

## Próbálkozások a metallocénes polietilén könnyebb feldolgozására

A metallocén katalizátorral előállított polietiléneknek kitűnő tulajdonságaik vannak, de feldolgozásuk nehezebb, mint a hagyományos típusoké. Ezeket a hátrányokat mindegyiknél hosszú oldalláncok beépítésével – új katalizátorok kifejlesztésével, a polimerizáció körülményeinek változtatásával – és a feldolgozásnak a polimer reológiai tulajdonságaihoz való hozzáigazításával próbálják leküzdeni. A következőkben egy fóliafúvó berendezésen megvalósított ötletet és egy feldolgozást segítő adalékot mutatunk be.

*Tárgyszavak: metallocén katalizátor; polietilén; műanyag-feldolgozás; fóliafúvás; fóliafúvó berendezés; vibráció; adalék; fluorpolimer; bór-nitrid; reológia.*

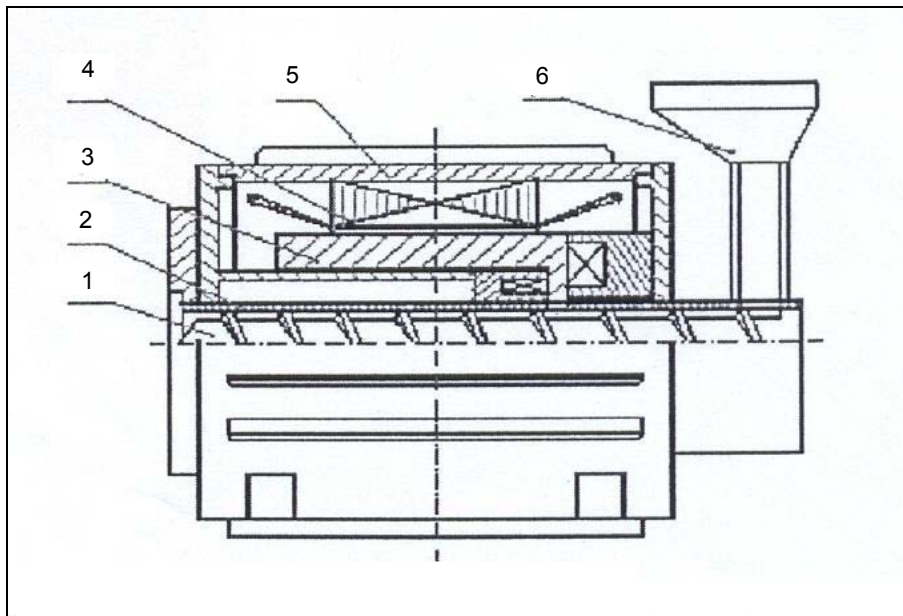
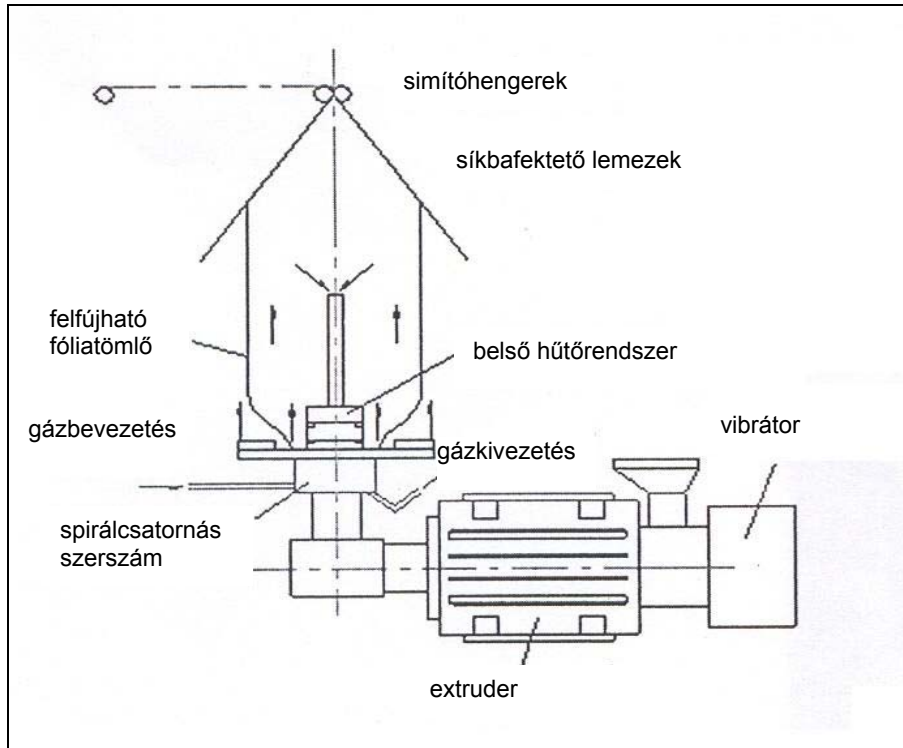
A kb. 10 év óta ipari méretekben metallocén katalizátorral gyártott polietiléneknek kitűnő tulajdonságaik vannak, de feldolgozásuk – különösen az első generációs termékeké – nehezebb a hagyományos típusokhoz képest. Sokféle módon próbálják ezt a hátrányt kiküszöbölni. Mindenekelőtt optimális katalizátorok segítségével, már a polimerizáció során, elsősorban hosszú oldalláncok bevitelével. A feldolgozógépek módosításával és alkalmas adalékokkal is igyekeznek megkönnyíteni a műanyag-feldolgozó munkáját. A feldolgozásnál többen alkalmaztak a szokásos erőhatások mellett vibrációt, amely a tapasztalatok szerint könnyebbé teszi a fóliafúvást, és a termék tulajdonságait is javítja. Egy kínai kutatócsoport is ezt a módszert próbálta ki.

A fluorpolimereket és a bór-nitridet is általánosan használják poliolefinek feldolgozásának megkönnyítésére. Egy drezdai kutatóintézetben – kanadai kutató közreműködésével – azt próbálták ki, hogy hogyan működnek ezek az adalékok, ha együttesen keverik be őket.

### Vibrációs eljárás alkalmazása polietilénfóliák fúvásához

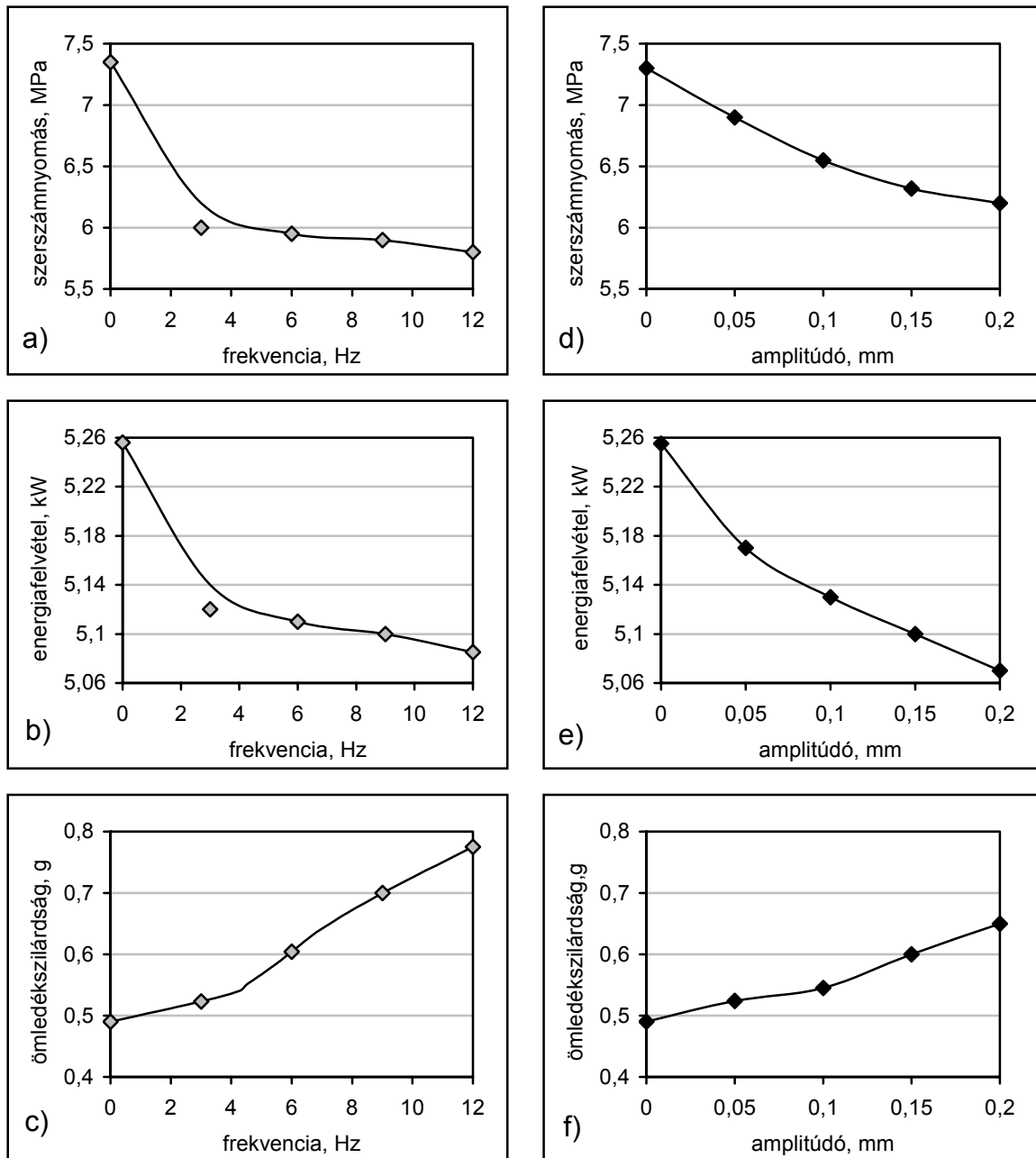
A kutatók egy 22 mm átmérőjű, 28:1 L/D arányú csigát tartalmazó extruder hátsó végére szerelték fel a vibrátort, amely egy elektromágneses rendszerrel tengelyirányban mozgatta előre-hátra a csigát (1. ábra). A vibráció kiterjedt az etetőlcsérre, a megömlési zónára és homogenizáló zónára is, azaz a csiga teljes működési területére. Elsősorban egy metallocén katalizátorral gyártott mPE-LLD (az **ExxonMobil** cég *1018CA* terméke, folyási száma 1,0 g/10 min, sűrűsége 0,917 g/cm<sup>3</sup>) feldolgozhatóságát vizsgálták, de összehasonlításként PE-HD-ből és PE-LD-ből is fújtak ugyanezzel a berendezéssel fóliát. A fúvófej 1,5 mm-es résszélességű, spirálcsatornás szerszám volt.

A vibráció frekvenciáját 0–12 Hz, amplitúdóját 0–0,2 mm között változtatták. A feldolgozás közben mérték az ömledéknyomást a fűvőfejben, vizsgálták az energiafelvételt és az ömledékszilárdságot. A kész fóliákon a mechanikai tulajdonságokat határozták meg.



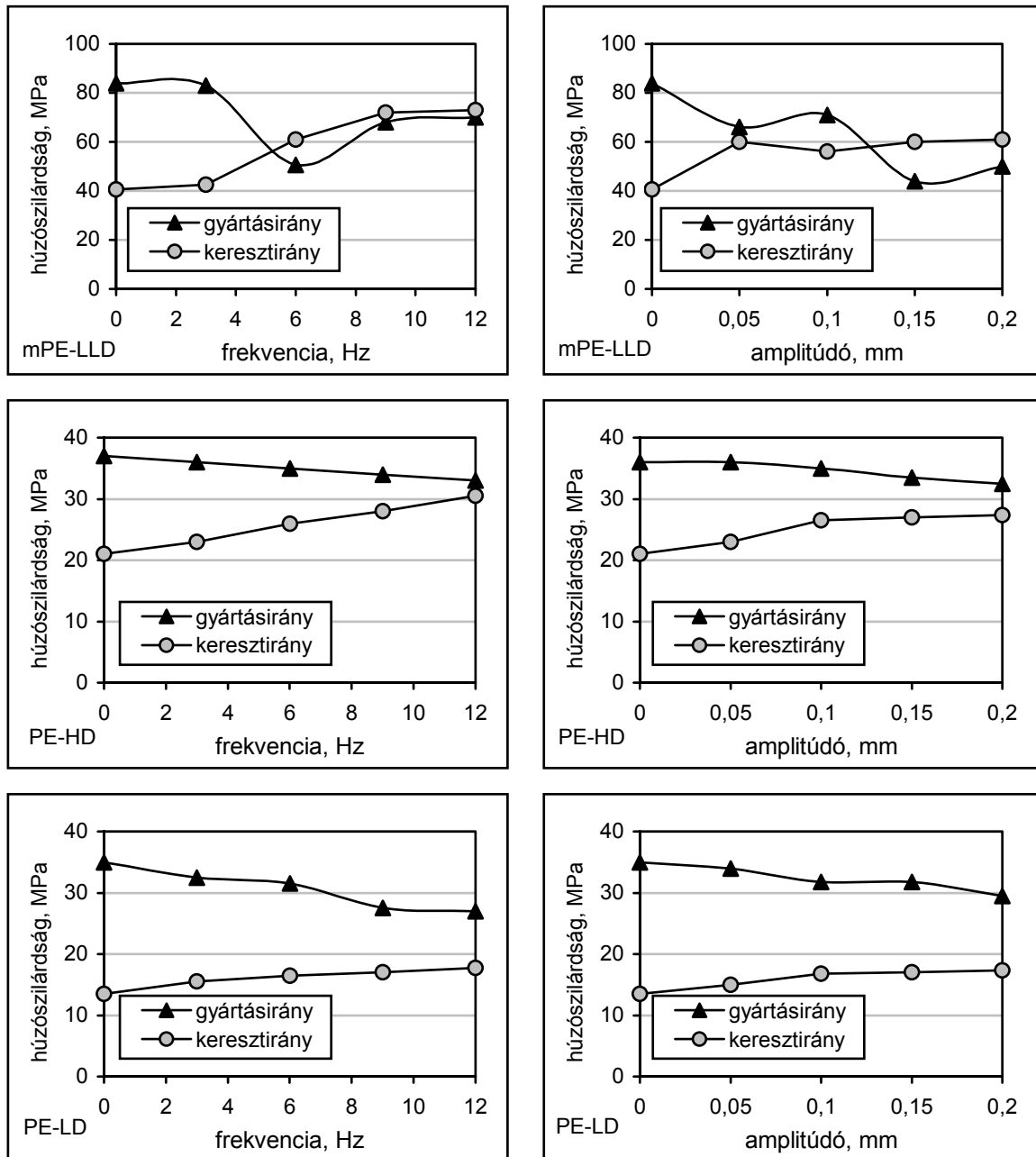
1. ábra Vibrációs technikát alkalmazó fóliafűvő berendezés vázlata.  
 1/a kép: a teljes berendezés. 1/b kép: a vibrációs extruder  
 (1 – csiga, 2 – henger, 3 – rotor, 4 – állórész, 5 – keret, 6 – tölcser)

A 2. ábra az mPE-LLD feldolgozása közben mért jellemzőket mutatja a frekvencia, ill. az amplitúdó függvényében. Látható, hogy a szerszámban fellépő nyomás erőteljesen csökken az amplitúdó növelésének hatására; 0,2 mm-es amplitúdó mellett pl. 1,5 MPa-lal a vibráció nélküli (0 amplitúdó) extrudáláshoz képest. Ez azt jelzi, hogy a vibráció hatására jelentősen csökkent a viszkozitás.



2. ábra A vibrációs technika hatása a mPE-LLD fóliafűvés közben mért feldolgozási jellemzőire

a)–c) kép: a szerszámban kialakult nyomás, a felvett energia és az ömledékszilárdság függése a frekvenciától – itt az amplitúdó 0,2 mm volt; d) – f) kép: ugyanezen jellemzők függése az amplitúdótól – 6 Hz frekvenciával mérve.



3. ábra mPE-LLD-ből, PE-HD-ből és PE-LD-ből vibrációs technikával fűjt fólia húzószilárdsága a frekvencia és az amplitúdó függvényében. (Változó frekvencia esetén az amplitúdó 0,2 mm, változó amplitúdó mellett a frekvencia 6 Hz volt.)

A gép energiafelvétele ugyancsak jelentősen csökkent a frekvencia és az amplitúdó növelésével. Az ömledékszilárdság ezzel szemben növekedett; a frekvencia növelésével erősebben, mint az amplitúdó növelésével. A nagyobb ömledékszilárdság stabilabb tömlőt eredményez, kisebb az esélye a fóliatömlő összeesésének.

A 3. ábra az mPE-LLD, PE-HD és PE-LD fóliák húzószilárdságát mutatja gyártásirányban és arra merőlegesen, ugyancsak a vibráció frekvenciájának és amplitúdójának függvényében. Vibráció nélkül az előbbi érték sokkal nagyobb az utóbbinál. A vibráció hatására a két érték közeledik egymáshoz: a gyártásirányban mért szilárdság csökken, a keresztirányú növekszik. A frekvencia növelésének hatása erőteljesebb és egyértelműbb. Hasonló jelenséget figyeltek meg a PE-HD és a PE-LD fóliákon is, de a változás mértéke nem volt akkora, mint az mPE-LLD fóliákon.

A fóliák gyártásirányban mérhető nagyobb szakítószilárdsága a molekulák gyártásirányú rendezettségéből ered. Feltételezhető, hogy a vibráció hatására a molekulák minkét irányban rendeződnek, a fólia tulajdonságai az anizotróp felé közelítenek.

A kutatók úgy vélik, hogy az *elektromágneses dinamikus fóliafűvésnek elnevezett új technológia* alkalmazása megkönnyíti az mPE-LLD feldolgozását, emellett egyenletesebb és jobb mechanikai tulajdonságú terméket eredményez.

## Feldolgozási segédanyagok alkalmazása

Poliolefinekhez – mindenekelőtt extrudáláskor – gyakran kevernek kis mennyiségben *fluorpolimert* vagy *hexagonális kristályszerkezetű bór-nitridet*. A fluorpolimer csúsztatóként hat, meggátolja az ömledék folyásának instabilitását, főképpen nagyobb térfogati sebesség mellett a tapadás-csúszás (stick-slip) következtében fellépő felületi hibákat (az ún. cápabőr kialakulását). A bór-nitrid emellett az ömledéktörést is mérsékli. A drezdai **Leibnitz Műanyagkutató Intézetben** egy kanadai kutató közreműködésével azt vizsgálták, hogy milyen hatás érhető el a két adalék együttes alkalmazásával.

Az adalékok hatása az extrudált terméken csak akkor észlelhető, ha az áramló ömledéket erőteljes egyirányú nyújtásnak vetik alá (ami mindig fellép az extruderfejen belül). Feltételezik, hogy az adalékok hatására csökken a molekulaláncok kuszáltsága, a láncok a nyújtás irányában rendeződnek, ami könnyebbé teszi előrehaladásukat. Ez különösen a nehezebben feldolgozható, metallocén katalizátorral szintetizált poliolefin feldolgozásakor volna kívánatos.

A kutatócsoport kísérleteiben (az időközben megszűnt) **DuPont Dow Elastomers** cég *mPE Engage EG* jelű etilén-oktén kopolimerjét (okténtartalma 12,5 mol%, folyási száma – 2,19 kg terheléssel – 5 g/10 min, molekulatömeg-eloszlása szűk) alkalmazta alappolimerként. Önálló fluorelasztomerként ugyancsak a **DuPont Dow Elastomers** cég *Viton Freeflow SARZ200* jelű termékét keverték be, amelyet a cég kifejezetten metallocénes poliolefin feldolgozásához ajánl. A bór-nitrid a **Saint-Gobain Advanced Ceramics /Boron Nitride** (Amherts, MA, USA) *CTF5* jelű gyártmánya. Ez a por alakú készítmény 5 µm átmérőjű lemezekből áll, és nem tartalmaz B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t. Ugyanettől a vállalattól szereztek be fluorelasztomerből és bór-nitridből

álló keveréket, amelyet a cég AS2946 jelzéssel forgalmaz. Négyféle keveréket készítettek, amelyek közül az első nem tartalmazott feldolgozást segítő adalékot (jele **A**), a többiben 99,9 %(m/m) polimer és 0,1 %(m/m) adalék volt. A keverékeket egyirányba forgó kétcsigás extruderen készítették el úgy, hogy egy magasabb koncentrációjú keveréket hígítottak az extruderen háromszori áthajtással, esetenként 1:10 arányban a kívánt koncentrációig. Az adalék nélküli polimert ugyanilyen módon dolgozták fel.

A keverékek *alapszintű reológiai tulajdonságait* **ARES** rotációs reométerrel mérték párhuzamos lemezek között (réstávolság 2 mm, átmérő 25 mm), kis amplitúdójú oszcillációs frekvenciával és hőmérsékletlépésekkel pásztázva. Az *ömlédknyújtás hatásának vizsgálatához* a **Xpansion Instruments** (Akron, OH, USA) új, **SER-HV-A0** jelű *extenziós reométerét* alkalmazták. Az utóbbi 250 °C-ig és 20 s<sup>-1</sup>-ig képes ún. *Hencky nyúlást* generálni. (A Hencky-nyúlás a szokásos egyirányú nyúlás helyett a nyúlás háromdimenziós elemzésén alapszik.)

*A legjobb eredményeket akkor kapták, ha a 0,1% bór-nitrid por 0,05% fluorelasztomert tartalmazott.* A kísérletek igazolták, hogy már egészen csekély mennyiségű bór-nitrid hatására megváltoznak a metallocénes polietilén egyirányú nyújtás alatti reológiai tulajdonságai. A térhálós rendszerek feszültség-nyúlás összefüggését leíró *matematikai modell* (Baal-Doi-Edwards-Warner – BDEW – elmélet) alapján előre kiszámítható, hogy a bór-nitrid részecskék csökkentik a nyúlás következtében fellépő extenziós feszültséget, ami erősen hozzájárul az ömlédképződéshez. Az extenziós viszkozitás csökkenését azzal magyarázzák, hogy az anizotróp részecskék az extenziós feszültség hatására gyorsan forgó mozgást végeznek, emiatt egyrészt eloszlik a feszültség egy része, csökken a molekulaláncok kuszáltsága, stabilabbá válik a polimer folyása.

Összeállította: Pál Károlyné

Nan-qiao Zhou; Ping Zhang stb.: An electromagnetic dynamic film blowing technology for mPE-LLD. = Journal of Applied Polymer Science, 101. k. 1. sz. 2006. júl. p. 83–89.

Vogel, V.; Brüinig, H. stb.: Influence of processing aids on the uniaxial extensional behaviour of metallocene polyethylene. = Polymer Engineering, 46. k. 6. sz. 2006. p. 735–742.

---

---

## Röviden...

### Hiányos hír a BorsodChem NyRt-ről (BC)

Beszámolnak arról, hogy az EU Tanácsa jóváhagyta a **Permira Holding** akvizícióját a BC-ben, miután megállapították, hogy az üzlet nem zavarja az európai műanyagpiacot. A rövid hírben a BC-t, mint PVC-t, PVC végtermékeket és PVC kompaundokat gyártó céget jellemzik, egy szóval sem említve jelentős méretű MDI és TDI gyártását.

European Plastics News, 33. k. 11. sz. 2006. p. 8.

O. S.