

## Új módszer poliolefinmolekulák szerkezetének finom elemzésére

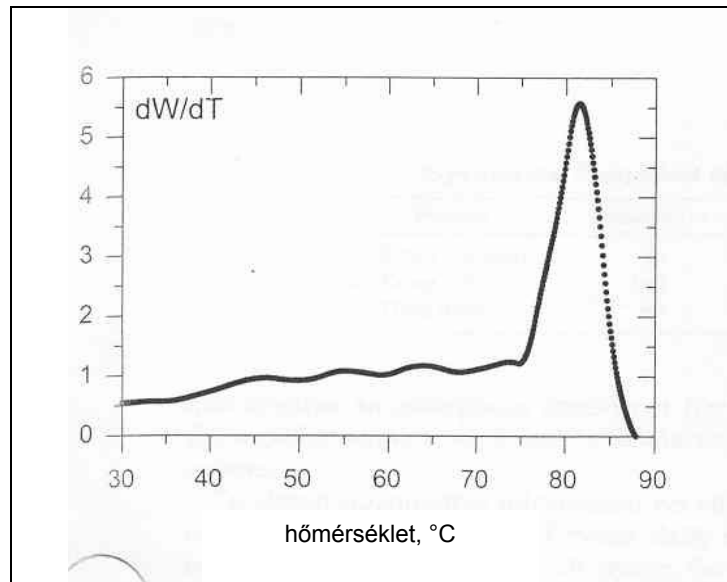
A metallocén kémia segítségével az eddig előállítható poliolefin szerkezetek száma sokszorosára nőtt. Ennek megfelelően az új komplex szerkezetek analízise is új módszereket igényelt. Ilyen a frakcionált kristályosítás, amellyel a részlegesen kristályos polimerek finom szerkezetét lehet meghatározni.

*Tárgyszavak: poliolefin; kopolimer; szerkezet; vizsgálat; módszer.*

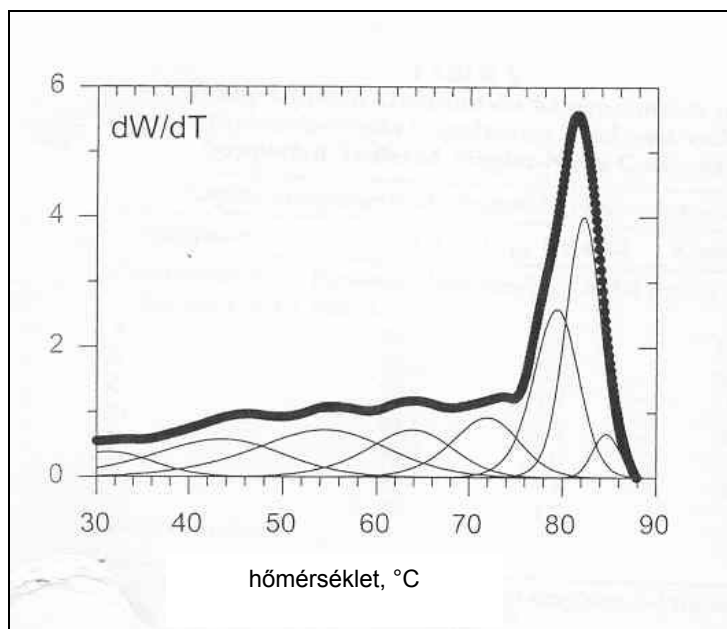
A spanyol *Benjamin Monrabal* az 1990-es években fejlesztette ki új analitikai módszerét, amelyet „*Crystaf*”-nak nevezett el. Az elnevezés betűszó, a „*crystallization analysis fractionation*” kifejezést képviseli, amelyet magyarul hozzávetőlegesen az „*elemzés frakcionált kristályosítással*” megnevezéssel lehetne megközelíteni. Ez az eljárás alkalmas arra, hogy összetételében homogén vagy inhomogén részlegesen kristályos polimerek (polipropilén, polibutén, alacsony  $\alpha$ -olefintartalmú polietilén) molekulafelépítésének *finom szerkezetét* meghatározzák. A *Crystaf* technikában a polimert megfelelő oldószerben megfelelően magas hőmérsékleten feloldják, majd az oldat hőmérsékletét nagyon lassan csökkentik, aminek következtében a *polimer lépcsőzetesen kristályosodik ki*. Az oldatban maradt polimer koncentrációját folyamatosan mérik. A folyamat teljesen automatizált, a mérésre alkalmas vizsgálóeszköz már kereskedelmi forgalomban van. A készüléket a spanyolországi **Polymer Char** nevű műszergyártó cég forgalmazza. A készülék vázлата és a módszer ismertetése az internetes hivatkozás alatt megtalálható. Az elemzés azon alapszik, hogy bármelyik részlegesen kristályos polimer oldatából a kristályok kiválásának hőmérséklete két tényezőtől függ: egyrészt a polimer kémiai felépítésétől (izotaktikus vagy szindiotaktikus polipropilén, polibutén, ill. etilénkopolimer stb.), amely meghatározza a kristályosodás teljes tartományát; továbbá a polimerláncot alkotó teljesen azonos szerkezetű szakaszoktól, amelyek PP esetében az izotakticitásban, etilénkopolimerek esetében az  $\alpha$ -olefintartalomban stb. térhetnek el egymástól. Lassú hűtéskor először a legszabályosabb szerkezetű frakciók alkotnak kristályokat, majd a további hűtés során az egyre szabálytalanabb felépítésűek. A kristályosodást jelző görbe csúcsainak helyét a molekulatömeg is befolyásolja, de a felsorolt két másik tényezőnél kisebb mértékben.

Az *1. ábra* egy titánalapú Ziegler-Natta katalizátorral készített etilén/1-hexén kopolimer (hexéntartalom 4,1%,  $M_w = 70\ 000$ ,  $M_w/M_n = 5,3$ ) jellegzetes *Crystaf* görbét mutatja. Az ordinátán a polimer kiülepedésének sebessége látható a hőmérséklet függvényében. A görbe 0 értéke a legmagasabb hőmérsékletnél van, a kristályosodás

sebessége egy nagy érték után erősen lecsökken, majd kisebb csúcsokat mutatva lassú csökkenést mutat. Az ezen a görbén látható csúcsok valójában az egyes komponensek összesített értékeit tükrözik, de alkalmas technikával (*MicroMath Scientific Software*) meghatározhatók az egyes komponensek egyedi görbéi, és előállíthatók az ezekre jellemző ún. multikomponensű görbék (2. ábra).



1. ábra ZN katalizátorral előállított etilén/1-hexén kopolimer (hexéntartalom 4,1%) 1,2,4-triklór-benzolos oldatának frakcionált kristályosításával kapott Crystaf-görbe



2. ábra Az 1. ábrán látható Crystaf-görbe felbontása multikomponensű görbéké

A 2. ábra szerint az elemzett kopolimer *nyolc kristályos komponensből* épül fel, a kilencedik a 30 °C-on is oldatban maradó amorf frakció. A frakciók mennyiségét és egyéb jellemzőiket meg lehet határozni.

A *Crystaf* analízissel ideális esetben a következő paramétereket lehet megkapni:

- a polimernek azt a részarányát, amely az elemzés legalacsonyabb hőmérsékletén is oldatban marad; ezt amorf fázisnak tekintik,
- a polimer azonos szerkezetű *Crystaf* komponenseinek számát,
- az azonos szerkezetű komponensek jellemző tulajdonságait, pl. az etilén/1-hexén kopolimer komponenseinek hexéntartalmát,
- az azonos szerkezetű komponensek részarányát a polimerben.

Ha a *Crystaf* analízissel párhuzamosan géppermeációs kromatográfiával (GPC) felrajzolják a molekulatömeg-eloszlás görbáját is, ez is felbontható az összetevőkre. A *Crystaf* görbe és a GPC görbe multikomponensű csúcsait összevetve (legalábbis a legnagyobb tömegű frakciókét) meghatározható az egyes frakciók molekulatömege. Ilyen módszerrel vizsgálták pl. azt, hogy milyen különbségek vannak a hasonló hexéntartalmú, de eltérő hőmérsékleten polimerizált etilén/1-hexén kopolimerek finom molekulaszervezete között.

Összeállította: Pál Károlyné

Benjamin Monrabal: Characterization of complex polyolefins: chemical composition and molecular weight dependence. = <http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2001/contributions/TalksIUPAC/Monrabal.pdf>.

Kissin, Y. V.; Fruitwala, H. A.: Analysis of polyolefins and olefin copolymers using *Crystaf* technique: resolution of Crystal curves. = *Journal of Applied Polymer Science*, 106. k. 6. sz. 2007. dec. 15. p. 3872–3883.

[www.polymerchar.com](http://www.polymerchar.com)