XI. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2006. március 24-25.

SZERVES PEROXIDOKKAL TÖRTÉNŐ DEGRADÁCIÓ HATÁSA A POLIPROPILÉN ILLÉKONYANYAG TARTALMÁRA

Kuzsella László, Marossy Kálmán, Bárczy Pál, Nagy Gábor, Emmer János, Raisz Iván

Abstract

In order to improve the processability of polypropylene (PP) melt viscosity that is the molecular-weight must be reduced. The molecular-weight reduction of the PP chain is usually made by organic peroxide caused chain degradation. This procedure is followed by a very embarrassing smell effect.

The gathering of the volatile component is already solved. The gas chromatographical analysis (GS) of the gathered volatile samples proofed that aeroform products are evolved not only by the peroxide induced degradation of the PP but by the thermo oxidative degradation too.

Unfortunately, the identification of the component is not possible since the very little amount of the component. In the closed future we try to use a combined GC-MS instruments to separate and identify the components to find out the reason for the embarrassing smell effect during extrusion and injection molding.

Összefoglalás

A polipropilén (PP) fröccsöntéssel való feldolgozhatóságának érdekében a viszkozitást vagyis tulajdonképpen a molekulatömeget csökkenteni kell, melynek a leggyakoribb módja a szerves peroxidokkal való oxidatív degradáció.

A PP molekulatömegének csökkentése szerves peroxidokkal kiváltott láncszakadással történik. Ezt a folyamatot kellemetlen szag keletkezése kíséri. A polimer feldolgozása közbeni gázminta vételt műszakilag sikerült megoldani, erre több módszert is kidolgoztunk és alkalmazásba vettünk.

A gázminták gázkromatográfiás vizsgálatából valamint az alkalmazott szerves peroxid bomlási lehetőségeinek elemzéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a kimutatott (de még nem azonosított) bomlástermékeknek csak egy része eredhet a szerves peroxid bomlásából, többségük a PP termooxidatív bomlásterméke. A gázmintavételi módszer kifejlesztésénél észlelt jelenségekből, nevezetesen egyes komponensek gyors deszorpciójából arra a következtetésre jutottunk, hogy a termooxidatív bomlás során rövid láncú szénhidrogének is keletkeznek. Ezek azonosítására jelenlegi eszközeink (IR) nem elegendőek, tekintettel a ppm (milliomod rész) anyagmennyiségekre. A feladat megoldására megfelelő GC-MS mérőhelyet vonunk be és a közeljövőben elindítjuk a közös vizsgálatokat.

1. Bevezetés

A polipropilén (PP) jól feldolgozható rendkívül sokoldalú polimer. Felhasználása világviszonylatban, de hazánkban is évi 5-10%-kal nő, alkalmazási területtől függően.

A PP felhasználása elsődlegesen fröccsöntési technológiával történik, melynek során mind termikus, mind pedig mechanikai degradáció éri a makromolekulákat. A termikus hatás eredményeképpen felszabadulnak a technológia során a granulátumba rekedt illóanyagok ill. a termikus és mechanikai degradáció eredménye képen újabb illékony molekulák keletkezhetnek.

Az illékony molekulák mintából való kiszabadulása bonyolult kinetikájú folyamat. Független a feldolgozás hőmérsékletétől, a deformációtól, az ömledék fajlagos felületétől hűlés közben ill. a hűlési időtől, vagyis attól mennyi idő áll rendelkezésre addig, míg az ömledék viszkozitása meg nem növekszik annyira, hogy a gázok reális időben már nem képesek kijutni a felületre. Ezen illóanyagok bár egészségre kimutatható károsodást ebben a koncentrációban nem okoznak, kellemetlen szaghatásuk következtében nagymértékben terhelik a feldolgozó üzemek légterét, ezért keletkezésük mind munkavédelmi mind pedig környezetvédelmi okokból kerülendő. Fröccsöntés során a PP-t granulátum formában adagolják a berendezésbe, ahol fűtött csigadugattyúk segítségével az anyag ömledék állapotúvá válik. A megömlött anyag a dugattyútérből nagy sebességgel fúvókán keresztül jut a formaüregbe. Megfelelő termékgyártás alapfeltétele, hogy az ömledék, megszilárdulása előtt tökéletesen kitöltse a formaüreget, ami kizárólag akkor teljesül, ha az ömledék viszkozitása megfelelően alacsony a belövés hőmérsékletén. PP anyag viszkozitásának meghatározására leggyakrabban az ún. MFI (Melt Flow Index) mérést alkalmazzák, melynek során meghatározható az időegység alatt, adott nyomófeszültség hatására, adott hőmérsékleten, adott keresztmetszetű résen keresztül áramlott anyag mennyisége. Az így nyert mérőszám jól jellemzi az anyag viszkozitását, és technológiai szempontból nagyon jól alkalmazható. Minél nagyobb az adott anyag ún. MFI-je, annál jobb lesz az ömledék formakitöltő képessége. A megfelelő MFI beállítása tehát esszenciális fontossággal bír, hiszen a fröccsöntési technológia során az anyag oldaláról nézve az egyik legfontosabb paraméter az anyag feldolgozási hőmérsékletén a viszkozitása.

Polimerek, műanyagok viszkozitása adott hőmérsékleten leginkább az anyagot alkotó makromolekulák hosszától ill. eloszlásától függ. Általában minél hosszabb molekulák alkotják az anyagot, vagyis minél nagyobb az átlagos molekulatömeg, annál nagyobb lesz az anyag viszkozitása. Fröccsanyagok esetében ezért viszonylag magas MFI-vel rendelkező, kis molekulatömegű PP termékeket használnak.

PP fröccsanyagok MFI-jének beállítására gyakran az ún. peroxidos degradációt használják, melynek során a molekulaláncok tördelésével kisebb hosszúságú molekulákat alakítanak ki.

Mivel a vizsgálandó alkotók ppm (milliomod rész) nagyságrendben találhatók a mintákban és a feldolgozás során is hasonló nagyságrendben szabadulnak fel, ezért olyan vizsgálati módszert és minta-előkészítést kell választani, amely alkalmas ezen alkotók azonosítására és mennyiségi meghatározására. A minta-előkészítésre azért van szükség, hogy a vizsgálandó vegyületeket elválasszuk a mátrixtól és dúsítást is végezzünk. A felszabaduló, illékony és hőstabil vegyületek elválasztására, azonosítására és mennyiségi meghatározására a gázkromatográfia (GC) a legalkalmasabb [1, 2, 3, 4]. A szaganyagok kimutatására szenzorokat is alkalmaznak [5]. A minta-előkészítési módszerek közül a gőztér analízis (HS), a kiűzés és csapdázás (P&T), (a csapdázás lehet kifagyasztással, abszorpcióval vagy adszorpcióval), vagy a szilárdfázisú mikroextrakció (SPME) jöhet számításba. Az elővizsgálatok alapján az adszorpciót választottuk az előbbi módszerek közül. Az adszorpcióhoz ORBO-32 (large) szorpciós csövet használtunk. Gázkromatográfias vizsgálati módszert

dolgoztunk ki a komponensek elválasztására és mennyiségi meghatározására. A vizsgálatokat lángionizációs detektorral felszerelt készüléken (GC-FID) végeztük. Az elválasztás töltetes oszlopon történt, hőmérsékletprogrammal.

2. Gázmintavevő berendezés, szagmegkötés

A fröccsöntési technológia során keletkező szaganyagok jól jellemezhetők extrúzió során nyert szaganyagok vizsgálatával, mivel a molekulákat a fröccsöntéshez hasonlóan, termikus és mechanikus hatások egyaránt érik.

Tanszékünk kifejlesztett egy speciális gázmintavevő berendezést, mely az extrúder szerszámának kiömlőnyíláshoz illesztve felfogja az összes keletkezett gázt.

A gázmintavevő berendezés sematikus rajza a következő ábrán látható.

1. ábra. Gázmintavevő berendezés sematikus rajza

A gázmintavevő berendezés három fő részből áll, az extrúderszerszámhoz illeszkedő közbenső elemből, a gázgyűjtő tartályból, és a szorbenscsőből.

A gázgyűjtő tartály részei a következők: az ömledékgyűjtő üvegtartály, a csatlakozó elemek és csövek, ill. a nyomáskiegyenlítő visszacsapó szelep.

Az extrúder szerszámrészéhez csatlakozó közbenső elem úgy lett kialakítva, hogy tökéletesen illeszkedjen a rendelkezésre álló, 50 × 2 mm kiömlőnyílással ellátott szerszámhoz, és az ömledéket az üvegtartályba vezesse.

A közbenső elem illeszkedése ill. a gázbiztosan záró gázgyűjtő tartály a biztosíték, hogy az extrúzió során keletkező összes gáz felfogható.

A szaghatást okozó molekulák megkötése ún. szorbenscsővel történik, mely tulajdonképpen egy aktív szénrel töltött üvegcső (lásd. 1. ábra.). Az üvegtartályból elszívott gázt keresztülvezetve a szorbenscsőn, a gázban lévő szaghatást okozó molekulák megkötődnek az aktív szén felületén. A

megkötött szaghatást okozó molekulákat a kromatográfiás vizsgálat előtt szén-diszulfiddal leoldjuk az aktív szénből, és azok a gázkromatográf segítségével jól mérhetővé válnak.

3. Kiértékelés

A bomlástermékek gázkromatogramjain mintegy 30 csúcsot lehetett detektálni, ezekből kiválasztottunk 13 csúcsot, amelyek jellemzőek vagy a retenciós idők alapján azonosnak tekinthetők. A retenciós időkben mért eltérések nem érik el a 0,2%-ot. A jellemző csúcsok adatait az 1. táblázat tartalmazza.

Az 1-3 és az 5-8 komponensek csak az oxidatív degradált PP esetében jelennek meg, méghozzá jelentős mennyiségben, a kis intenzitású 4 csúcs viszont hiányzik a degradált PP bomlástermékeiből.

2. ábra. A kezeletlen és a peroxidál degradált polipropilén gázmintájának gázkromatogramjai

1. táblázat. PP homopolimer és oxidatív degradált PP gázkromatogramjainak jellemző csúcsai

Sorszám	PP homopolimer (5)		PP oxidatív degradált (1)		Arány M1/M5
	t_r [min]	M [μ g]	t_r [min]	M [μ g]	
1	-	-	4,483	0,007	∞
2	-	-	5,253	0,125	∞
3	-	-	5,489	0,581	∞
4	5,584	0,018	-	-	0
5	-	-	7,092	0,077	∞
6	-	-	7,800	0,044	∞
7	-	-	8,299	0,092	∞
8	-	-	14,664	0,071	∞
9	18,308	0,0766	18,312	0,060	0,789
10	19,167	0,019	19,171	0,160	8,421
11	25,519	0,177	25,531	0,137	0,774
12	25,987	0,067	26,028	0,096	1,433
13	26,426	0,199	26,437	0,108	0,543
	össz.tömeg	1,028	össz.tömeg	1,961	1,908

A csúcsok arányában a ∞ azt jelenti, hogy a komponens csak a peroxiddal oxidatíven degradált PP esetében keletkezik.

A 9, 11, és 13 csúcsok esetében a detektált mennyiségek aránya 0,5 és 1 közötti, az oxidáló ágens lényegesen nem befolyásolja a PP termikus bomlását ezen komponensek esetében. Szembeötlő a 10. csúcs, amely komponens megjelenik ugyan a kezeletlen PP bomlástermékei között is, de az oxidáló ágens hatására mennyisége több mint 8-szorosára nő. Hasonló, de kisebb mértékű a 12 csúcs növekedése.

Az összes detektált anyag –ami az itt fel nem sorolt komponenseket is tartalmazza jelentősen több (1,8-szeres) a degradált PP esetében.

A csúcsok pontos kémiai azonosítására, tekintettel a rendkívül kis anyagmennyiségekre, tömegspektrometriát (MS) célszerű alkalmazni. Ennek elvégzésére még nincs lehetőségünk, de a közeljövőben tervezzük egy megfelelő készülékkel rendelkező laboratórium igénybe vételét.

A három legkisebb retenciós idejű csúcs valószínűleg kis szénatomszámú szén-hidrogén, ami keletkezhet egyrészt a szerves peroxid bomlásakor.

A 3. ábrán bemutatott séma szerint a butilperoxi végcsoportot tartalmazó szerves peroxid bomlásakor előbb t-butoxi gyök keletkezik ami β -bomlás során metil gyökké és acetonná rendeződik át.

3. ábra. Szerves peroxid bomlási sémája

A metil gyökök rekombinációjával etán keletkezhet, ami ugyan szagtalan, de jól detektálható, rövid retenciós idejű anyag.

A t-butoxi gyökök további reakcióiban oxigén tartalmú molekulák keletkezhetnek, a folyamat pontos leírásához azonban a bomlástermékek kémiai azonosítása szükséges.

Külön figyelmet igényel a 10 jelű csúcs, ami mind a kezeletlen PP, mind a degradált PP bomlástermékei között megjelenik, de a degradált PP esetében mennyisége lényegesen nagyobb. Ez az anyag keletkezhet a PP termooxidatív bomlásával az extruderben, a granulátum szemcsék közé bezárt levegő hatására, de valószínűleg azonos folyamattal a szerves peroxid oxidáló hatásának következtében.

A 7, 8 és 9 jelű csúcsok triplettje eredhet mind a peroxid bomlásából, mind a PP termooxidatív degradációjából. Ezek valószínűleg homológok.

4. Összefoglalás

A mérésorozattal egyértelműen sikerült bizonyítani, hogy a peroxidos degradáció eredményeképpen kisebb retenciós idejű, alacsony molekulatömegű bomlástermékek keletkeznek a PP termékben. Ezek okozhatják a feldolgozás során keletkező kellemetlen szaghatásokat.

A keletkezett alacsony molekulatömegű bomlástermékek pontos azonosítására tömegspektrométer szükséges. A bomlástermékek pontos ismeretében következtetni lehet a peroxidos degradáció kinetikájára, mely a kulcs a PP feldolgozása közben keletkező kellemetlen szagkomponensek keletkezésének megakadályozására.

További mérésekkel a feldolgozás során termikus ill. mechanikus degradáció során keletkező komponensek izolálására is sor kerül. Ezen eredmények a technológiai paraméterek szagintenzitás csökkentésére irányuló változtatásoknál nyújthatnak segítséget.

Irodalomjegyzék

- [1] Burinsky, D.; Polowy, K.; Sides, S.; Thornquest, A.; *Identification of a pharmaceutical packaging off-odor using solid phase microextraction GC/MS*, J. Pharm. Biomedical Analysis(2001), 25(3-4), 379-386
- [2] Hartman, T.; *Determination of off-odors and other volatile organics in food packaging film by direct thermal analysis-GC-MS*, <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/ap1-1.htm>
- [3] Manura, J. J.; *Direct thermal analysis of plastic food wraps using the short path thermal desorption system*, <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/ap6.htm>
- [4] Villberg, K.; Veijanen, A.; Gustafsson, I.; Wicksröm, K.; *Analysis of odour and taste problems in high-density polyethylene*, Journal of Chromatography A, 791 (1997) 313-319
- [5] Lin, C. F.; Wu, T. Z.; Hao, O. J.; Lin, Y. C.; Rau, Y. R.; *Biosensor for detecting odorous compounds*, Journal of Environmental Engineering (2000), 126, 5, 446-450

Kuzsella László, okleveles mérnök-fizikus

Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar,

Polimermérnöki Tanszék

3515 Magyarország, Miskolc-Egyetemváros

Telefon: +36 70 3352552

Fax: +36 46 365924

E-mail: femkuzsy@uni-miskolc.hu