

A poliamidok degradációja és stabilizálása

Az első igazán sikeres hőre lágyuló műanyag a PVC mellett a poliamid a legendás nylonharisnya alapanyagaként lett népszerű. A poliamidok feldolgozás közben könnyen degradálódnak, ezért a stabilizálás többféle módját fejlesztették ki. A PA-hulladék újrahasznosítása is a degradáció révén visszanyert alapvegyületek felhasználásán alapul. A fröccsöntés alatti termooxidatív bomlás visszaszorítására megvizsgálták a polimer oxigénmentesítésének és az inert atmoszférában végzett feldolgozás lehetőségeit.

Tárgyszavak: poliamid; tudománytörténet; degradáció; stabilizálás; hulladékhasznosítás; fröccsöntés; oxigénmentesítés; inert gáz.

A poliamidok felfedezése ma már történelem

Az **E.I. DuPont de Nemours** cég 1928-ban a Harvard Egyetemről hívta meg Wallace H. Carothers kémikust, hogy vezesse kutatási osztályukat. Ez akkoriban meglehetősen szokatlan lépés volt, hiszen a cégek az alapkutatást drága és kockázatos szórakozásnak tekintették, és kevesen gondolták volna, hogy a DuPont lépése olyan hamar megtérül. Carothers érdeklődési területe a polikondenzációs reakciókkal előállítható lineáris hőre lágyuló polimerek, elsősorban a savak és alkoholok reakciójával előállítható poliészterek, valamint a savak és aminok reakciójával előállítható poliamidok voltak. Az alifás dikarbonsavak és diolok reakciójával előállított poliészterek között akad ugyan egy-két érdekes típus, de egyik sem tűnt vonzónak az ipar számára. Annak ellenére, hogy az 1920-as évek végén és az 1930-as évek elején igen sok szintézist elvégzett, Carothers nem foglalkozott a később nyerőnek bizonyult aromás dikarbonsavval, a tereftálsavval, ezért nem ő lett a poli(etilén-tereftalát), a PET feltalálója. Nagyobb sikere volt az alifás dikarbonsavak és diaminok kombinációjával. Itt is sok vegyületpárt kipróbált, de gyakorlati szempontból a legsikeresebbnek az adipinsav [HOOC-(CH₂)₄-COOH] és a hexametilén-diamin [H₂N-(CH₂)₆-NH₂] reakciójában kapott polimer bizonyult. A kereskedelmi léptékű előállításához vezető út azonban meglehetősen göröngyös volt. A szálhúzási technológiát is a semmiből kellett kifejleszteni, beleértve a nyújtásos orientációt is, amire a fizikai tulajdonságok javítása miatt volt szükség. Egy meg nem erősített legenda szerint ezt úgy fedezték fel a tudósok, hogy az eredetileg ragadós anyagot a falhoz vágták, és amikor lehúzták, akkor vették észre, hogy a keletkezett szálak figyelemre méltó javulást mutatnak. Akár így volt, akár nem (Carothers akkor biztosan nem volt a laborban!) a kulcsfontosságú felfedezés felgyorsította az anyagban rejlő kereskedelmi lehetőségek kiaknázását. A *Nylon 66*-nak elkeresztelt anyag (mai, európai jelöléssel PA66 vagy poliamid 66, ahol a számok a két

komponensben jelen levő szénatomok számára utalnak) hamarosan a műszál- és a mesterséges selyemfejlesztés középpontjába került. Az anyaggal kapcsolatban minden új volt, a nyersanyagok előállításától a szálhúzásig. A DuPont további kockázatot vállalt azzal, hogy már a nagy gazdasági válság alatt komoly gyártási kapacitást épített ki az új polimer előállítására.

A poliamidból először horgászszinórt, hálót megfogkefét készítettek, de ahogy fejlődött a szálhúzási technológia, és sikerült egyre vékonyabb szálakat húzni, *1939-ben a New York-i világkiállításon bemutatták a nylonharisnyát*. Az amerikai hölgyek nagy bánatára azonban hamarosan megkezdődött a második világháború, és a megtermelt poliamid nagyobb részét hevederek és ejtőernyők gyártására használták.

Németországban közelről követték Carothers munkáját, és annak érdekében, hogy megkerüljék a DuPont szabadalmát, az **I.G. Farben**-nél a laktámok felhasználását vizsgálták poliamidok előállítására, és hamarosan előálltak saját poliamidjukkal, a kaprolaktám polikondenzációjával előállított *Nylon 6*-tal (mai elnevezése poliamid 6, ahol az egyjegyű szám a laktámból való előállítást, értéke pedig a szénatomok számát jelzi).

A II. világháború után számos további poliamidot állítottak elő, amelyeket már nemcsak szálgyártásra, hanem egyéb módszerekkel műszaki műanyagként is fel lehetett dolgozni.

Poliamidok degradációja

Már a fejlesztés elején felfigyeltek arra, hogy hő és fény jelenlétében az alifás poliamidok hajlamosak az elszíneződésre, amelyet a fizikai jellemzők romlása követ. Voltak azonban olyan minták is, amelyek jelentős mértékben elszíneződtek, anélkül, hogy a molekulatömeg vagy a mechanikai jellemzők (szakító- és hajlítószilárdság, ütésállóság) jelentős mértékben romlottak volna. Ez azt jelzi, hogy a színes funkciós csoportok (kromoforok) már a degradációs folyamat elején megjelennek, ezért ezek azonosítása fontos információval szolgálhat a degradációs folyamat kezdetéről, és segítséget nyújthat annak megelőzéséhez is.

Mint annyi más polimerben, a poliamidokban is azzal indul a termooxidatív degradáció, hogy valamilyen iniciáló reakció hatására hidrogén szakad le a főláncról, majd az így létrejött alkilgyök a levegő oxigénjével reagálva peroxigyököt képez. A peroxigyök újabb hidrogént szakít le a láncról és hidroperoxiddá alakul. A hidroperoxid könnyen alkoxi- és hidroxilgyökké hasad, amelyek mindketten újabb hidrogént tudnak leszakítani a főláncról. Ez az úgynevezett *autooxidációs láncreakció* lényege. Az első kérdés annak megválaszolása volt, hogy van-e olyan hely a polimerláncban, ahonnan a többinél könnyebben leszakítható a hidrogén, hiszen akkor nagy valószínűséggel onnan indul el a folyamat. Volt, aki úgy gondolta, hogy minden metilénecsoport kb. egyforma valószínűséggel reagál, mások azonban elméleti alapon azt várták, hogy a nitrogén melletti metilén a legreaktívabb. Ebből a feltételezésből kiindulva megpróbálták különféle reakciósémákat kidolgozni a kromoforok megjelenésének magyarázatára. Az egyik lehetséges út az, hogy a hidrogénlehasadás után telí-

tetlen $>C=N$ - (azometin) csoportok képződnek, amelyek polimerizációra is képesek, és elszíneződést okozó konjugált kettős kötések alakulhatnak ki a képződő oligoenimin szakaszokban. Színes oligomerek képződhetnek egy láncon belül is, ami magyarázza, hogy miért figyelhető meg jelentős elszíneződés a fizikai tulajdonságok lényeges romlása nélkül is (ugyanis a mechanikai jellemzőket meghatározó főláncok hossza nem változik szignifikánsan). Később azonban a lánchasadás egyre gyakoribbá, sőt dominánssá válik, és ez már jelentős molekulatömeg-csökkenést és tulajdonságromlást eredményez. *30–40%-os molekulatömeg-csökkenés esetén a mechanikai jellemzők romlása már katasztrofális mértéket ölt.*

Oxigén távollétében, sőt bizonyos fokig a fent említett reakció folyamánként nem gyökös lánchasadásra is sor kerülhet. Ebben az esetben a hidrogéntranszfert gyűrűs (rendszerint hattagú) közti termékek segítik. Ez a „farkába harapó kígyó” modell magyarázza a kisebb tagszámú gyűrűs monomerek, dimerek, trimerek lehasadását. A PA6 esetében ilyen mechanizmussal képződik a kaprolaktám, amely a szintézis kiinduló anyaga volt, tehát tulajdonképpen depolimerizációról, az eredeti szintetikus folyamat megfordításáról van szó. A kaprolaktám leválása a láncvégről viszonylag gyors folyamat, a lánc közepéről lényegesen lassúbb. Ha nem oxidatív a degradáció, a PA6 túlnyomórészt ezeken a reakciókon keresztül bomlik le termikusan, és ez a reakció a hagyományos antioxidánsokkal nem akadályozható meg.

A fotodegradáció, illetve fotooxidáció során a reakció függ az alkalmazott fény hullámhosszától és attól, hogy milyen és mennyi kromofor alakult már ki a polimerben az előzetes termooxidatív degradáció során. Kis hullámhosszú sugárzás során maga az amidcsoport is kromoforként viselkedik, de nagyobb hullámhosszknál a szennyeződések és a degradáció során keletkezett polikonjugált részletek nyelik el a fényt. A lánchasadást itt is gyökös és nem gyökös folyamatok vegyesen okozzák, bár a reakcióutak valamelyest eltérnek a termooxidatív reakcióban bekövetkező folyamattól.

A poliamidok stabilizálása

Az poliamidra specifikus első stabilizátort szinte véletlenül találták fel. Amikor a poliamidokat felfedezték, az ilyen magas hőmérsékleten olvadó polimerek feldolgozhatóságának vizsgálata még épp hogy csak megkezdődött, és próbálkoztak másfajta (nem ömledékalapú) feldolgozástechnikákkal is, például oldószeres öntéssel és szálhúzással. A poliamidokat a jelen levő nagy mennyiségű hidrogénhid miatt azonban csak igen toxikus, drága és magas forráspontú oldószerekben sikerült feloldani, tehát ez az út nem volt járható. Az oldószeres út ugyanis drágává tette volna a feldolgozást, és nehéz lett volna eltávolítani az oldószermaradványokat. Felfedezték viszont, hogy a poliamidok egyszerű, olcsó oldószerekben (pl. kisebb molekulatömegű alkoholokban) is feloldhatók, ha viszonylag nagy mennyiségű rézszó van jelen. Noha az így kapott polimerek elszíneződtek a rézionok jelenléte miatt, ellenállóbbak lettek a foto- és termooxidációval szemben. Az I.G. Farben kutatói ebből a megfigyelésből kiindulva kiderítették, hogy ezek az adalékok már 1 %(m/m) alatti mennyiségben is hatásosak.

Az 1950-es és 60-as években úgynevezett kostabilizátorok (alkálifém-halidok, -foszfátok és -acetátok) segítségével olcsó és hatékony stabilizátorrendszereket fejlesztettek ki. Ezeket még ma is használják, annak ellenére, hogy kissé elszínezik az alapanyagokat, és mivel jól oldódnak vízben, kilúgozódhatnak a minta felszínéhez közeli rétegből, ha a termék folyamatosan vízzel érintkezik.

Az maga egy talány volt, hogy a rézsók miért stabilizálják a poliamidokat, hiszen az átmeneti fémsók (különösen a rézsók) a legtöbb műanyag (pl. a poliolefinok) oxidációját inkább gyorsítják, mint lassítják. A jelenség megoldásához a kulcsot éppen az adta, hogy a rézsók javítják a poliamid oldhatóságát – feltehetőleg azért, mert komplexet képeznek az amidcsoportokkal és gyengítik a köztük kialakuló hidrogénhid-kölcsönhatást. Ezt a sejtést azonban csak néhány éve sikerült igazolni. Kiderült, hogy a rézionok nemcsak az amidcsoportokkal, hanem az N-vicinális szénatomokon képződő hidroperoxicsoportokkal is komplexet képeznek, és segítik azok nem gyökös lebontását „ártalmatlan”, az autooxidációs láncreakcióban részt nem vevő származékká. A rézsókkal elért kezdeti sikerek bizonyos fokig gátlón hatottak a további stabilizátorok kifejlesztésére. Annak ellenére, hogy 1950 és 1980 között számos szabadalom jelent meg a legkülönbözőbb vegyületcsoportok hatékonyságával kapcsolatban, csak az 1990-es években vizsgálták meg szisztematikusan az olyan hagyományos antioxidánsok hatását poliamidokban, mint a gátolt fenolok, az aromás aminok vagy a piperidinszármazékok.

A gátolt fenolok és az aromás aminok úgynevezett láncmegszakító donor típusú primer antioxidánsok, amelyek elsősorban azzal hatnak, hogy megkötik a hidroperoxygyököket és átalakítják őket nem gyökös vegyületekké. További előnyük, hogy az első reakció után származékaik még további aktív csoportokat képesek megkötni. A gátolt fenolok kevéssé hatékonyak poliamidokban, ami nagyrészt annak köszönhető, hogy ezek a vegyületek a poliamidok feldolgozási hőmérsékletén maguk sem elég stabilak. Az aromás aminok jó hatásfokúak ugyan, de egyrészt maguk is színesek, másrészt vízzel könnyebben extrahálhatók, mint más szerves stabilizátorok.

A piperidinszármazékok (amelyeket inkább HAS – gátolt amin stabilizátor néven ismertek) jó stabilizátorok ugyan, de az oxidáció kezdeti szakaszában nem elég hatékonyak. Ennek az az oka, hogy a piperidinben jelen levő $>NH$ csoport gyenge stabilizátor, kielégítő hatást csak a belőle képződő $>N-O$ nitroxilgyök vagy az $>N-OH$ hidroxilamin-csoport fejt ki, amelyek csak bizonyos fokú oxidáció eredményeképpen alakulnak ki. A gátolt amin stabilizátorok különösen akkor hatnak jól, ha kémiaiilag beépítik őket a polimerláncba. A gátolt aminok különösen fotostabilizátorként váltak be. Az olyan más fotostabilizátorok, mint a 2-hidroxi-benzofenon származékok vagy a 2(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazolok, amelyek elsősorban UV-abszorberek, nem működnek olyan jól a poliamidokban, mint más polimerekben (pl. poliolefinokban). Ez valószínűleg részben összeférhetőségi problémákkal, részben azzal magyarázható, hogy a poliamidok hidrogénhidakban gazdag szerkezete gátolja azokat a mechanizmusokat, amelyek segítségével ezek a stabilizátorok kifejtik hatásukat. További új fotostabilizátorok (pl. hidroxifenil-triazinok, ciklikus iminoészterek, oxálsav-diarilamidok és fahéjsavamidok) kipróbálása poliamidokban még folyamatban van.

Vannak további adalékok, amelyek azzal fejtenek ki pozitív hatást, hogy semlegesítik a poliamidláncok végcsoportjait. Nem arról van szó, hogy az amin vagy a karboxil végcsoport kedvezőbb lenne, mindkettővel vannak problémák. A legjobbak azok az adalékok, amelyek e csoportok bármelyikét vagy inert végcsoporttá alakítják, vagy legalábbis csökkentik a reakcióképességüket.

A poliamidok kémiai újrahasznosítása

A szerves kémiából jól ismert, hogy az észter- és az amidképződés megfordítható reakció, ezért logikusnak tűnik, hogy a selejtes gyártási tételekből vagy a felhasználási élettartam lejárt után képződő poliamidhulladékokból hidrolízissel visszanyerhetők az értékes kiindulási nyersanyagok. Az egyszerű kismolekulájú amidok reakciójának megfordítása persze jóval egyszerűbb, mint a makromolekuláké, mindenesetre a DuPont már a poliamidok fejlesztése idején szabadalmaztatott savas és bázisos hidrolitikus eljárást a kiindulási anyagok visszanyerésére a polimerből. Ezek az eljárások azonban energiaigényesek voltak, nem szolgáltatott elég tiszta termékeket, és sok melléktermék képződött. Akkoriban még nem volt olyan sok műanyag hulladék és a környezetvédelmi előírások sem voltak olyan szigorúak, mint manapság. Az 1990-es években azonban már ismét komolyan foglalkoztak a kémiai újrahasznosítással, különösen a *PA6 termékekével, ahol depolimerizációval visszanyerhető a kaprolaktám, mint kiindulási anyag*, és nem dikarbonsavak és diaminok elegye keletkezik, mint a PA66 esetében. A problémát műszakilag félüzemi és üzemi méretben is megoldották, az ugráló nyersanyagárak miatt azonban az eljárás gazdaságossága még nem egyértelmű, és az eljárás eddig nem valósult meg ipari méretekben. Tovább folyik az olyan eljárások keresése, amelyekkel csökkenthető a lebontás energiaigénye, és ezen belül nagy hangsúlyt kapnak a különböző enzimes eljárások.

Poliamidok lokális oxidációja a fröccsöntés alatt

Sok műanyagterméknél biztonsági, esztétikai vagy egyéb okokból nagyon fontos, hogy a termék hosszú ideig megőrizze eredeti vagy azt megközelítő tulajdonságait. Jól ismert, hogy a műanyagokat ömledék formájában dolgozzák fel, aminek során termikus és mechanikai (elsősorban nyíró) igénybevételnek vannak kitéve. A termikus energia növeli az atomok rezgésének amplitúdóját, és végül a kémiai kötések felbontásához vezet. A mechanikai feszültség (elsősorban a nyírás) a láncmolekulák közepe táján a legnagyobb, az is a kötések felbomlásához vezet. A kovalens kötésű főláncú polimerekben mindkét folyamat gyökképződést eredményez, ami a levegő oxigénjével kombinálva megindítja az autooxidációs láncreakciót, de adott esetben keresztkötések képződéséhez is vezethet.

A műanyagömledék főleg a plasztikálás során érintkezik a levegővel, de a kompressziós zóna megakadályozza a légzárványok továbbjutását a csigacsücs felé, ezért oda már csak a műanyagban oldott oxigén jut el. Az oxigén oldhatósága a különböző műanyagömledékekben függ a hőmérséklettől, a nyomástól és kismértékben a mű-

anyag típusától. A termikus, termooxidatív és mechanikai okokra visszavezethető degradáció elsősorban a molekulatömeg megváltozásában, elszíneződésben és ridegedésben jelentkezik. Az öregedést kiváltó termikus és mechanikai feszültségek a feldolgozás során elkerülhetetlenek, legfeljebb mértékük csökkenthető, de sokszor csak a gazdaságosság és a feldolgozhatóság (és így a terméktulajdonságok) rovására. Vékony falú termékek gyártásakor a rövid ciklusidő csak gyors csigamozgás mellett érhető el, ami növeli a nyíró igénybevételt. Mikrofröccsöntéshez kis viszkozitás szükséges, ami a hőmérséklet emelését igényli, ez pedig növeli a termikus terhelést. A műanyagokhoz adott antioxidánsok és stabilizátorok lassítják ugyan a reakciót, de a láncreakció iniciálását nem tudják megakadályozni, és idővel el is fogynak az anyagból. A stabilizátorok mennyiségét sok tényező korlátozza az ártól az egyéb tulajdonságok módosulásán keresztül a biztonsági tényezőig (pl. orvosi műanyagok, gyógyszerészeti és élelmiszeripari csomagolások), ezért amennyire lehet, meg kell próbálni anyagkímélő feldolgozási körülményeket kialakítani. Az is megoldható, de nem olcsó megoldás, hogy a levegő oxigénjét valamilyen inert gázzal, pl. argonnal szorítsák ki – és még ez sem biztosítja, hogy csak a tisztán termikus degradáció játszódjon le.

Egy vizsgálatban arra keresték a választ, hogy milyen hatással van a műanyagban oldott oxigén a degradációra, és hogy a feldolgozás melyik fázisában következik be leginkább termooxidatív degradáció.

A fröccsöntés alatt bekövetkező oxidáció vizsgálata

A vizsgálatokhoz a **BASF AG Ultramid A3K** típusú PA66 termékét használták, amelyben fenoltípusú antioxidánsok vannak. A feldolgozó gép egy **Boy 12A** típusú mikrofröccsöntő gép volt, amelyre olyan egységeket is felszereltek, amelyek lehetővé tették a műanyagból az oxigén előzetes eltávolítását, ill. helyi inert atmoszférát biztosítottak. Az evező alakú fröccsöntött szakítópróbatestek méretét a szabványoshoz képest 1:8 arányban kicsinyítették (teljes hossz 170 mm helyett 28 mm; a pálcza középső párhuzamos oldalú szakaszának hossza 80 mm helyett 10 mm, szélessége 10 mm helyett 1,25 mm). Valamennyi próbatest készítésekor állandó volt a szerszámhőmérséklet (80 °C), a torlónyomás (100 bar), a fröccssebesség (100 mm/s), az utónyomás (400 bar) és az utónyomás ideje (2 s). A termikus, ill. mechanikai hatás erősségét befolyásoló néhány paramétert kétféle, alacsony és magas szinten állítottak be (1. táblázat).

1. táblázat

A termikus és mechanikai hatás erősségét befolyásoló feldolgozási paraméterek alacsony és magas szintje

| Paraméter | Egység | Alacsony | Magas |
|---------------------|--------|----------|-------|
| Ömlédkékhőmérséklet | °C | 290 | 310 |
| Ciklusidő | s | 30 | 60 |
| Csigafordulatszám | 1/min | 200 | 400 |

Az oxidáció mértékét kétféle módszerrel próbálták korlátozni. Az egyik esetben a granulátumot vákuumszekrényben gáztalanították (14 h, 80 °C, 1 mbar), majd az atmoszférát argonra cserélték. A vákuumszekrényben gáztalanított granulátumot úgy juttatták be a fröccsgépbe, hogy közben nem érintkezhetett levegővel. A második esetben az egész fröccsegységet argonatmoszférába helyezték, hogy kívülről se jusson oxigén a rendszerbe. Oxigénérzékelővel mérték az oxigén mennyiségét az argonnal elárasztott térrészben, és azt minden esetben 1 %(V/V) alattinak találták. Az oxigénmentességnek négy fokozatát alakították ki, ezeket a 2. táblázat ismerteti. Azokban az esetekben, amikor nem oxigénmentesítették a polimert, normál szárítást használtak (80 °C, 4 h levegőben) a gyártó ajánlásának megfelelően. A víztartalmat Karl Fischer titrálással ellenőrizték és a szárítás után 0,1 %(m/m) alatti értéket kaptak.

2. táblázat

Feldolgozási körülmények az oxigén különböző mértékű kizárásával

| Sorszám | Fokozat | Alkalmazott intézkedések |
|---------|----------------------------|---|
| 1. | Oxigénmentesítés nélkül | Feldolgozás levegőben, hagyományos szárítással |
| 2. | Teljes oxigénmentesítés | Feldolgozás inert atmoszférában a polimer előzetes oxigénmentesítésével |
| 3. | Polimer oxigénmentesítése | Feldolgozás levegőben a polimer előkezelésével |
| 4. | Henger oxigénmentesítése | Plasztifikálás inert atmoszférában, normál szárítással |
| 5. | Szerszám oxigénmentesítése | Szerszám és fúvóka inert atmoszférában, normál szárítással |

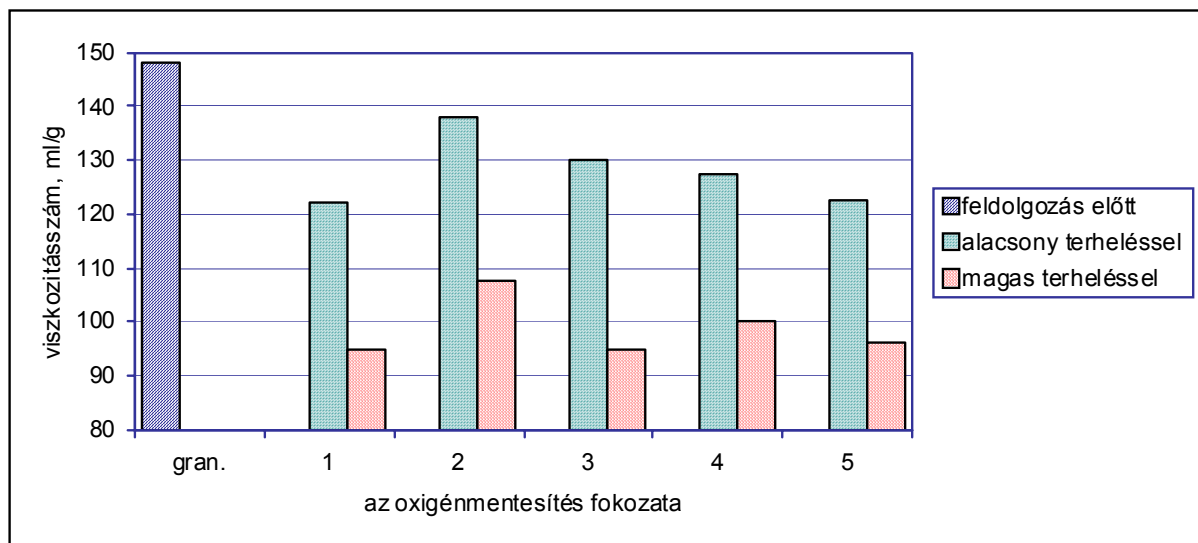
A polimer oxigéntartalmát úgy határozták meg, hogy két csappal ellátott üveg-edénybe bemérték 50 g polimert, a teret átöblítették argonnal, majd a csapokat lezárva oxigénszenzorral mérték az argonban megjelenő oxigén koncentrációját. Mivel a mérőedény térfogata sokkal nagyobb volt a polimerénél, egyensúlyi feltételek mellett gyakorlatilag teljes deszorpcióval lehetett számolni. Szobahőmérsékleten az egyensúlyi deszorpcióhoz 250–300 órára volt szükség.

A degradáció mértékére a viszkozitás változásából következtettek: a csökkenő viszkozitás csökkenő átlagos molekulatömeget jelez. A viszkozitátszámot az ISO 1628-3 szabvány szerint 96 %(V/V)-os kénsavban mérték. A mechanikai jellemzőket az ISO 527 szerint, de a csökkentett próbatestmérethez illeszkedő sebességgel (5 mm/min) mérték, fröccsszáraz állapotban [$<0,1$ %(m/m) víztartalom mellett]. A szakítógörbéből meghatározott modulus és a 10 Hz-es dinamikus modulus jó egyezést mutatott.

Az oxidáció mértékének hatása a polimer jellemzőire

A 14 órás 80 °C-os hőkezelés 1 mbar vákuum alatt gyakorlatilag teljesen eltávolította a műanyagban levő oxigént, legalábbis a deszorpciós méréssel nem sikerült további oxigén jelenlétét kimutatni. A viszkozitásmérés nem mutatott különbséget az

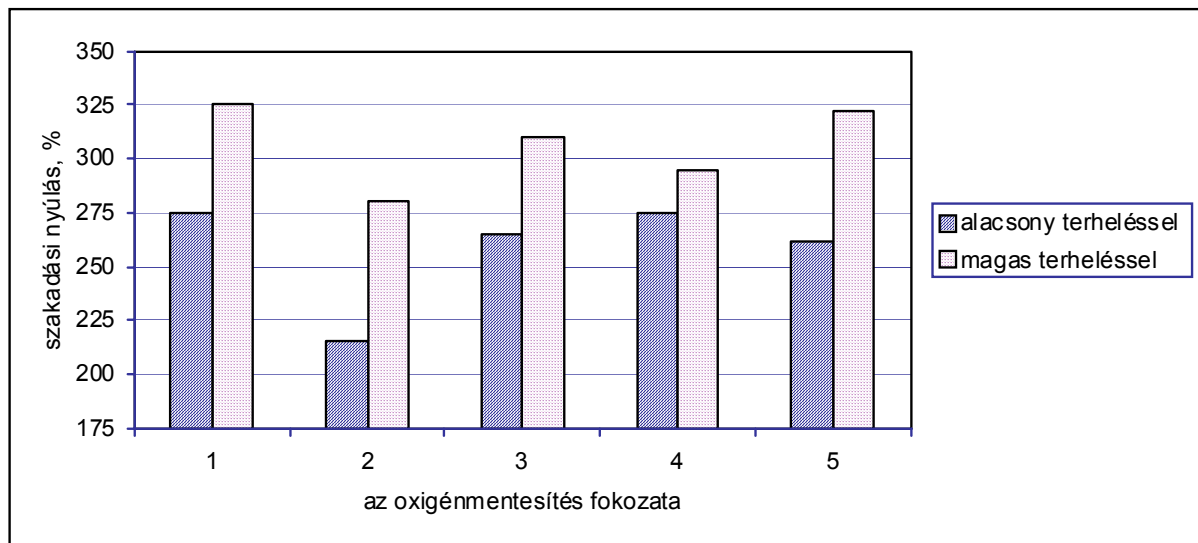
alappolimer, a normál módon szárított polimer és a vákuumkezelt polimer között, vagyis az előkezelések hatására nem következett be molekulatömeg változásával járó degradáció. Az alappolimer viszkozitásszáma $[\eta]$ 148 ml/g volt, amely a különböző körülmények között végzett feldolgozás hatására csökkent, vagyis degradáció következett be (1. ábra). Látható, hogy szignifikáns különbségek mutatkoznak az eltérő körülmények között. A legnagyobb mértékű degradáció a normális feldolgozás során következik be (1), amikor semmilyen erőfeszítést nem tettek az oxigén kizárására. A szerszámból történő oxigénkizárás (5) alig jár jobb eredménnyel, amiből az az eléggé magától értetődő következtetést vonható le, hogy a *degradáció nagyobb része még a szerszám előtt megy végbe*. Ennek oka az lehet, hogy a hűlés gyors és a levegővel való érintkezés rövid a feldolgozás késői szakaszában. A legkisebb degradáció természetesen akkor mérhető, ha a polimert is oxigénmentesítik, és az egész berendezést argon-atmoszférával védik (2). Ennek persze gyakorlati jelentősége nincs a megoldás drágasága miatt, de hozzásegít a részfolyamatok fontosságának megértéséhez. A kísérletekből nyilvánvaló, hogy a feldolgozás során fellépő termooxidatív degradáció legnagyobb része a plasztikálás során lép fel, és részt vesz benne mind a műanyagban oldott, mind a környezetből a berendezésbe bejutó oxigén. Hasonló sorrendet, de nagyobb mértékű degradációt észleltek a magas szintű terheléssel végzett feldolgozási próbák során is. Az erősebb termikus és mechanikai igénybevétel lényegesen nagyobb molekulatömeg-csökkenést okozott, de a különböző mértékű oxigénkizárás hatása lényegében nem változott.



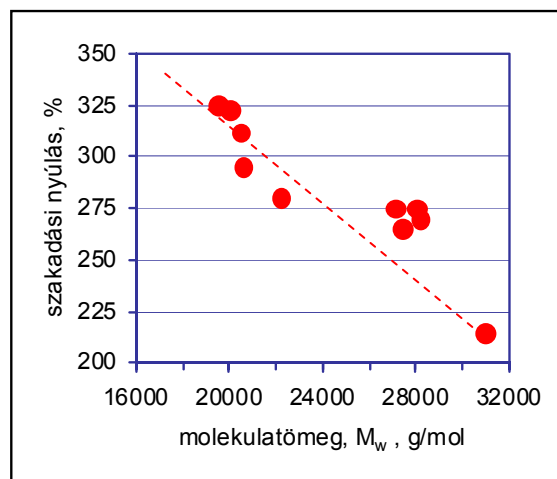
1. ábra Az eredeti polimergranulátum feldolgozás előtti viszkozitásszáma, továbbá az alacsony és a magas terhelési szint (ld. 2. táblázat) mellett végzett feldolgozások hatása a viszkozitásszámra, az oxigén kiküszöbölési fokának függvényében

Némileg meglepő volt, hogy szakadási nyúlás értékei ellentétesen változtak a molekulatömegekkel (2. ábra). Ez azért volt váratlan, mert pl. poliolefineknél a szaka-

dási nyúlás rendszerint csökken a degradáció előrehaladásával. A jelenség hátterében az állhat, hogy bizonyos molekulatömeg-tartományban a szakadási nyúlás csökken a molekulatömeggel (3. ábra). Itt arról lehet szó, hogy ha egyre több olyan lánc van, amely a deformáció során nem tud elcsúszni a többi mellett, akkor egyre több lánc szakad el, és ez csökkenti a szakadási nyúlást. Hangsúlyozni kell azonban, hogy ez az összefüggés (hogy ti. a szakadási nyúlás nő a termooxidatív degradáció mértékével) csak a degradáció kezdeti szakaszában érvényesül (a degradáció olyan csekély fokánál, amelyet a feldolgozás vált ki). Ha a degradáció valóban jelentős mértékűvé válik és a molekulatömeg nagyobb mértékben csökken, akkor a szakadási nyúlás katasztrofális csökkenést mutat.



2. ábra Az alacsony, ill. magas terhelési szint mellett végzett feldolgozások hatása a szakadási nyúlásra, az oxigén kiküszöbölési fokának függvényében



3. ábra A szakadási nyúlás és a viszkozitás-számokból becsült molekulatömeg (M_w) közti összefüggés

A vizsgálatok megerősítették azt az elképzelést, hogy a feldolgozás során fellépő degradációban meghatározó a termikus és a mechanikai igénybevétel, az oxidáció hatására bekövetkező degradáció mérhető ugyan, de nem jelentős.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Fairgrieve, S.: Nylon degradation: problems and opportunities. = *Plastics Engineering*, 64. k. 7. sz. 2008. p. 34–42.

Schmiederer, D.; Gardocki, A. stb.: Local thermo-oxidative degradation in injection molding. = *Polymer Engineering and Science*, 48. k. 4. sz. 2008. p. 717–722.

Röviden...

RFID elemek beépítése a műanyag palackba

A **Rexam** amerikai részlege a világon elsőként állított elő gyógyszeresomagolás céljára palackokat, amelyek nem külső címkeként, hanem a palackba építve tartalmazzák az RFID csipet. Először legyártják a csipet tartalmazó színezett lemezkét, amelyet a fúvás során betétként beépítenek a palack fenékrészébe. Az új eljárással nagy sűrűségű polietilénből (PE-HD) 40 cm³ és ennél nagyobb űrtartalmú palackokat állítanak elő. Korábbi kísérleteik során a csipet és az antennát tartalmazó, ugyancsak PE-HD-ből készülő lemezkét a kész palack aljához ultrahangos hegesztéssel illesztették, de végül sikerült az inserttechnika segítségével a fúvással egyidejűleg a csipet a palackba építeni. Az RFID elemeket kis nyomással alacsony hőmérsékleten két lemez közé sajtoltják, a palackfúvás közben fellépő későbbi hőhatás ellen megvédik az elektronikai alkatrészeket. Az RFID technika biztonságos működése szempontjából fontos volt még a lemezke beépítési helyének kiválasztása. A palack aljába való beépítés mind a logisztikai, mind a kommunikáció biztonsága szempontjából ideálisnak bizonyult. A Rexam az **Impinj** cég (USA, Seattle) csipeit és antennáit használja, a palackok fúvása **Jomar** és **Uniloy** gyártású standard gépeken történik.

O. S.

Plastics Technology, 2009. 3. sz. www.ptonline.com/articles/200903cu1.html