

## Különböző sűrűségű polietilének – az anyagválasztás rejtelmei

A polietilén az egyetlen tömegműanyag, amelynek sűrűsége – a polimerizációs technológiától függően – viszonylag széles tartományban változtatható. Az alábbiakban röviden áttekintjük a polietilének gyártásának fejlődését és a sűrűség – molakulatömeg – tulajdonságok közötti összefüggéseket. Az alapanyag-kiválasztás nehézségeit egy konkrét példán, a kisméretű üzemanyagtank példáján mutatjuk be.

*Tárgyszavak: polietilén; műanyag-feldolgozás; anyagkiválasztás; molekulaszervezet; üzemanyagtartály; feszültségkorrózió.*

2001 elején azok a feldolgozók, akik üzemanyagtankokat gyártottak kis méretű gépekhez (pl. fűnyíró, házi hókotró stb.) válságba kerültek, mivel egy speciális PE típus, amelyet használtak, kikerült a piacról, és a helyettesítésére alkalmazott alapanyag nem váltotta be a reményeket az elvárt tulajdonságokkal kapcsolatban. Ennek kapcsán figyeltek fel arra, hogy a PE mechanikai tulajdonságai sűrűségétől is függenek.

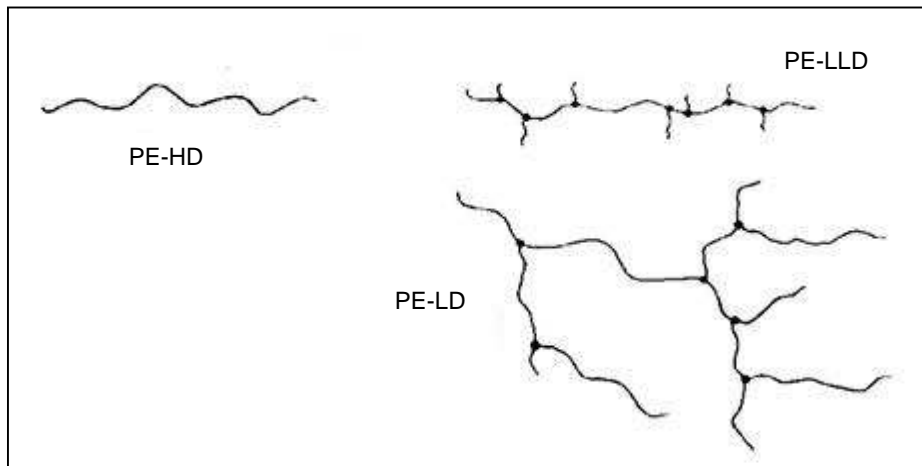
### Mit jelent a polietilének különböző sűrűsége?

A polietilén az egyetlen tömegműanyag, amely sűrűsége alapján különböző csoportokba sorolható. A legtöbb polimer sűrűsége konstans, így pl. a PP  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , a PC  $1,2 \text{ g/cm}^3$  stb. Természetesen, ha töltőanyagokat vagy ütésálló adalékot alkalmaznak, akkor az alappolimerekhez képest a sűrűség is nagyobb lesz, illetve csökken.

A polietilén gyártásánál attól függően, hogy milyen technológiát alkalmaznak, a sűrűséget az fogja meghatározni, hogy a szénláncok közötti távolság, a szénláncok elágazottsága illetve ezek elrendeződése milyen ún. üregtérfogatot eredményez a polimer szerkezetén belül. A polietilén gyártás beindításakor az 1930-as években az etilén-gázt extrém magas nyomáson és hőmérsékleten polimerizálták, ennek eredményeként ún. kissűrűségű polietilén keletkezett (PE-LD). Akkoriban ezt szimplán polietilénnek nevezték, mivel nem volt még másféle polietilén. Ez az anyag lágy volt, rugalmas és ellenállt a feszültségkorróziónak; a kábelszigeteléseknél tökéletesen helyettesítette az addig használatos vulkanizált gumit.

Az 50-es évek közepén új katalizátort fejlesztettek ki, amellyel jobban tudták befolyásolni a polietilén lánc növekedését a polimerizáció során. A PE-LD láncok számos elágazást tartalmaznak, amelyek különböző hosszúságúak, így a polimer főláncok közötti üregtérfogat jelentős. Az új katalitikus eljárással a polimerizáció során gyakor-

latilag nem keletkeztek oldalláncok, így a főláncok közelebb kerülhettek egymáshoz, az intermolekuláris erők miatt nagyobb sűrűségű PE keletkezett (PE-HD), amely észrevehetően erősebb, merevebb, szilárdabb anyagot szolgáltatott, mint amilyen a PE-LD (1. ábra). Ezzel az új katalizátorrendszerrel nemcsak a polietilén, hanem a polipropilén polimerizálását is forradalmasították, mivel addig csak ragasztó minőségű PP-t tudtak előállítani.



1. ábra Különböző polietilének láncszerkezetének sematikus ábrázolása

PE-HD: lineáris szerkezet elágazottság nélkül

PE-LLD: rövid elágazások

PE-LD: hosszú elágazások

A polimerizációs reakció fokozott kézben tartásával eljutottak odáig, hogy a PE sűrűségét  $0,912\text{--}0,975\text{ g/cm}^3$  között folyamatosan, tetszés szerint változtathatták. A sűrűség alapján csoportosították a polietiléneket: kis sűrűségű, közepes sűrűségű, nagy sűrűségű kopolimerek és nagysűrűségű homopolimerek (I., II., III. és IV. típus). Ahogy a műanyagok egyre nagyobb szerepet kaptak a különböző iparágakban, a mérnökök megtanulták, hogy az egyes alkalmazásokhoz melyik a megfelelő alapanyag típus, figyelembe véve a szilárdság, a merevség, a rugalmasság egyensúlyát. Egy adott típuson belül a sűrűség hozzávetőlegesen  $0,014\text{--}0,017\text{ g/cm}^3$  között változott.

A 80-as évek elején egy újabb katalizátorrendszer lépett be a PE gyártástechnológiába, amely lehetővé tette a keletkező oldalláncok gyakoriságának és hosszúságának a változtatását. Az anyagot lineáris kis sűrűségű polietilénnek (PE-LLD) nevezték el.

A 90-es évek elején megjelentek a metallocén katalizátorrendszerek, amelyekkel lehetővé vált a polimer molekulászerkezetének extrém szigorú beállítása. Segítségükkel például lehetségessé vált, hogy a polipropilén sűrűsége alatti PE-t érjenek el egészen  $0,857\text{ g/cm}^3$  alsó határig. Ezek az anyagok nagyon puhák és rugalmasak, nagyon

alacsony az olvadáspontjuk, és egy egészen új tulajdonsághalmazt hordoznak, pl. ütésálló adalékként is használhatók.

A PE típusok számának növekedése, és ezzel együtt tulajdonságaiknak változása együtt járt a különböző típusok jelzésének kialakításával is. A feldolgozók két számjeggyel specifikálják az általuk használt anyagot: az első a folyásindex (Melt Flow Index – MFI), a második pedig a sűrűség, pl. a 7-melt 953 típusú anyag egy 7-es folyásindexű,  $0,953 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű polietilént jelent. Ezzel a két számjeggyel az anyag legfontosabb tulajdonságai behatárolhatók: a folyásindex utal az anyag átlagos molekulatömegére, a sűrűség pedig a hőállóságra és a mechanikai tulajdonságokra ad információt. Egyes esetekben még a PE molekulatömeg-eloszlására vonatkozóan megjelölik a szűk, illetve a széles molekulatömeg-eloszlású típusokat, ezek is különböző minőségeket jelölnek.

Ezt a 7-es folyásindexű,  $0,953 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű PE-t az USA-ban közel 40 éve használják 1, 2 és 5 gallon (1 gallon = 4,54 l) űrtartalmú vödörök gyártására. A töltött vödröket egymásra rakatolják, és így az alsó vödör jelentős terhelésnek van kitéve. Pl. az 5 gallonos kivitelnél az alsó vödörnek 20–30 kg-ot kell kibírnia. Ehhez az anyagnak megfelelően ellenállónak kell lennie a hidegfolyással szemben, különösen magasabb külső hőmérsékleten. Az alkalmazás során a vödröt ütések is érhetik, pl. ledobják a földre, akkor sem szabad elrepednie vagy eltörnie. Tehát az anyag kiválasztásánál az ütésállóság is egy rendkívül fontos szempont. Általában az anyag kiválasztásánál mérlegelni kell a termék alkalmazása során várható igénybevételeket és ezek, valamint a feldolgozhatóság figyelembe vételével lehet a megfelelő típust kiválasztani. Ez sokszor egy hosszabb folyamat, és csak a tapasztalatok alapján lehet eljutni az optimális anyaghoz.

A legtöbb polimer esetében a nagyobb molekulatömegű anyagnak nagyobb az ütésállósága, ezt a folyásindex mérésével ellenőrizhetik. A molekulatömeget azonban nem emelhetik egy bizonyos határon túl, mert az anyag feldolgozhatósága romlik, azaz az ömledék túl nagy viszkozitása miatt nem lehetne tökéletes térkitöltést elérni. Ugyanakkor PE esetében a folyóképesség mellett a sűrűség egy másik fontos tulajdonság. A megfelelő sűrűségtartomány kiválasztása sokszor nem könnyű feladat, mivel szűk intervallumok állnak a feldolgozó rendelkezésére. Ezzel a problémával szembesültek az üzemanyag-tank-gyártók, amikor PE alapanyagot kellett váltaniuk.

## **Üzemanyag-tartály anyagának kiválasztása**

Már a kezdetektől fogva a kisméretű üzemanyag-tartályokhoz 4 g/10 min MFI-jű és  $0,946 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű PE-HD-t választottak. Ezekre a tankokra nem vonatkozik az a szigorú üzemanyag-emissziós törvény, amely a nagyméretű, többrétegű (PE-HD és szigetelőrétegek koextrúziójával gyártott) tankoknál követelmény. Elégé jól ismert tény, hogy a robbanómotorok üzemanyagai kémiaiilag hasonlóak a PE-HD szerkezetéhez (legfeljebb rövidebb szénláncokat tartalmaznak), és így a mérések alapján tudható, hogy a PE-HD 8–9 % (m/m) üzemanyagot is képes abszorbeálni, hasonlóképpen, ahogyan a víz is duzzasztja az egyes poliamid típusokat. Viszonylag kevésbé ismert, hogy ez az abszorpció milyen tulajdonságváltozást okoz a polimerekben.

A PE-HD tankoknál egy alapanyagváltás következtében minőségi problémák mutatkoztak. Ugyanis miután megszüntették a korábbi 4 g/10 min MFI-jű PE gyártását, a feldolgozók egy 1–2 g/10 min folyásindexű PE-t választottak, amelynek a sűrűsége viszont 0,953 g/cm<sup>3</sup> volt. Az alapanyagváltás után 8–9 hónappal az üzemanyag-tartályokon repedések kezdtek megjelenni. Mindegyik repedés ugyanazon a felületi részen keletkezett, és a speciális vizsgálatok elvégzése után kiderült, hogy a feszültségkorrózió esetével állnak szemben.

A feszültségkorrózió egy eléggé közönséges esete a polimerekből készült termékek hibáinak, bár számos tervező és mérnök nem ismeri részleteiben a jelenséget. Mivel vegyi anyaggal érintkeznek a polimerek, sokan úgy gondolják, hogy vegyszerállósági problémával állnak szemben, holott nem erről van szó. Ugyanis feszültség létrejötte (alkalmazása) nélkül az adott polimer szinte korlátlan ideig képes lenne elviselni az adott vegyi anyag hatását. *A vegyszer és a feszültség együttes alkalmazása viszont igen gyors tönkremenetelt eredményezhet, különösen emelt hőmérsékleten.*

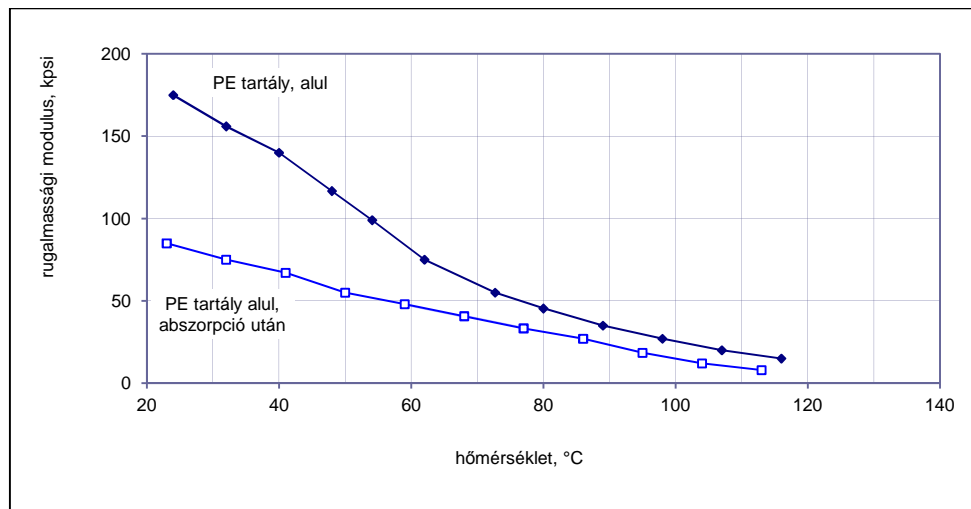
A kisméretű üzemanyagtankokat két részből fröccsöntik, majd ezeket összehegesztik. A fröccsöntési folyamat során mindenképpen feszültség marad a termékben a nem teljesen azonos falvastagságú pontok között, az összecsapási helyeken, a hűtési szempontból kritikus pontokon. Erre még a két rész összehegesztése során újabb feszültségek halmozódnak, s így érthető, hogy a feszültség is jelen van a feszültségkorrózió kiváltásához. Nem véletlen, hogy a legtöbb repedés a hegesztés környékén jelentkezett és majdnem mindig az alsó tartályrészben, ahol a tartály állandóan érintkezik a folyadék állapotú üzemanyaggal.

A tankok formájának fontosságát támasztja alá az a tény, hogy 19 különböző méretű tankot vizsgálva, ezek közül csak négy repedezett meg, különösen, amikor emelt hőmérsékleten végezték a vizsgálatot. Ha a jelenséget a vegyszer okozta volna, akkor az összes tanknak tönkre kellett volna mennie.

A 2. ábra a rugalmassági modulus-hőmérséklet összefüggést mutatja egy PE-HD minta esetében, alapállapotban és üzemanyaggal telített állapotban. *Az üzemanyag-abszorpció egyértelműen csökkenti a rugalmassági modulus.* A hőmérséklet emelkedésének hatása szintén jól látható, pl. egy 60 °C-on végrehajtott mérés fontos eszköz lehet a feldolgozó számára az alkalmazhatósági problémák feltárásában. Miután sem a tankok formája, sem a külső hőmérséklet nem változott a korábbiakhoz képest, csakis az alapanyagváltás volt a nem megfelelő minőségű, repedezésre hajlamos termékek egyedüli forrása.

*A feszültségkorróziós ellenállás növekszik, amennyiben a molekulatömeg nő és a sűrűség pedig csökken.* A polimerek többségénél ebből a szempontból a molekulatömeg a fontosabb. Polietilénél egy adott tulajdonsághalmaz elérésére kell törekedni, ez speciálisan egy adott termékre vonatkozik. A kisebb sűrűségű alapanyag nem eléggé ellenálló a magasabb hőmérsékleten bekövetkező üzemanyag-abszorpcióval szemben. De a kisebb kristályosodás a 0,946 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű polietilén szerkezetét a molekulalánc nagyobb hajlékonysága irányába változtatja, és így a polimer törés nélkül képes lesz nagyobb feszültség elviselésére. A nagyobb sűrűségű anyag túlságosan rendezett molekulaszervezetet mutat és inkább repedésekre hajlamos, mint nyúlásra. Úgy taní-

tották, hogy a feszültségkorrózió elsősorban amorf polimereknél jelentkezik, és a kristályosság ennek a jelenségnek leginkább gátja. E szerint a logika szerint a nagyobb sűrűségű PE (kristályossági foka magasabb) jobban kellene, hogy ellenálljon. De a gyakorlatban ennek ellentéte igaz, hacsak a kisebb hajlékonyságot nem kompenzálják a molekulatömeg emelésével. Azoknál az alkalmazásoknál, ahol a feszültségkorrózió nem megengedett, az anyag kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy nagy molekulatömeg és kis sűrűség szükséges. Pl. földgáz-tartályok bélése pl.  $0,937\text{--}0,944\text{ g/cm}^3$  sűrűségű és  $0,1\text{ g/10 min}$  (vagy kisebb) folyóképességű polietilénből készül.



2. ábra PE-HD modulusának változása üzemanyag-abszorpció hatására ( $100\text{ kpsi} = 690 \cdot 10^3\text{ kPa}$ )

A kisméretű üzemanyagtankok gyártásának anyagváltási problémája úgy oldódott meg, hogy találtak egy olyan szállítót, aki egy  $0,945\text{ g/cm}^3$  és  $3,3\text{ g/10 min}$  (közel a korábbi  $4\text{ g/10 min}$ -hez) jellemzőkkel bíró PE típust kínált.

Az ismertett PE alapanyagváltás az USA-ban jelentős károkat okozott, és újra kellett fogalmazni az üzemanyagtankok szerkezetére, anyagaira vonatkozó előírásokat, bár kétségtelenül ezek közül számos szükségtelen és költséges volt. Talán ez egy jó lecke volt arra, hogy a tudás milyen szolgálatot tehet a jövőben, hogy hasonló problémákat meg tudjanak előzni.

Összeállította: Csutorka László

Sepe, M.: Materials: Performance in polyethylene: density matters = Plastics Technology, 2014. július, augusztus, [www.pt-online.com](http://www.pt-online.com)