



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



N-alkil-pirrolidon lágyítók összehasonlító vizsgálata PVC-ben

Készítette:
Bánhegyi András
Anyagmérnök MSc, II. évfolyam

Konzulens:
Dr. Marossy Kálmán
tanszékvezető, egyetemi tanár

Polimermérnöki Tanszék

2011

Köszönetnyilvánítás

Hálásan köszönöm témavezetőmnek, *Dr. Marossy Kálmánnak* a munkám során nyújtott számtalan szakmai tanácsot és támogatást.

Továbbá köszönettel tartozom a BorsodChem Kompaund Üzletág Fejlesztési és Alkalmazástechnikai Osztály minden dolgozójának, akik biztosították számomra a megfelelő légkört a nyugodt és kiegyensúlyozott munkához.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. A polivinil-klorid (PVC).....	6
2.2. A polimerek lágyítása	7
2.2.1. A lágyításról általánosan.....	7
2.2.2. A lágyítók iránti követelmények.....	8
2.2.3. Újfajta PVC lágyítók	10
3. Kísérleti rész.....	12
3.1. Porkeverékek előállítása	12
3.2. Bemért mennyiségek	12
3.3. Hengerlés	13
3.4. Préselés	14
3.5. Kivágás	15
4. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata.....	17
4.1. Sűrűség vizsgálata	17
4.2. Keménység vizsgálata	20
4.3. Szakítási vizsgálat	22
4.4. A hőstabilitás vizsgálata	26
4.5. Dinamikus Mechanikus Termikus Analízis (DMTA)	28
4.5.1. A DMTA berendezés fontosabb műszaki adatai.....	30

4.5.2. DMTA-val végzett kísérletek.....	31
5. Összefoglalás	35
6. Irodalomjegyzék.....	36

1. Bevezetés

A PVC ma is a legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyagok egyike. Előkelő piaci helyzetét annak köszönheti, hogy nagyon jól kombinálható különböző anyagokkal, így sokféle, megfelelő tulajdonságú termék előállítására alkalmas. Gyártását már a XX. század elején megkezdték, de sokoldalú felhasználását csak 1943-tól alkalmazott lágyítószeresek tették lehetővé.

Az építőipar, kábelipar és az egészségügy is nagy mennyiségben igényli a lágy PVC termékek (pl. padló- és kábelburkolat, vér tároló tasakok) felhasználást. Elterjedésüket műszaki alkalmasságuk és olcsóságuk tette lehetővé, ebben a ftaláttípusú lágyítóknak is nagy szerepe volt.

A ma PVC-hez használt lágyítók tetemes mennyiségét, kb. 85%-át ma is a ftalátok (DEHP, DINP, DIDP) teszik ki, annak ellenére, hogy aggályok merültek fel a szigorodó környezetvédelmi, munkaegészségügyi, élelmiszer-higiéniás szabályok miatt.

A ftaláttípusú lágyítók helyettesítésére több cég végzett és végez ma is fejlesztéseket, a legismertebb példa a BASF Hexamoll DINCH jelű lágyítója.

Az ISP Global Technologies Deutchland GmbH az Institut für Werkstoffanwendung der Fachhochschule Köln intézettel együttműködve fejlesztette ki a lineáris alkil-pirrolidon lágyítócsaládot Flexidone márkanevvel. Ezen új vegyületcsalád alkalmassága nem kérdőjelezhető meg és emelett mind a PVC feldolgozásában, mind a késztermék tulajdonságaiban számos előnyt kínál a hagyományos ftalátokhoz képest. [1]

Jelenlegi munkám során az eltérő hosszúságú alkilcsoportokat tartalmazó Flexidone 100, Flexidone 300 és Flexidone 500 PVC-re gyakorolt hatásait vizsgáltam.

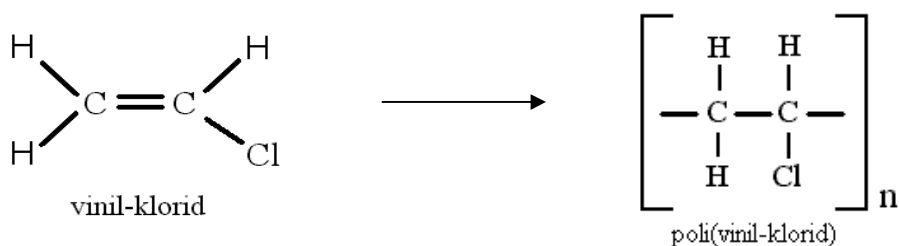
2. Irodalmi áttekintés

2.1. A polivinil-klorid (PVC)

A kész PVC fehér színű por. Amorf szerkezetű, bár nyújtott állapotban kis mértékű kristályosságot mutat, de ez sosem nagyobb 10-15%-nál. Egyik értékes tulajdonsága a jó vegyszerállósága, közönséges hőmérsékleten a savakat, alkáliákat, sókat jól bírja. Vízben, alkoholban, telített szénhidrogénben oldhatatlan. A kisebb móltömegű termékek azonban klórbenzolban, észterekben, ketonokban oldódnak, a nagyobb móltömegűek csak duzzadnak. Jól oldódik többek között dioxánban, ciklohexanonban, dimetil-formamidban, tetrahydrofuranban és tetrahydrofurfuril-alkoholban. [2,3]

Két változata ismert, a kemény és a lágy PVC. 5%-os lágyítótartalomig keményről, míg 5% feletti lágyítótartalomnál félkemény illetve lágy PVC-ről beszélünk.

Ez az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott hőre lágyuló műanyag. A vinil-klorid polimerizációját szinte kizárólag gyökös reakcióval végzik, tömb, szuszpenziós vagy emulziós eljárással. A képződő termék morfológiáját, tulajdonságait és feldolgozhatóságát a polimerizációs eljárás döntően befolyásolja.



1. ábra: A vinil-klorid polimerizációja

A világon a PVC termelésének mintegy 75 %-át szuszpenziós polimerizációs eljárással végzik, amelynek lényege, hogy a vinil-klorid cseppeket védőkolloidok alkalmazásával keverő reaktorokban diszpergálják vízben. A polimerizáció a monomerben oldódó iniciátor hatására a cseppeken belül megy végbe. Alkalmazása széleskörű: pl. extrudálással csöveket, profilokat,

lemezeket, a lágyított termékekből kábel bevonatokat gyártanak; kalanderezéssel padlókat, fóliákat készítenek.

A PVC előállításának kb. 10 %-át tömbpolimerizációval végzik a világon. A vinil-klorid polimerizációját gyökös iniciátor jelenlétében két lépésben végzik. Az első lépésben 7-12 % konverzióig viszik a reakciót, a második lépésben 70-90 %-ig. A polimerizáció mechanizmusa annyiban különbözik a szuszpenziós eljárásétól, hogy itt nincs jelen víz. A tömbpolimerizációval előállított PVC-t elsősorban átlátszó termékek előállítására használják.

Az emulziós polimerizációt vizes közegben, emulgeátorok jelenlétében végzik. Az iniciátor általában vízzoldható. A monomer megkötődik a képződő polimer részecske felületén, így a polimerizáció alatt annak nagysága állandóan nő. Az emulziós eljárással gyártott PVC-t lágyító nélkül csak szűk területen lehet alkalmazni: pl. szinterezett membránok gyártása. Elsősorban paszták előállítására használják, amelyből különböző lágyított PVC termékek - padló, fólia - készülnek. [4]

2.2. A polimerek lágyítása

2.2.1. A lágyításról általánosan

Sok műanyag csak akkor vált igazán elterjedtté, mikor megtalálták a hozzávaló lágyítót; az ilyen rendszerek kifejlesztése előtt ezek a polimerek csak oldatból voltak feldolgozhatók, ömledékből nem. Ilyen műanyagok voltak az első jelentős termoplasztok, mint a cellulóz-nitrát, cellulóz-acetát, majd később a polivinil-klorid.

A lágyítás célja a polimer lánc konformációs lehetőségeinek, azaz hajlékonyságának a növelése. A lágyítás az üvegesedési hőmérséklet csökkenését eredményezi és a lágyított termékek az esetek többségében szobahőmérséklet alatti T_g -vel rendelkeznek, azaz módosítják a polimer fizikai állapotát. Lágyítóként hathat a víz is, de általában olyan szerves molekulákat (elsősorban aromás és alifás észtereket) alkalmaznak, amelyek a polimer láncok közötti intermolekuláris kölcsönhatásokat felcserélik a polimer és a lágyító közötti kölcsönhatásra. A hosszú polimer láncok között kialakuló kölcsönhatások már egy-két keresztkötés esetén is a lánc mozgékonyosságának jelentős csökkenését eredményezik. A lágyító hatására a láncok közötti

kapcsolatok száma és erőssége csökken, ami a lánc mozgékonyságának jelentős növekedését és a T_g csökkenését eredményezi. A lágyítók és az alkalmazásukkal elért tulajdonságváltozás negymértékben segítette a PVC elterjedését és széleskörű alkalmazását.

Az egyes műanyagokban felhasznált lágyító mennyisége nagyon különböző. A legnagyobb felhasználó messze a PVC, a lágyítóknak több mint 80 %-át ennek a polimernek a módosítására használják fel. A PVC mellett a legfontosabb polimerek, melyeket lágyított formában is használnak a következők: PVDC, poli-vinil-acetát, poliakrilátok, poliamid 12 és még néhány poliamid típus, illetve egyes cellulóz származékok. [5]

A lágyító hatását különféle elméletekkel próbálták bizonyítani, többen is próbálták a mechanizmust megfejtetni. Stickney és Cheyney [6] voltak azok, akik az elsők között próbálkoztak vele. Utánuk érdemes megemlíteni Jonest [7] és Würstlint [8], az ő általuk kidolgozott elmélet a szakirodalomban a „lágyítóhatás viszkozitáselmélete” néven vált ismertté. A „gélelmélet” kialakulása már 1927-ben kezdetét veszi, sokan álltak az eszme mögé, majd végül a különböző elképzeléseket Doolittle [9] összegyűjtötte és alkalmazta a lágyítóhatás mechanizmusának magyarázatára.

A lágyítóhatás különféle elméleteiről Kadesch [10] és Mellan [11] munkái adnak jó áttekintést. A jelenleg rendelkezésre álló adatok alapján a lágyítás mechanizmusáról elfogadható képet kapunk és a következőket mondhatjuk el: a poláris polimerek szerkezete gélszerűnek tekinthető, a háromdimenziós térháló kialakulása főleg a dipólusok közötti vonzásból eredő polimer-polimer kölcsönhatás eredménye. Ha a polimer nem teljesen amorf, a kristályos tartományok további kötések kialakulási helyeinek tekinthetők, amelyek a térháló merevségét növelik. Ha ezekhez a polimerekhez lágyítószer adunk, a polimerláncok közötti kötések egy része polimer-lágyító kötéseké alakul. Mivel a lágyítószer molekulája kisebb, mozgékonyága viszont nagyobb, mint a polimermolekuláé, a polimer térháló könnyebben deformálható törés nélkül.

2.2.2. A lágyítók iránti követelmények

A lágyítók alkalmazásánál is számos szempontot kell figyelembe venni. Ezek közül a legfontosabb a lágyító zselizációs képessége, oldhatósága a polimerben, vagy másképpen

összeférhetősége, a keménységre gyakorolt hatása, az üvegesedési hőmérséklet és ezáltal a termék hidegállóságának módosítása, a mechanikai és elektromos jellemzők megváltozása stb. A lágyítók kiválasztásának fontos szempontja a migrációs hajlam, az illékonyság, valamint az egészségre gyakorolt hatás.

Az ideális lágyítótól a következőket követeljük meg:

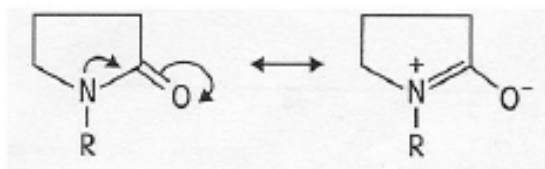
- Csökkentse a feldolgozás hőmérsékletét ill. növeli a hajlékonyságot.
- Legyen tökéletesen összeférhető a polimerrel, egész élettartama alatt elhanyagolható mértékben párologjon a feldolgozás és felhasználás során, ne vándoroljon át a műanyaggal érintkező más anyagokba, és ne legyen kioldható.
- Stabilis és közömbös legyen:
 - ne rontsa a polimer stabilitását, ne legyen hatással a térhálósodásra, semleges legyen,
 - ne bomoljon hő, fény, oldószer stb. hatására
 - ne színeződjön, maga sem okozzon színeződést vagy korróziót, ne mérgezzon
 - ízetlen, szagtalan és színtelen legyen.
- Legyenek speciális alkalmazástechnikai tulajdonságai:
 - hajlékonyság alacsony hőfokon,
 - lángállóság,
 - hőállóság,
 - kis modulus és keménység,
 - jó folyóképesség,
 - nagyfokú nyújthatóság és megfelelő ütő-hajlító szívóosság.
- Teljesítőképességének és árának aránya megfelelő legyen.

Mint az előre várható, a valóságban nem létezik olyan lágyító, amely a felsorolt követelményeket ki tudná elégíteni; a lágyítók kiválasztása mindig kompromisszum, többnyire a teljesítőképesség és az ár között. A tulajdonságok kívánt spektrumának eléréséhez ezért gyakran alkalmaznak lágyítóelegyeket. [5]

2.2.3. Újfajta PVC lágyítók

A sok alkalmazási területen ma is nélkülözhetetlen lágy PVC-hez az egészségügyi szempontból sokat támadott ftalát lágyítók helyettesítésére többek között alkil-pirrolidon lágyítókat fejlesztettek ki. A Flexidone márkanevvel piacra dobott új vegyületcsalád alkalmassága nem kérdőjelezhető meg, és emellett mind a PVC feldolgozásában, mind a késztermék tulajdonságaiban számos előnyt kínál a hagyományos ftalátokhoz képest.

A szerkezetből kiderül, hogy a pirrolidonon lévő oxigén nagyfokú elektronnegativitása megkönnyíti az elektron leválását, ezzel erős dipólust hozva létre, mely összekapcsolódhat egy hajlékony apoláris alkiláncsal. Ilyenkor az új vegyület kompakt hidrofíls csúcsa révén poláris és apoláris oldószerekben egyaránt oldódó alkil-pirrolidonok jönnek létre. Ezek közül a PVC lágyítóként leginkább a C_8 és a C_{18} lánchosszúságú alkilcsoportot tartalmazó alkil-pirrolidonokat javasolják. Az alkil-pirrolidon lágyítók oldási hőmérséklete az alkilánc hosszától függően 52-80 °C között van, szemben a hagyományos lágyítókra jellemző jóval magasabb 87-151 °C közé eső értékekkel.



2. ábra: Dipólussal rendelkező alkil-pirrolidon kialakulása

A jó összeférhetőségük következtében számos előnyt nyújtanak: jelentősen csökkentik a zselizálási hőmérsékletet és a zselizálási időt, továbbá alacsony hőmérsékleten is kedvező rugalmasságot, jó mechanikai tulajdonságot biztosítanak a felhasználásukkal készült lágy PVC-nek, és alkalmazásuk gazdaságos feldolgozhatóságot tesz lehetővé.

A Flexidone lágyítók bekeverése nem is igényel melegítést, így a dry blend állapot eléréséhez mintegy 20 %-al rövidebb idő szükséges, mint a ftalát lágyítóknál. Az alacsony oldási hőmérséklet a további feldolgozás során is előnyös, a pirrolidon lágyítókkal készült lágy PVC keverékek 20-40 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten dolgozhatók fel, mint a hagyományos

lágyítókat tartalmazók. Emiatt hőérzékeny színezékek, illatanyagok is bekeverhetők a bomlás veszélye nélkül.[1,12]

Az alkil-pirrolidon lágyító alkalmazásának előnyei:

- a szárazkeverék 20%-al rövidebb keverési időt igényel a ftalát lágyítók bedolgozásához képest
- a feldolgozási hőmérséklet 20-40 °C-kal csökkenthető a hagyományos lágyítókhoz viszonyítva
- az alacsonyabb feldolgozási hőmérséklet lehetővé teszi hőérzékeny adalékok bekeverését
- a hagyományos DINP lágyítóval azonos rugalmasságú lágy PVC már 30-50 %-kal kevesebb alkil-pirrolidon lágyítóval is készíthető
- az alkil-pirrolidon lágyítóval készült lágy PVC -70°C-on is kitűnő hidegállósággal rendelkezik

3. Kísérleti rész

3.1. Porkeverékek előállítása

Felhasznált anyagok:

Alapanyag:

- PVC S5070
- Newstab 50
- Drapex 392
- E-viasz

Lágyító:

- DOP
- DOA
- Flexidone 100
- Flexidone 300
- Flexidone 500

3.2. Bemért mennyiségek

A PVC porhoz hozzákevertem az 1. táblázatban látható adalékanyag mennyiségeket illetve a különböző lágyítókat, így 15 mintát kaptam. Ezeket manuálisan elkevertem a bemérőedényekbe, a további összekeveredést, homogenizálást a hengerszékre bízta.

	lágyító mennyisége	PVC por	Drapex	E-viasz	Newstab
DOP	20	100	2	0,2	3
	30	100	2	0,2	3
	50	100	2	0,2	3
DOA	20	100	2	0,2	3
	30	100	2	0,2	3
	50	100	2	0,2	3
Flexidone 100	20	100	2	0,2	3
	30	100	2	0,2	3
	50	100	2	0,2	3
Flexidone 300	20	100	2	0,2	3
	30	100	2	0,2	3
	50	100	2	0,2	3
Flexidone 500	20	100	2	0,2	3
	30	100	2	0,2	3
	50	100	2	0,2	3

1.táblázat: Bemért
mennyiségek grammban

3.3. Hengerlés

A hengerlés az egyik legrégebbi feldolgozási eljárás, mely hőre lágyuló műanyagok ömledékállapotú homogenizálására és különböző vastagságú hengerpalástok előállítására szolgál. Az előkeveréket a két egymással szemben lévő henger közé szórják, ami a keskeny résen átnyomódik. A hengerek fűtése, valamint a súrlódási hő gélesíti a PVC-t. A feldolgozás során a két egymással szemben forgó henger hőmérséklete eltérő. Az előlő dob hőmérséklete 10 °C-al alacsonyabban tartják, így a palást nem megy át a hátsó dobra. A henger-fordulatszámot (frikció) és a hengerek közötti rést manuálisan, az erre a célra szolgáló kézikerekkel állítjuk be.

A hengerlést Schwabentan 150/360 típusú hengerszéken végeztem, 160 °C-on, 5 percig.



3. ábra: Schwabentan 150/360 VV hengerszék

A Schwabentan 150/360 VV hengerszék műszaki adatai:

- Hengerek átmérője: 150 mm
- Hengerek hosszúsága: 350 mm
- Munkahossza: 250 mm
- Állítható réstávolság: 0,1-20 mm
- Motorteljesítménye: 8 kW
- Hengerek fordulata: 8-36/perc
- Frikció állítás lehetőség: 1-4,5
- Hőmérséklet határ: 220 °C

A hőmérsékletszabályozás elektronikus hőmérséklet szabályzóval, Pt hőmérséklet érzékelővel történik.

- Paraméterek tűrése: hőmérséklet: ± 2 (°C)

Idő: $\pm 0,5$ (perc)

Fordulatszám: ± 1 (1/perc)

3.4. Préselés

A további mérésekhez 1 mm és 4 mm vastagságú próbatesteket kell készítenünk. A hengerszáron készített fóliákból megfelelő vastagságot préseléssel végeztem, Bürkle LA 160 típusú présgépen.

A préselés 180 °C-on történt, a préselési idő az 1 mm-es munkadarabok esetén 5 perc, míg a 4 mm-esek esetén 10 perc volt. A préselést két nyomásfokozaton végeztem oly módon, hogy először 20 bar nyomáson összezártam a préslapokat, majd a présidő felénél megemeltem a nyomást 300 barra.

Az idők lejárta után a préslapokat lehűtöttem hűtővíz segítségével, és a kész munkadarabokat előkészítettem a további vizsgálatokhoz.



4. ábra: Bürkle LA 160 típusú
présgép

A prés főbb műszaki adatai:

- Hidraulikus olajszivattyú teljesítménye:	3 kW
- Össz. fűtőteljesítmény:	32,4 kW
- etázs-szám	3
- etázs felület	400x400 mm
- üzemi hőmérséklet max.	250 °C
- nyomásbeállítás kontakt manométerrel,	
- két fokozatba. - I. fokozat	0-60 bar
- II. fokozat	0-400 bar
- préselési idő:	0-60 percig állítható

3.5. Kivágás

A préselésből kapott megfelelő vastagságú fóliákból szabványos próbatesteket vágtam ki a további vizsgálatokhoz, ehhez ZWICK típusú pneumatikus próbatest stancoló berendezést használtam.



5. ábra: ZWICK típusú pneumatikus próbatest stancoló

A kivágó berendezés főbb műszaki adatai:

- Táplevegő nyomása: 4-6 bar
- Maximális kivágóerő: 45 KN
- Lökethossz: 18 mm

A berendezés lágy és kemény műanyag próbatestek előállítására szolgál. A szabványban előírt körvonalú stancolóként egy pneumatikus munkahelyen a kivágandó anyagba nyomja. A kapott próbatestek ezután 24 órán keresztül 23 ± 2 °C-on klimatizálódtak, előkészülve a mechanikai vizsgálatokhoz.

4. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

4.1. Sűrűség vizsgálata

A különböző lágyítókat tartalmazó próbatestek sűrűségét Sartorius BP 210 D típusú analitikai mérleg segítségével határoztam meg.

A préselt próbalapokból mintánként 3 db 1x1-mm-es próbatesteket vágtam ki. Analitikai mérlegen lemértem mindhárom minta tömegét, majd egyenként a vízbe merülő tányérra helyeztem és így is lemértem őket. Az adott keverék sűrűségét a belőle készített 3 db próbatest sűrűségének átlagából számítottam. A mérést szobahőmérsékleten, 23 ± 1 °C-on végeztem.



6. ábra: Sartorius BP 210 D típusú analitikai mérleg

Az anyag sűrűségét az alábbiak szerint számoljuk:

$$\text{Sűrűség: } \rho = \frac{m}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad V = \rho_v (m - m_v)$$

Jelölések: m : a minta tömege szárazon (g)

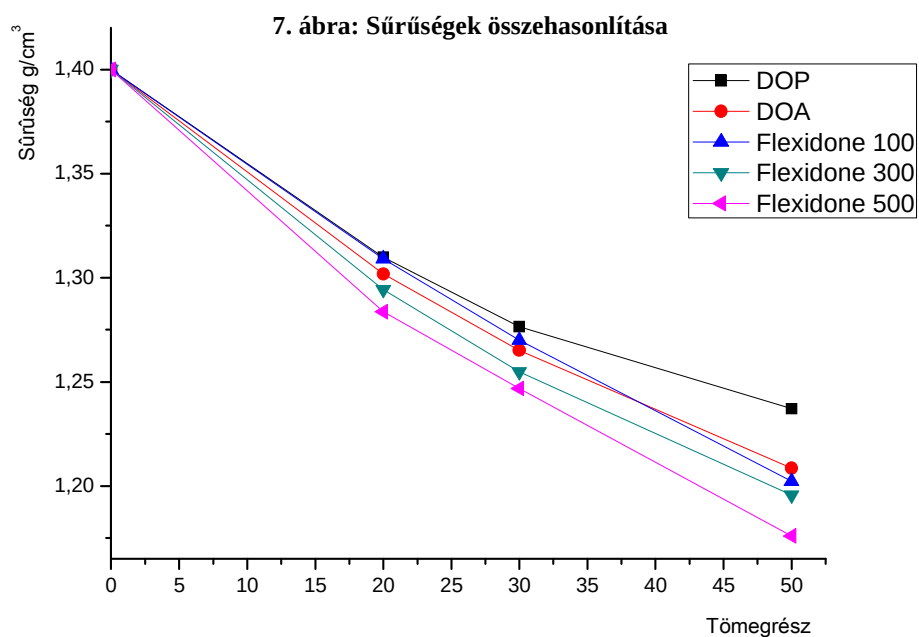
m_v : a minta tömege desztillált vízben (g)

V : a minta térfogata (cm^3)

ρ_v : a víz sűrűsége 23 °C-on ($0,99757 \text{ g/cm}^3$)

Minta neve	Tömegrész	Sűrűség
DOP	20	1,3099
	30	1,2764
	50	1,2371
DOA	20	1,3018
	30	1,2651
	50	1,2086
Flexidone 100	20	1,3091
	30	1,2700
	50	1,2023
Flexidone 300	20	1,2509
	30	1,2548
	50	1,1957
Flexidone 500	20	1,2836
	30	1,2468
	50	1,1761

2. táblázat: Sűrűségmérés során kapott adatok

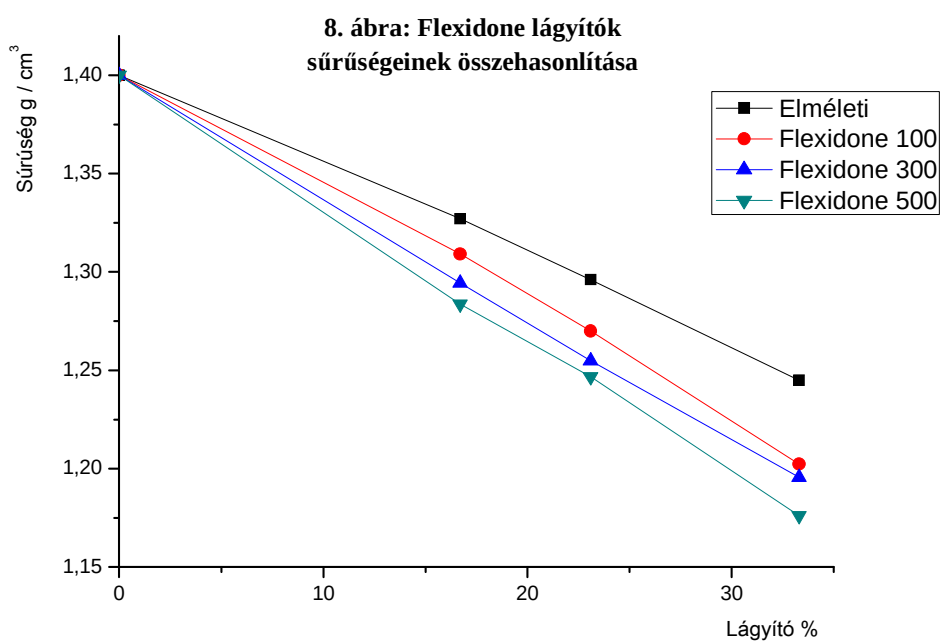


Az mindegyik esetben elmondható, hogy az adalékanyag növelésével csökken a sűrűség. A DOP, DOA és a Flexidone család tagjai között nem minden esetben azonos a változás, viszont ha csak a Flexidont vizsgáljuk egyenletes sűrűségcsökkenést tapasztalunk az adalékanyag növelésével, ill. a pirrolidon vázhoz kapcsolódó szénlánc növekedésével.

A Flexidone típusú lágyítóknak a sűrűségük közel azonos ($0,91\text{--}0,92\text{ g/cm}^3$), így kiszámolva az elméleti sűrűséget összehasonlíthatjuk a lágyítók közötti különbséget. Mivel a lágyítók növelik a szabad térfogatot, az ábrán jól látszódik, hogy a legnagyobb növekedést a Flexidone 500 idézi elő, itt mértem ugyanis a legkisebb sűrűséget.

	Sűrűség			
lágyító %	Elméleti	Flexidone 100	Flexidone 300	Flexidone 500
0	1,4	1,4	1,4	1,4
16,7	1,327	1,3091	1,2944	1,2836
23,1	1,296	1,27	1,2548	1,2468
33,3	1,245	1,2023	1,1957	1,1761

3. táblázat: Az elméleti és a mért sűrűségek



4.2. Keménység vizsgálata

A keménység meghatározását ZWICK típusú Shore keménységmérő berendezésen végeztem.

Mérés során a nyomótű anyagba való benyomódását mérjük, meghatározott körülmények között. A keménység függ az anyag rugalmassági modulusától és a viszkoelasztikus tulajdonságaitól és fordítottan arányos a nyomótű benyomódásával. A mérési eredmény függ a nyomótű formájától, az alkalmazott terhelőerő nagyságától és a terhelés időtartamától, ezért a különböző típusú Shore-keménységmérőkkel, illetve más típusú berendezésekkel mért keménységértékek közvetlenül nem hasonlíthatók össze. A lágyabb anyagok vizsgálatához az A típusú, a keményebb anyagok vizsgálatához a D típusú keménységmérő alkalmazható

9.ábra: ZWICK típusú Shore keménységmérő

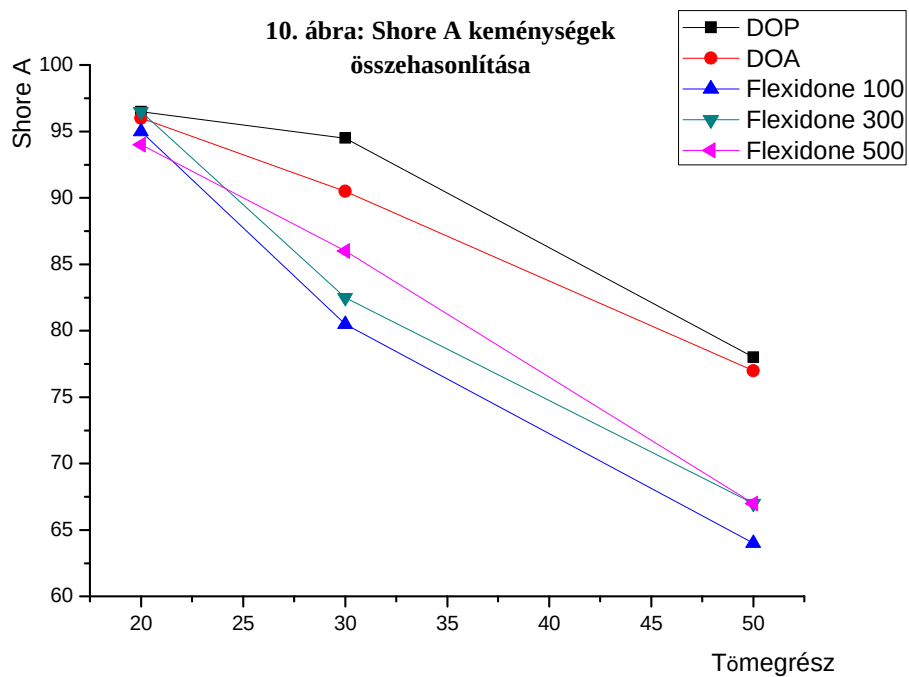


A próbatest 3 pontján mértem Shore 'A' keménységet, klimatizált helyiségben, 23 °C-on. A kijelzőműszer skálájáról 15 ± 1 sec. után olvastam le a mutatott értéket. Mérési eredménynek az 1 próbatesten végzett 3 mérés átlagát tekintem.

A mért adatokból látszik, hogy a tömegrész növelésével minden esetben csökkent a keménység, valamint nőtt a lágyító fajták közötti különbség.

Minta neve	Tömegrész	Shore A
DOP	20	96,5
	30	94,5
	50	78
DOA	20	96
	30	90,5
	50	77
Flexidone 100	20	95
	30	80,5
	50	64
Flexidone 300	20	96,5
	30	82,5
	50	67
Flexidone 500	20	94
	30	86
	50	67

4.táblázat: Shore 'A' keménységvizsgálatának eredményei



4.3. Szakítási vizsgálat

A szakító vizsgálat az egyik legfontosabb statikus mechanikai vizsgálat. A módszer meghatározott feltételek mellett a próbatestek húzási viselkedésének vizsgálatára, a szakítószilárdság és a húzómodulus meghatározására, valamint a húzófeszültség-megnyúlás kölcsönhatás egyéb szempontjainak megállapítására szolgál.

A próbatestet a hosszirányú főtengelye mentén állandó sebességgel addig húzzuk, amíg a próbatest szétszakad vagy a feszültség (terhelés), ill. hosszváltozás (nyúlás) elér egy előre meghatározott értéket. Ennek során mérjük a próbatestre ható erőt és a nyúlást.

Húzószilárdság (σ_M , MPa): Az a legnagyobb húzófeszültség, amelyet a próbatest elvisel a húzó vizsgálat során.

Szakadási nyúlás (ε , %): A szakítószilárdsághoz tartozó nyúlás, ha a szakadás folyás nélkül következik be. [13]

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

σ : az adott húzófeszültség, Mpa

F: a mért erő, N

A: a próbatest kiindulási keresztmetszete, mm²

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

ε : az adott nyúlásérték, %

L_0 : a jeltávolság kiindulási hossza, mm

ΔL : a jeltávolság hosszának növekedése, mm

A szakító vizsgálatot az INSTRON 6225 típusú univerzális szakítógépen végeztem.

**11.ábra: INSTRON 6225 típusú
szakítógép**



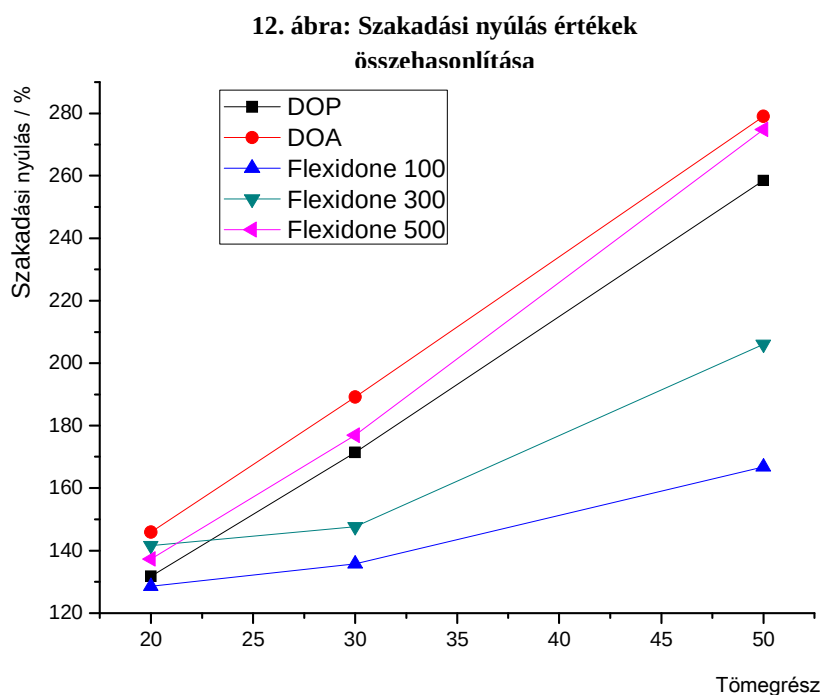
A készülék főbb műszaki jellemzői:

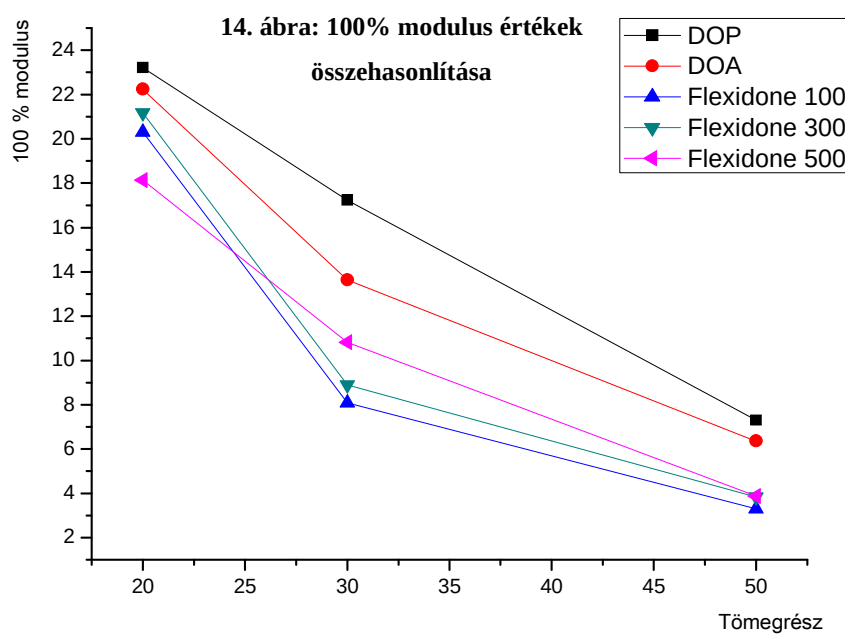
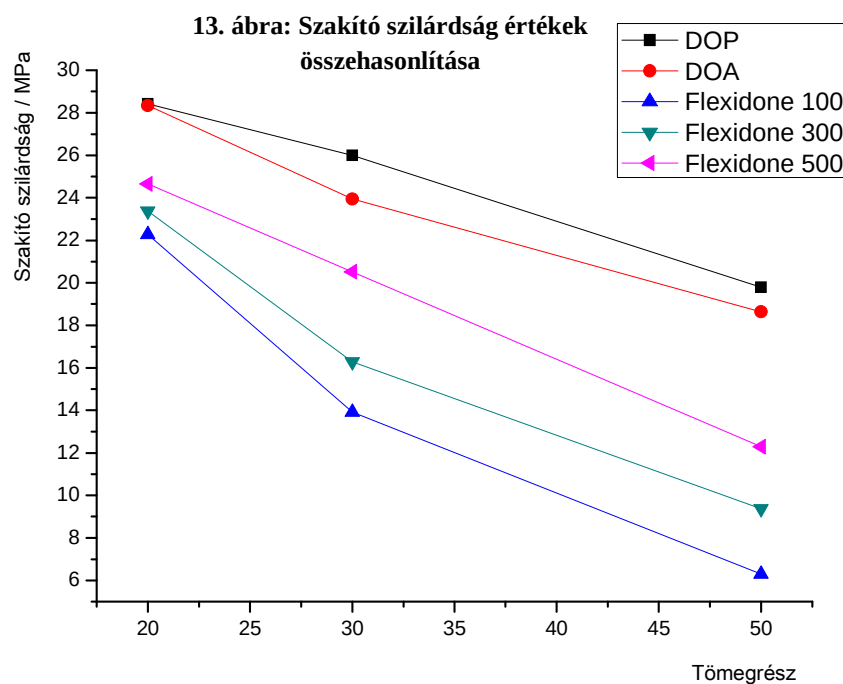
- Energiaellátás: elektromos 230 V 1fN+G 50 Hz 1500 W
levegő: 6 bar
- Erőmérés: belső kalibrációjú erőmérő cellákkal, 1 kN és 100 kN
- Elmozdulás mérés: belső inkrementális és optikai nyúlásmérő
- Szakítási sebesség: 0,01 ... 1000 mm/perc
- Vezérlés, mérés adatgyűjtés: számítógépen keresztül

A kondicionálás előírt ideje 24 óra.

Minta neve	Tömegrész	Szakadási nyúlás [%]	Szakító szilárdság [MPa]	100 % modulus
DOP	20	131,75	28,426	23,212
	30	171,387	26,001	17,238
	50	258,485	19,796	7,301
DOA	20	145,908	28,349	22,232
	30	189,11	23,949	13,638
	50	279,015	18,64	6,357
Flexidone 100	20	128,616	22,275	20,311
	30	135,757	13,924	8,08
	50	166,785	6,298	3,309
Flexidone 300	20	141,627	23,375	21,172
	30	147,593	16,273	8,886
	50	206,097	9,363	3,828
Flexidone 500	20	137,331	24,652	18,132
	30	176,878	20,514	10,814
	50	274,793	12,288	3,869

5. táblázat: Szakítási vizsgálat eredményei





Az eredményekből látszik, hogy a lágyító mennyiségének növelésével minden esetben javulnak a fizikai tulajdonságok. A lágyítók közötti különbségekből egyértelmű következtetést nem tudunk levonni, további mérések szükségesek.

4.4. A hőstabilitás vizsgálata

Szobahőmérsékleten a PVC teljesen stabilis. A hőmérsékletet 100 °C fölé emelve a PVC degradálódik, melyet hidrogén-klorid képződés és a polimer először sárgás, majd barnás elszíneződése jelez.

A feldolgozási hőmérsékleten a PVC bomlása általában igen erős. A degradáció előrehaladásával a lényegében színtelen polimer egyre sárgább, majd barnul és végül fekete lesz. A dekompozíciót egy megfelelő szintre le kell csökkenteni, amely stabilizátorok beépítésével történik.

A hőstabilitás vizsgálatát automatikus PVC stabiliméterrel végeztem. A készülék PVC, PVC kopolimerek és keverékek hőstabilitásának meghatározására szolgál, fólia, hengerpalást formájában időfüggésben.

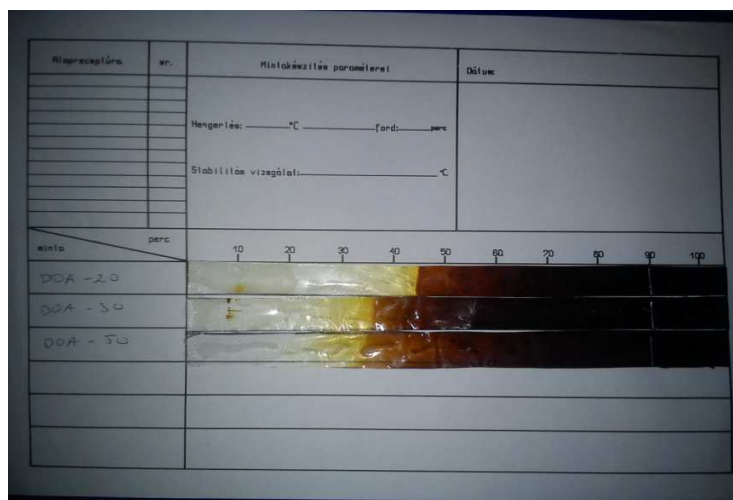
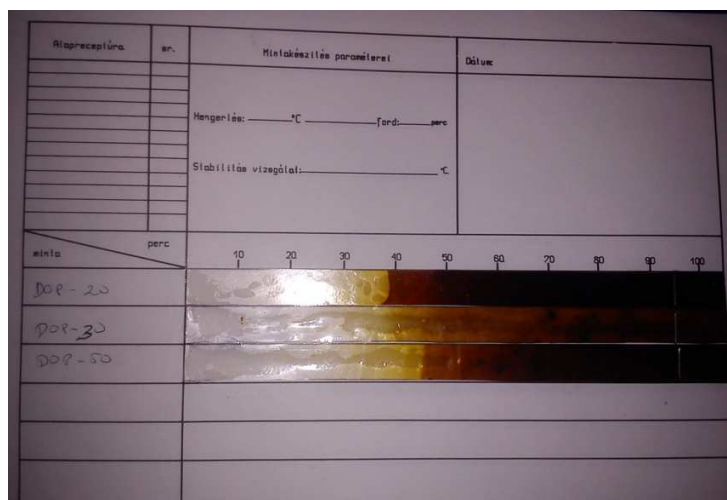


15. ábra: Automatikus PVC stabiliméterrel

A mintákat sablon segítségével méretre vágtam, majd alumíniumfóliába csomagoltam, és 0,5 mm vastag teflon alátétet alkalmazva a mintatartóba toltam. A mintákat rugós kapcsok segítségével rögzítettem és megjelöltem a 0 pontját. A műszeren beállítottam a kívánt hőmérsékletet, ez esetben 190°C-ot.

A hőstabilitás vizsgálatának kiértékeléséhez az úgynevezett hőstabilitási lapot használjuk. A lapon fel van tüntetve a hengerlés hőmérséklete, fordulatszáma és ideje; a stabilitás vizsgálat hőmérséklete, és a vizsgált anyag neve. A lapra feltűzzük a mintákból kivágott kb 1 cm széles csíkokat.

Az exponált minták kiértékelése a mintának időskálához való hasonlítása által történik. A hőstabilitás értéke a jellemző színváltozáshoz tartozó időtartam percben kifejezve.



16. ábra: Hőstabilitási lap a DOP és a DOA lágyítókról

A 16. ábrából látszik, hogy a DOP és a DOA lágyítók hőstabilitása hasonló. A Flexidone család hőstabilitását 190 és 180 °C-on is vizsgáltam, de ahogy a 17. ábrán látszik, értékelhető eredményt nem kaptam, további vizsgálatok szükségesek ezügyben.

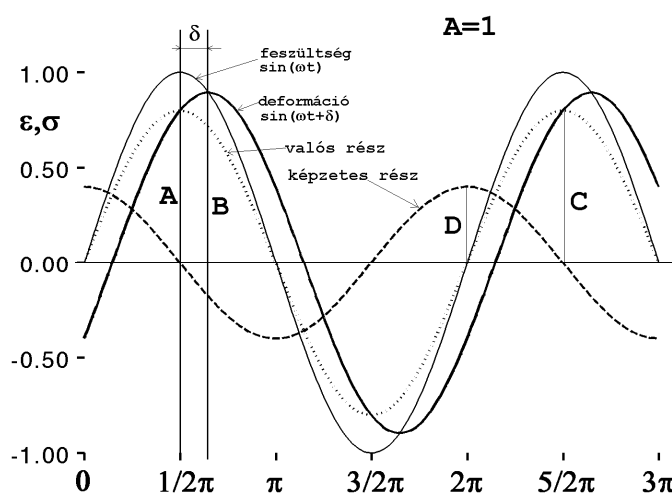
17. ábra: Flexidone minták a stabiliméterből való kivétel után



4.5. Dinamikus mechanikus termikus analízis (DMTA)

A DMTA (Dynamic Mechanical Analysis) anyagok belső szerkezetének vizsgálatára alkalmas módszer, amely a molekuláris mozgásokat, átmeneteket érzékeli a hőmérséklet vagy a frekvencia függvényében. A vizsgálandó anyagot egy szinuszosan váltakozó feszültséggel terheljük általában állandó frekvencia és amplitúdó mellett, miközben a hőmérsékletet változtatjuk. Az állandó amplitúdó eléréséhez szükséges erőt mérjük a hőmérséklet függvényében. Ennek az erőnek a nagysága viszont az anyag adott hőmérsékleten lévő belső állapotától függ. Az anyagnak a terheléssel szembeni válaszából így az anyag belső állapotainak változásaira következtethetünk.

Az anyag külső erő hatására deformációt szenved. Elasztikus anyagoknál az alakváltozás az erő fellépésével egy időben történik, viszkoelasztikus anyagoknál viszont a deformáció időben eltolódik. Ha az erőt periódikusan változtatjuk, az idő függvényében szinuszgörbe jellegű ábrát kapunk. Elasztikus anyagoknál az erő fázisban van a nyúlással, viszkoelasztikus anyagoknál pedig fáziseltolódás figyelhető meg.



18. ábra: A veszteségi tényező szemléltetése

Nyújtásnál és hajlításnál a minta pontos geometriájának ismeretében a Young modulus (E^*), nyíró igénybevételből a nyíró modulus (G^*) számítható ki a feszültség és a deformáció amplitúdóinak hányadosából. Ha azonban az alkalmazott feszültséggel azonos frekvenciatartományban a vizsgált testben molekuláris mozgások következnek be, akkor az anyag viszkoelasztikus módon válaszol a rá ható terhelésre.

$$E^* \text{ ill. } G^* = \frac{\text{feszültségamplitúdó}(A)}{\text{deformációamplitúdó}(B)}$$

A Young modulus (E^*) felbontható egy valós részre (E' : a fázisban levő feszültségkomponens amplitúdója/deformáció amplitúdója), illetve egy képzetes részre (E'' : a nem fázisban levő feszültségkomponens amplitúdója/deformáció amplitúdója, ez a veszteségi komponens).

$$E' = C / B$$

$$E'' = D / B$$

A $\text{tg}\delta$ az egy ciklus alatti energiaveszteségnek illetve tárolt (visszanyert) energiának a hányadosa (dimenzió nélküli szám).

Általában ha egy anyag belső változásait tanulmányozzuk, akkor azt vagy széles hőmérséklet tartományban vagy széles frekvencia tartományban tesszük. A hőmérsékletet állandó értéken tartva és a frekvenciát változtatva a relaxációs tartományokat nem lehet vizsgálni, így a gyakorlatban az állandó frekvencia mellett végzett kísérletek terjedtek el. Ekkor a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk az anyag belső szerkezetében végbemenő változásokat.

$$\text{tg}\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{G''}{G'}$$

A vizsgálat során a rugalmassági modulus (E), illetve a veszteségi tényező ($\text{tg}\delta$) változását mérjük a hőmérséklet függvényében, majd a kapott görbéből az üvegesedési hőmérsékletet állapítjuk meg. A $\text{tg}\delta$ használatának előnye, hogy akár a modulusból, akár a deformálhatóságból számítjuk, ugyanazt az értéket kapjuk. Ezen kívül a $\text{tg}\delta$ a relaxáló fázis térfogathányadáról is képes közelítő információt adni. [14]

A mérés hőmérséklettartománya -70°C -tól 130°C -ig terjedt, a hőmérsékletváltozás sebessége $1^\circ\text{C}/\text{perc}$ volt. A mérés 4 különböző frekvencián történt: $0,3\text{ Hz}$ -en, 1 Hz -en, 3 Hz -en és 10 Hz -en.

4.5.1. A DMTA berendezés fontosabb műszaki adatai

A dinamikus mechanikai vizsgálatokat Rheometric Scientific DMTA Mk III (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) típusú berendezéssel végeztem.

Műszaki paraméterek:

Tápfeszültség: 220 V, 50/60 Hz, egyfázisú

Hűtőközeg: cseppfolyós nitrogén

Műszaki specifikáció:

Hőmérséklettartomány: -150... +500 °C

Felbontás: 0.1 °C

Pontosság: ± 0.2 °C

A berendezés főbb részei:

- Mérőfej
- DMTA vezérlő egység
- Hőmérséklet-programozó egység
- Hűtőrendszer
- Számítógép

A DMTA üzemeltetését, a mérést és a kiértékelést egy DOS alapú szoftverrendszer segíti.

A vizsgálandó minta paramétereinek megfelelően beállíthatók:

- a hőmérséklet-tartomány alsó és felső határa
- a felfűtési sebessége
- a mintavételek gyakorisága
- az alkalmazott frekvencia vagy frekvenciák
- a megjegyzések

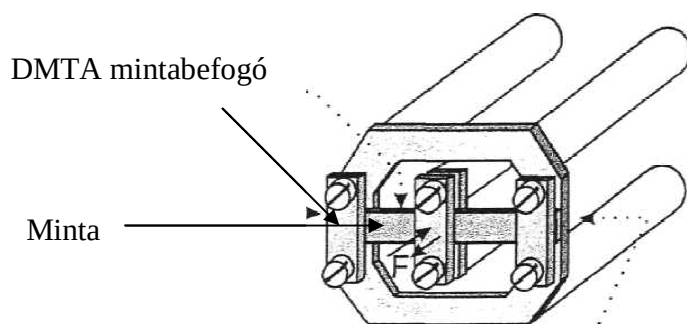


19. ábra: Rheometric Scientific DMTA Mk III (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) típusú berendezés

4.5.2. DMTA-val végzett kísérletek

A DMTA méréshez készített 1 mm-es préslapoknak a műszerbe helyezés előtt megmértem a pontos geometriáját, majd az adatokat betápláltam a programba. A mintákat behelyeztem a mintafogóba. A kemence bezáródása után a minta lehűtése következett. Miután lehűlt a rendszer a kívánt hőfokra a kemencét felnyitottam és a csavarokat meghúztam. A mérés ideje alatt, ami mintegy 1,5 órát vett igénybe a mért adatokat a számítógép folyamatosan megjelenítette.

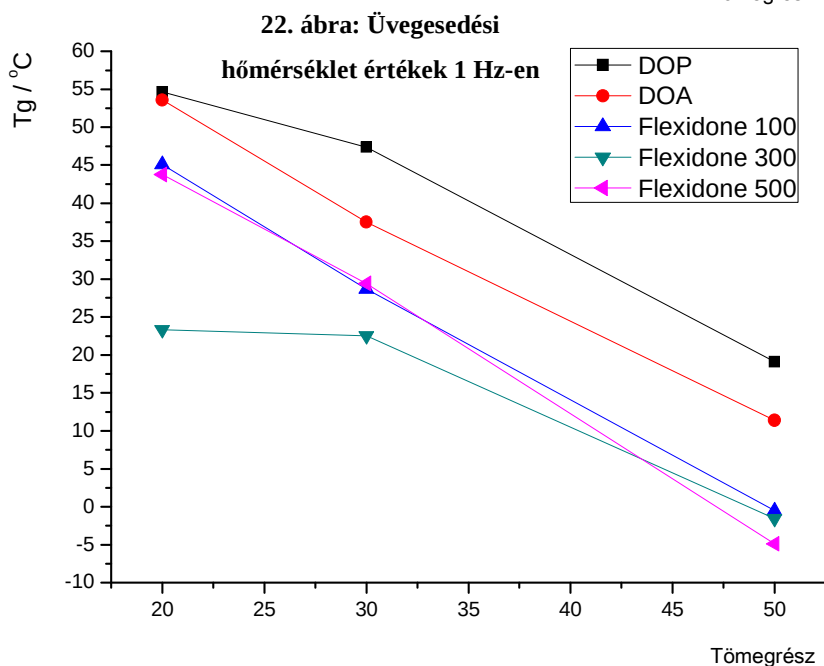
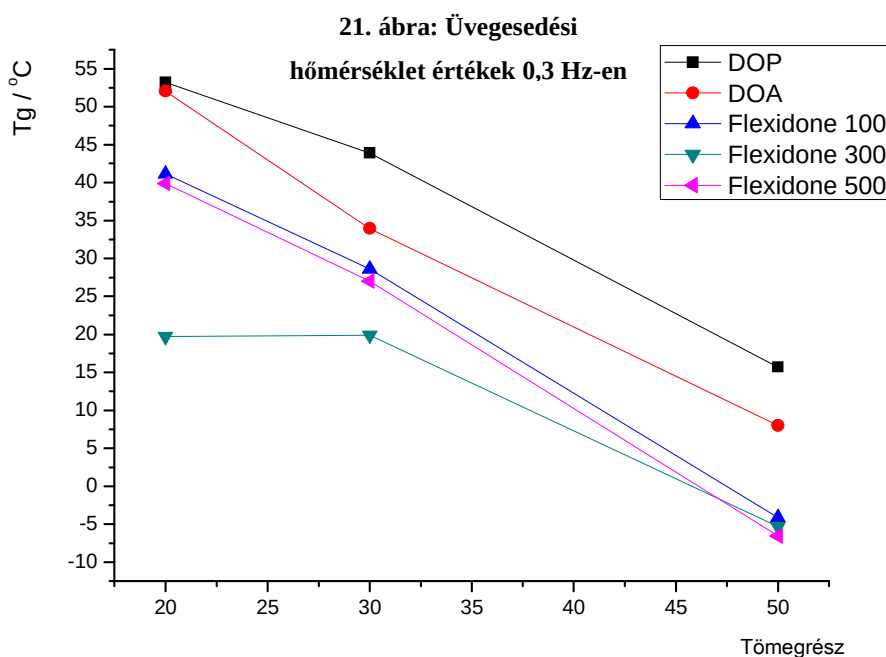
A program a mérés során 4 különböző frekvencián mért. A mérések után a kapott adatokat elmentettem és belőlük különböző diagramokat készítettem.

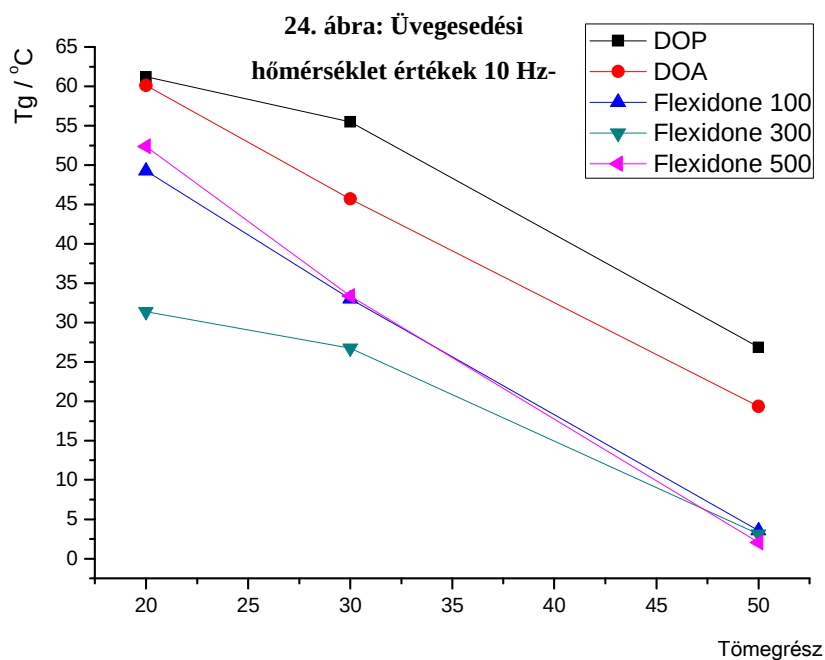
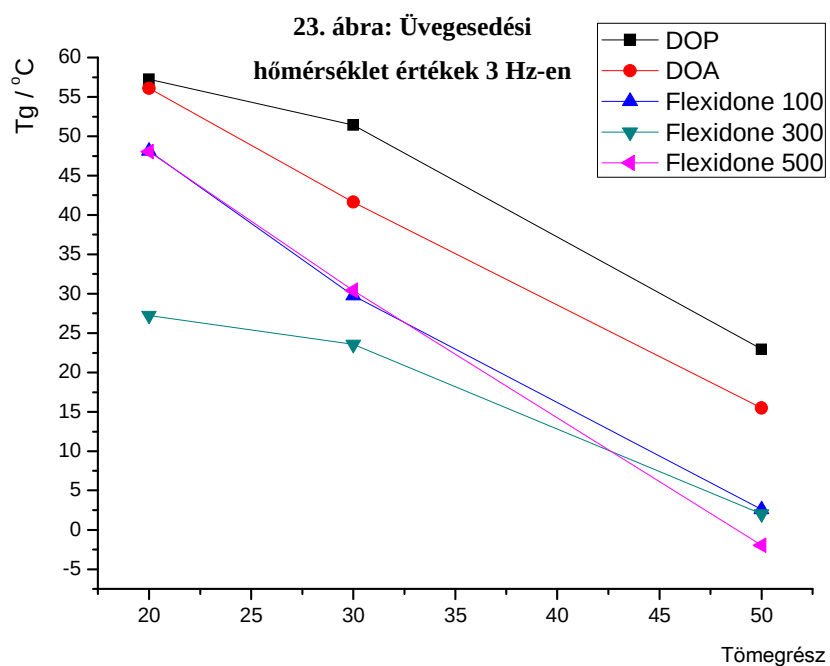


20. ábra: DMTA mintabefogó

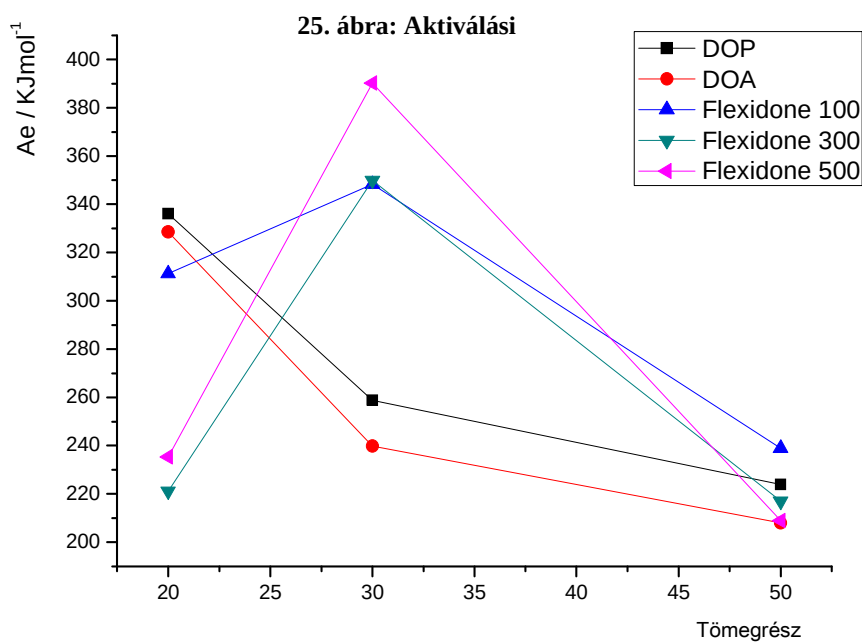
A DMTA mérések során a program kiszámította az átmenethez rendelhető molekuláris mozgás aktiválási energiákat, ezt ábrázoltam a 25. ábrán.

Általánosságban elmondható, hogy minél homogénebb a polimer rendszer, annál nagyobbak az aktiválási energiák, tehát az aktiválási energia növekedése egyben a mozgékonyság hőmérsékletfüggének csökkenését jelenti, illetve információt adhat az eloszlás szélességére, a rendszer inhomogenitására.





Az eredményekből látszik, hogy mind a négy frekvencián a lágyító mennyiségének a növelése a PVC üvegesedési hőmérsékletének a csökkenésével jár. Kitűnik, hogy a Flexidone lágyítócsalád elkülönül a hagyományos lágyítóktól (DOP, DOA). Viszont az új lágyítócsaládon belüli különbségek meghatározására további, finomított mérések szükségesek.



Ábrázolva a mérések során kapott aktiválási energiákat figyelemre méltó ábrát kapunk. Míg a "hagyományos" lágyítók esetében monoton csökken a koncentráció emelésével, a pirrolidonok esetében 25-35 közötti tömegrész tartományban van a maximuma.

5. Összefoglalás

Munkám során különböző lágyítók PVC-re gyakorolt hatását vizsgáltam. Összehasonlítottam az eddig bevetten alkalmazott DOP és DOA, illetve az alkil-pirrolidiont tartalmazó Flexidone lágyítócsalád tulajdonságait.

Első lépésként elkészítettem a porkeverékeket, majd hengerszék segítségével homogenizáltam. A hengerlés során kapott fóliákat présgépen lepréseltem, majd a próbatesteket stancoló berendezéssel kivágtam.

Az összehasonlításhoz az alábbi vizsgálatokat végeztem el:

- Sűrűség mérése
- Shore A keménység meghatározása
- Hőstabilitási vizsgálat
- Szakítási vizsgálatok
- Dinamikus termikus analízis

Az elvégzett vizsgálatok eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a Flexidone lágyítócsalád az előzetesen várt pozitív tulajdonságokat hozta a rutinosan használt lágyítókkal szemben. Persze ahhoz, hogy az alkil-pirrolidonok eltérő szénlánc hosszúságból adódó különbségeit, és ezáltal a PVC szerkezetére gyakorolt hatásmechanizmusukat jobban megértsük, további kutatások szükségesek a témában.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Pásztor Mária: Újfajta PVC lágyítók, *Műanyagok Alkalmazása, Műanyagipari Szemle*, **2009.06.**
- [2] Cvikovszky T., Nagy P., Gaál J., A polimertechnika alapjai, *Műegyetemi Kiadó*, **2006.**
- [3] Dr. Varga J., Makromolekulák kémiája, **1992.**
- [4] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberg, G. Menges, J.I. Kroschwitz., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, **1989**
- [5] Pukánszky Béla: *Műanyagok, Műegyetemi Kiadó*, **2003**
- [6] Stickney P.B. –Cheyney L.E.: *Journal of Polymer Science* 3. 231, **1948**
- [7] Jones H.: Plastics, Fillers, Catalysts and accelerators, *Plastics Institute monograph*, No. 11,18, **1947**
- [8] Würstlin F.: *Kunststoff- Technologie* 11, 269, **1943**
- [9] Doolittle A. K. :The technology of solvents and plasticisers, *John Wiley, New York*, Chs 14 and 15, **1954**
- [10] Kadesh R.G. : *Mod. Plst.*, 36(9), 133, **1959**
- [11] Mellan, I.: The behaviour of plasticisers. *Pentagon* 36, **1961**
- [12] Bonnet, M., Kaytan, H.: Flexibel, auch bei grosser Kälte, *Kunststoffe*, 98. k. 12. sz. **2008**, 92-95.

- [13] Műanyagok. A húzási jellemzők meghatározása ISO 527-1
- [14] Márton Krisztián: Ütésálló PVC rendszerek vizsgálata, **1997**, *TDK Dolgozat*