

Új α -olefinek bevonása a propilénpolimerizációba

Tárgyszavak: polipropilén; polimerizáció; technológia; terpolimer; komonomer; butén-1; fólia; Borealis; Basell.

Nincs még egy polimer, amelynek olyan sok változatát fejlesztették ki, mint a polipropilénnek. Már magának a homopolimernek is többféle változata van, és a keveréssel kapott változatokat számon sem lehet tartani. A kopolimereknek két alapvető típusa a komonomert véletlenszerű (statisztikus) eloszlásban tartalmazó random kopolimerek és a sokféle blokk-kopolimer. A komonomer eddig szinte kizárólag etilén volt. Újabban más α -olefineket is ki próbálnak a propilén mellett komonomerként. A butén-1 komonomerrel készített ko- és terpolimerek már piaci forgalomban vannak.

A Borealis butiléntartalmú új terpolimerjei

A propilén és etilén komonomerből szintetizált C_3/C_2 random kopolimerekből öntött fóliák az elmúlt 20 évben széles körben elterjedtek a csomagolóiparban. A Borealis cég a komonomerek közé bevezette a butént is, és Borseal néven hegesztőréteggként ajánlott, Borclear néven átlátszó fólia gyártására alkalmas polipropilén terpolimert hozott forgalomba. A PP-knek ez az új generációja új tulajdonságokkal gazdagítja a polimert, és kiszélesíti az öntött és a két irányban nyújtott (BOPP) fóliák alkalmazási területeit.

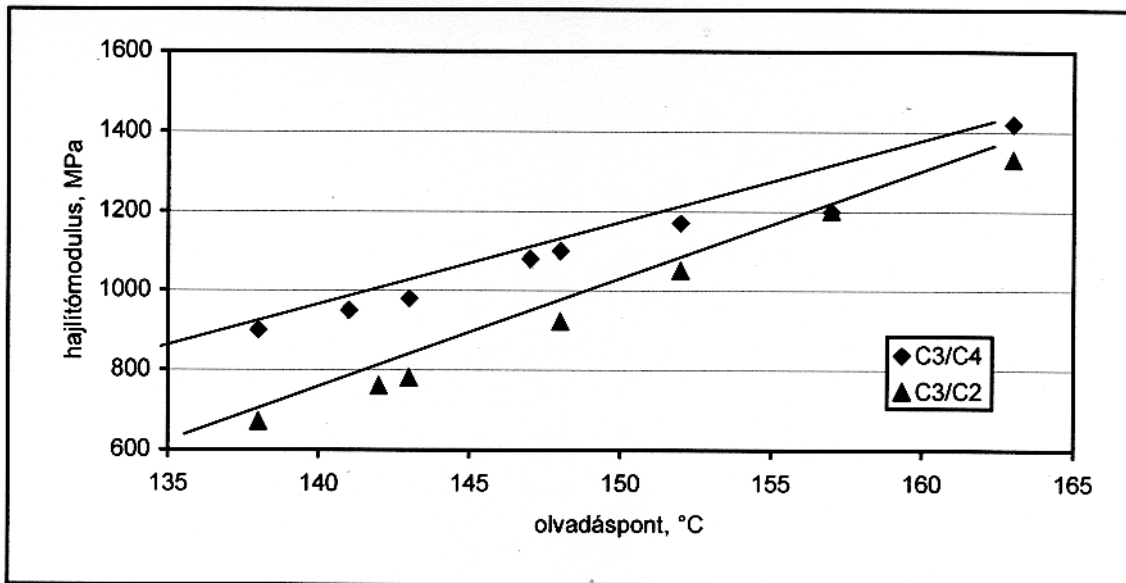
A butén-1 egyenletesebben épül be a PP láncba, mint az etilén, és a C_3/C_4 kopolimerek merevebbek, mint a C_3/C_2 kopolimerek (1. ábra).

A nagyobb merevség általában kisebb szívóssággal párosul. Ennek megfelelően a merevebb C_3/C_4 kopolimerek Dynatest-tel mért átszűrési szilárdsága kisebb, mint az ugyanolyan komonomertartalmú C_3/C_2 kopolimereké. A Borealis cég Borclear terpolimerje ezzel szemben az előbbiekhöz hasonlóan merev, az utóbbiakhoz hasonlóan szívós (2. ábra).

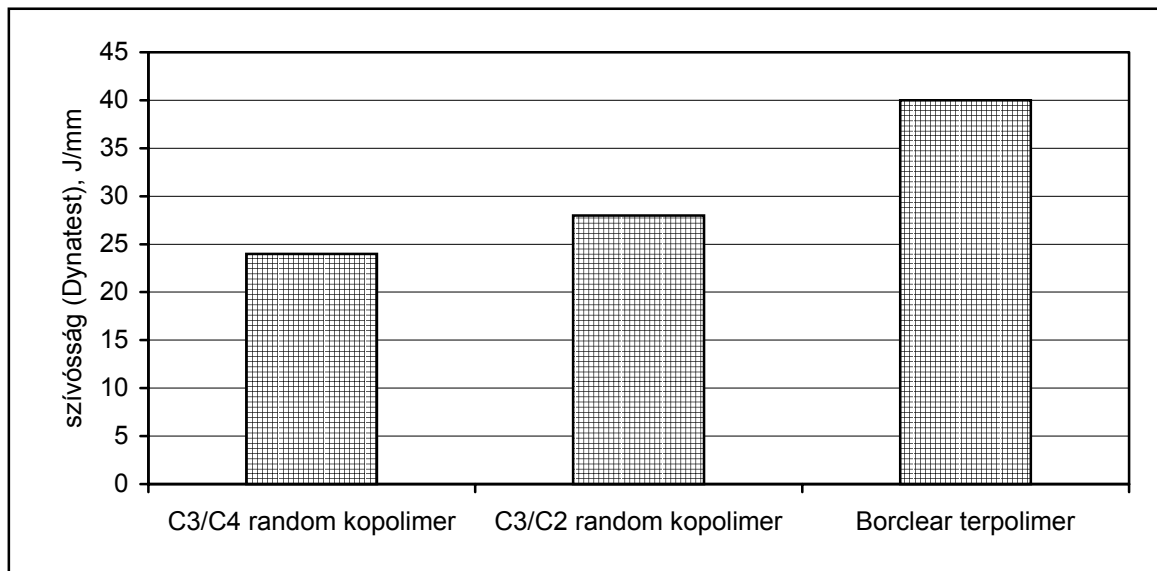
A butén-1 egyenletesebb eloszlása és a főláncba beépülő rövidebb szekvenciái miatt a C_3/C_4 ko- és terpolimerekből készített fóliák átlátszóbbak, fényesebbek, mint a C_3/C_2 kopolimerfóliák. A szép optikai tulajdonságok a Borseal és a Borclear terpolimerekre is jellemzők.

Az etilén propilénnél és butén-1-nél sokkal nagyobb reakcióképessége miatt a magas etiléntartalmú PP kopolimerekben viszonylag nagy a kis mole

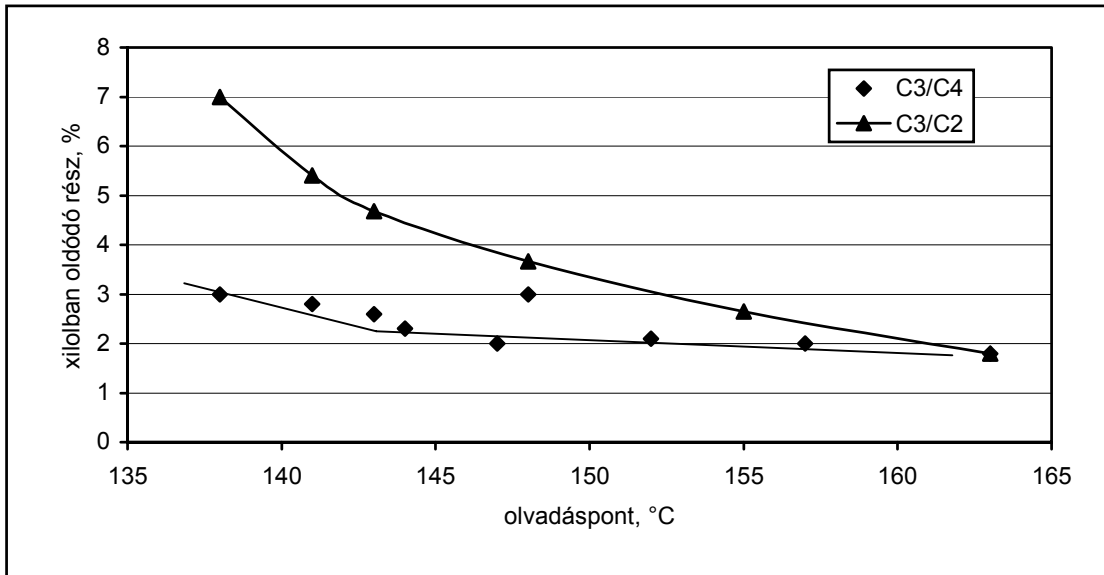
kulatömegű frakció részaránya, amely jól oldódik hexánban és xilolban. A buténtartalmú ko- és terpolimerekből ezzel szemben nem oldódik ki több anyag, mint a PP homopolimerekből (3. ábra).



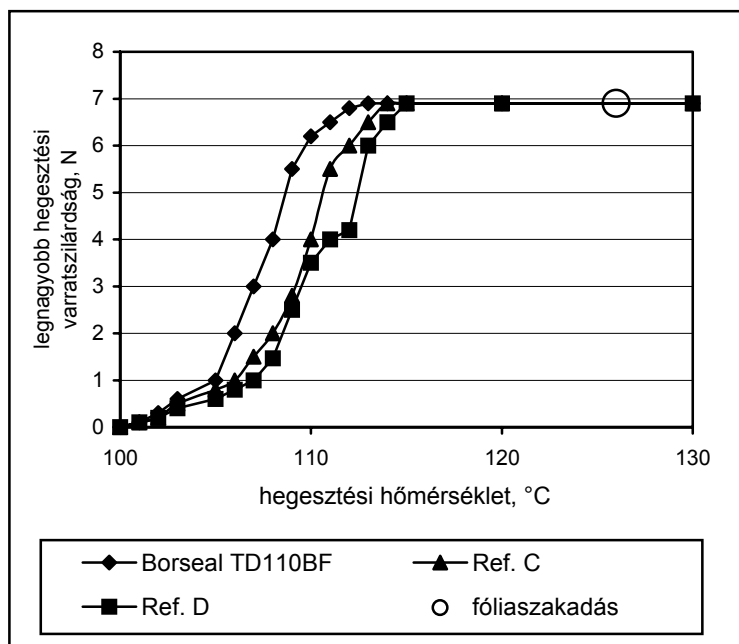
1. ábra A C₃/C₂ és a C₃/C₄ kopolimerek merevsége az olvadási hőmérséklet függvényében



2. ábra A propilén/butén, a propilén/etilén kopolimer és a Borclear terpolimer szívóssága



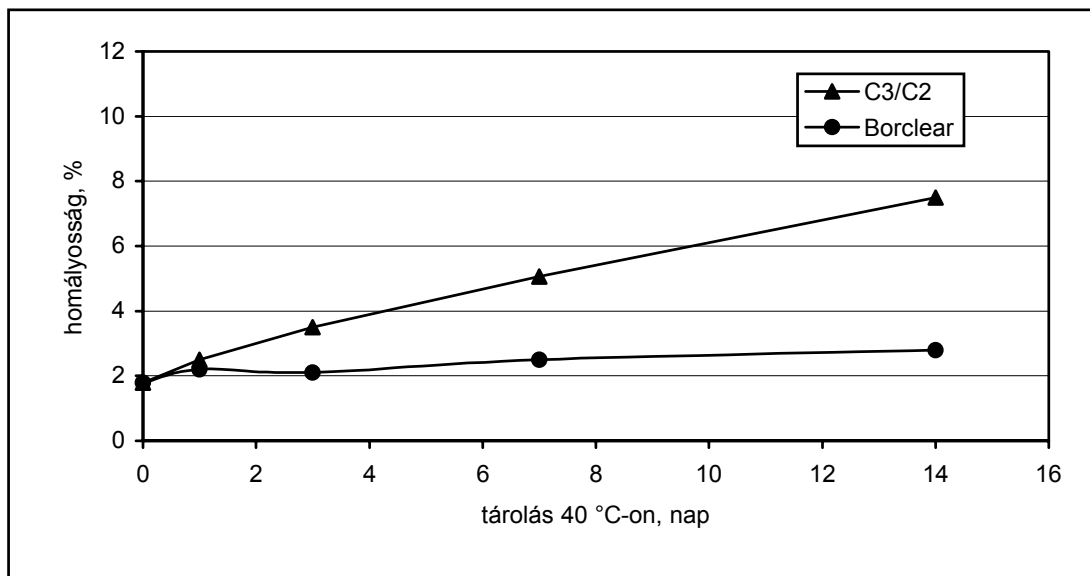
3. ábra A C_3/C_2 és a C_3/C_4 kopolimerekből kioldható rész az olvadási hőmérséklet függvényében



4. ábra A Borseal TD110BF-ből készített fólia hegesztési szilárdsága két piacon kapható referenciaanyagával összehasonlítva a hegesztési hőmérséklet függvényében. (A hegesztést nem a koronakezelt oldalon végezték.)

BOPP fóliák gyártásakor a terpolimereket hegesztőréteggként koextrudálják a PP homopolimerre. Ez esetben a minél alacsonyabb hegesztési hőmérséklet és a minél magasabb olvadáspont között kell az optimumot eltalálni. Az egymással ellentétes követelményeket speciális polimerizációs és katalizátorteknológia segítségével sikerült a Borseal PP terpolimerben kielégíteni. Ennek viszonylag magas olvadási hőmérséklete révén könnyebb a fóliát fel dolgozni; az nem tapad a hengerekre, ezért nagy, 300 m/min sebességű be rendezéseken is blokkolás nélkül futtatható. A versenytársainál alacsonyabb, Borseal típustól függően 100-108 °C hegesztési hőmérséklettel elérhető nagy hegesztési szilárdság (4. ábra), és a nagy meleg tapadás ugyancsak jelentős előnnyel jár.

A C_3/C_2 kopolimerből öntött nyújtatlan fóliák kellemetlen tulajdonsága, hogy tárolás közben vagy pl. sterilizálás hatására a bennük levő oldható frakció a felületre vándorol, és rontja a fólia átlátszóságát. A C_3/C_4 terpolimereknél ez a jelenség kisebb mértékű, különösen magasabb hőmérsékleten (5. ábra).



5. ábra Magas etiléntartalmú, 80 μ m vastag C_3/C_2 és Borclear fólia homályosságának változása a 40 °C-on végzett tárolás időtartamának függvényében

A kis molekulatömegű frakció jelentéktelen mennyiségéből adódó előnyök a fóliák felhasználóinál is jelentkeznek, mert a C_3/C_4 fóliáknak a C_3/C_2 fóliáké- nál

- jobb az organoleptikus tulajdonságai (íztelenek és szagtalanok),
- stabilabbak a felületi tulajdonságaik (pl. fémgőzölés után lassabban csökken a felületi feszültség, a koronakisüléssel vagy lángolással kezelt felületen nagy a hegesztési szilárdság),

- nyomtatáskor, fémbevonáskor, lamináláskor erősebb a tapadás,
- szebbek az optikai tulajdonságai.

A Borseal terpolimer hegesztőréteget tartalmazó BOPP fóliákat elsősorban az élelmiszer-csomagolás számára, pl. csemegefélék forgalmazásához, FFS (formázd-töltsd-hegeszd) típusú csomagolási eljáráshoz ajánlják fémmel bevont vagy átlátszó kivitelben.

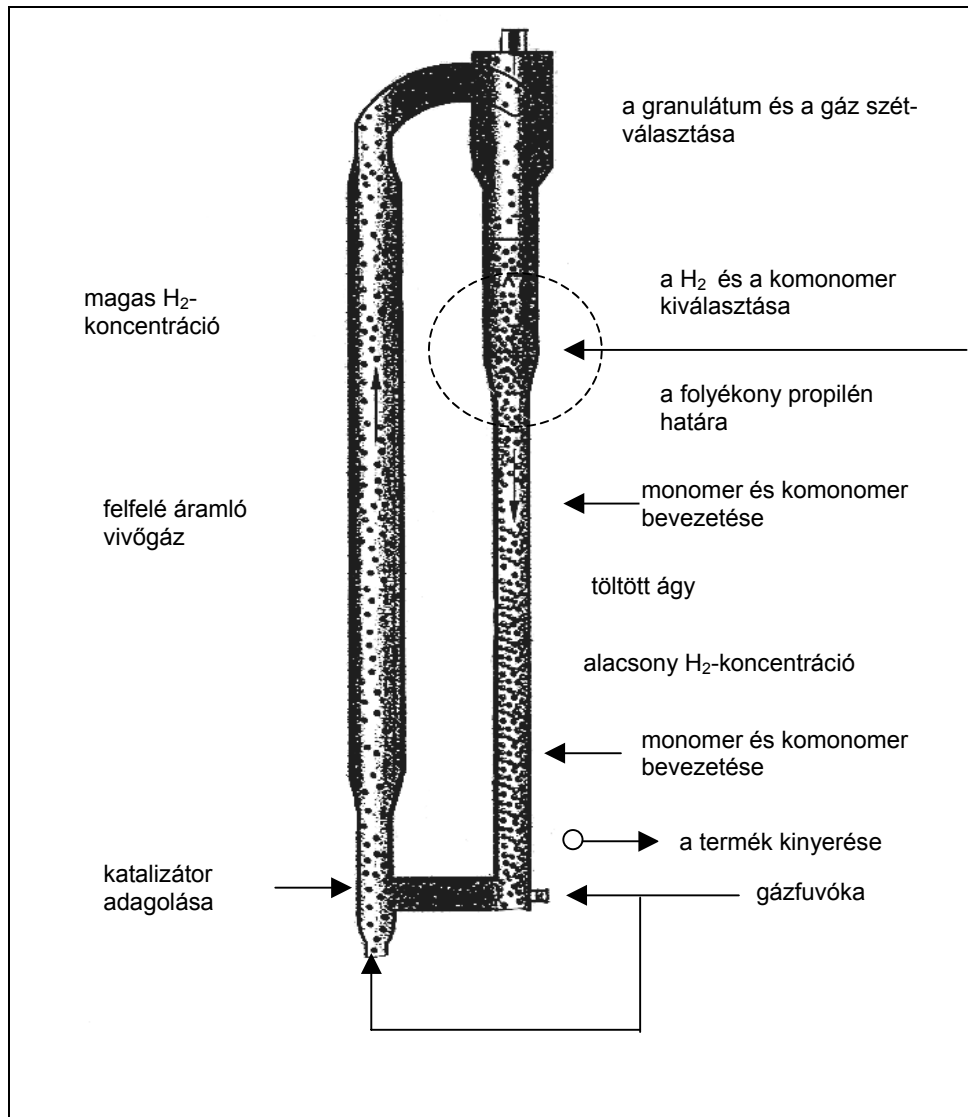
A Borclear terpolimerből öntött fóliák egyik fő piaca az irodatechnika lehet, ahol értékelik a szép megjelenést és a könnyű hegeszthetőséget. Alkalmazhatók az élelmiszer-csomagolásban is, elsősorban bizonyos kenyerek forgalmazásában. Fémbevonatú változatai is sokféle területen (címkék, jelzőtáblák) használhatók.

A Basell cég bimodális PP homopolimerek, PP ko- és terpolimerek gyártására kifejlesztett új eljárása

A Basell cég Olaszországban, Brindisiben levő gyárában 2002-ben üzembe helyezi első ipari méretű MZCR (multi zone circulating reactor) típusú reaktorát, amelyben teljesen új olefinpolimerizációs eljárást valósít meg. A multizónás cirkulációs reaktor lényegében egy 36 m magas, függőleges elrendezésű hurokreaktor (6. ábra), amelynek gázfázisú felszálló ágában a hidrogéngáz nagy sebességgel mozgatja felfelé a granulátumszemcséket. A reaktor felső részében elválasztják a gázt a granulátumtól. A gázt hűtés után visszavezetik a gázfázisú ágba, a granulátum pedig a hurokreaktor folyadékkal töltött leszálló ágába kerül, ahol a granulátumszemcsék összesűrűsödve saját súlyuknál fogva lassan lesüllyednek a reaktorág aljára. A reaktor két ágában két eltérő molekulatömegű vagy felépítésű polimer képződik, amely a körforgásban levő granulátumszemcsékre egymást követő rétegek formájában (a hagyma rétegeihez hasonlóan) épül rá. Ilyen módon egyetlen reaktorban készíthető el kétféle molekulatömegű polimerből álló bimodális PP vagy homo- és kopolimert, ill. kétféle random kopolimert tartalmazó ún. reaktorblend. Korábban a Catalloy eljárás volt az egyetlen olefinpolimerizációs technológia, amellyel reaktorban in situ lehetett nagy etiléntartalmú, egyszerre szívós és merev PP-kopolimereket előállítani az autógyártás számára, de ehhez az eljáráshoz egymással összekötött többféle reaktorra volt szükség.

A MZCR reaktor hagyományos és egy-aktív-helyes katalizátorral is működtethető. PE-HD homo- és kopolimer, 0,88-0,94 g/cm³ sűrűségű PE-LLD, EPDM, ütésálló PP, propilén és etilén vagy más α -olefin kopolimerje is előállítható benne. A MZCR reaktor összekapcsolható hagyományos gázfázisú Basell reaktorral, és így rendkívül nagy ütésállóságú, szívós heterofázisos kopolimer vagy ellenkezőleg, rugalmas, lágy termék is előállítható.

Egy MZCR reaktorban szintetizált, 12 g/10 min folyási számú kopolimer hornyolt próbatesten mért Izod ütésállósága 76 J/m, húzómodulusa 1800 MPa. Az azonos monomerekből Spheripol eljárással készített kopolimeré csak 1600 MPa.



6. ábra A MZCR reaktor működési elve

Ha befejeződik a MZCR üzembe helyezése, az új technológiát a Basell licencvásárlói rendelkezésére bocsátja, mert az jól beilleszthető a Spheripol eljárással dolgozó termelési egységekbe.

Az eddigi eredmények valószínűleg még csak a kezdetét jelentik az új α -olefinek bevonásának a PP-gyártásba. Ezen a területen még további érdekes és meglepő eredmények és termékek várhatók.

(Pál Károlyné)

Wolfsberger, A.; Emig, J.; Ackermans, N.: Hochtransparent und siegelfreudig. Neue α -Olefin-PP-Terpolymere für den flexiblen Verpacker. = Kunststoffe, 92. k. 4. sz. 2002. p. 31–32, 34.

Schüt, J.H.: New process makes more homogeneous PP homopolymers & copolymers. = Plastics Technology, 48. k. 3. sz. 2002. p. 35–36.