



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Többszörösen extrudált csőalapanyag degradációjának hatása a fizikai tulaj- donságokra

Készítette:

Iván Kornél

Konzulensek:

Dr. Szabó Tamás egyetemi docens

Dudásné Perdi Szilvia laborvezető (Inno-Comp Kft.)

2013.

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	1
1. Az elméleti rész ismertetése.....	2
1.1. Polimerekkel kapcsolatos fogalmak	2
1.2. Polipropilén	3
1.2.1. A polipropilén általános jellemzése	3
1.2.2. A PP felépítése	4
1.2.3. A PP homopolimer és a PP kopolimer tulajdonságainak összehasonlítása	6
1.3. A PP degradációja	7
1.3.1. A PP degradációjának hatása a struktúrára	7
1.3.2. A PP degradációjának hatása a fizikai tulajdonságokra [12]	9
1.3.3. A PP-ben alkalmazott antioxidánsok	10
2. Kísérleti rész ismertetése	12
2.1. A minták extrudálása	12
2.2. MFR/MVR mérés	13
2.3. Sűrűségmérés.....	15
2.4. A próbadarabok fröccsöntése	16
2.5. Zsugorodásmérés	18
2.6. Terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT) mérés	19
2.7. Vicat-féle lágyuláspont mérés	20
2.8. Szakító vizsgálat	20
2.9. Hajlító vizsgálat.....	21
2.10. Ütő vizsgálat	22
2.10.1. Izod ütőmunka mérése	23
2.10.2. Charpy ütőmunka mérése.....	23
2.11. DSC vizsgálat.....	23
2.12. OIT (Oxidációs indukciós idő) mérés.....	25
2.13. Színmérés.....	26
3. Mérési eredmények ismertetése	26
3.1. Extrudálás	27
3.2. Fröccsöntés	28
3.3. Műszeres analitikai mérések.....	28

3.3.1.	MFR/MVR mérés.....	28
3.3.2.	Sűrűségmérés	30
3.3.3.	DSC vizsgálat.....	31
3.3.4.	Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés	32
3.4.	Fizikai vizsgálatok.....	33
3.4.1.	Terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT) mérés.....	33
3.4.2.	Vicat-féle lágyuláspont mérés.....	34
3.4.3.	Szakító vizsgálat.....	35
3.4.4.	Hajlító vizsgálat.....	37
3.4.5.	Ütő vizsgálat.....	37
3.5.	Zsugorodásmérés.....	39
3.6.	Színmérés.....	40
	Következtetés	42
	Javaslattétel	43
	Összefoglalás.....	43
	Köszönetnyilvánítás	44
	Irodalomjegyzék.....	45
	Melléklet.....	

Bevezetés

Mindennapi életünkben egyre nagyobb szerepet töltenek be a mesterséges polimerek. Jelen vannak az életünk minden fontos területén, mint például a háztartásban, a járműiparban, az egészségügyben stb.

A TDK dolgozatom egy szürke színű töltetlen random¹ polipropilénnel (a későbbiekben rPP) foglalkozik, melynek az MFI értéke kisebb, mint 0,6 g/10 min. Ebből az anyagból készítenek csöveket, fittingeket (elágazásokat), melyeket nagynyomású ivóvíz hálózatok kiépítésére használnak. Ezen kívül még készítenek belőle padlófűtéshez csöveket, valamint szigeteléshez lemezeket.

Tudjuk azt, hogy a csövek gyártásához alkalmazott alapanyagoknak széles tulajdonságprofilal kell rendelkezniük, és egyben az előírt költségkereteken belül kell maradniuk. Fontos, hogy:

- mechanikai szilárdságuk jó legyen (ezt alacsony hőmérsékleten is megőrizték);
 - szilárdak, de emellett rugalmasak legyenek;
 - ütésállóak legyenek;
- hőalak tartósságuk feleljen meg a földrajzi helynek;
- ne legyenek gyúlékony anyagból;
- oxidációnak és az időjárás viszontagságainak álljanak ellen;
- diffúziós állandójuk kicsi legyen (különösen az ipari csöveknél fontos követelmény).

A dolgozatomban ezen anyag termo²-oxidatív degradációjával foglalkozok. A degradáció³t többszöri extrudálással idéztem elő. Részletezni fogom, hogy hogyan változik az anyag szerkezete, fizikai tulajdonságai a többszöri extrudálás hatására.

A degradáció a műanyagfeldolgozók számára egy mindennapos probléma. A szakemberek törekednek arra, hogy a műanyagfeldolgozó technológiák során a lehető legkevesebb műanyag hulladék keletkezzen. Ezt úgy valósítják meg, hogy a technológiai hulladékot visszadolgozzák. Ekkor fontos, hogy a degradáció okozta hátrányokat, mint például az anyag mechanikai- és fizikai tulajdonságainak romlását, valamint a többszöri feldolgozás során jelentkező színbeli eltérést figyelembe vegyék.

¹ Két vagy több monomeregységből felépülő polimer, amelyben a monomeregységek véletlenszerűen követik egymást.

² A hőmérséklet emelkedés okozta termikus degradáció a feldolgozás során, vagy magas hőmérsékleten üzemelő műanyag alkatrészeknél jelentkezhet [17]. Ez elsősorban a hőre lágyuló műanyagoknál tapasztalható.

³ Külső tényezők hatására bekövetkező káros folyamat a polimerbe, amely során a polimer élettartalma megrövidül.

A méréseimet az Inno-Comp Kft. laboratóriumában végeztem el különböző mechanikai és analitikai eszközökkel. A vizsgálatokat a vonatkozó ISO szabvány figyelembevételével valósítottam meg.

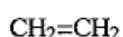
1. Az elméleti rész ismertetése

1.1. Polimerekkel kapcsolatos fogalmak

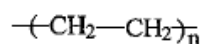
A **makromolekula** azonos építőelemekből, ismétlődő egységekből felépülő szerves, vagy szervetlen molekula, melynek molekulatömege általában nagyobb, mint 5000 g/mol [1].

Oligomereknek nevezzük az ennél jóval kisebb molekulatömegű anyagokat. Az oligomerek kisebb, mint tíz ismétlődő egységet tartalmaznak.

Az **ismétlődő egységek** a makromolekulák és az oligomerek alkotóelemei. Az összegképletük megegyezik a **monomerekével**, de a szerkezetük eltérő, gyakorlatilag soha sem azonos (1. ábra). A polikondenzációval előállított műanyagoknál az összegképlet nem azonos, mivel a polimerizáció során egy kismolekula távozik a rendszerből.



monomer



ismétlődő egység

1. ábra - A polietilén monomerének és az ismétlődő egységének a szerkezete

Forrás: Pukánszky Béla, Műanyagok, 2003.; Letöltve: 2012.08.12.

A **polimer** olyan makromolekuláris anyag, amely jól felismerhető ismétlődő egységekből épül fel. A polimer gyűjtőfogalom magába foglalja az összes nagymolekulatömegű vegyületet, beleértve a természetes polimereket (fehérje, cellulóz, gyanták stb.), elastomereket (természetes kaucsuk, poliizoprén stb.), műanyagokat (PE, PVC), gyantákat (epoxi, poliészter, fenoplaszt stb.) [1].

A **szegmens** a polimer molekula termikus szempontból önálló egységként viselkedő része, amelynek a mozgása mikro-Brown típusú. Mikro-Brown típusú mozgásról beszélünk, ha a részecske a rögzített középpontja körül mozog (rezeg). A szegmensek átlagos mérete az anyagtól függ és a hőmérséklet növekedésével nő [16].

A **szegmensmozgás** a nagymolekulájú polimerek egyik jellegzetessége. Az atomok és oldalgyökök emelkedő hőmérséklettel egyre erőteljesebb hőmozgás hatására a főlánc egyes részei, a szegmensek láncszakaszok módjára csuklósan átbillenő, a vegyértékkúpok mentén rotációs hőmozgásba kezdenek az üvegesedési hőmérséklet felett [16].

Üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) nevezzük azt a molekulaszervezettől függő hőmérsékletet, amely felett szegmensmozgás lehetséges. Az üvegesedési hőmérséklet függ a molekulatömegtől, mégpedig úgy, hogy a molekulatömeg növekedésével az üvegesedési hőmérséklet is nőni fog.

A **műanyag** olyan polimer alapú rendszer, amely a polimer mellett tartalmaz az alkalmazáshoz és a feldolgozáshoz szükséges adalékokat, segédanyagokat. A polimereket adalékozás nélkül nem használják fel, gyakorlatilag minden esetben egyéb anyagokat, adalékokat vagy társító anyagokat adnak hozzájuk.

A **polimerizáció** olyan kémiai folyamat, amellyel mesterséges polimerek állíthatók elő.

1.2. Polipropilén

1.2.1. A polipropilén általános jellemzése

A polipropilén (a későbbiekben PP) a propilén polimerizációja során keletkező hőre lágyuló⁴ és széles körben használt polimer.

A PP kristályos szerkezetű, hidegállósága gyenge, hőállósága a tömegműanyagok közül a legjobb (100-110 °C). Időjárásállósága gyenge-közepes, jó villamos szigetelő, gázzáró képessége rossz.

Rendkívül ellenálló a legtöbb kémiai oldószerrel szemben. Vegyi anyagokkal szemben ellenállóképességét az apoláris szerkezete határozza meg.

Ellenáll a folyékony poláris vegyszerek nagy részének, mint például az alkoholoknak, észtereknek és a ketonoknak.

A PP duzzadását idézik elő az alifás és aromás szénhidrogének, valamint a halogénezett szénhidrogének. A duzzadást előidéző vegyszer elpárolgását követően a polimer eredeti tulajdonságait teljesen visszanyeri.

A szervesetlen anyagok vizes oldatainak, valamint majdnem minden savnak és lúgnak ellenáll, még magas koncentráció és 60 °C feletti hőmérsékleten is. Csak az erősen oxidáló vegyszerek támadják meg a PP-t szobahőmérsékleten, mint például az óleum⁵, koncentrált salétromsav és halogének.

⁴ A hőre lágyuló műanyagok szerkezetüket tekintve amorfak vagy részben kristályosak, lineáris vagy elágazó, hosszú, fonal alakú molekulaláncokból állnak, melyek másodlagos kémiai kötéssel kapcsolódnak össze.

⁵ Az óleum, vagy más néven füstölő kén sav színtelen, nagy sűrűségű, levegőn füstölő sav, mely a kén egyik oxosava. Az óleumot kontakt eljárással állítják elő. Első lépésben kén oxidálódik kén-dioxidá, majd további oxidálással vanádium-pentoxid katalizátor jelenlétében kén-trioxidá, amit tömény kén savban oldanak fel.

A PP egy éghető anyag. A levegő oxigénje és a napfény UV sugárzásának együttes hatására szerkezete károsodik (a termék elveszíti fényességét, a felülete repedezik, mechanikai és fizikai tulajdonságai romlanak).

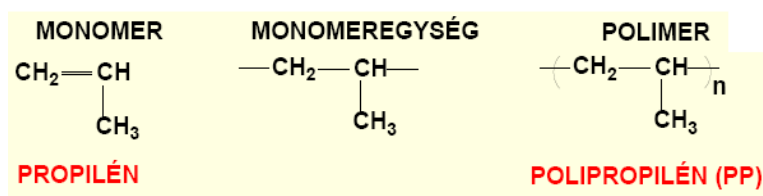
Érdemes a granulátumot portól, nedvességtől és közvetlen napsugárzástól védve tárolni -20 °C és +40 °C közötti hőmérsékleten.

1.2.2. A PP felépítése

A PP polimereket a következőképpen csoportosíthatjuk:

- homopolimerek:
 - izotaktikus homopolimerek;
 - ataktikus homopolimerek;
 - szündiotaktikus homopolimerek;
- kopolimerek:
 - random kopolimerek;
 - heterofázisos blokk kopolimerek.

A PP monomer egysége a propilén. A 2. ábrán megfigyelhető maga a propilén monomer, a monomeregység és a polipropilén polimer.



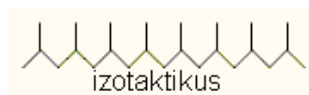
2. ábra - PP felépítése

Forrás: Perdi Szilvia, PP30GF termék fejlesztése vevői igényeknek megfelelően, 2011; Letöltve: 2012.08.12.

Jól látható az, hogy a PP homopolimer minden második szénatomjáról egy metil csoport (CH₃) „lóg le”. Ennek a metil csoportnak a térállása szempontjából különböztetjük meg az izotaktikus polipropilént (a későbbiekben iPP), a szündiotaktikus polipropilént (a későbbiekben sPP) és az ataktikus polipropilént (a későbbiekben aPP).

Amennyiben a kiralitás centrum⁶ok konfigurációja minden monomerrészben azonos, azaz minden metil csoport azonos irányban áll, akkor izotaktikus, szabályos térszerkezetű, magasabb lágyuláspontú PP-t kapunk [2]. A 3. ábrán megfigyelhető az izotaktikus polimerek felépítése.

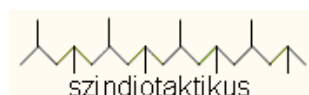
⁶ Olyan aszimmetrikus szénatom, amelyhez négy különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik.



3. ábra – Az izotaktikus polimerek felépítése

Forrás: <http://www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Poliprop.htm>; Letöltve: 2013.08.28.

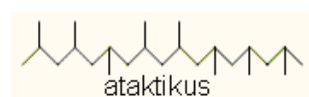
A sPP-ről akkor beszélünk, ha a kiralitás centrumok konfigurációja váltakozva ellentétes, azaz a metil csoportok felváltva az egyik, illetve a másik irányban állnak. Ez a fajta PP már kevésbé mutat szabályos térszerkezetet. A szündiotaktikus polimerek felépítését a 4. ábra mutatja.



4. ábra – A szündiotaktikus polimerek felépítése

Forrás: <http://www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Poliprop.htm>; Letöltve: 2013.08.28.

Szinte semmiféle szabályosságot nem mutat az aPP, amelyben a metil csoportok véletlenszerűen helyezkednek el. Ez az anyag egy ragacsos massa, amely szinte semmire sem használható fel, így kerülni kell a termelés során az aPP gyártását. Az ataktikus polimerek felépítését az 5. ábra mutatja.



5. ábra - Az ataktikus polimerek felépítése

Forrás: <http://www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Poliprop.htm>; Letöltve: 2013.08.28.

Az iparban előállított PP nagyobb mennyisége iPP, míg kisebb része a sPP. 1954-ben Giulio Natta volt, aki továbbfejlesztette a Ziegler-eljárást, ezzel lehetővé tette a sztereospecifikus polimer⁷ előállítását propilénből [2].

A PP részben kristályos polimer, tartalmaz kristályos és amorf részt is. A kristályos rész miatt rideg, míg az amorf hányad miatt rugalmas tulajdonságokat hordoz.

A PP üvegesedési hőmérsékletének (T_g) csökkentése, illetve a mechanikai tulajdonságok (rugalmasság) módosítása érdekében gyakran gyártanak belőle kopolimereket.

⁷ Nagyfokú szerkezeti rendezettségű polimer.

1.2.3. A PP homopolimer és a PP kopolimer tulajdonságainak összehasonlítása

A PP különleges helyett foglal el a szintetikus polimerek között a térbelileg szabályozott (sztereoreguláris) szerkezetével, amelynek kitűnő szilárdságát, magas hőállóságát is köszönheti [4].

A homopolimer PP (a későbbiekben hPP) kitűnő műszaki tulajdonságokkal rendelkezik. A magas szakítószilárdsága (30 MPa) és jelentős hajlítómodulusa (1,4 GPa) jó ütés-hajlító szívósággal párosul [5]. A polietilénnél (a későbbiekben PE) magasabb olvadásponttal rendelkezik (165 °C), mely azt jelenti, hogy a hőnek jól ellenáll. A technológiai gyártás során cél az, hogy minél inkább izotaktikus PP-t állítsanak elő. Azonban az iPP mellett mindig keletkezik egy kis ataktikus PP is. Amennyiben az iPP 3-5 % aPP-t tartalmaz, az a késztermék bizonyos fizikai tulajdonságait javítja, így ezért hasznos. A termék kevésbé lesz rideg, nehezebben fog törni. A hPP-nek egyetlen igen nagy hátránya van, mégpedig az, hogy a hidegtűrése korlátozott, ugyanis az üvegesedési hőmérséklete 0 °C körüli.

A T_g kopolimerizációval jelentősen lecsökkenthető (például egy 5 % etilén kopolimerizációval). Egy 5 % etilén tartalmú random kopolimerre jellemző a jó átlátszóság és fényesség, az alacsonyabb feldolgozási hőmérséklet, a szobahőmérsékleten közepes ütésállóság, valamint a gyengébb szilárdsági jellemzők. Az 1. táblázat mutatja, hogy hogyan változik a PP kopolimer tulajdonságai a PP homopolimerrel szemben.

1. táblázat: A különféle PP típusok tulajdonságai [5]

Tulajdonságok	PP_{homo.}	E-PP_{kopol.} (5%)
Sűrűség (g/cm³)	0,90	0,91
Kristályosság (%)	70	60
Szak. szil. (MPa)	30	25
Szak. nyúlás (%)	150	500
Húzó r. mod. (GPa)	1,6	0,6
Ütőm. 23 °C, hornyolatlan (kJ/m²)	>40	nem törik
Ütőm. 23 °C, hornyolt (kJ/m²)	10	15
Olv. hőm. (°C)	165	162
Üveges átalakulás hőm. (°C)	0	<-10
Tartós hőterhelhetőség (°C)	90	70
Vill. ellen. (Ωcm)	10 ¹⁶	10 ¹⁶

Jól látható a táblázat alapján, hogy az etilén-propilén kopolimer ütőmunkája jóval nagyobb, mint a hPP-é. Ütőmunka javulás az rPP alacsonyabb kristályos, azaz magasabb amorf részének köszönhető, ami a rugalmas tulajdonságokat adja.

1.3. A PP degradációja

1.3.1. A PP degradációjának hatása a struktúrára

A polimerek degradációját okozhatják belső és külső hatások is. Belső hatások elsősorban katalizátor maradványok, szennyeződések. Ezek, mint gyenge pontok vannak jelen a polimerben. Külső hatások lehetnek a hőhatás, a fényhatás, valamint a mechanikai erőhatás. Ezek elsősorban a kötéseket (a láncokban kötésfelhasadást, így láncszakadást idéz elő) veszélyeztetik. Az oxidáció sebessége a magas hőmérséklet, a besugárzás, a katalizátor maradékok hatására növekszik. A külső degradáció különböző adalékokkal, UV- és hő stabilizátorok segítségével vagy makromolekula szerkezetének befolyásolásával mérsékelhető.

A polimerek degradációja során számos oxidációs termék képződik, mint például peroxidok, alkoholok, ketonok, aldehidek, savak, persavak, perészterek és γ -laktonok [6].

A PP-ek magas hőmérsékleten, UV-fény hatására és kémiai oldószerek jelenlétében degradálódnak [7]. A szerves vegyületek molekuláris oxigénnel való reakcióját autooxidációnak nevezzük. Az autooxidáció a levegő oxigénjével érintkezve bármikor lejátszódhat.

A polimerek termikus és termo-oxidatív degradációja során a súlyszerinti (M_w) és a számszerinti (M_n) átlag molekulatömeg és a polidiszperzitási fok (Pd) csökken a hőmérséklet és az idő függvényében [10].

A PP degradációja gyökös reakciómechanizmussal megy végbe, amely gyökök termikus hatásra jönnek létre. A reakció az alábbi részfolyamatokból tevődik össze [8]:

- Iniciálás (gyökképzés):
 - $RH \rightarrow R\cdot$ (1. reakcióegyenlet)
- Láncátadás:
 - $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ (2. reakcióegyenlet)
 - $ROO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$ (3. reakcióegyenlet)
- Láncelágazás, tördelődés:
 - $ROOH \rightarrow \text{karbonil származékok} + R\cdot$ (4. reakcióegyenlet)
 - $ROOH + ROOH \rightarrow \text{karbonil származék} + R\cdot$ (5. reakcióegyenlet)
- Lánczáródás:
 - $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$ (6. reakcióegyenlet)

A gyökképzés véletlenszerű homolitikus láncszakadás⁸sal kezdődik, a makromolekula szerkezeti hibahelyén vagy a szterikusan nem gátolt⁹ C-C kötések mentén. Alacsony hőmérsékleten elsősorban a C-C kötések, míg magasabb hőmérsékleten C-C kötések mellett a C-H kötések felszakadása figyelhető meg [11]. A PP estében a lánc tördelődés általában a harmadrendű szénatomon indul be.

Az iniciálás során keletkező instabil gyökök a polimer makromolekulájával, vagy egyéb gyökökkel reagálnak, melynek eredményeként stabil, illetve újabb instabil molekulák állnak elő.

A polimerizáció során az átmeneti fém katalizátorok, a monomerek szennyeződései és nagyon kis mennyiségben jelenlévő oxigén reagálnak és $ROO\cdot$ peroxi-gyökök képződnek (2. reakcióegyenlet), melyek H-t vonnak el a polimerláncból alkil-gyököket eredményezve (3. reakcióegyenlet) [6].

⁸ Egy vegyület kötéseinek felhasadása töltés nélküli szabad gyökökre.

⁹ Térbeli elhelyezkedésében nem gátolt.

A polimerben az első feldolgozási lépésben további peroxi-gyökök képződnek a molekuláris oxigén jelenlétében a mechanikai igénybevétel, valamint a hő hatására. Ez köszönhető a polimerben található szennyeződéseknek és a szerkezeti hibáknak. A feldolgozás további szakaszaiban a nagy nyíróerők hatására alkil-gyökök képződésére számíthatunk.

Az alkil-gyökök molekuláris oxigénnel való reakciójához csekély, míg a peroxi-gyökök polimer láncról való H elvonásához nagyobb aktiválási energia szükséges.

Ha a peroxi-gyökök képződése nem túl magas hőmérsékleten megy végbe, valamint ha elegendő oxigén van jelen, akkor a lánczáródás főleg a peroxi-gyökök rekombinációjával zajlik le. Ha az alkil-gyökök koncentrációja jóval nagyobb, mint a peroxi-gyököké, valamint oxigénhiányos állapot áll fent, akkor a lánczáródás más gyökök rekombinációjával zajlik le. Egy másik fontos lánczáródási reakció az alkil-gyökök diszproporcionálódása is.

Két makroalkil-gyök rekombinációja molekulatömeg növekedéshez vezet, míg két alkil-gyök diszproporcionálódása nem jár móltömeg változással.

Az iniciálás kezdeti szakaszában a tömeg állandó, majd az oxidációs folyamatok révén kismértékű tömegnövekedés figyelhető meg [7]. Ezt követően a degradáció során keletkező, kis molekulású illó komponensek miatt, a tömeg folyamatosan csökken [8].

A bomlási reakciók iniciálási idejét a hőmérséklet növekedése, valamint a polimer lánc szabályossága csökkenti. Az aktiválási energia (ΔE_a) a szabályosság növelésével folyamatosan csökken.

Az oxidatív autokatalitikus degradáció kezdetben egy lassú folyamat, majd a későbbiek folyamán egyre begyorsul, ahogyan a hidroperoxidok koncentrációja növekszik.

Azok a reakciók, amelyek a molekulatömeg- illetve móltömegeloszlás változással járnak, azok elsődleges jelentőségűek, mivel ezek a további felhasználási tulajdonságokat jelentősen befolyásolják. Ezek a változások okozzák a műanyag termékek idő előtti tönkremenetelét oxidatív környezetben.

1.3.2. A PP degradációjának hatása a fizikai tulajdonságokra [12]

Az **MFR/MVR** nő, míg a rugalmasság és a komplex viszkozitás a molekulatömeg, valamint a polidiszperzitás csökkenésével csökken.

A degradáció során a kristályosság fok és az entalpia csökken, ez magyarázható az amorf fázis mennyiségének a növekedésével. Megfigyelhető még az olvadási pont kismértékű csökkenése is. Ezeket az eredményeket **DSC** mérésekkel is kimutatták.

A **húzó vizsgálatok** során a Young modulus és a folyáshatár folyamatosan csökken, azonban a változás nem jelentős, a mérés szórási tartományába esik.

A **szakító vizsgálatok** során megfigyelhető az, hogy a szakító szilárdság folyamatosan csökken, míg a szakadási nyúlás jelentősen növekszik.

A törési tulajdonságokra a degradációnak jelentős hatása van. Az **ütő vizsgálatok** során megfigyelhető az ütőmunka csökkenése.

1.3.3. A PP-ben alkalmazott antioxidánsok

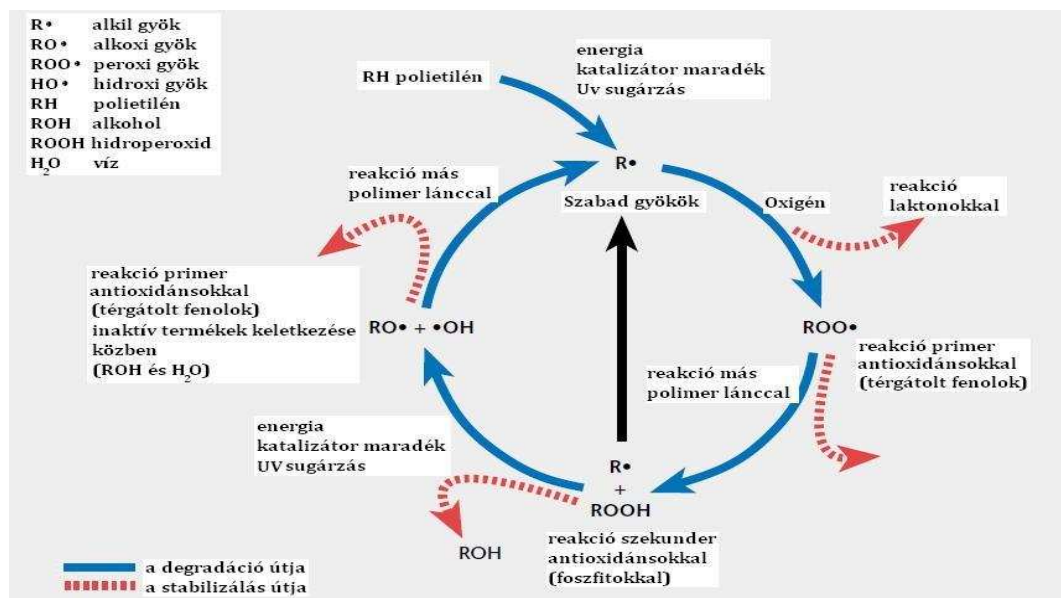
A PP degradáció esetén a peroxidok és gyökök keletkezése dominál, ezért cél ezek képződésének megakadályozása és a már keletkezett gyökök és peroxidok hatástalanítása.

A polimerek és így a PP esetében is a degradációt antioxidánsok hozzáadásával csökkentik.

Antioxidánsok

Az antioxidánsok hatékony védelmet nyújtanak mind a feldolgozás során, mind pedig a megfelelő környezeti körülmények között.

Hatékonyaságuk a feldolgozás során attól is függ, hogy mennyire képesek a viszkózus polimer ömledékben a polimer lánc megtámadott részéhez diffundálni. Az antioxidánsok hatásmechanizmusát a 6. ábra mutatja be.



6. ábra - Az autooxidatív degradáció és az antioxidánsok működési mechanizmusa [13]

Forrás: Clairant előadás anyag, 2008.; Letöltve: 2012.08.12.

Az antioxidánsokat két csoportba oszthatjuk be:

- a primer antioxidánsok;
- illetve a szekunder antioxidánsok közé.

Primer antioxidánsok

A primer antioxidánsok feladatai közé tartozik a műanyag termékek hosszú távú alkalmazhatóságának biztosítása, ezen kívül fontos szerepük van még a polimerek feldolgozása során is.

Elsősorban védik a poliolefineket az oxidatív behatások ellen, ugyanakkor gyökfogó tulajdonságot is mutatnak. Ilyen primer antioxidánsok a szubsztituált, sztérikusán gátolt fenolok, valamint az aromás aminok. Ide tartoznak például: az alkilfenolok, a hidroxifenil propionátok, a hidroxibenzil vegyületek, az alkilidén biszfenolok, a másodrendű aromás aminok, a tiobiszfenolok és az aminofenolok [7].

Szekunder antioxidánsok

Kostabilizátor feladatot látnak el a primer antioxidánsok mellett, vagyis, szinergetikus hatásúak.

A szekunder antioxidánsok három csoportba sorolhatók be szerepük alapján:

- a technológiai stabilizátorok;
- az alkalmazástechnikai stabilizátorok;
- és a fémdeszaktivátorok közé.

Technológiai stabilizátorok

A technológiai stabilizátorok a feldolgozás során védik az ömledékállapotú polimert az oxidatív behatástól.

Ebbe a csoportba tartoznak az aromás foszfitok.

Alkalmazástechnikai stabilizátorok

Elsősorban az előállított műanyagtermékek hosszú élettartamáért felelős antioxidánsok tartoznak ebbe a csoportba. Ezen kívül rendelkeznek feldolgozás-technológiai stabilizáló hatással is. Felelősek mind az optikai, mind pedig a mechanikai tulajdonságokért.

Ebbe a csoportba a dialkilszulfidok és a kéntartalmú tiokarbonsavészterek sorolhatók.

Fémdezaktivátorok

Ismert, hogy a fémionok degradációs folyamatokat katalizáló káros hatással bírnak, amely a műanyagtermékek élettartamának jelentős megrövidülését okozza. Ezért az elektromos kábelek, a fémekkel érintkező műanyagcsövek, stb. igénylik a fém dezaktivátor jellegű szekunder antioxidáns jelenlétét a termékek hosszú élettartama érdekében.

2. Kísérleti rész ismertetése

Mint ahogyan a bevezetésben leírtam már, az anyag, amivel foglalkoztam, az egy töltetlen rPP volt. Ez az anyag a következő összetevőket tartalmazza:

- 0,6 % szürke mesterkeveréket;
- 0,65 % hőstabilizátort;
- 0,15 % savmegkötőt és csúsztatót;
- 0,3 % gócképzőt;
- 98,3 % PP random kopolimert.

A méréseim során valamennyi vizsgálatomat a vonatkozó ISO szabvány figyelembevételével valósítottam meg, így nem térek ki a méréseim pontos ismertetésére.

2.1. A minták extrudálása

A vizsgálataim megkezdése előtt a kiindulási anyagomat ötször leextrudáltam. A minták extrudálása során APV Baker típusú kétcsigás extrudert használtam, amelyben a csigák forgatása egyirányú forgatással valósul meg. A granulátumok Brabender típusú adagoló berendezés segítségével jutottak az extruder garatba.

Az extruderből kilépő két polimer szál hűtését vízzel töltött kádban valósítottam meg. Ez után a két szál préslevegő segítségével történő szárítás után jutott az ACCRAPACK System BM-15 típusú vágóberendezésbe granulálás céljából. Az extrudert és a vágóberendezést a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra - APV Baker típusú kétcsigás extrúder és az ACCRAPACK System BM-15 típusú vágógép

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2012.08.16.

Az extruder berendezés állítható paraméterei:

- hőmérséklet zónák:
 - TC 301: 160-190 °C;
 - TC 302: 190-240 °C;
 - TC 303: 190-240 °C;
 - TC 304: 190-240 °C;
 - TC 401: 190-240 °C;
- főmotor fordulatszáma: 200-350 RPM;
- adagoló fordulatszáma: 1,0-3 RPM.

2.2. MFR/MVR mérés

MFR (Melt Flow Rate): 10 perc alatt adott hőmérsékleten és adott súlyterhelés mellett, szabványban rögzített keresztmetszetű kapillárison (dűznin) kifolyt polimer tömege az MFR. Mértékegysége: g/10 min.

MVR (Melt Volume Rate): 10 perc alatt adott hőmérsékleten és adott súlyterhelés mellett, szabványban rögzített keresztmetszetű kapillárison (dűznin) kifolyt polimer térfogata az MVR. Mértékegysége: cm³/10 min.

A méréseimet a Ceast 7026 MFR/MVR mérőműszeren végeztem el az ISO 1133 szabvány szerint. A 8. ábra szemlélteti az MFR/MVR mérőműszert.



8. ábra - Ceast 7026 MFR/MVR mérőkészülék

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2012.08.15.

A vágatokat a dűznitől 50-20 mm-es távolságban kell szedni. A mérések elvégzéséhez előírt körülmények:

- a hőmérséklet: 230 °C;
- az előmelegítési idő: 5 min MFR tartománynak megfelelően súlyterheléssel.

Az MFR az 1. képlet segítségével számolható.

$$\text{MFR} \left(\frac{\text{g}}{10 \text{ min}} \right) = \frac{\text{Vágatok tömeg átlaga (g)} * 600 \text{ s}}{\text{Vágási idő (s)}} * \text{Készülékfaktor} \quad (1. \text{ képlet})$$

Az MVR értékeket egy úgynevezett elmozdulás mérő (encoder) segítségével a gép kiírja a mérés után. Az MVR és az MFR ismeretében kiszámolható a 230 °C-hoz tartozó sűrűség érték (2. képlet).

$$\rho_{230 \text{ °C}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{MFR} \left(\frac{\text{g}}{10 \text{ min}} \right)}{\text{MVR} \left(\frac{\text{cm}^3}{10 \text{ min}} \right)} \quad (2. \text{ képlet})$$

A vizsgálataim során több terhelősúlyos MVR mérésnek vetettem alá mind a hat mintát. A vágatok tömegének ismeretében kiszámoltam a hozzájuk tartozó MFR értékeket, majd a sűrűséget.

A négyszer és az ötször extrudált anyagomnál már nem szedtem vágatokat, mert már olyan nagy volt a degradáció mértéke, hogy nagyon gyorsan kifolyt a polimer ömledék. Ezért az addig mért sűrűségeket (230 °C-on) átlagoltam, majd a készülék által kiírt MVR-ból a sűrűség ismeretében már ki tudtam számolni az MFR értékét a 3. képlet alapján, feltételezve, hogy a degradáció az ömlenysűrűséget nem befolyásolja.

$$\text{MFR} \left(\frac{\text{g}}{10 \text{ min}} \right) = \rho_{230 \text{ °C}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) * \text{MVR} \left(\frac{\text{cm}^3}{10 \text{ min}} \right) \quad (3. \text{ képlet})$$

2.3. Sűrűségmérés

Sűrűség: egy homogén test egységnyi térfogatára eső tömege. Mértékegysége: kg/m^3 . A jele: ρ .

A méréseimet a Mettler Toledo XS105 sűrűség mérő készüléken végeztem $23 \pm 1^\circ\text{C}$ -on az ISO 1183 szabvány szerint (9. ábra). A használt szilikon olaj típusa: Baysilone M5, amelynek a sűrűsége $0,1^\circ\text{C}$ -os pontossággal van megadva.



9. ábra - Mettler Toledo XS105 típusú sűrűség mérő készülék

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2012.08.15.

A mérés az Arhimedes-törvényen alapul, amely szerint a folyadékba merült próbatestre felhajtó erő hat, így a mérhető tömeg különbség éppen akkora, amekkora a próbatest által kiszorított folyadék tömege.

A méréshez használt darabok az MFR mérésből szedett MFR vágatok.

A mérés menete:

- először le kell olvasni az olajba merülő hőmérőről a pontos hőmérsékletet $0,1^\circ\text{C}$ -os pontossággal, majd a mellékelt táblázatból leolvasott sűrűség értéket be kell állítani a készüléken;
- második lépésként meg kell mérni a vágat tömegét levegőben;
- harmadszor pedig az olajban kell megmérni a tömegét.

A kiértékelést a készülék automatikusan elvégzi, és az eredményt kiírja. A számolás a 4. képlet szerint történik.

$$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{m \text{ (g)}}{m \text{ (g)} - m_0 \text{ (g)}} * \rho_0 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad (4. \text{ képlet})$$

Ahol:

- ρ : a minta sűrűsége az adott hőmérsékleten;
- m : a minta tömege levegőben az adott hőmérsékleten;
- m_0 : a minta tömege olajban az adott hőmérsékleten;
- ρ_0 : a folyadék (olaj) sűrűsége az adott hőmérsékleten.

2.4. A próbadarabok fröccsöntése

A próbadarabok fröccsöntéséhez Krauss Maffei KM80-390C1 típusú fröccsöntőgépet használtam, amelynek beállításait az ISO 294-1 és -3, valamint az ISO 1873-2 szabvány tartalmazza (10. ábra).



10. ábra - Krauss Maffei KM80-390C1 típusú fröccsöntőgép

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A fröccsöntőgép paraméterei:

- záróerő: 800 kN;
- fröccsnyomás: 1469 bar;
- utánnyomás: 600 bar;
- L_s/D viszony: 18;
- lökettérfogat: 258 cm³;
- csigadugattyú átmérő: 45 mm.

A próbadarabok fröccsöntése az ISO 294 szabvány szerint történt:

- anyagáramlási sebesség, vagy más néven fröccssebesség (v_f): 200 +/- 100 mm/sec;
- szerszámhőmérséklet: 40 +/- 3 °C.

A fröccsöntéseim során a fröccsidőt a szabványban előírt értéken tartottam és a csigadugattyúsebességet változtattam. A próbadarabok fröccsöntési ideje (t_i) az 5. képlet alapján számolható ki.

$$t_i \text{ (s)} = \frac{V_m \text{ (mm}^3\text{)}}{v_f \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right) * A_c \text{ (mm}^2\text{)} * n} \quad (5. \text{ képlet})$$

Ahol:

- V_m : a szerszám térfogata;
- v_f : az ömledék sebessége a szerszám kritikus keresztmetszetében;
- A_c : az adott ponton vett szerszámkeresztmetszet;
- n : a fészekszám;
- t_i : a fröccsidő, amely az utánnnyomás megkezdéséig tart.

Az egyes fröccsszerszámok paraméterei:

ISO 527-2/1A:

- $n = 2$ db;
- $A_p = 6300 \text{ mm}^2$;
- $A_c = 40 \text{ mm}^2$;
- $V_m = 30000 \text{ mm}^3$.

ISO 294-3/D2:

- $n = 2$ db;
- $A_p = 11000 \text{ mm}^2$;
- $A_c = 120 \text{ mm}^2$;
- $V_m = 23000 \text{ mm}^3$.

ISO 75-2/B:

- $n = 2$ db;
- $A_p = 6500 \text{ mm}^2$;
- $A_c = 38,4 \text{ mm}^2$;
- $V_m = 30000 \text{ mm}^3$.

Ahol:

- n : a fészekszám;
- A_p : a kilökött felület;
- A_c : a próbatest kritikus keresztmetszete;
- V_m : a próbadarab fröccstérfogata.

Az adott próbadarabokra számított fröccsidők:

- ISO 527-2/1A: $t_i = 1,87$ s;
- ISO 294-3/D2: $t_i = 0,63$ s;
- ISO 75-2/B: $t_i = 1,87$ s.

A kifröccsöntött próbatesteket az ISO 291 szabvány szerint 23 ± 2 °C-on, 50 %-os relatív páratartalmú helyiségben kondicionálódni hagytam egy héten keresztül.

2.5. Zsugorodásmérés

Zsugorodás alatt a fröccsöntött termékek térfogatcsökkenését értjük a hűlés folyamán. Az MSZ EN ISO 294-4 szabvány különbséget tesz a feldolgozási zsugorodás vagy más néven előzsugorodás (S_M), az utózsugorodás (S_P) és a teljes zsugorodás (S_T) között.

A méréseimet a kifröccsöntött ISO 294-3/D2 lapkákon végeztem el digitális tolómérő segítségével az ISO 294-4 szabvány szerint. Az előzsugorodás mértékét a fröccsöntést követő 24 óra elteltével mértem le, míg az utózsugorodást pedig rá egy hétre. Az utózsugorodás a fröccsöntést követően hosszú idő alatt bekövetkező méretváltozás, amely általában lassú, utólagos kristályosodási folyamatnak köszönhető [14]. A teljes zsugorodás az előző kettőnek az összege.

Az előzsugorodás a 6. és a 7. képlet alapján számolható ki.

o Hosszirányú: $S_{Mp} (\%) = \frac{l_c (\text{mm}) - l_1 (\text{mm})}{l_c (\text{mm})} * 100$ (6. képlet)

o Keresztirányú: $S_{Mn} (\%) = \frac{b_c (\text{mm}) - b_1 (\text{mm})}{b_c (\text{mm})} * 100$ (7. képlet)

Az utózsugorodás a 8. és a 9. képlet segítségével számolható.

o Hosszirányú: $S_{Pp} (\%) = \frac{l_1 (\text{mm}) - l_2 (\text{mm})}{l_1 (\text{mm})} * 100$ (8. képlet)

o Keresztirányú: $S_{Pn} (\%) = \frac{b_1 (\text{mm}) - b_2 (\text{mm})}{b_1 (\text{mm})} * 100$ (9. képlet)

A teljes zsugorértékek a 10. és a 11. képlet alapján számolhatók.

o Hosszirányú: $S_{Tp} (\%) = \frac{l_c (\text{mm}) - l_2 (\text{mm})}{l_c (\text{mm})} * 100$ (10. képlet)

o Keresztirányú: $S_{Tn} (\%) = \frac{b_c (\text{mm}) - b_2 (\text{mm})}{b_c (\text{mm})} * 100$ (11. képlet)

Ahol:

- $S_{Mp}/S_{Pp}/S_{Tp}$: az anyag folyási irányával párhuzamos elő/utó/teljes zsugorértékek
- $S_{Mn}/S_{Pn}/S_{Tn}$: az anyag folyási irányára merőleges elő/utó/teljes zsugorértékek
- l_c/b_c : a használt szerszám hossza az anyag áramlási irányával párhuzamosan illetve arra merőlegesen
- l_1/b_1 : a fröccsöntött ISO D2 lapka hossza az anyag áramlási irányával párhuzamosan illetve arra merőlegesen az egy napos kondicionálást követően
- l_2/b_2 : a fröccsöntött ISO D2 lapka hossza az anyag áramlási irányával párhuzamosan illetve arra merőlegesen az egy hetes kondicionálást követően

2.6. Terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT) mérés

A terhelés alatti behajlás hőmérséklete (Heat Deflection Temperature) azt a hőmérsékletet jelzi, ahol egy mechanikailag terhelt, viszonylag magas hőmérséklet hatásának kitett próbatest nagy valószínűséggel meghajlik. Ez a valós alkalmazásban a tartós funkció elvesztését jelenti.

A behajlási hőmérséklet méréséhez a Tinius Olsen Model 603 HDTM típusú HDT készüléket használtam (11. ábra). A méréseimet az ISO 75-1 és-2/B melléklet figyelembevételével végeztem el az ISO 75-2/B melléklet szabványos próbatestein.



11. ábra - Tinius Olsen Model 603 HDTM típusú Vicat-féle lágyuláspont és HDT mérő készülék

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A merőleges felületekkel határolt, élére állított pozícióban elhelyezett próbatesteket egymástól adott távolságban lévő alátámasztások között középen terheli a készülék és azt méri, hogy milyen hőmérsékleten éri el a behajlás a 0,25 mm értéket. A mintára felhelyezett

súlyterhelést a próbadarab valós keresztmetszete alapján, a vonatkozó szabvány előírásai szerint számoltam.

A mérés körülményei:

- a próbatest méretek: 120*12,7*3 mm;
- a behajlás: 0,25 mm;
- az alátámasztás: 64 +/- 1 mm;
- az alkalmazott terhelések:
 - módszer A: 1,8 MPa;
 - módszer B: 0,45 MPa;
- az olajfűtés sebessége: 2 °C/min.

2.7. Vicat-féle lágyuláspont mérés

A Vicat-féle lágyuláspont méréssel azt a hőmérsékletet határozzuk meg, amelyen egy 1 mm² felületű, hengeres fémcsúcs 10 N vagy 50 N terheléssel 1 mm mélységig hatol be a próbadarabba.

A méréshez szabványos Vicat tűt használtam, amelynek a keresztmetszete 1 +/- 0,015 mm². A lágyuláspont meghatározáshoz ISO 527-2/1A pálcákból vágtam ki a méréshez szükséges próbatesteket (10*10 mm-es, 4 mm vastag lapkák). A méréseimet a Tinius Olsen Model 603 HDTM típusú készüléken végeztem az ISO 306 szabvány szerint (11. ábra).

A mérés körülményei:

- az olajfűtés sebessége: 2°C/min;
- az alkalmazott terhelések:
 - módszer A: 10 N;
 - módszer B: 50 N;
- a tű behatolási mélysége: 1 mm.

2.8. Szakító vizsgálat

A szakító vizsgálataimat a Tinius Olsen H25KT típusú szakítógépen végeztem el az ISO 527-1 és -2 szabvány szerint (12. ábra). A méréseimhez ISO 527-2/1A pálcákat használtam.



12. ábra - Tinius Olsen H25KT típusú szakítógép
Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A szakítógép paraméterei:

- erőmérő cella: 10000 N;
- extenzométer: 100SC.

A mérés körülményei:

- az előterhelés: 1 N;
- a befogópofa távolság: 115 +/- 1 mm;
- a mérési hossz: 50 +/- 0,5 mm;
- a keresztfej sebesség I: 1 +/- 0,2 mm/min (0-0,3 %-os nyúlás tartományban);
- a keresztfej sebesség II: 50 +/- 5 mm/min (> 0,3 %-os nyúlás tartományban).

A mérési eredmények kiértékelésénél, a folyáshatárig az 50 mm-es extenzométer befogói által biztosított távolságok alapján számoltam, míg a folyáshatár fölött pedig a 115 mm-es befogópofa távolságát vettem a kiindulási hosszaknak. A húzási modulust a 0,05 % és a 0,25 % nyúlásokhoz tartozó feszültség értékek alapján számoltam az ISO 527-2/1. melléklete szerint. A szakirodalom ezt a fajta modulust E-, vagy Young modulusként hívja.

2.9. Hajlító vizsgálat

A hajlító vizsgálataimat a Tinius Olsen H25KT típusú szakítógépen végeztem el az ISO 178 szabvány szerint (12. ábra). A méréseimhez ISO 527-2/1A pálcákat használtam.

A gép paraméterei:

- erőmérő cella: 10000 N;
- extenzométer: HF73.

A mérés körülményei:

- az előterhelés: 0,3 N;
- az alátámasztás: 64 ± 4 mm;
- a keresztfej sebessége: $2 \pm 0,4$ mm/min.

A hajlítási modulust a 0,05 % és a 0,25 % nyúlásokhoz tartozó feszültség értékek alapján számoltam.

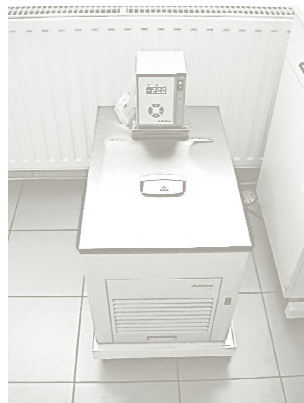
2.10. Ütő vizsgálat

Az ütő vizsgálataimat a Tinius Olsen Impact 503 típusú ütőműn végeztem el (13. ábra).



13. ábra - Tinius Olsen Impact 503 típusú ütőmű
Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A próbadarabok hűtését Julablo F34 típusú kriosztátban valósítottam meg (14. ábra).



14. ábra - Julablo F34 típusú kriosztát
Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A méréseim során a kalapácsokat a mérési tartománynak megfelelően választottam ki, a vonatkozó szabványban leírtak szerint, úgy hogy az ütés során mért energia a kalapács névleges ütési energiájának 10-80 %-os tartományába essen.

A kalapácsokat a méréseim megkezdése előtt minden esetben kalibráltam.

2.10.1. Izod ütőmunka mérése

Az Izod ütővizsgálataimat az ISO 180 szabvány szerint végeztem el. A vizsgálatokhoz ISO 527-2/1A próbadarabokból kivágott 80*10*4 mm-es bemetszetlen (ISO 180/U) és bemetszett (ISO 180/A) próbatesteket használtam fel. A méréseimet elvégeztem szobahőmérsékleten (23 +/- 2 °C) és -20 °C-on is.

2.10.2. Charpy ütőmunka mérése

A méréseimet az ISO 179-1 szabvány szerint hajtottam végre. Az ISO 527-2/1A próbapálcákból kivágott próbatesteket (80*10*4 mm) él irányban ütöttem el. A vizsgálatokat bemetszetlen (ISO 179-1/1eU) és bemetszett (ISO 179-1/1eA) próbapálcákon végeztem 23 °C-on és -20 °C-on.

2.11. DSC vizsgálat

A differenciális pásztázó kaloriméter, angol elnevezése szerint differential scanning calorimeter (DSC) berendezés a vizsgálati és a referencia minta közötti hőáramot méri a hőmérséklet és/vagy az idő függvényében úgy, hogy a mintát és a referencia tégelyt szabályozott hőmérséklet-programnak veti alá. A DSC méréssel meghatározhatjuk a kristályos vagy a fél-kristályos műanyagok olvadási és kristályosodási hőmérsékletét és entalpiáját.

Vizsgálataimat a Perkin Elmer Jade DSC gépen végeztem az ISO 11357-3 szabvány szerint (15. ábra).



15. ábra - Perkin Elmer Jade DSC típusú OIT/DSC mérő készülék

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2012.08.16.

A készülék mérési elvét az alábbi képlet szemlélteti (12. képlet).

$$\Delta H \text{ (J)} = C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right) * \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (12. \text{ képlet})$$

Ahol:

- H: a hőmennyiség;
- C_p : a fajhő;
- T: a hőmérséklet.

A mérés folyamán nagy gondot kell fordítani a tiszta, pontos bemérésre. Mérés előtt meg kell győződni a szükséges eszközök állapotáról. Tiszta, por-, zsír- és szennyeződésmentes legyen minden beméréshez szükséges eszköz, mert nagyban befolyásolja a kapott eredményt. A mintát és a téglét csak csipesszel szabad megfogni. Az esetleges szennyeződéseket az eszközökön acetonnal érdemes eltávolítani.

Szükséges eszközök a beméréshez:

- analitikai mérleg;
- csipesz;
- üveglap;
- kés;
- DSC bemérő tégl.

A bemérési tömeg: 5-7 mg. A beméréshez szükséges mennyiséget kb. 4-5 granulátumból kell kivágni.

A mérés előre megírt program szerint nitrogénes közegben történik.

A mérés körülményei:

- 1: Hőntartás: 25 °C-on 5 percig N_2 gáz alatt (50 ml/perc);
- 2: Felfűtés: 25 °C-ról 220 °C-ra 10 °C/perc felfűtési sebességgel N_2 gáz alatt (50 ml/perc);
- 3: Hőntartás: 220 °C-on 5 percig N_2 gáz alatt (50 ml/perc);
- 4: Lehűtés: 220 °C-ról 40 °C-ra 20 °C/perc hűtési sebességgel N_2 gáz alatt (50 ml/perc);
- 5: Hőntartás: 40 °C-on 5 percig N_2 gáz alatt (50 ml/perc);
- 6: Felfűtés: 40 °C-ról 220 °C-ra 10 °C/perc felfűtési sebességgel N_2 gáz alatt (50 ml/perc).

A méréseim során a szabványban rögzített 20 °C/perc felfűtési sebesség helyett 10 °C/perc felfűtési sebességet alkalmaztam.

A görbéim kiértékelését az ISO 11357-2 és -3 szabványban leírtaknak megfelelően végeztem el.

A polimer kristályosságának mértéke a 13. képlet alapján számolható.

$$\text{Kristályosság (\%)} = \frac{\text{Mért olvadáshő } \left(\frac{\text{J}}{\text{g}}\right)}{208 \frac{\text{J}}{\text{g}}} * 100 \quad (13. \text{ képlet})$$

A 100 %-ban kristályos PP olvadáshője: 208 J/g [19].

2.12. OIT (Oxidációs indukciós idő) mérés

OIT (Oxidation Induction Time): oxidációs indukciós idő az az idő, amikor 210 °C-on O₂ hatására beindul az oxidáció, degradálódik az anyagunk. Mértékegysége: min.

Az OIT általában akkor alacsony, ha nem megfelelő a stabilizátorok mennyisége. Ezt okozhatják adagolási, bemérési problémák a gyártás folyamán vagy hogy az antioxidánsok „elfogynak” a degradáció során.

A méréseimet a Perkin Elmer Jade DSC gépen végeztem el az ISO 11357 szabvány szerint (15. ábra). A mérés előre megírt program szerint nitrogénes és oxigénes közegben történik.

A bemérési tömeg: 10-15 mg +/- 2 mg. A beméréshez szükséges mennyiséget MFR vágatból kell kivágni.

Mintaelőkészítés: a vizsgálandó anyagomat MFR mérőbe töltöm, 4 perc előmelegítés után elindítom az MFR mérést és az első vágatot használom OIT méréshez, melyből kb. 15 mg-ot vágok le egy darabban.

A mérés körülményei:

- 1: Hőntartás: 25 °C-on 5 percig N₂ gáz alatt (50 ml/perc);
- 2: Felfűtés: 25 °C-ról 210 °C-ra 20 °C/perc felfűtési sebességgel N₂ gáz alatt (50 ml/perc);
- 3: Hőntartás: 210 °C-on 5 percig N₂ gáz alatt (50 ml/perc);
- 4: Hőntartás: 210 °C-on 120 percig O₂ gáz alatt (50 ml/perc).

2.13. Színmérés

A méréseimet a Konica Minolta CM 2600d típusú színmérő készülék segítségével végeztem el (16. ábra). A színmérő olyan készülék, amellyel a visszavert fény összetevőit határozzuk meg: L (világosság), a (vörös-zöld), b (sárga-kék).



16. ábra - Konica Minolta CM 2600d típusú színmérő készülék

Forrás: A szerző saját felvétele; Készítve: 2013.07.29.

A színméréseimhez ISO 294-3/D2 próbadarabokat használtam. A referencia a kiindulási anyagom volt, és ehhez mértem a változásokat a többi mintámon.

Két szín mindhárom jellemzőjének együttes kiértékeléséhez a Pitagorasz-tételt alkalmazva meghatározzuk a két színpont távolságát, azaz a színkülönbséget [15]. A színkülönbséget a 14. képlet segítségével lehet kiszámolni.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (14. \text{ képlet})$$

Ahol:

- $\Delta L = L_2 - L_1$;
- $\Delta a = a_2 - a_1$;
- $\Delta b = b_2 - b_1$.

3. Mérési eredmények ismertetése

A mérési eredményeim ismertetése előtt az extrudálás és a fröccsöntés egyes adataiban a degradáció következményeként beálló változásokat szeretném közölni.

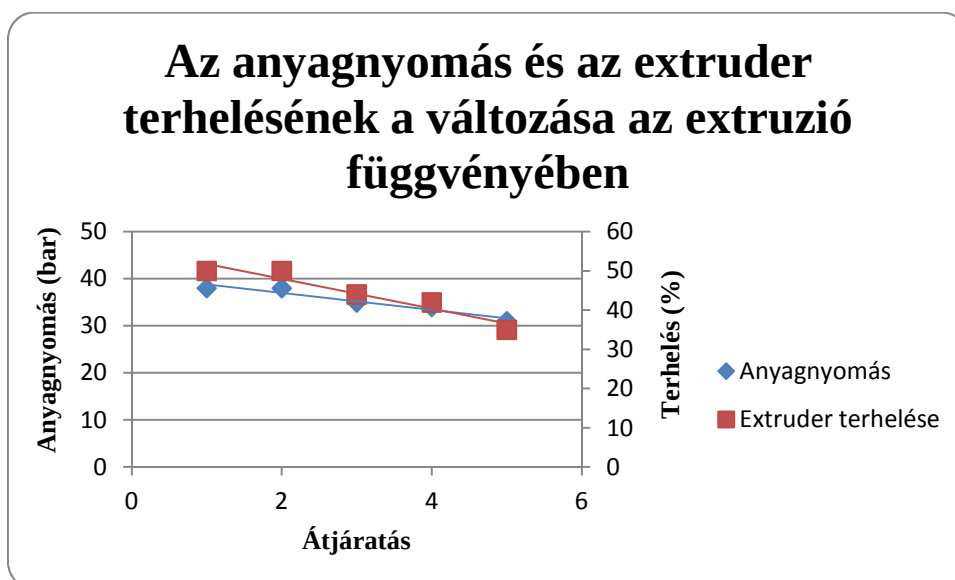
Az eredményeim ismertetésekor először is a granulátumokból és az MFR vágatokból elvégzett műszeres analitikai méréseimet mutatom be, majd ezek után fogom a lefröccsöntött próbatestekkel elvégzett fizikai vizsgálataimat, zsugorodásmérésemet, valamint a színmérésemet ismertetni. Mindegyik esetben elvégzem a mérési eredmények értékelését.

Az egyes diagramokhoz tartozó jelmagyarázat:

- több diagram vízszintes tengelyén található az átjáratás száma, ahol:
 - 0: az a kiindulási anyagot;
 - 1: az egyszer extrudált anyagot;
 - 2: a kétszer extrudált anyagot;
 - 3: a háromszor extrudált anyagot;
 - 4: a négyszer extrudált anyagot;
 - 5: az ötször extrudált anyagot jelenti.

3.1. Extrudálás

A mintáim extrudálása során az anyagnyomás és az extruder terhelés változását a 17. ábra szemlélteti.



17. ábra - Az anyagnyomás és az extruder terhelésének változása az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

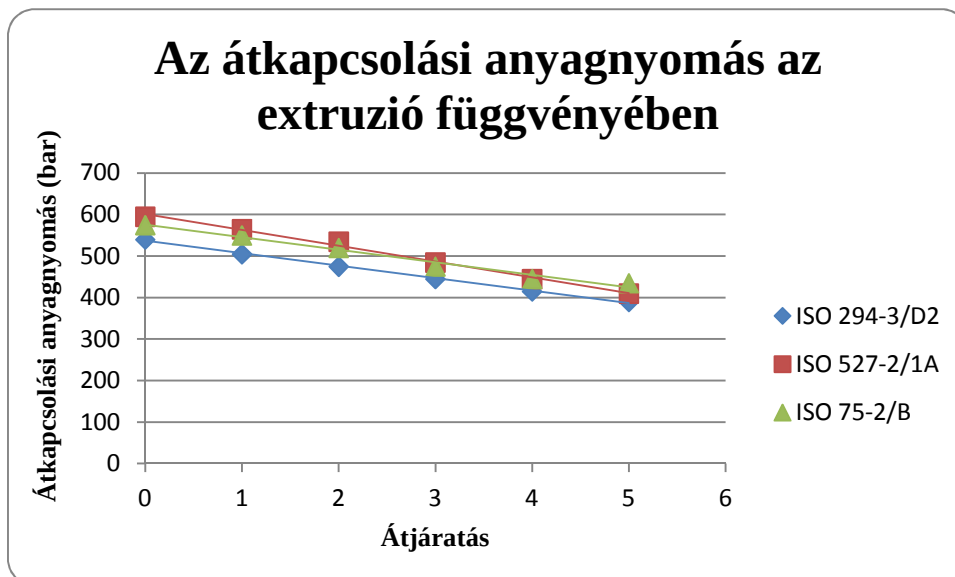
Megfigyelhető ezen az ábrán, hogy mind az anyagnyomás, mind pedig az extruder terhelése folyamatosan csökken a többszöri átjáratás során.

Tudjuk azt, hogy a polimer jellemző igénybevétele a nyírás. Az összes áramoltatás a polimer ömledék nyírásával jellemezhető. A nyírás során a ható igénybevétel, valamint a nyírt felület párhuzamos egymással.

Az extrudálás során az anyagnyomás és az extruder terhelésének csökkenése köszönhető annak, hogy a degradáció következtében a molekulatömeg és a polidiszperzitás csökkenésével csökken a komplex viszkozitás és a rugalmasság.

3.2. Fröccsöntés

Az átkapcsolási anyagnyomás¹⁰ változását a próbadarabok fröccsöntése során a 18. ábra mutatja.



18. ábra - Az átkapcsolási anyagnyomás az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

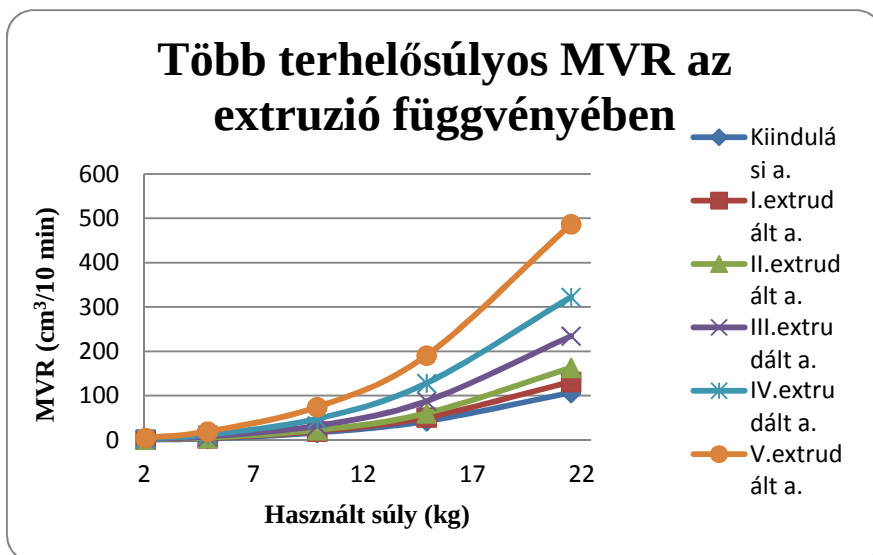
Jól látható ezen a diagramon, hogy mindegyik próbadarabtípus fröccsöntésekor az átkapcsolási anyagnyomás lineárisan csökken a többszöri átjáratás függvényében. Ennek magyarázata, hogy az anyag viszkozitása és a rugalmassága csökkeni fog a többszöri feldolgozás során, amely köszönhető a molekulatömeg és a polidiszperzitás csökkenésének.

3.3. Műszeres analitikai mérések

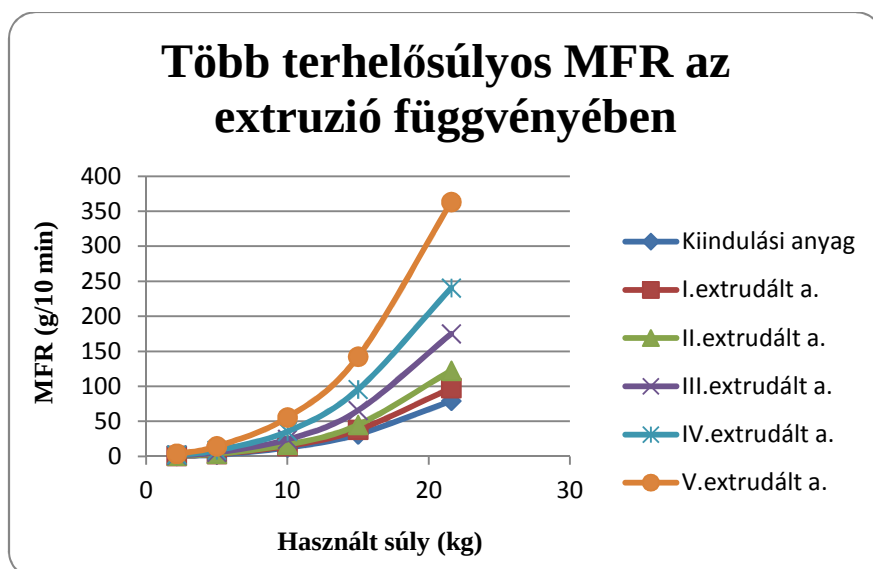
3.3.1. MFR/MVR mérés

Az MFR/MVR vizsgálataim során kapott mérési eredményeimet a 19. és a 20. ábra szemlélteti.

¹⁰ A befröccsöntési szakaszt alapvetően két részre oszthatjuk: a közvetlen befröccsöntésre és az utónyomásra. Azért van szükség az utónyomásra, mert a polimerek fajtérfogata erősen hőmérsékletfüggő (magas hőmérsékleten jóval nagyobb a fajtérfogatuk). Az utónyomás során a fúvóka mögötti térben rendelkezésre álló anyagpárna segítségével túlnyomást fejtünk ki a befröccsöntött ömledékre mindaddig, míg a gát meg nem szilárdul, s ez által kompenzáljuk a fajtérfogat változást. Az utónyomásra az átkapcsolás történhet a befröccsöntési idő alapján, a befröccsöntési út hossza alapján, a befröccsöntési nyomás alapján, a szerszám belső nyomása alapján, vagy egy külső jel segítségével [18]. Az átkapcsolási anyagnyomás esetében az utónyomásra való átkapcsolás a befröccsöntési nyomás alapján történik.



19. ábra - Több terhelősúlyos MVR az extrúzió függvényében
 Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.08.25.



20. ábra - Több terhelősúlyos MFR az extrúzió függvényében
 Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.08.25.

Az adatokból jól látható, hogy mind a térfogat, mind pedig a tömeg szerinti folyási index értékek nagymértékben nőnek az átjáratás számának a növekedésével (5. melléklet). Ezt a nagymértékű változást a polimer láncok nagymérvű tördelődése okozza. A polimer láncok lánchosszúságot vesztenek, így a molekulatömeg és a polidiszperzitás csökkenni fog, melynek lesz a következménye, hogy az anyagáramlás során fellépő belső súrlódás csökken, a polimer viszkozitása (nem folyó képesség) csökken.

Az általam tapasztalt ömledék folyási tulajdonságok megegyeznek a szakirodalomban leírtakkal (1.3.2. fejezet).

3.3.2. Sűrűségmérés

A sűrűségmérés során kapott eredményeimet az 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: 23 °C-on mért sűrűség változása az extrúzió függvényében

Minta	Sűrűség 23 °C-on (g/cm ³)
Kiindulási anyag	0,903
Egyszer extrudált anyag	0,904
Kétszer extrudált anyag	0,903
Háromszor extrudált anyag	0,903
Négyszer extrudált anyag	0,903
Ötször extrudált anyag	0,903

A sűrűségméréseimnél nem fedeztem fel számottevő tendenciát. Jól megfigyelhető az, hogy a sűrűség nem változik az extrúzió függvényében. Igen nagymértékű degradációnak kellene lennie, hogy a sűrűség értékekben változás álljon be.

Az MFR/MVR méréseim során, 230 °C-on mért ömleny sűrűségeimet az 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat: 230 °C-on mért ömleny sűrűség változása az extrúzió függvényében

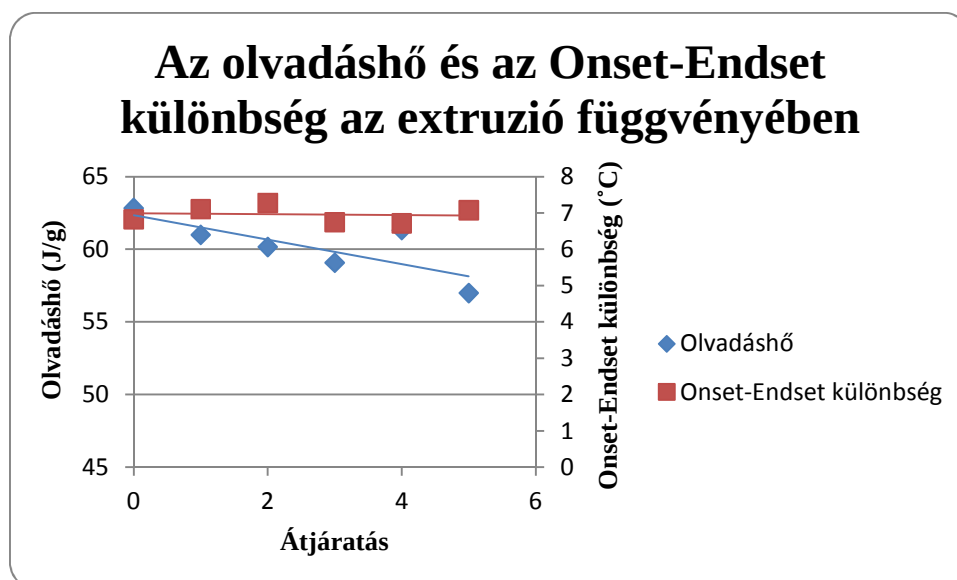
Minta	Sűrűség 230 °C-on (g/cm ³)
Kiindulási anyag	0,742
Egyszer extrudált anyag	0,747
Kétszer extrudált anyag	0,741
Háromszor extrudált anyag	0,753

A 230 °C-on mért ömleny sűrűség értékek sem változnak számottevően az extrúzió függvényében. Az viszont jól látható, hogy a 230 °C-on mért sűrűség értékek alacsonyabbak, mint a szobahőmérsékleten mértek. Ennek magyarázata, hogy a PP kristályszerkezete meg-bomlik, azaz hőtágulás jön létre, mely térfogat növekedést okoz.

A négyszer és az ötször extrudált anyagom 230 °C-on mért ömledék sűrűség értékeit nem tartalmazza a táblázat, mert az MFR/MVR mérésük során már olyan nagymértékű volt a degradáció, hogy nagyon gyorsan kifolyt a polimer ömledék a dúznin, és így nem tudtam szedni vágatokat, amelyből a sűrűség értékeket ki lehetett volna számolni.

3.3.3. DSC vizsgálat

A DSC méréseim eredményeit a 21. ábra mutatja.



21. ábra - Az olvadáshő és az Onset-Endset különbség az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

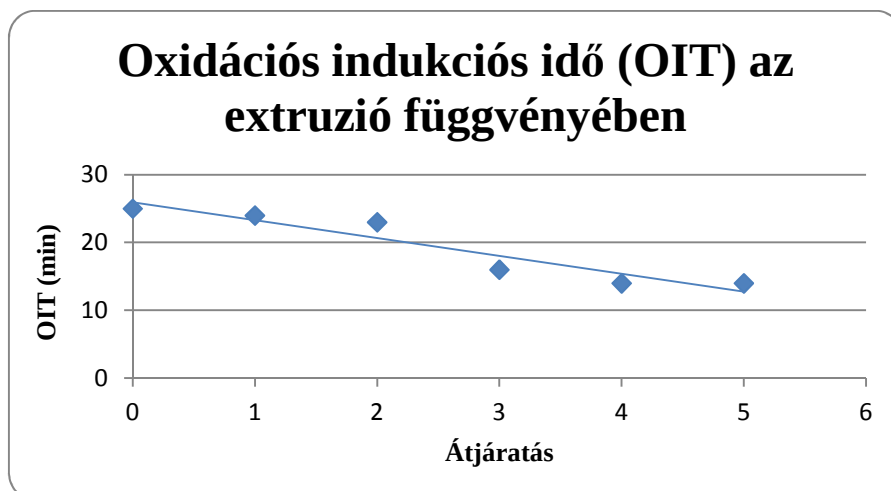
A kapott adatokból jól látható, hogy az átjáratás számával az olvadáshő, így a kristályossági fok csökken (15. melléklet). Ennek a magyarázata az, hogy többszöri átjáratás során nő az amorf fázis mennyisége.

Megfigyelhető még az, hogy az Onset-Endset különbség alig változik. Ennek oka lehet a kristályos lamella szerkezetben bekövetkező változások: kevesebb és kisebb méretű, de közel azonos lamella szerkezet alakul ki a degradáció során.

Az általam elvégzett DSC mérések során tapasztaltak megegyeznek az irodalomban leírtakkal (1.3.2. fejezet).

3.3.4. Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés

Az OIT méréseim értékei a 22. ábrán láthatóak.



22. ábra - Oxidációs indukciós idő (OIT) az extrúzió függvényében

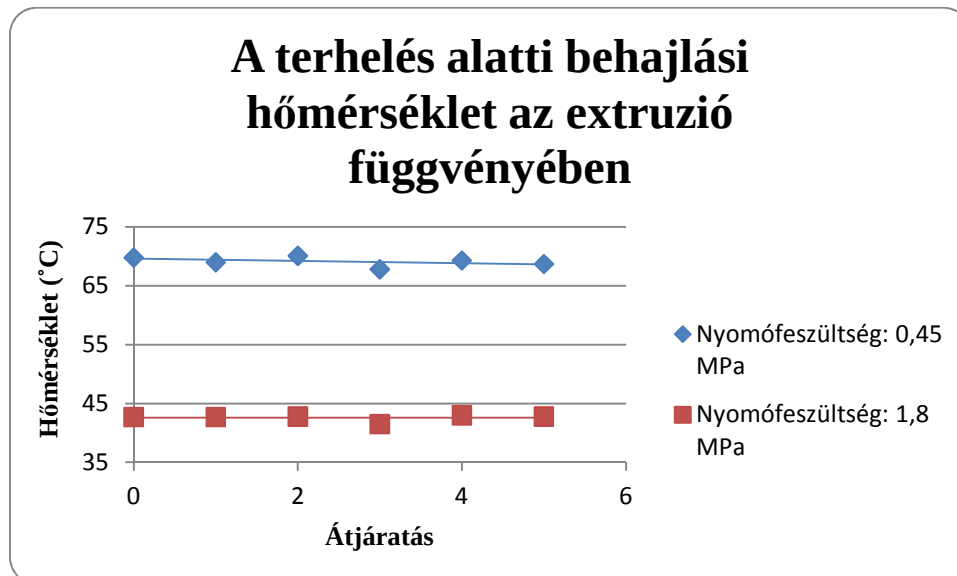
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

A méréseim során megfigyelhető volt az, hogy csökkent az oxidációs indukciós idő az átjáratás számának növekedésével (16 melléklet). Köszönhető ez annak, hogy a többszöri átjáratással a polimerben a stabilizátorok mennyisége csökken, így a degradációs folyamatok begyorsulnak.

3.4. Fizikai vizsgálatok

3.4.1. Terhelés alatti behajlási hőmérséklet (HDT) mérés

A HDT méréseim során kapott eredményeket a 23. ábra mutatja.



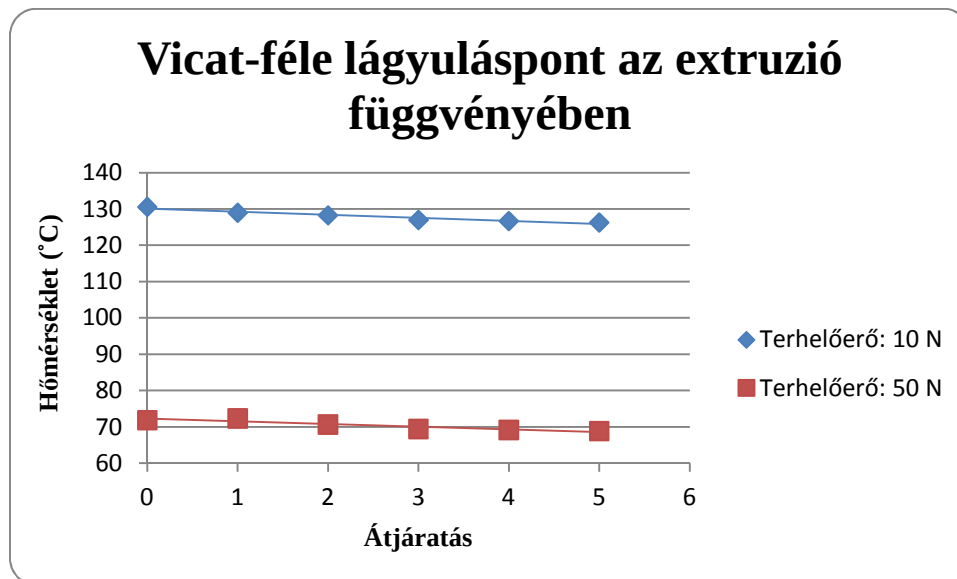
23. ábra - A terhelés alatti behajlási hőmérséklet az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.10.10.

A terhelés alatti behajlási hőmérséklet méréseimnél nem fedeztem fel számottevő tendenciát a feldolgozás számának növelésével. Az adatok a mérési hibahatáron belül szórnak (8. melléklet). Nagymértékű degradáció szükséges ahhoz, hogy a HDT értékekben jelentős változás álljon be.

3.4.2. Vicat-féle lágyuláspont mérés

A Vicat-féle lágyuláspont méréseim eredményeit a 24. ábra mutatja be.



24. ábra - Vicat-féle lágyuláspont az extrúzió függvényében

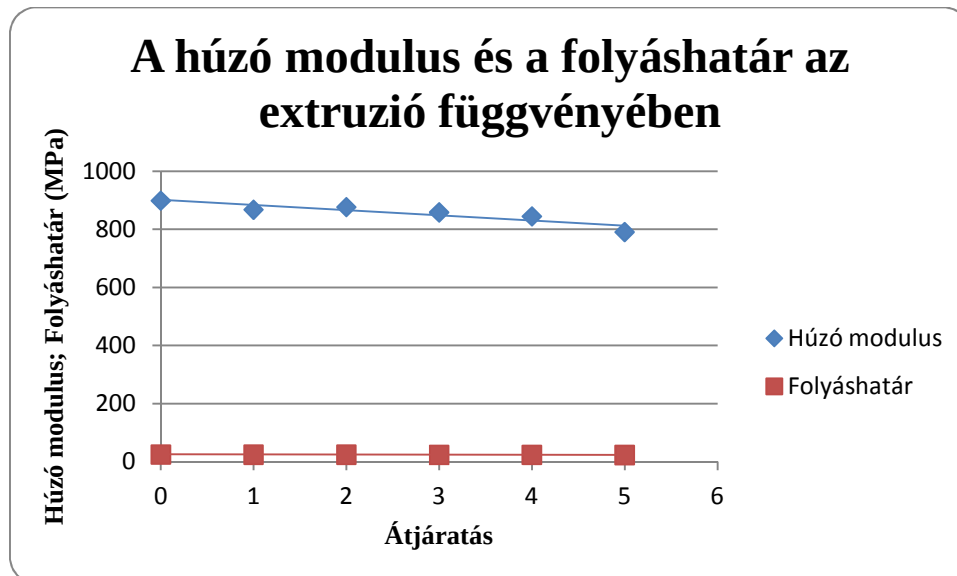
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

Jól látható a diagramon, hogy a többszöri extrudálás hatására a Vicat-féle lágyuláspont értékek kismértékben csökkennek. Ennek oka, hogy a kristályossági fok és a molekulatömeg csökkenésével az anyag „lágyul”.

3.4.3. Szakító vizsgálat

Extenziométerrel

A húzó vizsgálattal kapott eredményeit a 25. ábra mutatja be.



25. ábra - A húzó vizsgálataim eredményei az extrúzió függvényében

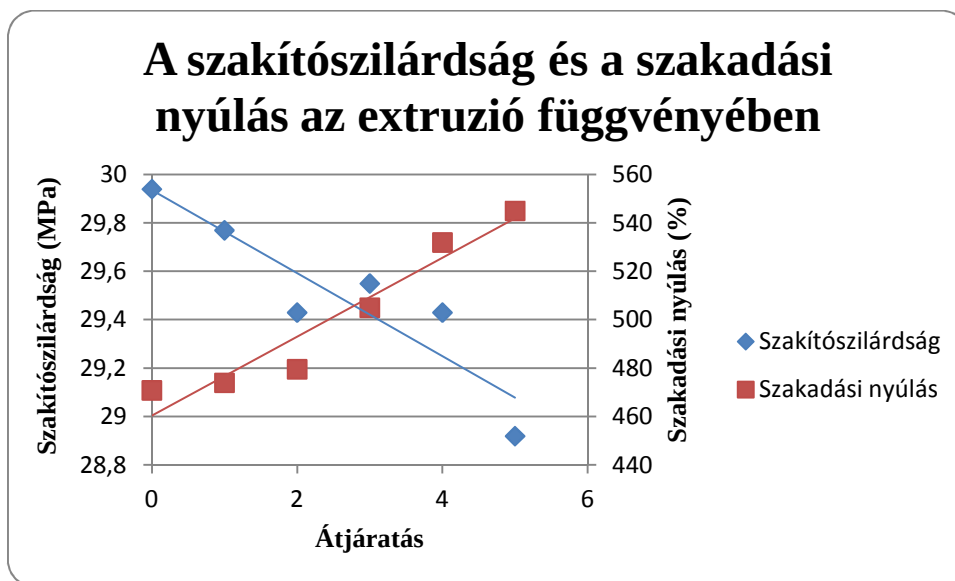
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

Megfigyelhető, hogy a folyáshatár és a húzó modulus csökken az átjáratás számával, ugyanakkor ez a változás nem számottevő (10. melléklet).

Az általam tapasztaltak a húzó vizsgálataim során megegyeznek az irodalomban leírtakkal (1.3.2. fejezet).

Extenziométer nélkül

A szakító vizsgálataim során kapott eredményeimet a 26. ábra szemlélteti.



26. ábra - A szakító vizsgálataim eredményei az extrúzió függvényében

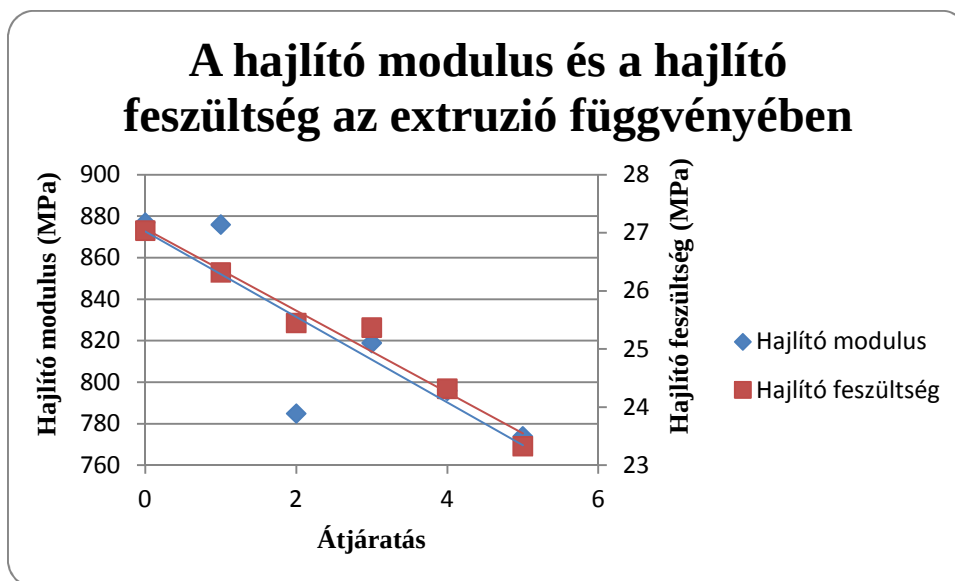
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

Látható a diagramon, hogy a szakítószilárdság folyamatosan csökken, míg a szakadási nyúlás pedig jelentősen nő az átjáratás számával.

A méréseim során tapasztaltak megegyeznek a szakirodalomban leírtakkal (1.3.2. fejezet).

3.4.4. Hajlító vizsgálat

A hárompontos hajlító vizsgálataim eredményeit a 27. ábra szemlélteti.



27. ábra - Hajlító vizsgálataim eredményei az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

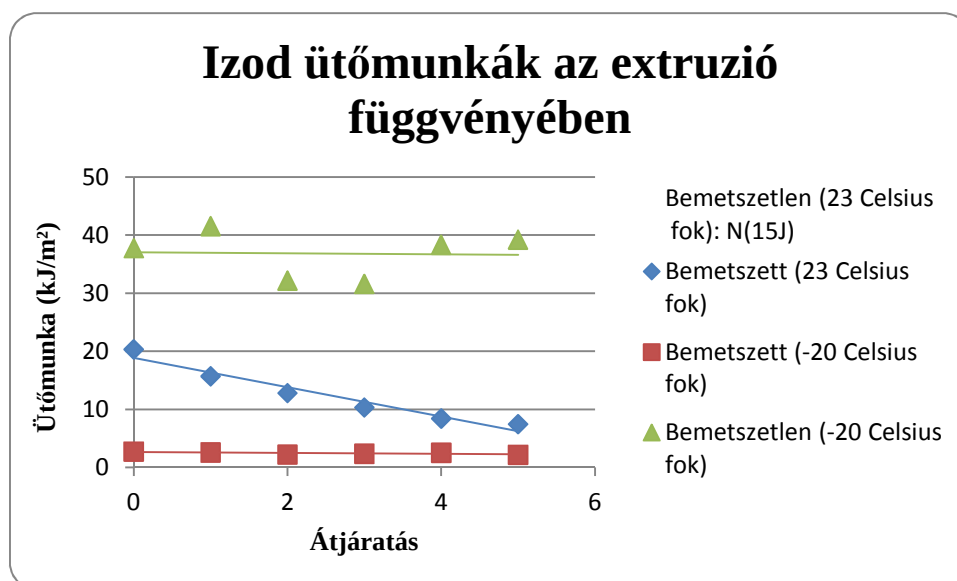
Megfigyelhető, hogy a hajlító tulajdonságokra a degradációnak már számottevő hatása van. A hárompontos hajlító vizsgálat során kimért hajlító modulus és hajlító feszültség csökken (9. melléklet). Ennek oka a rendezetlenebb kristályszerkezet kialakulása, valamint az amorf fázis hányadának növekedése.

3.4.5. Ütő vizsgálat

Izod ütővizsgálat

Az Izod ütővizsgálataim során a bemetszetlen és bemetszett próbatesteket -20 °C -on és szobahőmérsékleten (23 °C) ütöttem el. A 23 °C -on vizsgált bemetszetlen próbadarabjaim a legnagyobb (15 J-os) kalapácsra sem törtek. A többi vizsgálataim során a törések mindegyike komplett törés¹¹ volt. Az Izod ütőmunka mérése során kapott eredményeimet a 28. ábra szemlélteti.

¹¹ Komplet törésnek nevezzük azt a törésformát, amikor próbadarab teljes vagy hártás törést szenved.



28. ábra - Az Izod ütővizsgálat eredményei az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

A bemetszett próbadarabok ütővizsgálatai során kapott ütőmunka értékek mindig alacsonyabbak a bemetszetlenek esetében mértéktől (11. és 12. melléklet). Ennek magyarázata az, hogy a bemetszett próbadarabok esetében törési pontokat hozunk létre, és a repedés terjedését vizsgáljuk, míg a bemetszetlen esetben hibahelyeken történik meg a törés, így elmondható az, hogy a bemetszetlen próbatestek esetében a szórás mindig nagyobb.

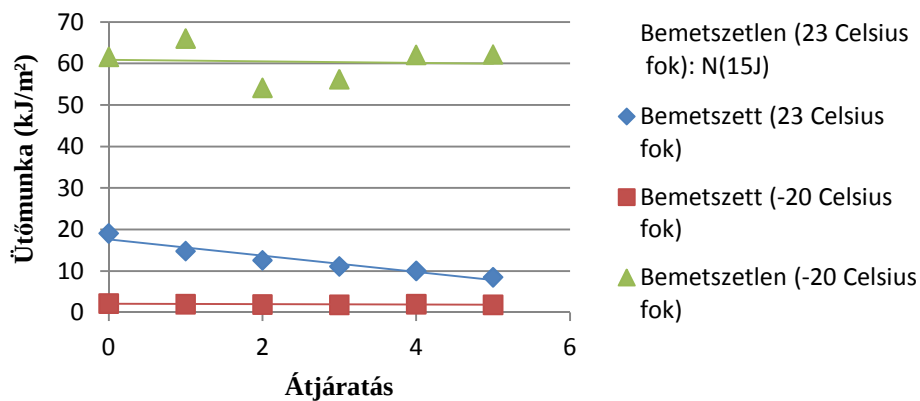
A szobahőmérsékleten végzett mérések esetében a polimer rendelkezik rugalmas tartálékokkal, azaz van szegmensmozgás, míg a -20 °C-on végzett mérések jóval az rPP üvegesezési hőmérséklete (kb. -10 °C) alatt történtek, aminek következtében a polimerben a szegmensmozgások befagytak, így a polimer üvegszerűen, teljesen ridegen viselkedett. Ennek köszönhetően magasabbak a 23 °C-on mért ütőmunkák a -20 °C-on mért ütőmunkáknál, illetve, hogy -20 °C-on az amorf fázis mennyiségének növekedése az ütőmunkára számottevő hatással nincs.

Megfigyelhető az ábrán, hogy a 23 °C-on mért bemetszett próbadarabok ütőmunkái az átjáratás számával fokozatosan csökkentek. A -20 °C-on mért bemetszetlen és bemetszett próbatestek ütőmunkáit a többszöri extrúzió számottevően nem befolyásolta.

Charpy ütővizsgálat

Charpy ütővizsgálat során sem törtek el a bemetszetlen próbadarabjaim szobahőmérsékleten. Ugyanúgy a többi vizsgálataim során az összes törésem komplett törés volt. Ezen kívül megfigyelhető volt itt is az, hogy a szórás értékek kisebbek voltak a bemetszetlen próbatestek esetében. A mért eredményeimet a 29. ábra mutatja.

Charpy ütőmunkák az extrúzió függvényében



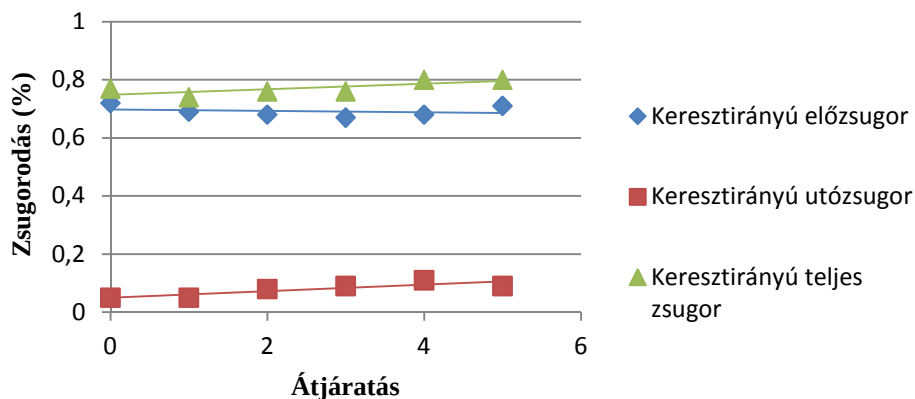
29. ábra - A többszöri átjáratás hatása a Charpy ütőmunkára
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

A Charpy ütővizsgálataim során is megfigyelhető, hogy a 23 °C-on mért bemetszett próbadarabok ütőmunkái fokozatosan csökkentek (13. melléklet). Ugyanúgy, mint az Izod ütővizsgálat során, itt sem figyelhető meg számottevő változás a -20 °C-on mért bemetszetlen és bemetszett próbadarabok ütőmunkáinál (14. melléklet).

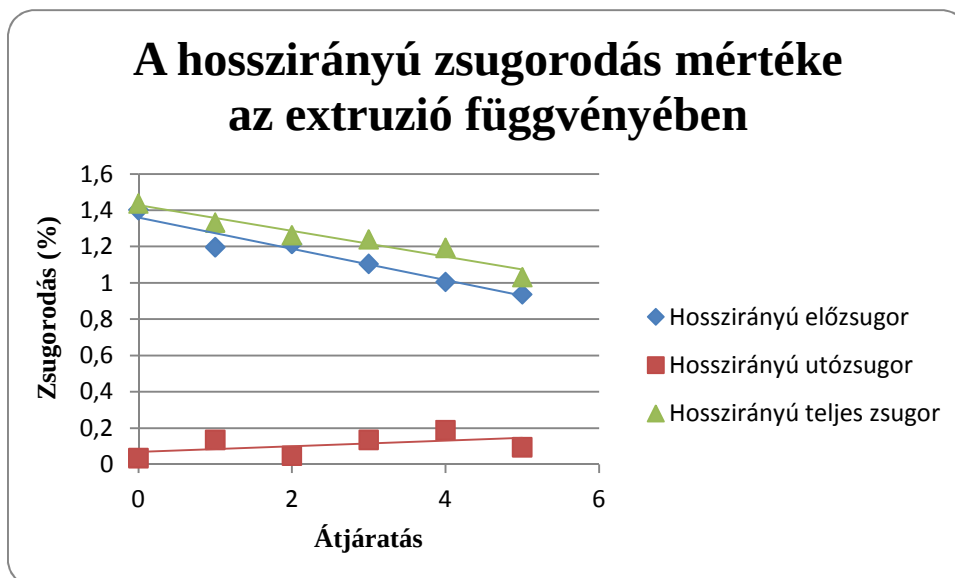
3.5. Zsugorodásmérés

A próbadarabjaim a fröccsöntés során az alacsony szerszámhőmérséklet miatt gyorsan lehűltek, ezért a molekulaláncok tömör elrendeződése nem jöhetett létre. A keresztirányú zsugorodás mértékét a 30. ábra szemlélteti, míg a hosszirányú zsugorodást pedig a 31. ábra.

A keresztirányú zsugorodás mértéke az extrúzió függvényében



30. ábra - A keresztirányú zsugorodás az extrúzió függvényében
Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.



31. ábra - A hosszirányú zsugorodás az extrúzió függvényében

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

A méréseim során a teljes zsugorra az elő zsugorodás értékei voltak a legnagyobb befolyással (4. melléklet). Látható még az ábrákon az, hogy az utózsugorodási értékek lényegesen kisebbek az előzsugorodás értékeinél, melynek az a magyarázata, hogy 24 óra elteltével a molekulaláncok rendeződési folyamatának jelentős része ezen idő alatt megtörténik.

A mérési adataimból megfigyelhető az, hogy a többszöri átjáratással az előzsugorodás mértéke csökkent, mivel csökkent a kristályos rész mennyisége. Ez főleg a hosszirányú zsugorodásnál figyelhető meg.

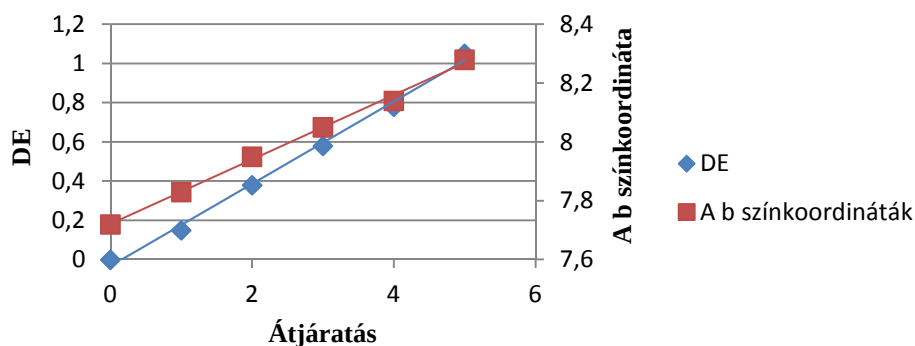
Utózsugor esetében fordított tendencia figyelhető meg. Jelentősebb utózsugor növekedés is főleg a keresztirányú zsugorodásnál észlelhető.

Az ábrákon látható, hogy hosszirányban és keresztirányban a teljes zsugorodás esetében más-más tendencia figyelhető meg. Míg a keresztirányú teljes zsugorodás értékei az átjáratás számával kismértékben, de nőnek, addig a hosszirányú zsugorodás jelentősen csökken.

3.6. Színmérés

A színméréseim során az elsődleges cél az volt, hogy megállapítsam történt-e színbeli változás a többszöri feldolgozás során. Ezen belül is, ami különösen érdekelt, hogy sárgulás megfigyelhető volt e. A vizsgálataim során kapott eredményeimet a 32. ábra szemlélteti.

A b színkoordináták és a színpontok különbsége az extrúzió függvényében



32. ábra - A többszöri átjáratás hatása a színméréseim eredményeire

Forrás: A szerző saját készítésű ábrája; Készítve: 2013.09.02.

A mérési adataimból látható, hogy a b színkoordináták, valamint a színpontok egymástól való távolsága is fokozatosan nő (6. melléklet).

A 2.13. fejezetben leírtakra hivatkozva, hogy ha a b színkoordináták pozitív értékeket vesznek fel, akkor a minta sárga színt is tartalmaz, és ha ez az érték folyamatosan nő, mint az esetben, akkor a minta sárgulása következik be.

A számított ΔE színkülönbség számértékéből a vizuális különbségekre megállapítható, hogy észrevehető változás történt.

Következtetés

Bebizonyosodott a töltetlen rPP anyagom műszeres analitikai és teljeskörű fizikai vizsgálata során, hogy a többszöri extrúzió nagy tulajdonságbeli változásokat hozott létre a polimerben.

Meghatározó változások voltak megfigyelhetők MFR/MVR méréskor, zsugorodásméréskor, hajlító vizsgálatkor, szakító vizsgálatkor, valamint a DSC és OIT mérések során. Ezen kívül már a minták extrudálása és a próbadarabok fröccsöntése során is érzékelhető volt a műanyagfeldolgozó gépek egyes adatainak változásában a láncördelődés jelenléte.

Az MFR/MVR mérés során a 10 perc alatt kifolyt polimer tömege és térfogata folyamatosan nőtt a többszöri átjáratás során. Ennek magyarázata, hogy a molekulatömeg és a polidiszperzitási fok csökkenésével a viszkozitás csökkenni fog.

Az előzsugorodásnál az átjáratás számával a zsugorodás csökken. Ez főleg hosszirányú zsugorodás esetén észlelhető. Az utózsugor esetében növekvő tendencia figyelhető meg. Jelentősebb utózsugor növekedés is főleg a keresztirányú zsugorodásnál látható. Az utózsugorodás mértéke jóval kisebb, mint az előzsugorodásé, mivel a rendeződési folyamatok fokozatosan lelassulnak az idővel. A teljes zsugorodásnál különböző tendencia figyelhető meg hosszirányban és keresztirányban. Keresztirányú zsugorodás esetében kismértékű növekedés, míg hosszirányúnál jelentős csökkenés figyelhető meg.

A hárompontos hajlító vizsgálataim során megfigyelhető, hogy a hajlító tulajdonságokra a degradációnak számottevő hatása van. Köszönhető az egyre rendezetlenebb kristályszerkezetnek és az amorf fázis növekedésének.

Szakító vizsgálat során nagymértékű változás volt megfigyelhető a szakadási nyúlás értékekben. Ez magyarázható az amorf fázis mennyiségének növekedésével.

A DSC méréseim során, a kapott derivatogrammok kiértékelésekor megfigyelhető, hogy az olvadáshő és a kristályossági fok csökken. Ez a többszöri extrúzió következményeként kialakuló rendezetlenebb kristályszerkezetnek és az amorf fázis növekedésének köszönhető.

Az OIT méréseim során észlelhető volt, hogy a 210 °C-on O₂ hatására beinduló oxidációhoz szükséges idő folyamatosan csökkent. Köszönhető ez annak, hogy a polimerben a többszöri átjáratással csökken a stabilizátorok mennyisége.

A mintáim extrudálásakor az anyagnyomásnál és az extruder terhelésénél lehetett változást megfigyelni. A többszöri átjáratás során az anyagnyomás és az extruder terhelése csök-

kenő tendenciát mutatott, melynek magyarázata, hogy a molekulatömeg, valamint a polidiszperzitás csökkenésével csökken az anyag komplex viszkozitása és rugalmassága.

A különböző próbadarabtípusok fröccsöntésekor az átkapcsolási anyagnyomásban lehetett változásokat észlelni. Mindhárom próbadarabtípus fröccsöntésekor az átkapcsolási anyagnyomás csökkent a többszöri feldolgozással, ami azzal magyarázható, hogy az átjáratással csökken az anyag komplex viszkozitása és rugalmassága.

Összességében elmondható, hogy a többszöri extrudálással jelentős tulajdonságbeli változások érhetők el a PP-ben. Ezért a műanyagfeldolgozó szakembereknek figyelniük kell a műanyag hulladékok visszadolgozásakor, hogy ne fordulhasson elő az anyag tulajdonságainak romlása.

Javaslattevél

A kapott eredmények ismeretében kerülendő a többszörös extrúzió a feldolgozási technológiák során, a visszadolgozandó anyag mennyiségét, százalékát szabályozni kell.

Azonban a gazdasági érdekek minél nagyobb mértékű visszadolgozást (akár vásárolt reggranulátum) tesznek indokolttá.

Érdemes lenne kísérleti úton megvizsgálni mekkora %-ban lehet az általam vizsgált anyagba úgy visszadolgozni, hogy az a tulajdonságokban (modulus és ütőmunka) kimutatható változást még ne okozzon.

Összefoglalás

TDK dolgozatom célja részben, hogy átfogó képet alkosson a PP termo-oxidatív degradációs folyamatáról, valamint annak hatására az anyagban bekövetkező szerkezeti és tulajdonságbeli változásokról.

Az 1. fejezet tartalmazza az elméleti összefoglalót, beleértve a polimerekkel kapcsolatos alapfogalmakat; a PP általános jellemzését, szerkezeti felépítését, valamint a degradációs folyamatát és annak megakadályozására alkalmazható antioxidánsok rövid ismertetését. A 2. fejezetben történik meg a kísérleti rész ismertetése, míg az 3. fejezetben pedig a mérési eredmények közzlése.

Az anyag, amelyet többszöri extrúciónak vetettem alá, előidézve ezzel a degradációt az egy töltetlen rPP volt. Napjainkban ebből az anyagból készítenek csöveket, fittingeket, ame-

lyekből nagynyomású ivóvíz hálózatokat építenek ki, ezért fontos, hogy az alapanyagok széles tulajdonságprofillal rendelkezzenek.

Számos műanyagfeldolgozó technológia során keletkezik műanyag hulladék. Ennek a mennyiségének a csökkentésére, a műanyag hulladékok nagy része visszadolgozásra kerül, melynél fontos, hogy a műanyagfeldolgozó szakemberek figyelembe vegyék a degradáció okozta szerkezeti és tulajdonságbeli változásokat.

A kutatómunkám célja volt, hogy kimutassam a többszöri feldolgozás következményeit. A mérések nagy részével kimutatható volt az anyag tulajdonságainak degradáció okozta változása.

Azt gondolom, mérési eredményeim fényében elmondható, hogy ezek az eredmények bizonyos keretek között hatékonyan alkalmazhatók a műanyag hulladékok visszadolgozásának tervezési folyamatában.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani Dudásné Perdi Szilvia külső konzulensemnek, hogy lehetőséget biztosított munkám sikeres elvégzéséhez és dolgozatom megírásához. Köszönöm segítőkész támogatását és dolgozatom alapos és kritikus átnézését.

Ezen kívül köszönetemet fejezem ki Dr. Szabó Tamás belső konzulensemnek, aki mindig türelmes volt, és dolgozatom elkészülése során rengeteget segített.

Köszönöm az Inno-Comp Kft. valamennyi laboránsának, a mérések és anyagok elkészítése során nyújtott segítségét.

Irodalomjegyzék

- [1] Pukánszky B.: Műanyagok, BME Műanyag és Gumiipari Tanszék, Budapest, 2003
- [2] <http://www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Poliprop.htm>, 2013. augusztus 28.
- [3] Bánhegyi Gy.: Kristályos és amorf polimerek termikus vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC), Műanyagipari szemle, 01, 2010
- [4] Kopecskó K.: Kémia-4.előadás, BME Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszék
- [5] <http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/polimertechnika-alapjai/ch04.html>, 2013. október 23.
- [6] Janecska T.: Poliolefinekben alkalmazott antioxidánsok, 2009
- [7] Perdi Sz.: PP30GF termék fejlesztése vevői igényeknek megfelelően, 2011
- [8] H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka, M. Terano: New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidativedegradation of polypropylenes with various tacticities, Polymer, 46, 12366-12371, 2005
- [9] P. Paik, K. K. Kar: Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles, Effects of particle size, Polymer Degradation and Stability, 93, 24-35, 2008
- [10] J. H. Chan, S. T. Balke: The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part I. Molecular weight distribution, Polymer Degradation and Stability, 57, 113-125, 1997
- [11] Miskolczi N.: Műanyagok termikus degradációjának és a termékek hasznosíthatóságának vizsgálata, Veszprémi Egyetem, Doktori értekezés, 2005
- [12] H. M. da Costaa, V. ria D. Ramos, M. G. de Oliveira: Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance, Polymer Testing, 26, 676-684, 2007
- [13] Clairant előadás anyag, 2008
- [14] Deák T.: A fröccsöntési zsugorodás és a technológia összefüggése, Műanyagipari szemle, 02, 2005
- [15] Kovács S.: Színrendszerek, Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, Budapest, 2008
- [16] Zelkó R.: Amorfa polimer segédanyagok fizikai öregedésének hatása a gyógyszerforma fizikai stabilitására, Semmelweis Egyetem, Doktori értekezés, 2007

- **[17]** Németh A.: Polimerek hosszúidejű törésmechanikai tulajdonságainak vizsgálata és modellezése, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Doktori értekezés, 2000
- **[18]** Mikó B.: Műanyagfröccsöntő szerszámok tervezése és gyártása, Budapesti Műszaki Főiskola, Budapest, 2006
- **[19]** R. L. Blaine: Thermal Applications Note: Polymer Heats of Fusion

Miskolci Egyetem



Műszaki Anyagtudományi Kar

Melléklet

A melléklet tartalma:

1. melléklet: Extrudálás adatai
2. melléklet: Fröccsöntés adatai
3. melléklet: ISO B, ISO A1 és ISO D2 próbadarabok
4. melléklet: Az elő-, az utó- és a teljes zsugormérés eredményei
5. melléklet: MFR/MVR mérés eredményei
6. melléklet: Színmérés eredményei
7. melléklet: Vicat-féle lágyuláspont meghatározás eredményei
8. melléklet: Terhelés alatti behajlás (HDT) meghatározás eredményei
9. melléklet: Hajlító vizsgálat eredményei
10. melléklet: Szakító vizsgálati eredmények
11. melléklet: Izod ütésvizsgálat eredményei 23 °C-on
12. melléklet: Izod ütésvizsgálat eredményei -20 °C-on
13. melléklet: Charpy ütésvizsgálat eredményei 23 °C-on
14. melléklet: Charpy ütésvizsgálat eredményei -20 °C-on
15. melléklet: DSC mérés eredményei
16. melléklet: Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés eredményei

Miskolc, 2013.

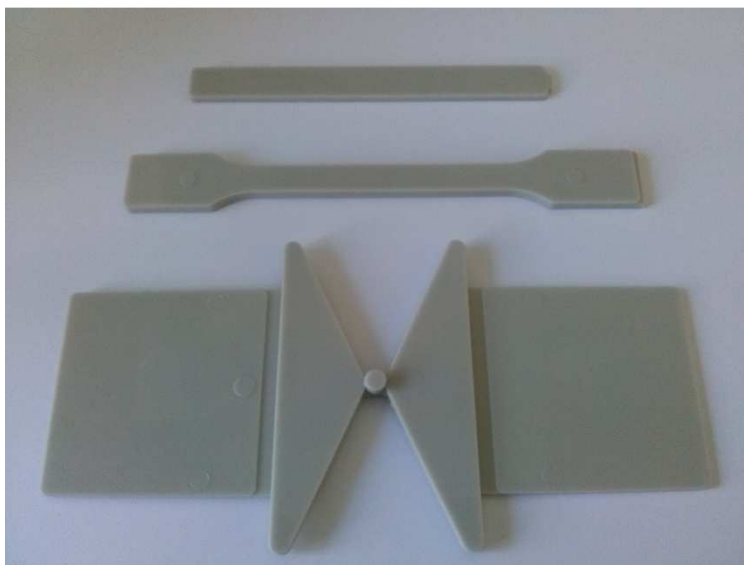
1. melléklet: Extrudálás adatai

Minta	Extrudálás	
	Anyagnyomás (bar)	Extruder terhelése (%)
Kiindulási anyag	n.a.	n.a.
Egyszer extrudált anyag	38	50
Kétszer extrudált anyag	38	50
Háromszor extrudált anyag	35	44
Négyszer extrudált anyag	34	42
Ötször extrudált anyag	31	35

2. melléklet: Fröccsöntés adatai

Minta	Átkapcsolási anyagnyomás (bar)		
	ISO D2	ISO A1	ISO B
Kiindulási anyag	540	595	575
Egyszer extrudált anyag	505	565	550
Kétszer extrudált anyag	475	535	520
Háromszor extrudált anyag	445	485	475
Négyszer extrudált anyag	415	445	445
Ötször extrudált anyag	390	410	435

3. melléklet: ISO B, ISO A1 és ISO D2 próbadarabok



4. melléklet: Az elő, az utó és a teljes zsugormérés eredményei

Minta	Elő		Utó		Teljes	
	Keresztírányú zsugorodás átlaga (%)	Hosszirányú zsugorodás átlaga (%)	Keresztírányú zsugorodás átlaga (%)	Hosszirányú zsugorodás átlaga (%)	Keresztírányú zsugorodás átlaga (%)	Hosszirányú zsugorodás átlaga (%)
Kiindulási anyag	0,72	1,403	0,05	0,037	0,77	1,439
Egyszer extrudált anyag	0,69	1,198	0,05	0,137	0,74	1,334
Kétszer extrudált anyag	0,68	1,215	0,08	0,050	0,76	1,264
Háromszor extrudált anyag	0,67	1,106	0,09	0,137	0,76	1,241
Négyszer extrudált anyag	0,68	1,007	0,11	0,190	0,80	1,195
Ötször extrudált anyag	0,71	0,938	0,09	0,097	0,80	1,033

5. melléklet: MFR/MVR mérés eredményei

- Kiindulási anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	0,51	0,69	0,0180
5	2,24	3,04	0,0650
10	12,35	16,46	0,4980
15	31,44	42,29	1,3080
21,6	79,07	106,25	7,6460

- Egyszer extrudált anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	0,76	1,00	0,0840
5	3,18	4,24	0,1150
10	14,62	19,64	0,7320
15	37,86	50,90	1,7480
21,6	97,43	131,43	7,0050

- Kétszer extrudált anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	0,94	1,30	0,0300
5	3,80	5,14	0,1440
10	16,69	22,38	0,5840
15	44,95	60,50	2,4760
21,6	122,20	163,19	8,8670

- Háromszor extrudált anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	1,46	1,92	0,0960
5	5,78	7,79	0,2490
10	24,24	32,08	0,5930
15	65,46	87,81	4,1180
21,6	174,90	234,62	9,3630

- Négyyszer extrudált anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	2,27	3,04	0,1930
5	8,66	11,62	0,5970
10	35,45	47,55	1,4020
15	95,41	128,00	5,5860
21,6	240,22	322,25	9,2230

- Ötször extrudált anyag

Használt súly (kg)	MFR (g/10 min)	MVR (cm ³ /10 min)	MVR standard dev.
2,16	3,65	4,90	0,1220
5	14,36	19,26	0,8130
10	55,44	74,37	1,9160
15	142,22	190,79	7,9200
21,6	363,00	486,96	10,6250

6. melléklet: Színmérés eredményei

Minta	b	DE
Kiindulási anyag	7,72	0,00
Egyszer extrudált anyag	7,83	0,15
Kétszer extrudált anyag	7,95	0,38
Háromszor extrudált anyag	8,05	0,58
Négyszer extrudált anyag	8,14	0,78
Ötször extrudált anyag	8,28	1,05

7. melléklet: Vicat-féle lágyuláspont meghatározás eredményei

- Terhelő erő: 10 N

Minta	Hőmérséklet (°C)
Kiindulási anyag	130,6
Egyszer extrudált anyag	129,0
Kétszer extrudált anyag	128,3
Háromszor extrudált anyag	127,0
Négyszer extrudált anyag	126,7
Ötször extrudált anyag	126,3

- Terhelő erő: 50 N

Minta	Hőmérséklet (°C)
Kiindulási anyag	71,9
Egyszer extrudált anyag	72,4
Kétszer extrudált anyag	70,7
Háromszor extrudált anyag	69,5
Négyszer extrudált anyag	69,2
Ötször extrudált anyag	68,9

8. melléklet: Terhelés alatti behajlás (HDT) meghatározás eredményei

- Nyomófeszültség: 0,45 MPa

Minta	Hőmérséklet (°C)
Kiindulási anyag	69,8
Egyszer extrudált anyag	69,0
Kétszer extrudált anyag	70,1
Háromszor extrudált anyag	67,8
Négyszer extrudált anyag	69,3
Ötször extrudált anyag	68,7

- Nyomófeszültség: 1,8 MPa

Minta	Hőmérséklet (°C)
Kiindulási anyag	42,7
Egyszer extrudált anyag	42,7
Kétszer extrudált anyag	42,8
Háromszor extrudált anyag	41,5
Négyszer extrudált anyag	43,0
Ötször extrudált anyag	42,8

9. melléklet: Hajlító vizsgálat eredményei

Minta	Hajlító modu- lus (MPa)	Hajlító modu- lus standard dev.	Hajlítási fe- szültség (MPa)	Hajlítási fe- szültség stan- dard dev.
Kiindulási anyag	877	48,2600	27,04	0,1113
Egyszer extrudált anyag	876	45,5200	26,32	0,1346
Kétszer extrudált anyag	785	94,0000	25,45	0,7810
Háromszor extrudált anyag	819	45,4700	25,37	0,0955
Négyszer extrudált anyag	796	1,0590	24,32	0,0385
Ötször extrudált anyag	774	44,2000	23,33	0,9190

10. melléklet: Szakító vizsgálati eredmények

- Extenzométer nélkül

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Szakítószilárdság standard dev.	Szakadási nyúlás (%)	Szakadási nyúlás stan- dard dev.
Kiindulási anyag	29,94	0,4600	470,87	1,7400
Egyszer extrudált anyag	29,77	0,3553	474,00	16,5800
Kétszer extrudált anyag	29,43	0,3158	479,60	7,5700
Háromszor extrudált anyag	29,55	0,6000	505,00	7,3300
Négyszer extrudált anyag	29,43	0,2486	532,00	3,1770
Ötször extrudált anyag	28,92	0,8440	545,00	19,6400

- Extenzométerrel

Minta	Húzó modu- lus (MPa)	Húzó modulus stan- dard dev.	Folyásha- tár (MPa)	Folyásha- tár stan- dard dev.	Folyási alakválto- zás (%)	Folyási alakválto- zás stan- dard dev.
Kiindulási anyag	899	8,1900	25,56	0,1449	12,28	0,3052
Egyszer extrudált anyag	868	35,0800	25,15	0,0915	12,20	0,3018
Kétszer extrudált anyag	877	22,9400	25,02	0,0845	11,85	0,2489
Három- szor extrudált anyag	859	14,2100	24,29	0,1748	11,68	0,4417
Négyszer extrudált anyag	845	12,1600	24,35	0,1186	12,35	0,2191
Ötször extrudált anyag	791	22,8400	23,83	0,1920	12,49	0,3241

11. melléklet: Izod ütővizsgálat eredményei 23 °C-on

- Bemetszett

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	20,36	0,3592	komplett
Egyszer extrudált anyag	15,74	0,2854	komplett
Kétszer extrudált anyag	12,85	0,4005	komplett
Háromszor extrudált anyag	10,37	0,1766	komplett
Négyszer extrudált anyag	8,46	0,2413	komplett
Ötször extrudált anyag	7,51	0,2628	komplett

- Bemetszetlen

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	N (15 J)	-	-
Egyszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Kétszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Háromszor extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Négyszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Ötször extrudált anyag	N (15 J)	-	-

12. melléklet: Izod ütővizsgálat eredményei -20 °C-on

- Bemetszett

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	2,78	0,1958	komplett
Egyszer extrudált anyag	2,64	0,3468	komplett
Kétszer extrudált anyag	2,27	0,2519	komplett
Háromszor extrudált anyag	2,42	0,2831	komplett
Négyszer extrudált anyag	2,58	0,4099	komplett
Ötször extrudált anyag	2,23	0,3076	komplett

- Bemetszetlen

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	37,79	1,3871	komplett
Egyszer extrudált anyag	41,56	1,6444	komplett
Kétszer extrudált anyag	32,22	1,2889	komplett
Háromszor extrudált anyag	31,64	1,5627	komplett
Négyszer extrudált anyag	38,36	1,3842	komplett
Ötször extrudált anyag	39,25	1,7001	komplett

13. melléklet: Charpy ütővizsgálat eredményei 23 °C-on

- Bemetszett

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	19,13	0,1176	komplett
Egyszer extrudált anyag	14,84	0,3925	komplett
Kétszer extrudált anyag	12,63	0,3347	komplett
Háromszor extrudált anyag	11,17	0,2489	komplett
Négyszer extrudált anyag	10,07	0,2854	komplett
Ötször extrudált anyag	8,57	0,4128	komplett

- Bemetszetlen

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	N (15 J)	-	-
Egyszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Kétszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Háromszor extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Négyszer extrudált anyag	N (15 J)	-	-
Ötször extrudált anyag	N (15 J)	-	-

14. melléklet: Charpy ütővizsgálat eredményei -20 °C-on

- Bemetszett

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	2,23	0,4513	komplett
Egyszer extrudált anyag	2,06	0,4189	komplett
Kétszer extrudált anyag	1,99	0,2267	komplett
Háromszor extrudált anyag	1,91	0,2951	komplett
Négyszer extrudált anyag	2,06	0,3456	komplett
Ötször extrudált anyag	1,92	0,3112	komplett

- Bemetszetlen

Minta	Ütőmunka (kJ/m ²)	Ütőmunka standard dev.	Törés típusa
Kiindulási anyag	61,64	1,4879	komplett
Egyszer extrudált anyag	66,07	1,6164	komplett
Kétszer extrudált anyag	54,19	1,3521	komplett
Háromszor extrudált anyag	56,24	1,5888	komplett
Négyszer extrudált anyag	62,11	1,5112	komplett
Ötször extrudált anyag	62,24	1,2529	komplett

15. melléklet: DSC mérés eredményei

Minta	Olvadáshő (J/g)	Számolt kristályos- sági fok (%)	Onset-Endset kü- lönbség (°C)
Kiindulási anyag	62,85	30,36	6,83
Egyszer extrudált anyag	61,01	29,47	7,11
Kétszer extrudált anyag	60,17	29,07	7,28
Háromszor extrudált anyag	59,09	28,55	6,75
Négyszer extrudált anyag	61,33	29,63	6,72
Ötször extrudált anyag	57,00	27,54	7,08

16. melléklet: Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés eredményei

Minta	Oxidációs indukciós idő (min)
Kiindulási anyag	25
Egyszer extrudált anyag	24
Kétszer extrudált anyag	23
Háromszor extrudált anyag	16
Négyszer extrudált anyag	14
Ötször extrudált anyag	14