

A fóliagyártásban használt mPE-LLD típusok tulajdonságainak függése az oldalláncok hosszától

A poliolefinfóliák gyártásának fő alapanyaga a PE-LLD, amelynek legújabb, metallocén katalizátorral szintetizált típusaiban széles határok között változtatható és előre tervezhető a polimer molekulaszervezete, ezen belül az oldalláncok hossza. Ez nagyon erősen befolyásolja a polimer és a belőle készített fóliák tulajdonságait. A következőkben bemutatjuk, hogy milyenek ezek a tulajdonságok a már kereskedelmi forgalomban lévő, rövid oldalláncokat tartalmazó etilén/ α -olefin kopolimerekben, és azt is, hogy mire lehet számítani az extrém hosszú oldalláncokat tartalmazó PE-LLD-k alkalmazásakor.

Tárgyszavak: PE-LLD; metallocén katalizátor; molekulaszervezet; oldallánc; kristályosodás; termikus tulajdonságok; mechanikai tulajdonságok.

Az etilén α -olefinekkel (1-buténnel, 1-hexénnel, 1-okténnel) alkotott kopolimerjei (az ún. lineáris kis sűrűségű polietilének, PE-LLD-k) fontos ipari termékek, amelyeket elsősorban fóliagyártásra használnak. Ezek nagy részét Ziegler-Natta katalizátorokkal gyártják, de az 1990-es években felfedezett és kifejlesztett metallocén katalizátoros technológia elsősorban a PE-LLD szintézisében egyre gyorsuló ütemben terjed. A metallocén katalizátorral előállított lineáris kis sűrűségű polietiléneknek (mPE-LLD-knek) a Ziegler-Natta katalizátorral gyártottakéhoz (ZN-PE-LLD-khez) képest jobb mechanikai tulajdonságaik vannak, átlátszóbbak és könnyebben hegeszthetők. Ez elsősorban a szűkebb molekulatömeg-eloszlásnak és a komonomer statisztikusan homogén eloszlásának köszönhető. A metallocén katalizátoros technológia ezenkívül könnyebben kézben tarthatóvá teszi a polimerizációt, jobban tervezhető annak makro- és mikromolekuláris szervezete, és olyan komonomereket is reakcióra lehet bírni az etilénnel, amelyet a korábbi katalizátorokkal nem lehetett megvalósítani.

A PE-LLD-be beépített komonomer mennyisége és az oldalláncok hossza befolyásolja a kopolimer tulajdonságait. A rövid oldalláncok gátolják a polietilén kristályosodásra való hajlamát, az oldalláncok főképpen az amorf fázisban helyezkednek el.

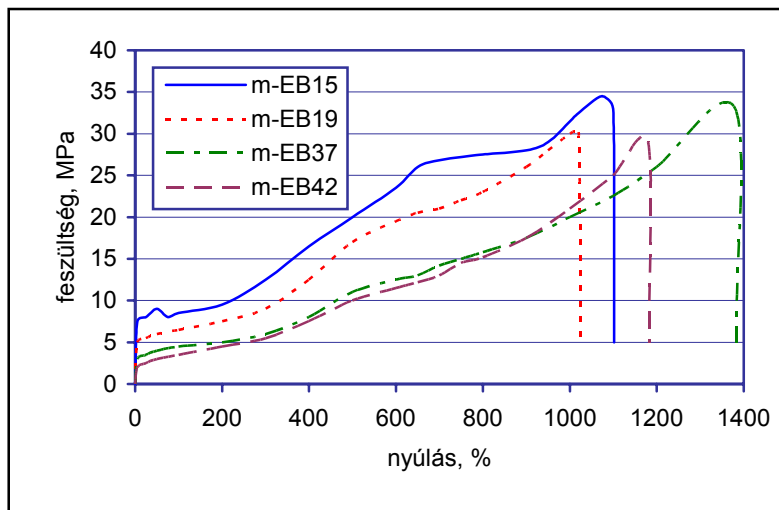
A Ziegler-Natta katalizátorokkal szintetizált etilén/ α -olefin kopolimerek (ZN-PE-LLD-k) elágazásainak száma, az oldalláncainak hossza és a polimer tulajdonságai közötti összefüggést többen vizsgálták, a metallocén katalizátorral készített mPE-LLD-kről kevés adat áll rendelkezésre. Egy szaúd-arábiai egyetem kutatócsoportja ezért kereskedelmi forgalomban kapható 12 mPE-LLD-t, három ZN-PE-LLD-t és egy PE-HD-t vetett vizsgálat alá. Egy német és finn kutatókból álló csoport pedig az ennél jóval hosszabb (8–26 szénatomból álló) α -olefin komonomerek hatását tanulmányozta.

Rövid oldalláncok hatása a PE-LLD-k tulajdonságaira

Az említett szaúd-arábiai kutatócsoport az **ExxonMobil** cég által gyártott mPE-LLD-eket és ZN-PE-LLD-eket, továbbá egy elágazás nélküli, 0 oldalcsoportot tartalmazó, lineáris nagy sűrűségű polietilént (PE-HD) is bevont a vizsgálatokba. A PE-LLD-k etilénmonomer mellett 1-butén (m-EB, ZN-EB), 1-hexén (m-EH, ZN-EH) vagy 1-oktén (m-EO, ZN-EO) komonomerrel készültek. A jelükhöz csatolt szám oldalláncaik hozzávetőleges számát (12–42) mutatja a főlánc 1000 C-atomjára számítva. A polimereket úgy válogatták össze, hogy molekulatömegük (M_w), molekulatömeg-eloszlásuk (a tömegátlag szerinti molekulatömeg és számátlag szerinti molekulatömeg aránya, M_w/M_n , amelyet polidiszperzitásnak is neveznek) hasonló legyen ($M_w \sim 100\,000$ g/mol, $M_w/M_n \sim 2$). *A vizsgált polietilének között tehát elsősorban az oldalláncok száma és hossza között volt különbség.* A vizsgált anyagok jelzése és jellemzői az 1. táblázatban található.

A vizsgálatokat 3 mm vastag sajtolt lapokból kivágott próbatesteken végezték. Az olvadáspontot pásztázó differenciál kaloriméterben (DSC) mérték N_2 atmoszférában, a kristályossági fokot az olvadáshőből számították ki. A mechanikai tulajdonságokat húzóvizsgálattal határozták meg szobahőmérsékleten (24 °C), a húzósebesség általában 125 mm/min volt, kivéve a sebesség hatását célzó vizsgálatokat, ahol 10, 50, 125, 250 és 500 mm/min sebességgel dolgoztak.

A mPE-LLD-k közül a négy etilén/1-butén (EB) kopolimer húzóvizsgálatban 125 mm/min sebességgel kapott feszültség-nyúlás görbéit az 1. ábra mutatja. Hasonló jellegűek az 1-hexén és 1-oktén komonomert tartalmazó polimerek görbéi is.



1. ábra
A különböző mennyiségű oldalláncot tartalmazó etilén/butén kopolimerek feszültség-nyúlás diagramjai

Jellemző rájuk, hogy kis nyújtáskor a feszültség csökken az elágazások számának növekedésekor. Nagy nyújtáskor ez nem ennyire egyértelmű, szinte minden mintánál megfigyelték a feszültség hirtelen növekedését, az ún. feszültségkeményedést. Az m-EB42 görbéje pl. 900%-os nyújtás körül keresztezte a m-EB37 görbét, innen a szakadásig fokozódó mértékben növekedett a benne ébredő feszültség az m-EB37-hez képest, és végül <1200%-os nyújtás előtt elszakadt.

1. táblázat

A vizsgált polietilének molekulaszervezeti és termikus tulajdonságai

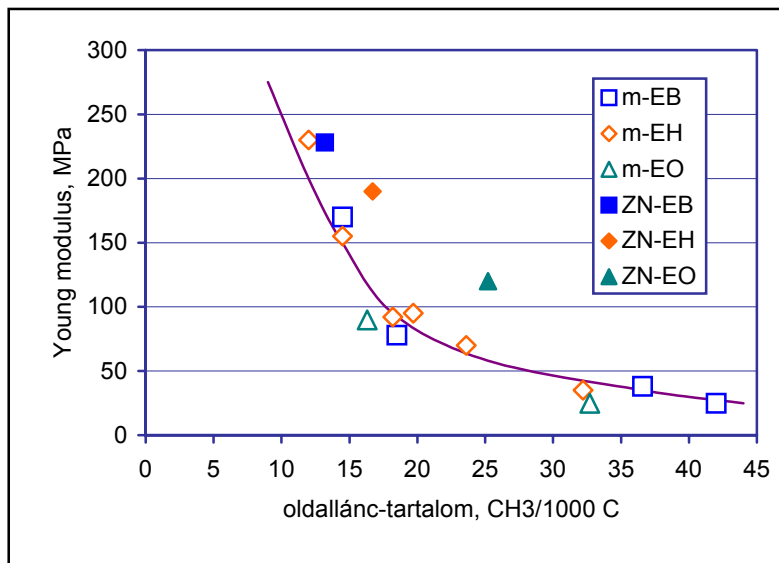
Polietilén jele	Sűrűség g/cm ³	Folyási szám, g/10 min	M _w g/mol	M _w /M _n	BC CH ₃ /1000C	Olvadáspont, °C		Kristályosság*, %	
						nyújtás előtt	nyújtás után	nyújtás előtt	nyújtás után
m-EB15	0,910	1,20	108 000	1,95	14,50	104,7	108,4	39,3	39,9
m-EB19	0,900	1,20	110 000	1,78	18,50	92,8	97,0	29,6	29,4
m-EB37	0,888	2,20	87 000	2,10	36,62	48,1, 71,0	43,2, 73,8	21,8	26,9
m-EB42	0,880	0,80	126 000	1,81	42,00	43,0, 63,2	46,4, 64,5	16,0	20,4
ZN-EB13	0,918	1,00	118 000	3,07	13,20	–	–	–	–
m-EH12	0,918	2,50	94 000	1,40	12,02	115,2	114,7	40,3	41,6
m-EH15	0,912	1,20	102 000	2,14	14,50	105,7	103,0	34,9	36,0
m-EH18	0,900	1,20	108 000	1,83	18,02	95,7	99,6	28,9	29,0
m-EH20	0,902	2,00	95 000	2,06	19,74	45,1, 88,3	45,4, 94,7	31,1	31,5
m-EH24	0,895	2,20	92 000	1,85	23,60	47,2, 90,3	43,2 92,6	28,4	29,6
m-EH32	0,883	2,20	97 000	2,02	32,17	46,4, 73,2	44,7, 80,0	22,6	25,2
ZN-EH17	0,917	2,80	80 000	8,40	16,71	–	–	–	–
m-EO16	0,902	1,10	90 000	2,04	16,32	95,2	97,2	29,6	29,5
m-EO25	0,882	1,10	95 000	1,99	32,67	42,5, 72,2	44,9, 75,9	20,5	24,4
ZN-EO25	0,902	1,02	106 000	6,10	25,25	–	–	–	–
PE-HD0	0,961	0,70	102 000	6,70	0,0	–	–	–	–

* A nyújtás hatására jelentősen megnövekedett kristályosságot kurzív számok emelik ki.

A feszültségkeményedés megváltoztatja a polimer eredeti szerkezetét, megnöveli a kristályossági fokot és az olvadáspontot. Ezért valamennyi mintán mérték ezeket a jellemzőket nyújtás előtt és nyújtás után. A kristályosság jelentősebb növekedését csak a sok elágazást tartalmazó mintákon észlelték; ezeket az értékeket az 1. táblázatban kurzív számok jelzik. A kevés elágazást tartalmazó polietilének olvadáspontja is megnövekszik valamelyest, de eredetileg is magas kristályossági fokuk alig változik. Feltételezik, hogy ezekben a nyújtás hatására nem képződnek újabb kristályok, hanem a meglévő kristályos fázis hibahelyei „javulnak meg”.

A feszültség-nyúlás görbe első szakaszán a folyáshatárt jelző csúcs az oldalláncok számának növekedésével egyre laposabbá és szélesebbé válik, függetlenül a komonomer típusától. A <20 elágazást tartalmazó polimerekben a folyáshatár körül néha kettős csúcsot figyeltek meg, amelyek közül az első egy reverzibilis plasztikus deformációt jelez, amelyet átkristályosodás, majd permanens plasztikus deformáció követ, ahol a kristályok lamellái szétesnek.

A kevés elágazást tartalmazó kopolimerekben általában ugyanolyan nyúlás mellett nagyobb feszültség ébred, mint a sok elágazást tartalmazókban, és ezeknek nagyobb a E-modulusuk (Young modulus, amely az első nyújtás alatt kapott feszültség-nyúlás görbe alsó szakaszának meredeksége). Az összefüggés azonban nem lineáris (2. ábra). Az elágazás nélküli PE-HD modulusa kb. 1100 MPa a mPE-LLD-k 20–240 MPa modulusával szemben. Az ábrából az is látható, hogy a hasonló számú elágazást tartalmazó ZN-PE-LLD-k modulusa magasabb a mPE-LLD-kénél.

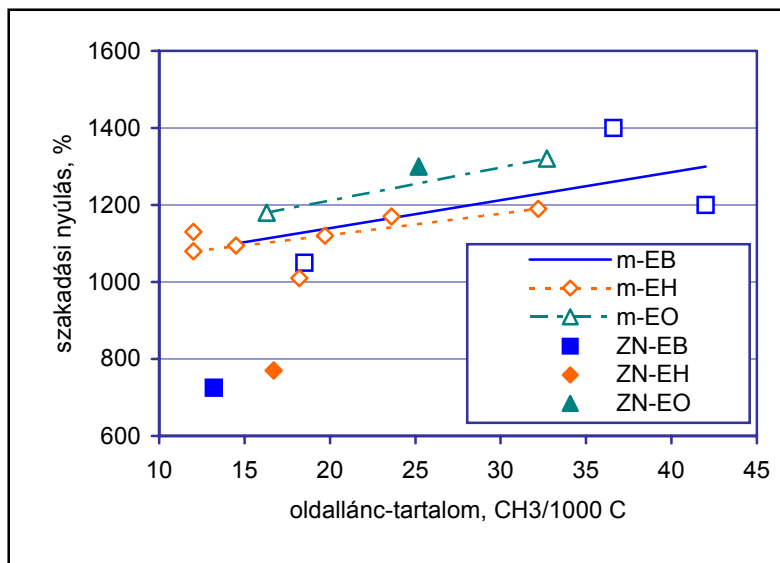


2. ábra

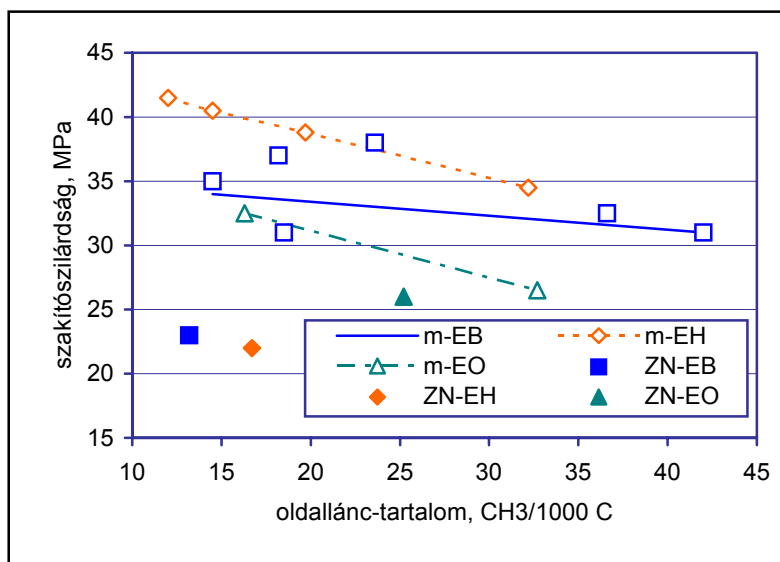
A különböző polietilének rugalmassági (Young) modulusa szobahőmérsékleten az oldallánc-tartalom függvényében. (Húzási sebesség 125 mm/min.)

(Regressziós egyenlet:
 $y = 15279x^{-1,748}$
 $R^2 = 0,9455$)

A szakadási nyúlást a 3. ábra, a szakítószilárdságot a 4. ábra mutatja az oldalláncmennyiség függvényében. A m-PE-LLD-k szakadási nyúlása kevésbé látszik függeni az elágazások számától és a komonomer típusától. Hasonlót figyeltek meg korábban a ZN-PE-LLD-knél is. Ugyanez vonatkozik a szakítószilárdságra is. Az egyébként hasonló tulajdonságú ZN-PE-LLD-k szakadási nyúlása és szakítószilárdsága kisebb a mPE-LLD-kénél.



3. ábra
A különböző polietilének szakadási nyúlása az oldallánc-tartalom függvényében. (Húzási sebesség 125 mm/min.)

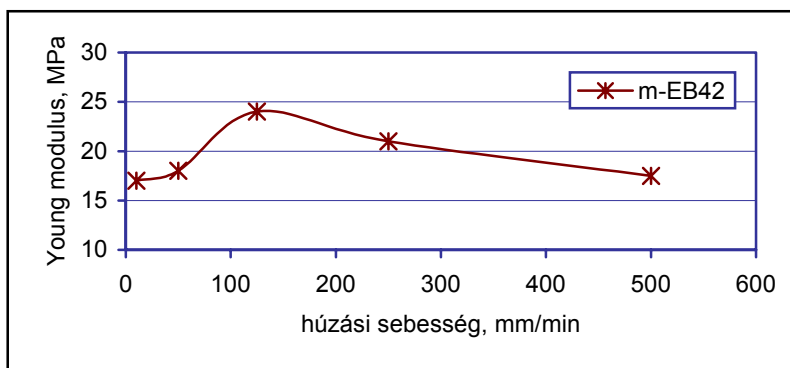
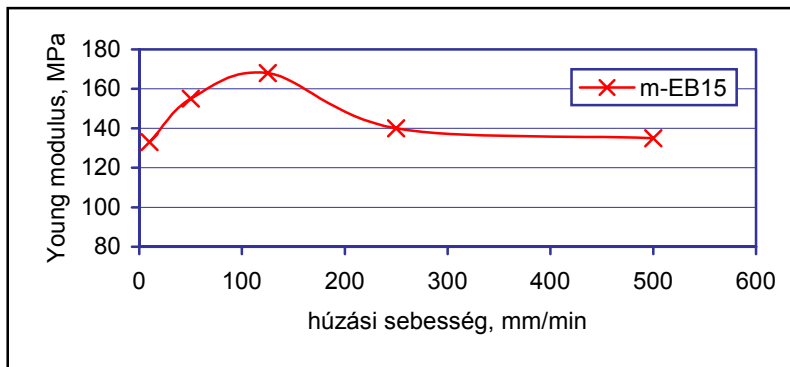
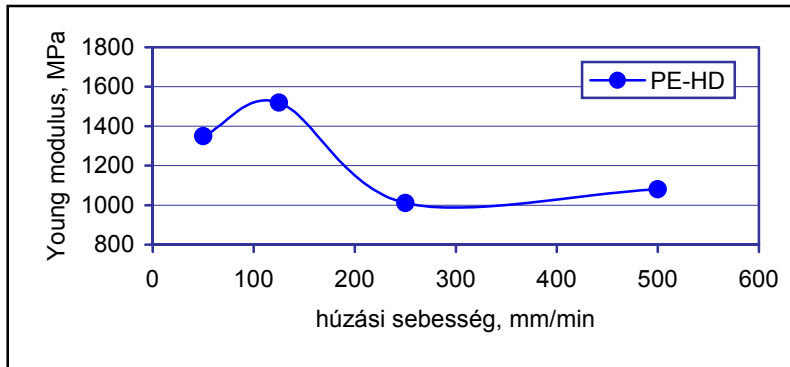


4. ábra
A különböző polietilének szakítószilárdsága az oldallánc-tartalom függvényében. (Húzási sebesség 125 mm/min.)

A különböző húzósebesség hatását csak néhány kiválasztott polimeren, az elágazás nélküli PE-HD-n, a kevés elágazást tartalmazó m-EB15-ön és a sok elágazást tartalmazó m-EB42-n vizsgálták. Young modulusaikat a húzósebesség függvényében az 5. ábra mutatja. Modulusaik nagyságrendi különbsége mellett az ábrából az is látható, hogy az 50–120 mm/min közötti tartományban van egy olyan kritikus pont, amely után a modulus nem függ különösebben a húzási sebességtől. Ennek a maximumnak a helye független az oldalláncok számától, és polietilénknél valamivel 100 mm/min felett található.

A szakadási nyúlás és a húzási sebesség összefüggését mutatja a 6. ábra. A PE-HD szakadási nyúlása a húzási sebesség növekedésekor azonnal meredeken csökkent, és a próbatest azonnal eltört, amint elérte a folyáshatárt. A m-EB15 számára a 125 mm/min sebesség ismét kritikus értéknek bizonyult, innen hirtelen csökkent a szakadási

nyúlás. Nagy sebesség mellett nem lehet tehát ezt a polietilént maximálisan megnyújtani. A m-EB42 nyújthatósága ezzel szemben a 125 és 250 mm/min közötti sebesség-tartományban alig változott; 500 mm/min húzási sebesség környékén azonban erőteljesen csökkent. A két m-EB típus szakítószilárdságának függése hasonló a szakadási nyúláséhoz.

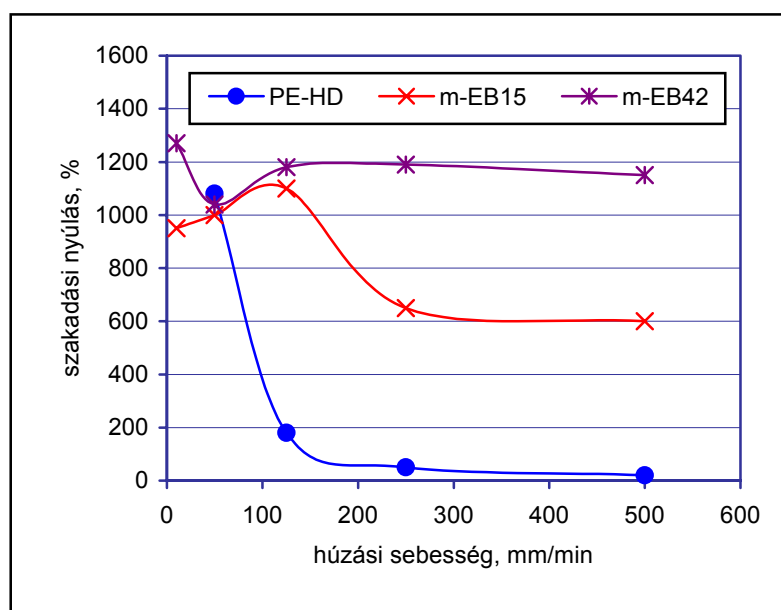


5. ábra
Elágazás nélküli PE-HD, továbbá kevés és sok oldalláncot tartalmazó mPE-LLD rugalmassági (Young) modulusa a húzási sebesség függvényében

Hosszú oldalláncok hatása a PE-LLD-k tulajdonságaira

Egy németországi és finnországi kutatókból álló kutatócsoport W. Kaminsky (a metalloccén katalizátoros technológia „atyja”) vezetésével az előbbi, *kis szénatomszámú oldalláncokat tartalmazó és kereskedelmi forgalomban lévő etilénkopolimerekkel szemben a hosszú, 8–26 szénatomszámú komonomerekkel készült kopolimerek*

viselkedését tanulmányozta. Ilyen kopolimerek előállítását a metallocén katalizátorok tették lehetővé. A polimerizációhoz $[\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-di-}^{\text{terc}}\text{Bu-Flu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ katalizátort használtak (Ph = fenil, $^{\text{terc}}\text{Bu}$ = tercier butil, Flu = fluorén, Cp = ciklopentadienil, MAO = metil-aluminoxán). A polimerizációt 3-literes acélreaktorban 60 °C-on, 13,4 mmol H₂ jelenlétében végezték. A szintetizált polimerek jelét, a komonomert, és annak a reakcióelegybe táplált mennyiségét és a polimerizáció jellemzőit a 2. táblázat, a kapott polimereket a 3. táblázat tartalmazza. A 26 szénatomot tartalmazó 1-hexakozén kereskedelmi forgalomban kapható α -olefin viaszfrakció, amely 50–62 % (m/m) C₂₆-os és 30–42 % (m/m) C₂₈-os olefint tartalmaz, és fő komponense után kapta jelölését (C26). Referenciamintaként komonomert nem tartalmazó etilén homopolimert is készítettek. A kopolimerek két sorozatát 1,5, ill. 3 % (m/m) komonomer adagolásával szintetizálták.



6. ábra
Elágazás nélküli PE-HD, továbbá kevés és sok oldalláncot tartalmazó mPE-LLD szakadási nyúlása a húzási sebesség függvényében

A polimerek közül a PE homopolimer sűrűsége volt a legnagyobb. A rövid (C8, C12) oldalláncot hordozó polimerek sűrűsége a megszokott módon, a lánc hosszával csökkent. A 18 szénatomszámú komonomert tartalmazó polimerek sűrűsége ezzel szemben kissé, a 26 szénatomszámú tartalmazóé – különösen a 3 % (m/m)-kal szintetizált kopolimeré – ismét nagyobb volt. A sűrűség növekedése arra utalt, hogy a hosszú oldalláncokat tartalmazó kopolimerek oldalláncai a főlánctól független kristályképzésre képesek. Ezt sugallják a differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC) felvett olvadási görbék is, amelyek közül a C26 komonomert tartalmazó mintakén – és magán a C26 viaszon is – két élesen elkülönülő olvadási csúcs figyelhető meg (7. ábra)

A polimerek oldallánlántartalmát és -eloszlását ¹³NMR spektroszkópiával és DSC mérésekkel párhuzamosan vizsgálták. A DSC berendezésen az ún. SSA (successive self-nucleation and annealing) elválasztó eljárást alkalmazták. Ez lényegében termikus frakcionálás, amelynek kezdetekor a mintát felmelegítik 160 °C-ra, majd visszahűtik 30 °C-ra és itt tartják 1 percig, hogy „elfelejtse termikus előlele-

2. táblázat

A hosszú oldalláncokat tartalmazó etilénkopolimerek polimerizálásának jellemzői

Kísérlet sorozat	A polimer jele	Komonomer	Betáplált komonomer, mol%	Kitermelés g polimer	Aktivitás ^{1/}	Komonomer átalakulása, %
Referenciaminta	IPE	nincs	0	21,9	55 000	0
1. sorozat	2C8	1-oktén	15	21,2	15 000	10,1
	3C12	1-dodecén	15	20,7	20 000	8,8
	4C18	1-oktadecén	15	22,9	26 000	8,8
	5C26	1-hexakozén	15	20,8	21 000	7,1
2. sorozat	6C8	1-oktén	30	18,5	37 000	8,8
	7C12	1-dodecén	30	15,7	33 000	7,3
	8C18	1-oktadecén	30	25,1	37 000	9,8
	9C26	1-hexakozén	30	23,0	23 000	7,7

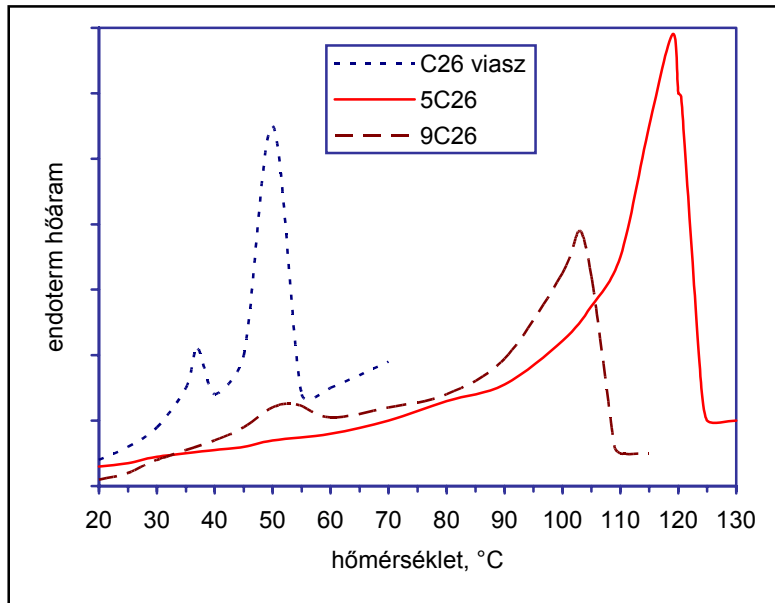
^{1/} kg_{polimer}(mol_{2h} mol/L_{monomer})⁻¹

3. táblázat

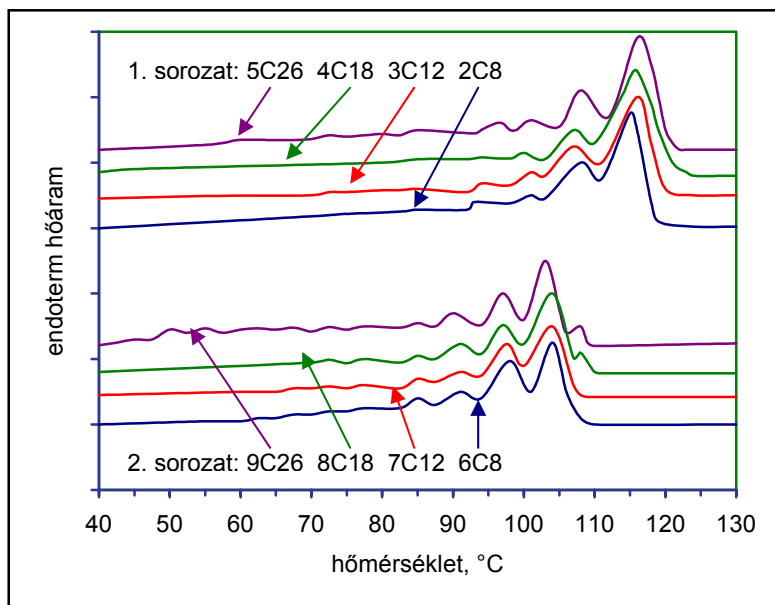
A hosszú oldalláncokat tartalmazó polimerek molekuláris jellemzői

Sorozat	A polimer jele	Komonomertartalom		M _w g/mol	Polidiszperz. M _w /M _n	Olvadáspont T _m , °C	Krist. olvad. T _g , °C	Kristálytart. %	Sűrűség g/cm ³
		mol%	%(m/m)						
Referencia	IPE	0	0	368 000	2,13	139,0	115,6	65,6	0,9397
1. sorozat	2C8	1,57	6,00	321 000	2,19	115,2	100,6	41,3	0,9128
	3C12	1,44	8,09	316 000	2,05	116,5	100,2	40,5	0,9109
	4C18	1,32	10,79	328 000	2,08	116,5	99,7	41,3	0,9155
	5C26	1,21	14,21	352 000	2,22	118,7	85,4	42,9	0,9174
2. sorozat	6C8	3,25	11,83	269 000	2,02	103,3	86,1	31,3	0,9020
	7C12	3,46	17,73	280 000	1,94	103,3	86,9	31,1	0,9036
	8C18	3,00	21,82	276 000	1,98	104,1	85,9	30,0	0,9057
	9C26	2,71	27,35	335 000	2,00	103,3		40,2	0,9216

tét”. Ezután ismét felmelegítik az olvadáspontja fölé, itt 5 percig izoterm körülmények között tartják, és újra 30 °C-ig hűtik. Ezt egymás után többször megisméttlik úgy, hogy a felmelegítés végpontját 6–6 °C-kal csökkentik. A polietilént 140–56 °C, az 1. kísérletsorozat kopolimerjeit 122–44 °C, a 2. kísérletsorozat kopolimerjeit 110–44 °C között vizsgálták ilyen módon. A 8. ábra az így kapott olvadási görbéket mutatja. Az olvadási görbékéből ki tudták számítani a kopolimerek kristályos metilén szekvenciáinak hosszát és a kristályok lamelláinak vastagságát. Ezek jól egyeztek a ¹³NMR spektroszkópiával meghatározott értékekkel.



7. ábra
A C26 viasz és a C26 komonomerrel készített kopolimerek DSC-n kapott olvadási görbéi. (A viasz görbéjén 1 egység kb. 5-ször akkora hőáramot képvisel, mint a kopolimerek görbéin.)



8. ábra
A kísérleti minták olvadási görbéi SSA kezelés után

3-pontos alátámasztással és hajlító igénybevétellel, 1 Hz frekvenciával, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ között végzett dinamikus mechanikai analízissel (DMA vizsgálattal) határozták meg a polimerek tárolási modulusát, amely a polimer merevségére jellemző. Az 1. kísérletsorozat kopolimerjei merevebbek voltak a 2. kísérletsorozatban előállított polimereknél; a C8-C12-es komonomert tartalmazó polimerek merevsége a szénatomszám növekedésével csökkent. A kis mennyiségű C18-as komonomert tartalmazó 4C18 beleillett ebbe a sorba, a nagyobb mennyiségű komonomert tartalmazó 8C18 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ között merevebb volt a vártnál. A C26-os komonomert tartalmazó polimerek ismét „rendhagyóan” viselkedtek; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ között sokkal merevebbek voltak, mint ahogyan az oldalláncaik szénatomszámából következhetett volna. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett azonban hasonlóan viselkedtek, mint a többi kopolimer. Ez azzal magyarázható, hogy az oldalláncok főlánctól elkülönülten képződő kristályai megolvadtak, és ezután már „törvényszerűen” alakult merevségük is.

A húzóvizsgálatokat 20 mm/min sebességű nyújtással végezték. Az etilén homopolimer rugalmassági (Young) modulusa volt a legnagyobb; a C8 és C12 komonomereket tartalmazó kopolimereké sokkal kisebb, és egymáshoz nagyon hasonló; a C18 komonomerrel a kopolimer már valamivel, a C26 komonomerrel sokkal merevebb. *A tiszta polietilén üvegesedési hőmérsékletét a mérés hőmérséklet-tartományán belül nem érték el.* A C26-nál kisebb szénatomszámú oldalláncokat tartalmazó kopolimereknek nem volt jól kijelölhető folyáshatára, ezért az ehhez tartozó feszültséget és nyúlást nem lehetett meghatározni. A 2. kísérletsorozat ugyanilyen kopolimerjei pedig a szakítógépen lehetséges nyújtási tartományon belül nem szakadtak el. *A húzóvizsgálatok is alátámasztották, hogy a C26 komonomerrel készített – 24 szénatomos oldalláncokat tartalmazó – polimer már nem viselkedik elasztomerként, mert ezek az oldalláncok egymással alkotnak kristályokat, és a kristályos lamellák nem szükségszerűen párhuzamosak a főlánc alkotta kristályos lamellákkal. Az oldalláncok elkülönült kristályosodásának nyomai már a C18-as komonomerrel készített kopolimerben is felismerhetők.*

Összeállította: Pál Károlyné

Islam, A.; Ibnelwaleed A. Hussein: Influence of branch content, comonomer type, and crosshead speed on the mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylenes. = Journal of Applied Polymer Science, 100. k. 6. sz. 2006. p. 5019–5033.

Piel, C.; Starck, P.; Seppälä, V.J.; Kaminsky, W.: Thermal and mechanical analysis of metallocene-catalyzed ethene- α -olefin copolymers: The influence of the length and number of the crystallizing side chains. = Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 44. k. 5. sz. 2006. p. 1600–1612.