

Új PP-k átlátszó és íztelen-szagtalan csomagolóeszközök gyártásához

Az élelmiszerekhez és a gyógyászati eszközök csomagolásához átlátszó és gőzzel sterilizálható fóliákra, átlátszó és színtelen-szagtalan fújt vagy fröccsöntött eszközökre van szükség. A Borealis cég új katalizátoraival és új technológiájával ezeket az igényeket kielégítő új polipropiléneket kínál a felhasználóknak.

Tárgyszavak: polipropilén; újdonság; csomagolóeszköz; fólia; hőformázás; fívóformázás; fröccsöntés; átlátszóság; szívósság; íztelen; szagtalan.

Átlátszó PP fóliák

A PP legfontosabb alkalmazásaihoz extrudálással sík vagy öntött fóliákat gyártanak. Az ilyen fóliák optikai és mechanikai tulajdonságaival szemben nagyon nagyok az elvárások. Öntött fóliákat készítenek „klasszikus” PP homopolimerekből, de egyre gyakrabban etilén-propilén (EP) kopolimerekből is, amelyek lehetnek statisztikus (random) vagy heterofázisos (ütésálló) kopolimerek is. A random kopolimerekre – a szokásos PP-kénél lassúbb kristályosodásuk miatt – a nagyon jó átlátszóság jellemző; az ütésálló kopolimerek ezzel szemben nagyon szívóssak, és 0 °C alatt is megőrzik jó mechanikai tulajdonságaikat. Erősen átlátszó változataikat csak az utóbbi időben kínálják, komplex molekulatervezés eredményeképpen.

A **Borealis** cég fejlesztői kiemelten foglalkoznak az átlátszó PP-k előállításával. A **Borealis Polyolefine GmbH** (Linz/Ausztria) saját emulziós katalizátoraival és a cég *Borstar* technológiájával állít elő fóliaöntésre szánt új random kopolimereket. A *BorClear RE936CF*-ből készített fóliákon nagy (400–450 m/min) sebességű extrudáláskor sem jelentkezik a „narancsbőr”-nek nevezett felületi hiba, és a fóliák átlátszósága forró gőzzel végzett sterilizálás után sem romlik. Mivel jól tűrik a hőkezelést, a fóliák tengerentúli csomagolásra, kényes termékek (sajtok, felvágottak) laminált csomagolására, kijelzők, DVD-k burkolására is jól beváltak. Az új polimer kitűnő tulajdonságait nemcsak az új katalizátornak és a magasabb polimerizációs hőmérsékletnek köszönheti, hanem az optimalizált adalékoknak is. A szokásos PP-kénél nagyobb folyóképesség (12 g/10 min folyási szám) megengedi a feldolgozási hőmérséklet csökkentését, amivel nemcsak energiát takarítanak meg, hanem a polimert is megvédik a túlzott hőterheléstől. Az 1. táblázatban láthatók a *Borclear RE936CF* tulajdonságai egy standard random kopolimer (*BorPure RD226CF*) tulajdonságaival összehasonlítva.

Egy standard random kopolimer (*Borpure RD226CF*) és az új *Borclear RE936CF* tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	Egység	Borpure RD226CF	Borclear RE936CF
Extrúziós sebesség	m/min	350	450
Homályosság	%	2,6	1,6
Átlátszóság	%	95,0	96,4
Fényesség (20°)	–	112,0	120,0
Homályosság sterilizálás után	%	6,7	4,3

A *Borseal RE939CF* is a cég új programja keretében született meg. Ezt a típust hegesztőrétegnek szánják. Hasonlóan alacsony hegesztési hőmérsékletet eddig csak terpolimerekkel tudtak elérni. A polimersorozat harmadik tagja a *Steripeel WE950CF*, amelyből lefejthető fóliát készítenek. Ez az első tisztán poliolefinből gyártott kompaund, amelynek semmilyen érzékelhető íze-szaga nincs, és amelynek sem az átlátszósága, sem a lefejthetősége nem romlik sterilizálás hatására.

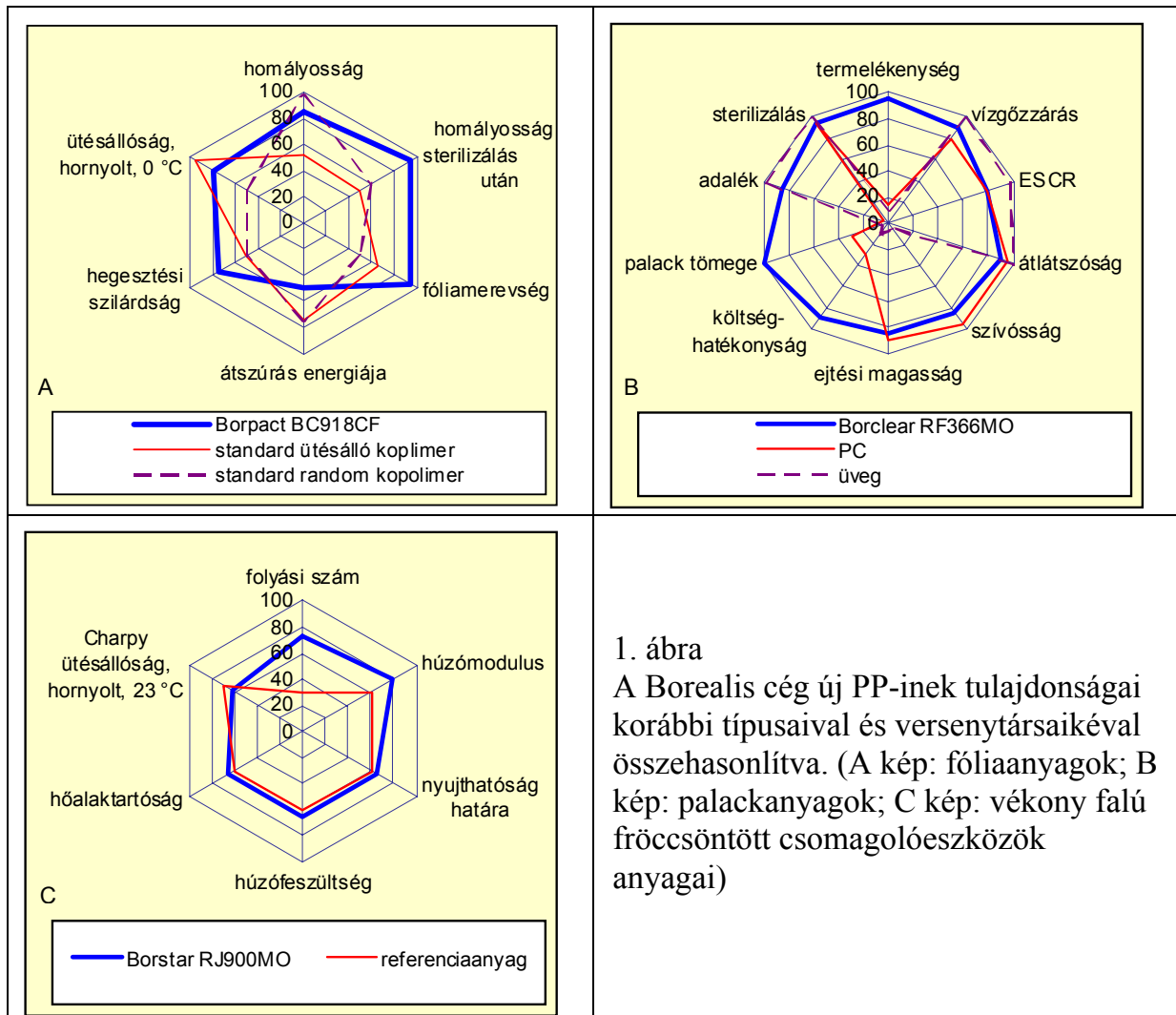
Mivel a becsomagolt orvosi eszközöket, de egyre gyakrabban az élelmiszereket is sterilizálják, a csomagolóanyagok fejlesztésekor már a molekulatervezéskor is gondolni kell arra, hogy a csomagolóanyagnak meg kell őriznie mechanikai és optikai tulajdonságait ez után a beavatkozás után. De teljes mélységében meg kell ismerni az anyagok utánkristályosodását és öregedési folyamataikat.

A közelmúltban végeztek ilyen vizsgálatokat viszonylag vastag fröccsöntött vagy sajtolt PP próbatesteken, amelyeket meghatározott hőmérsékleten tartottak, majd ennek függvényében tanulmányozták a mikroszerkezetben bekövetkezett változásokat. A megfigyelések eredményei azonban fóliákra nem alkalmazhatók, mert azok kis vastagsága miatt a mikroszerkezetre, mindenekelőtt az utókristályosodásra erősebben hatnak a feldolgozás körülményei (különösen az öntött fóliák gyártásakor a gyors lehűtés). Az alacsony kristályosodási fok megnöveli a polimer mobilitását. A Borealis cégnél egy EU-program keretében megszületett, széles körű adatbázis található, amelynek segítségével megbecsülhető egy hőkezelésnek kitett polimer későbbi hosszú időtartamú viselkedése.

A korábbiaknak megfelelően, nagy sebességgel feldolgozható random kopolimereket csak a polimertervezés és a sterilizálást elviselő kristályszerkezet kialakítását segítő göcképzők kombinálásával lehet előállítani. Az ilyen polimerekből készült csomagolóeszközök sterilizálás után jobban megőrzik optikai, mechanikai tulajdonságaikat és méreteiket anélkül, hogy alaptulajdonságaik romlanának.

Bonyolultabb a helyzet a heterofázisos kopolimereknél, amelyekben az elosztott elasztomerfázis részecskéinek átmérője az átlátszóság érdekében 1 µm alatt van. Az elasztomerfázis ezért meglehetősen mozgékony, és a sterilizálás 120–130 °C-os

hőmérsékletén részecskéi agglomerálódhatnak, ami rontja az átlátszóságot. A *Borstar eljárásban* speciális tervezéssel mind az erősen kristályos polimermátrixban, mind pedig az elasztomerfázisban elkerülhető ez a jelenség. A cég képes olyan heterofázisos PP-eket előállítani, amelyek megőrzik jó mechanikai és optikai tulajdonságaik kombinációját forró gőzzel végzett sterilizálás után is.



1. ábra

A Borealis cég új PP-inek tulajdonságai korábbi típusaival és versenytársaikéval összehasonlítva. (A kép: fóliaanyagok; B kép: palackanyagok; C kép: vékony falú fröccsöntött csomagolóeszközök anyagai)

A kereskedelemben azt tapasztalják, hogy a vásárlók egyre inkább a kényelmesen és gyorsan elkészíthető élelmiszereket keresik. Ezek többnyire hűtést igényelnek, csomagolásuknak ezért mind a hűtőszekrény hőmérsékletét, mind pedig a fagyasztók -20 °C -os klímáját el kell viselniük, de csomagolásakor a sterilizálást is át kell vészelniük. A hőformázásra és zárófóliák céljára ajánlott *Borpact BC918CF* jelzésű PP-ből készített fóliák kielégítik a felsorolt követelményeket (1/A ábra). A belőle készített $100\text{ }\mu\text{m}$ vastag fólia E-modulusa 1300 MPa , erősen kristályos mátrixa révén nagyon magas a hőállósága, kitűnő átlátszósága jól láthatóvá teszi a csomag tartalmát. Ez a

polimer nagyon jól bevált csészék, dobozok hőformázására az ún. „módosított atmoszférájú csomagolás”-hoz (MAP, modified atmosphere packaging) és talpas zacskók készítéséhez. Öntött fóliák mellett fújtt fóliákat is lehet belőle gyártani.

A modulusszála másik végén helyezkedik el a *Borsoft SC820CF*, amely az eddigi leglágyabb, egyúttal a legjobban átlátszó fóliatípusú PP, amelyben a random kopolimer mátrixot speciális *Raheco-szerkezetű elasztomerfázissal* kombinálták. (A Raheco család heterofázisos propilén/etilén kopolimer, ún. reaktorblend.) A *Borsoft SC820CF*-ből orvosi tasakokat (pl. infúziós tasakokat), lágy higiéniai fóliákat vagy csomagolásokat készítenek önmagában vagy elasztomerekkel, ill. plasztomerekkel keverve. Ha rendkívül szívós, mégis lágy fóliára van szükség, a Borealis cég a *Borsoft SA233CF PP*-jét ajánlja, amelyből ipari csomagolófóliák vagy higiéniai célú fóliák készíthetők fúvással is.

A műanyagipar újdonságai elsősorban a vásárlók kívánságainak szeretnének eleget tenni, a Borealis cég azonban fejlesztéseikor már a jövőre gondol, mintegy elébe megy a jövő elvárásainak. Ezt szolgálják az új katalizátorok és az új eljárások, amelyekről elmondható, hogy megelőzték korukat. A cég kutatói emellett egyre mélyebben akarják megérteni a polimerszerkezet, a feldolgozhatóság és az alkalmazástechnikai tulajdonságok közötti összefüggést. Példa erre a forró gőzzel végzett sterilizálás és a fóliaszerkezet közötti összefüggés tanulmányozása, amelyet a Borealis cég közel-múltban létrehozott linzi *Innovációs Központjában* végeztek.

Az új alkalmazási területeket a cég legjobb ügyfeleivel közösen kívánja feltárni. Erre szolgál az ugyancsak Linzben található *Alkalmazástechnikum*, amelyben a cég kipróbálhatja a vevők igényeinek megfelelő új termékeket és technikákat, pl. az 5-rétegű öntött vagy a 7-rétegű fújtt fóliák gyártását. Felállítottak itt egy *MDO (machine direction orientation) berendezést* is, amellyel bármilyen szerkezetű poliolefinalapú fólia gyártásirányú nyújtása elvégezhető. A technikum szolgáltatásai révén az új megoldások rövidebb idő alatt válhatnak ipari szolgáltatássá.

Átlátszó és idegen íztől mentes fújtt és fröccsöntött PP csomagolóeszközök

A mai csomagolóeszközökkel szemben támasztott legfontosabb elvárások az átlátszóság, a tisztaság, a hosszú időtartamú stabilitás, a kis tömeg és a kényelmes kezelhetőség. Az üvegehez vagy a fémekéhez hasonló nagy merevség vagy ellenkezőleg a rendkívül nagy hajlékonyság igénye a felhasználás céljától függ; a széles hőmérséklet-tartományban fennálló szívósság és a nagy sebességű feldolgozás lehetősége, továbbá a kis energiafelhasználás ismét általános követelmény.

A hajlékony fóliákhoz kifejlesztett új PP-típusokhoz hasonlóan a Borealis cég linzi üzemében a saját emulziós katalizátorok és a *Borstar* technológia kombinálásával új fröccsönthető és fúvásra alkalmas PP-típusokat is gyártanak. *Ezek nagy folyóképessége, egyúttal jó organoleptikus tulajdonságai abból fakadnak, hogy a polimerizáció alatt meg tudják gátolni a kis molekulatömegű frakció létrejöttét.* Ezáltal nemcsak a

polimernek az élelmiszerek ízére és szagára kedvezőtlen hatását küszöbölik ki, hanem elkerülhető a szerszámra vagy más felületekre lecsapódó kipárolgás is.

A tisztaságot illetően – mindenekelőtt az élelmiszerek és a gyógyszerek csomagolásában – az üveg a követendő példa. Törekenysége, nagy sűrűsége és nagy energiaigénye miatt az üveget ezen a területen is egyre gyakrabban helyettesítik műanyaggal. Az elmúlt évtizedekben általánosan elterjedtek a műanyag palackok, és közöttük a PP-palackok részaránya növekszik, ami az új PP-típusok megjelenésével felgyorsulhat.

A polimertervezés és a göcképzés kombinálásával a **Borealis** cég új, *extrúziós fúvással (EBM, Extrusions-Blasformen) feldolgozható PP-t* fejlesztett ki és ezt *Borclear RD707MO* jelzéssel forgalmazza. Fő cél a feldolgozás nagyobb stabilitása és a jobb átlátszóság volt. A nagyobb ömledékszilárdság következtében növelni lehetett a feldolgozás hőmérsékletét, emiatt simább falú palackokat kaptak, amelyek átlátszósága vetekszik a PET és a PC-palackokéval, de azoknál egyszerűbb az előállításuk. Az új és a standard extrúziós fúvásra alkalmas PP-k tulajdonságai a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

Egy standard palackanyag (*RB307MO*) és az új *Borclear RC707MO*, ill. a belőlük fűjt palackok tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	Egység	RB307MO	Borclear RC707MO
Folyási szám (230 °C/2,16 kg)	g/10 min	1,5	3,0
Húzómodulus	MPa	900	1000
Ejtőpróba* (+23 °C)	m	2,4	2,5
Ejtőpróba* (0 °C)	m	1,3	1,4
Homályosság*	%	14	9
Átlátszóság*	%	74	82

* palackon mérve.

A *fröccsöntött előformából nyújtva-fúvással (ISBM, injection stretch blow molding) előállított palackok* gyártástechnológiája optimális az optikai és a zárótulajdonságok szempontjából. Ebben a gyártási eljárásban azonban az eddigi PP palackok nem vehették fel a versenyt a PET palackokkal annak ellenére, hogy könnyebbek, jobb a hő- és vegyszerállóságuk. A melegen töltött italok és a sterilizált csomagolások területén azonban bizonyos típusaiknak helye van.

A *Borclear RF366MO* (folyási száma 20 g/10 min) viszont ISBM-eljárással feldolgozva megközelíti az üveg és a PC átlátszóságát (amit célirányosan tervezett komonomerrel értek el). Az új PP könnyen feldolgozható (széles „feldolgozási ablaka” van), a belőle fűjt palacknak egyenletes a falvastagsága. Tisztasága és migrációmentesége révén cumispalackok is készíthetők belőle. A hasonló célra szánt palackok anyagában sterilizáláskor felszabaduló bomlástermékek miatt ezek alkalmasságát megkérdője-

lezték. Az *I/B ábrából* látható, hogy a *Borclear RF366MO* jelzésű PP-nek még a PC-vel és az üveggel szemben is vannak előnyei. [Az ábrában a negatív tulajdonságok hiánya kapott magasabb pontot, pl. a legkönnyebb PP palack „palacktömegét”, ill. a feszültségkorrózióknak (ESCR) legjobban ellenálló típust díjazták 100%-kal].

Mind az extrúziós fűvással, mind pedig a nyújtva-fűvással gyártott palackok készülhetnek a „monomaterial” elv szellemében; PP záróelemük akár filmzsanérral kapcsolódhat a palack testéhez.

A kényelmet szolgáló csomagolás kizárólag PP-ből

A hűtőszekrényből, esetleg egyenesen a mélyhűtőből akarjuk az élelmiszert a mikrohullámú sütőbe tenni? Ha PP-be csomagolták, ezt nyugodtan megtehetjük akkor is, ha a csomagolóeszköznek a nagyobb vonzóerő érdekében bonyolult formát adtak, amit a jó folyóképességű típusokból könnyű megvalósítani. Az ilyen azonnal felhasználható élelmiszereket legtöbbször egyszeri felhasználásra szánt adagokban forgalmazzák, amit csomagolóeszközeik hulladékának növekedő mennyisége is bizonyít. Ezek a csomagolóeszközök kizárólag PP-ből készülnek, azaz magának a tartálynak és a fedőnek is ez a polimer az alapanyaga, mert a hulladék újrafelhasználását ez egyszerűbbé teszi.

A fröccsöntéssel előállított vékony falú csomagolóeszközök alapanyagainak legfontosabb tulajdonságai eddig a nagy folyóképesség és a nagy szívósság voltak. A *Borealis* legújabb random kopolimerje, a *Borstar RJ900MO* ennél „többet tud”. A 110 °C/10 min folyási szám mellett 4 kJ/m² a hornyolt próbatesten mért Charpy ütésállósága. A nagy folyóképesség (MFI érték) miatt 20 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten dolgozható fel, ez energiatakarékossággal jár és 10%-kal rövidebbé válik a ciklusidő is. Az *I/C ábra* az új PP tulajdonságait a korábbi típusokéval összehasonlítva mutatja be. Látható, hogy a merevség és a hőállóság (terhelés alatti behajlás hőmérséklete, HDT) is javult, a szívósság (ütésállóság) pedig alig csökkent. Ez a PP típus a vékony falú csomagolóeszközök mellett mutató háztartási gépek alapanyagaként is alkalmazható.

A nagy folyóképesség megvalósítása mellett ez esetben is gondoskodni kellett a polimerek nagy tisztaságáról és kifogástalan organoleptikus tulajdonságairól. Az öntött fóliák polimerjeihez hasonlóan itt is a reaktorban előállított nagy folyóképességű PP-k jelentették a megoldást a korábbi reaktív extrúzió során peroxiddal degradált típusokkal szemben.

Ilyen reaktorban készült PP a *Borpure RG466MO* (MFI értéke 30 g/10 min) és a *Borpure RJ377MO* (MFI 45 g/10 min), amelyek a szag- és ízmentes polimerek új generációjához tartoznak, és gyors kristályosodásuk révén szokatlanul rövid ciklusidővel dolgozható fel. *A gyors kristályosodás a Borealis cég új gócképző technológiájának köszönhető (BNT, Borstar nucleation technology)*, amelyben kis mennyiségben nagy molekulatömegű polimer gócképzőket alkalmaznak. Ezek a gócképzők hozzájárulnak a magas húzómodulushoz és a jobb átlátszósághoz, egyúttal gátolják az extrahálhatóságot és a migrációt. Az új polimerek szagtalanságuk révén alkalmasak kényes áruk (pl. friss és szárított gyümölcsök) csomagolóeszközeinek gyártására, amelyek térfogata a polimerek nagy szívóssága következtében akár 2 liter is lehet.

A fejlesztés soha nem ér véget

A PP és PE előállítására alkalmas *multimodális Borstar technológia és az új katalizátorok kombinálása* lehetőséget ad a tulajdonságkombinációk további bővítésére. Az utóbbi évek szabadalmainak nagy száma bizonyítja, hogy a poliolefingyártásban még sok újdonság lehetséges, és növelheti ennek a polimerfajtának piaci részarányát.

A legújabb fejlesztés célja egy olyan PP típus előállítása, amely a fúvóformázást, a töltést és a lezárást, majd a forró gőzzel végzett sterilizálást egyetlen munkafolyamatban teszi lehetővé, és dolgoznak újabb zsanérkonstrukciókon is. *A linzi Innovációs Központ szorosán együttműködik a Johannes Kepler Egyetemmel, és céljuk egy nemzetek feletti jelentőségű Műanyagkutató Központ kiépítése.* Itt az alapkutatástól a megrendelői igények kielégítéséig számos témával foglalkoznak majd, közöttük a fröccsöntés és a fúvóformázás kérdéseivel, amihez korszerűen berendezett technikumot létesítenek. Ebben a létesítményben a következő években jelentős eredményekre számítnak.

Összeállította: Pál Károlyné

Gahleitner, M.: *Transparenz erreichen und erhalten = Kunststoffe*, 99. k. 8. sz. 2009. p. 60–63.
Gahleitner, M.: *Saubere und klare Lösungen = Kunststoffe*, 100. k. 2. sz. 2010. p. 42–45.