

1.1 | Polietilének kezelése 2.9 | ózonnal

Tárgyszavak: polietilén, PE-LD; PE-HD; felületkezelés; ózon; peroxidcsoport; hidroperoxidcsoport; technológia; tulajdonságok.

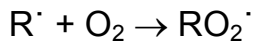
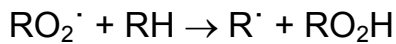
Az elmúlt években sokat foglalkoztak a polimerek tulajdonságainak módosításával. Az apoláris poliolefineket pl. lánggal, koronakisüléssel, erős savakkal felületkezeli a nedvesíthetőség, a könnyebb nyomtatás, ragasztás érdekében. A kezelés következtében a polimer egy vékony felületi rétege oxidálódik, alkohol- vagy savcsoportok képződnek rajta, amelyek kémiai kötésbe lépnek a ragasztó vagy a festék megfelelő kémiai csoportjaival, és így növelik annak tapadását. Ezek az eljárások azonban nem alkalmasak arra, hogy a poliolefinek tömegében, belső rétegeiben növeljék a reakcióképességet.

Besugárzással a polimer tömegének nagyobb hányadát lehet módosítani. A sugár behatolási mélységéig terjedő rétegekben hidrogénatomok leszakadása révén szabad gyökök keletkeznek, amelyeken oxigén jelenlétében hidroperoxid- vagy peroxidcsoportok képződnek. Ez az eljárás nagyon hatásos, de egyúttal nagyon drága, és a technológia kevés helyen valósítható meg. Egyszerűbben és olcsóbban alakíthatók ki reaktív hidroperoxid- és peroxidcsoportok polimerekben, ha azokat levegő/ózon gázáram hatásának teszik ki. Ezzel az eljárással sikeresen kezeltek PP-t, PE-LD-t, PVDF-et, E/VAC-t, PVC-t. A reaktív peroxidcsoportok iniciátorként hatnak egy polimer/monomer rendszerben, és segítik a monomer gyökös ojtását a polimerre. Ilyen módon sikerült maleinsavanhidridet, vinilmonomert, akrilát- vagy metakrilátmonomert ojtani polimerekre.

Francia kutatók azt vizsgálták, hogy milyen körülmények között építhetők be polietilénekbe peroxid- és hidroperoxidcsoportok a legjobb hatásfokkal kereskedelmi forgalomban kapható peroxidvegyületek nélkül, levegő/ózonáram segítségével.

Polietilének oxidálása ózonnal

A polietilén és az ózon gyökös reakcióinak mechanizmusát a következő egyenletekkel szokták leírni:



A valóság ennél bonyolultabb. A polietilénben ugyanis vannak telítetlen kötések, amelyek nagyon könnyen reakcióba lépnek az ózonnal. A reakciók során kialakult peroxidcsoportok nem stabilak, bomlásuk alkoholos, ketonos, savas csoportokat hoz létre. A fenti egyenletsor azt sem veszi figyelembe, hogy a lánccélagazásoknál található tercier szénatomok különösen gyenge pontok, amelyeket az ózon elsőként támad meg. (Polibutadién elasztomerek felületén pl. az ózon reakcióba lép a kettős kötésekkel, ennek következtében itt ezredmilliméter nagyságrendű mikrorepedések keletkeznek, és az eredetileg átlátszó elasztomer homályossá válik.)

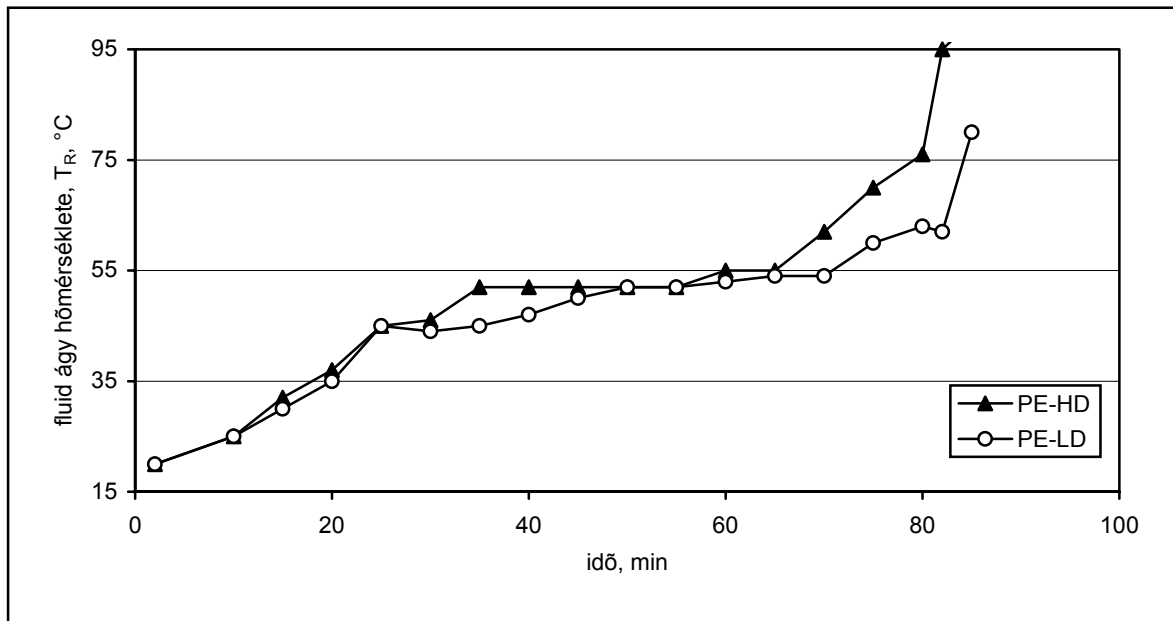
A legtöbb kísérlethez 200–600 µm szemcseméretű PE-HD (Stamylan HD 6621) vagy PE-LD (Stamylan LD 1922Z, mindkettőt a DSM cég gyártja) port használtak. A reaktor 50 vagy 100 mm átmérőjű függőleges cső volt, amelybe alul szitaszövetből kialakított és üveggyöngybe ágyazott gömb alakú elosztófejen keresztül fújták be a fluidizáló és reakcióelegyként szolgáló levegő/ózon gázáramot. Az utóbbi hőmérsékletét mikroprocesszor szabályozta. A reakció fő jellemzői a következők:

- a fluid ágyban mért hőmérséklet, T_R ,
- az átáramló gáz térfogata, Q_V ,
- a gázkeverék ózontartalma a csőbe lépéskor, YO_3 ,
- nyomás az elosztófejen (p), nyomáscsökkenés az elosztófejen és a fluid ágyon való áthaladás közben (Δp),
- a fluidizáló gáz hőmérséklete az elosztófejen, T_D .

A polietilén és az ózon között lezajló reakciók exotermek, de a fluid ágy egy kritikus pontig eloszlatja a reakcióhőt. A kritikus pont felett azonban hirtelen megnő a reakcióelegy hőmérséklete, a polimerrészecskék meglágyulnak, megolvadnak, összecsomósodnak (1. ábra).

A PE-HD reakciója az ózonnal 48 °C-nál indul meg, utána néhány percig 2 °C/min sebességgel nő a hőmérséklet, majd 64 °C-on meredek hőmérséklet-emelkedés következik be. A PE-LD kb. 80 °C-nál mutat hirtelen felmelegedést. Hőmérséklet-szabályozással a reakciót kézben lehet tartani. A 2. ábra mutatja azokat a reakciókörülményeket, amelyek között az ózonos kezelés elvégezhető.

Az ózon és a polietilén reakciója gáz és szilárd anyag között jön létre, ezért fontos az ózon oldhatósága és diffúziója a polimerben, amelyet a kristályossági fok befolyásol. Az amorf fázison keresztül a gáz könnyebben behatol a PE belsejébe. Bár a PE-HD kristályosodási foka magasabb, és a benne levő tercier szénatomok részaránya kisebb, mégis ebben mérték azonos körülmények között nagyobb peroxidtartalmat. Ezt részben a polimer nagyobb porozitásának, másrészt a katalizátormaradék katalikus hatásának tulajdonították.



1. ábra A fluid ágy hőmérsékletének változása polietilének ózonos kezelése során, 50 °C-os gázárammal, hőszabályozás nélkül. (PE-HD, PE-LD tömege 50 g; $Q_v = 1 \text{ m}^3/\text{h}$; $\text{YO}_3 = 16 \text{ g/m}^3$.)

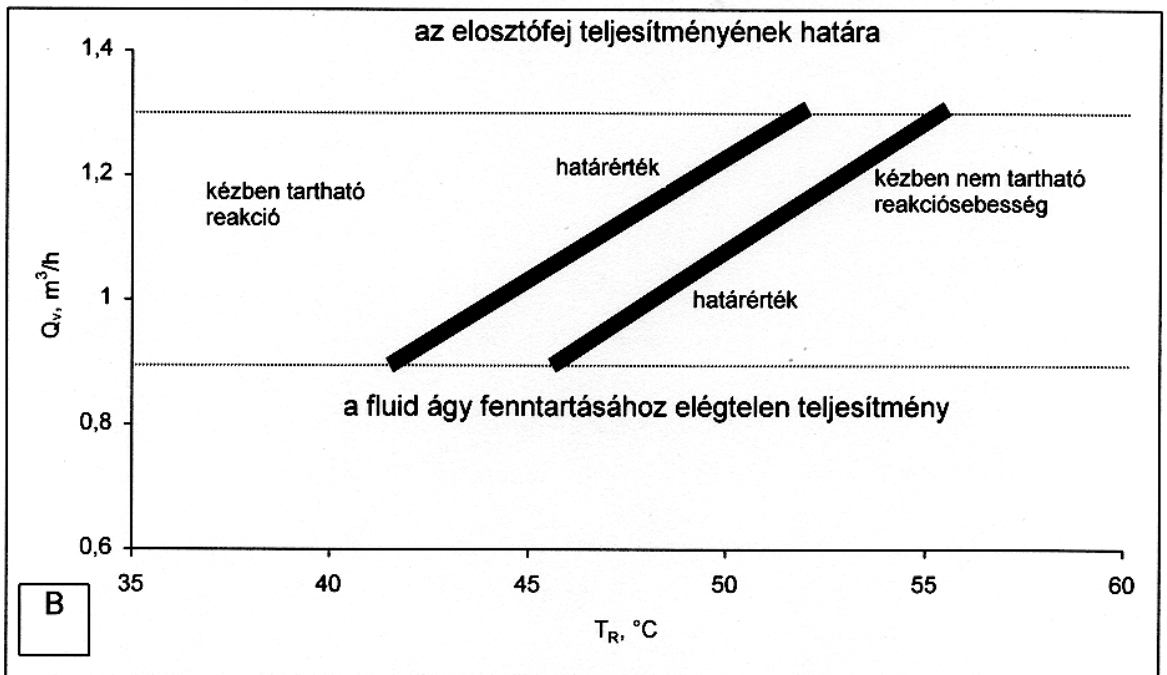
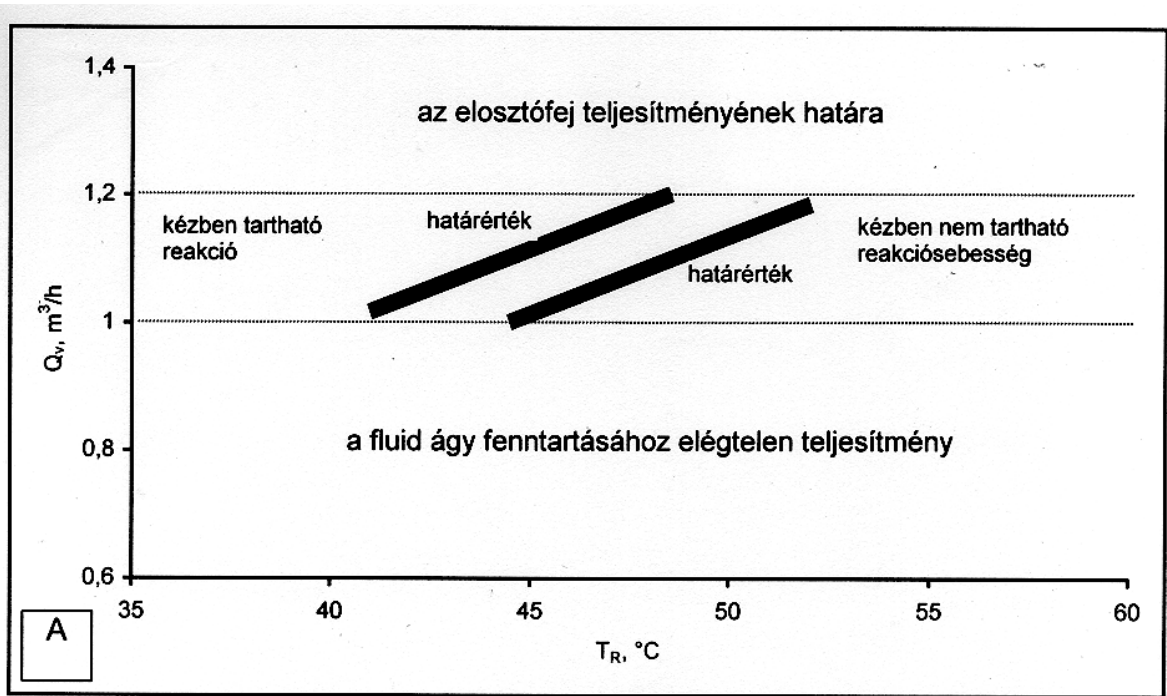
A szemcseméret szerepének vizsgálatára a szokásos 200–600 μm -es porok mellett 200–800 μm -es és 100–200 μm -es porokat is kezeltek ózonnal. Az előbbieknél nem észleltek változást; az utóbbiakban valamivel több peroxid keletkezett.

Az ózonnal kezelt granulátumok vizsgálata

Az ózonnal kezelt granulátumok peroxid- és aktív oxigéntartalmát jodometriás titrálással határozták meg. 1 g granulátumot 30 ml dekalinban duzzasztottak, ehhez feleslegben nátrium-jodid oldatot (20 g/l koncentrációjú izopropil-alkoholos oldatból 10 ml-t) és 2 ml ecetsavat adtak. 15 percig argonnal telítették az elegyet, majd 10 percre 100 °C-os termosztátba helyezték. A PE-LD tökéletesen, a PE-HD tökéletlenül oldódott. Hűtés után 10 ml deionizált vizet öntöttek az elegyhez, és 0,01 normál (N/100) nátrium-tioszulfáttal ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) titrálták. A peroxid- és hidroperoxidtartalom, T_{oo} , a következő képlettel számítható ki:

$$T_{oo} = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2 \cdot m_{\text{PE}}} \text{ molekvivalens/g polimer (eq/g)}$$

ahol N normalitás, V térfogat, m_{PE} a granulátum tömege.

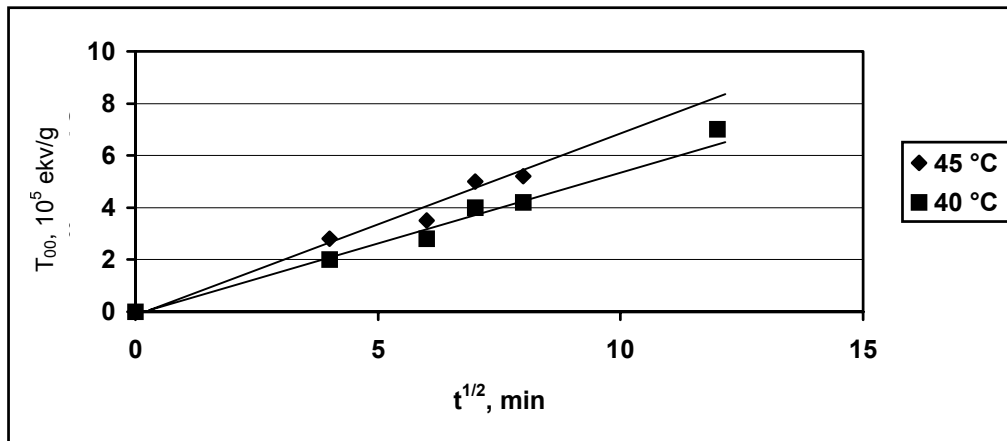


2. ábra PE-LD (A kép) és PE-HD (B kép) ózonizálásának hőmérséklet- és gázáramhatárai

$$T_{oo} = T_{ROOH} + T_{ROOR} = T_o/2,$$

ahol T_o az aktív oxigén, ugyancsak eq/g-ban.

A PE-LD peroxidtartalmát az ózonizálás időtartamának négyzetgyöke függvényében a 3. ábra mutatja.



3. ábra A PE-LD granulátumban jodometriás eljárással meghatározott peroxidmennyiség \sqrt{t} függvényében. ($Q_V = 1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, $YO_3 = 15 \text{ g/m}^3$, $m_{PE-LD} = 50 \text{ g}$, hőmérséklet 45, ill. 40 °C.)

A reaktorban levő polimer mennyisége befolyásolja az aktiválás hatékonyságát. A peroxidtartalom csökken, ha a fluid ágy túl vastag, vagy ha a fluidizálás nem tökéletes.

Mérték a granulátumok molekulatömegét ózonos kezelés előtt és után, és infravörös spektroszkóppal is vizsgálták őket. Megállapították, hogy az ózon elsősorban a vinil-, a vinilén-, a vinilidén-csoportokat és a terciér szénatomokat támadja meg. A polimerek szám szerinti átlagos molekulatömege, M_n alig változott a kezelés hatására, a tömeg szerinti molekulatömeg viszont csökkent. Kiszámították az egy molekulaláncre jutó és az 1000 C-atomra jutó peroxid- és hidroperoxid-csoportok számát (n_{roor} , n_{oo}), továbbá ezek arányát. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Látható, hogy a PE-HD-ben lényegesen nagyobb arányban keletkeznek hidroperoxidgyökök, a PE-LD-ben ezzel szemben a peroxidgyökök aránya a nagyobb.

Az ózonnal kezelt granulátumok tulajdonságai
kezelés előtt és után

Tulajdonság	Egység	PE-HD		PE-LD	
		kezelés előtt	kezelés után	kezelés előtt	kezelés után
Peroxidtartalom	$T_{oo}, 10^5 \text{ ekv/g}$	0	5,70	0	6,75
M_n	g/mol	9 010	8 000	10 370	6 630
M_w	g/mol	111 000	55 700	54 500	42 800
M_w/M_n (polidiszperzitás)	–	12,3	7	4,6	5,4
$n_{oo}/\text{molekulalánc}$	–	–	0,514	–	0,700
$n_{oo}/1000 \text{ C-atom}$	–	–	0,800	–	0,945
$n_{roor}/\text{molekulalánc}$	–	–	0,127	–	0,198
$n_{roor}/1000 \text{ C-atom}$	–	–	0,198	–	0,762
ROOH	%	–	75,3	–	19,3
ROOR	%	–	24,7	–	80,4

Kezelés paramétereit:

$m_{\text{PE-HD } 200-600} = 50 \text{ g}$, $t = 45 \text{ min}$, $T_R = 45 \text{ °C}$, $Q_v = 1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, $Y_{O_3} = 15 \text{ g/m}^3$.

$m_{\text{PE-LD } 200-600} = 50 \text{ g}$, $t = 120 \text{ min}$, $T_R = 40 \text{ °C}$, $Q_v = 1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, $Y_{O_3} = 15 \text{ g/m}^3$.

(Pál Károlyné)

Boutevin, B.; Robin, J. J. stb.: Synthesis and characterization of ozonized polyethylene. = Polymer Engineering and Science, 42. k. 1. sz. 2002. p. 78–89.

Mott, P. H.: Ozonnachweis durch rissinduzierte Trübung in Elastomeren. = Gummi, Fasern Kunststoffe, 55. k. 2. sz. 2002. p. 87–92.

EGYÉB IRODALOM

PP gets a foot in the door. (A Mazda gépkocsik ajtajába újabb fröccsöntött PP-elemet építenek be.) = European Plastics News, 31. k. 2. sz. 2002. p. 18.

Wörner, C.: Im Kontakt mit Trinkwasser. Europäische Harmonisierung der Standard und Prüfverfahren für Kunststoffe. (Az ivóvízzel érintkező műanyagokra vonatkozó szabványok és vizsgálati módszerek európai harmonizálása.) = Kunststoffe, 92. k. 2. sz. 2002. p. 77–79.