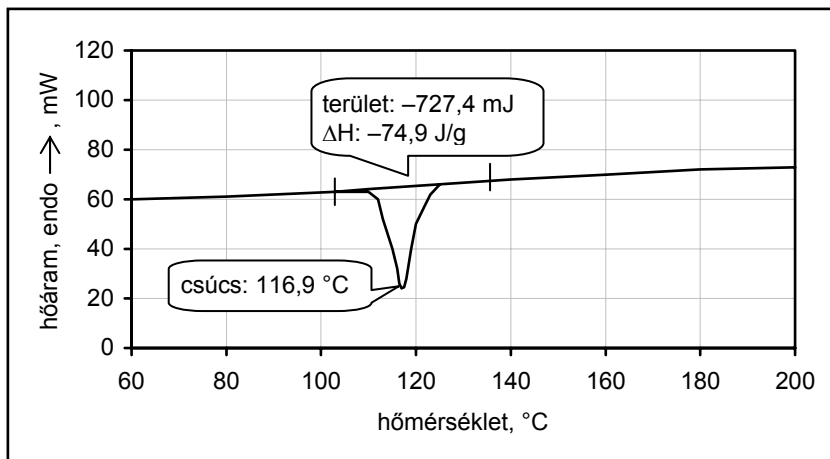
1. ábra
Az endoterm
csúcs olvadást
jelez

A fázisátmenetek vizsgálatokor a mintatartókat többnyire inert gázáramban tartják, hogy lehetőleg el lehessen kerülni a nem kívánatos reakciókat (pl. az oxidációt), ez ugyanis olyan hőjelenséget produkálna, amely nem az anyagból származna, ezért félrevezető lenne. (Ez természetesen nem vonatkozik arra a helyzetre, amikor éppen az oxidatív stabilitást vizsgálják izoterm körülmények között). Ha kristályos olvadást vagy kristályosodást akarnak mérni, általában 10 mg minta elegendő. Mivel az üvegesedési átmenet kevés-

bé éles, ott legtöbbször 20–30 mg-os mintát alkalmaznak. (Különösen igaz ez akkor, ha a polimer még szervesen töltőanyagot is tartalmaz).



2. ábra
Az alapvonal eltolódása üvegesedési átmenetet jelez



3. ábra
Az exoterm csúcs kristályosodást jelez

Fontos a jó mintavétel. A mintát granulátumból vagy késztermékből is vehetik. A mintatartó lezárása előtt meg kell nézni, hogy nincsenek-e éles sarkok a mintán, amelyek megakadályoznák, hogy a minta jól felfeküdjön a mintatartó felszínére. A jó reprodukálhatóság érdekében a mintának lehetőleg egy darabból kell állnia, és nem több kisebb darabból. A mintának minél nagyobb felületen érintkeznie kell a mintatartó felszínével. A mintatartók leginkább alumíniumból készülnek, és többféle alakban is kaphatók a felhasználás jellegétől függően. A mérés előtt pontosan meg kell határozni a minta tömegét, hogy a meghatározott hőmennyiségből anyagspecifikus értékeket lehessen számolni (pl. olvadáshő vagy kristályosodási hő). A minta tömegét mérés előtt meg kell adni a berendezésnek, és akkor a mért értéket eleve J/g értékben adja meg. További fontos mérési paraméter a kiindulási és a végső hőmérséklet, valamint a fűtés (vagy hűtés) sebessége, amely többnyire 10 vagy 20 °C/min.

A hőre lágyuló műanyagok többségét szobahőmérséklettől felfelé mérik, de pl. elasztomerek esetében, amelyek átmenetei többnyire szobahőmérséklet alatt vannak, speciális hűtőegységre van szükség, hogy szobahőmérséklet alól indíthassák a mérést. Természetesen többszörös ciklusokat is be lehet állítani, többféle hűtési és fűtési sebességgel (pl. kristályosodási vizsgálatok esetében). Az első kimelegítéskor a befagyott feszültségek hatása is meghatározható (amelyek pl. gyors lehűtés miatt alakultak ki). Az első kimelegítés után programozva hűthető a minta, és ilyenkor a második kimelegítéskor már előletről független anyagjellemzőket kapnak.

A DSC eredmények felhasználása

A DSC mérés több információt is szolgáltat, mint egyszerűen az átmeneti hőmérsékleteket és a hozzá tartozó hőeffektusok nagyságát. Ha egy ismeretlen anyagot vizsgálunk, rögtön kiderül, hogy az amorf vagy részlegesen kristályos. *A T_m vagy a T_g értékéből táblázatok felhasználásával már behatárolható a polimerfajta.* Persze a DSC nem egyenértékű egy olyan pontos analitikai módszerrel, mint pl. az IR spektroszkópia, amely sokkal részletesebb információt szolgáltat a vizsgált polimer szerkezetéről. Bizonyos értelemben viszont az DSC informatívabb, mint az IR, mert a *keverékek DSC görbéin a komponensekre vonatkozó információ (többnyire) elkülönülten és nem átfedő módon jelentkezik* (feltéve, hogy a komponensek átmenetei elég távol vannak egymástól, és a mennyiségi arányok nem nagyon eltérőek). Ilyenkor *a keverék egyes komponensei szinte egymástól függetlenül is vizsgálhatók.* Ha pl. két kristályos polimert kevernek össze (pl. PE és PP), két olvadási csúcsot kapnak, ha pedig két amorf polimert (pl. ABS és PC), akkor két üvegesedési átmenetet. Ha egynemű részlegesen kristályos polimert vizsgálunk, akkor megfelelő feltételek mellett mind a kristályos, mind az üvegesedési átmenetet észlelni lehet. A részlegesen kristályos polimerek olvadáshőjéből következtetni lehet a kristályosság mértékére, hiszen az olvadásban csak a kristályos fázis vesz részt, az amorf nem. A kristályosság kiszámításához ismerni kell a 100%-ban kristályos polimer olvadáshőjét is – amely ugyan elméleti érték, mert ilyen minta nem létezik, de extrapolációval többnyire megállapítható és kézikönyvekben megtalálható. Általánosságban elmondható, hogy a DSC nagyon hasznos kiegészítő információkkal szolgálhat az IR-hez képest, különösen keverékek vizsgálatakor.

Dr. Bánhegyi György

Bertucci, M.: DSC analysis to polymers. = Macplas International, 3. sz. 2004. aug. p. 40–41.

Schepper, B.; Ewering, J.: Deutliche Unterschiede Teilkristalline und amorphe Kunststoffe. = Plastverarbeiter, 54. k. 12. sz. 2003. p. 40–41.