

## 1.1 | Sokféle új PP a piacon

2.1  
3.1

*Tárgyszavak: polipropilén; gyártó; gyártástechnológia;  
új gyártmány; katalizátor; szindiotaktikus; izotaktikus;  
átlátszó; nagy ömledékszilárdság; nagy szívósság.*

Az elmúlt két évben nagyon sok újdonság született a polipropilén-gyártásban. A sokféle új típus nem elsősorban a gyártók, hanem inkább a felhasználók számára hasznos, akik tetszésük szerint válogathatnak a szívós, a merev, a hőálló, az átlátszó, a záróképes, a nagy folyóképességű és a nagy ömledékszilárdságú változatok között. A közelmúltban fellépett gyártókapacitás-felesleg, a magas nyersanyagárak mellett kialakult alacsony polimerárak, a kis haszon és az éles verseny erőteljes fejlesztésre készítette a PP-gyártókat. Az új polimerizációs eljárások és az új katalizátorok lehetővé tették, hogy korábban elképzelhetetlen új tulajdonságokkal rendelkező polipropilénekkal jelenjenek meg a piacon, amelyekkel az ez előtt a polimer előtt eddig elzárt alkalmazási területekre is be tudtak törni.

### **Metallocén katalizátorral szintetizált polipropilének**

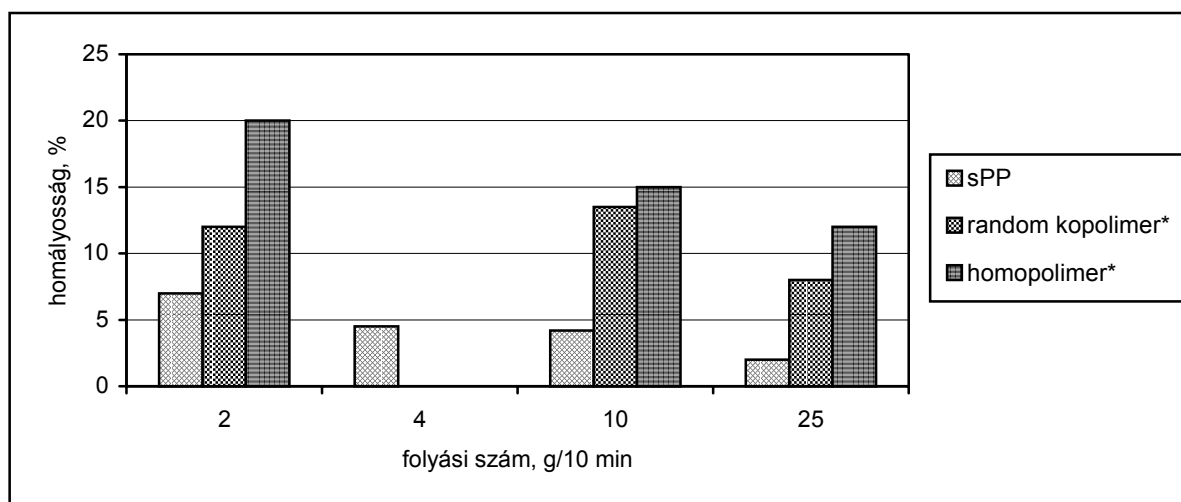
Metallocén katalizátorral már 5–6 éve állítanak elő polipropiléneket, de ezeknek eddig nem volt átütő sikerük, legfeljebb néhány speciális terméket készítettek belőlük. A közeljövőben ez valószínűleg változni fog.

Az USA-ban jelenleg három cég kínál metallocén katalizátorral szintetizált izotaktikus PP-t, és közülük az egyik hosszú évek fejlesztése után felkészült a szindiotaktikus mPP (sPP) ipari gyártására is. Az utóbbi hírt az AtoFina cég jelentette be februárban egy Houstonban tartott konferencián. Tudósításuk szerint LaPorte-ban (Texas) levő gyárukban három fóliagyártásra és egy fröccsöntésre ajánlott sPP gyártását kezdték meg.

### **Szindiotaktikus PP-k**

A Finaplast sPP kopolimereknek a szokásos izotaktikus polipropilénénél kisebb a kristályossági fokuk. Sajátságos molekulaszervezetük következtében sokkal átlátszóbbak és fényesebbek, mint a javított átlátszóságú random kopolimerek és homopolimerek (1. ábra), olvadáspontjuk alacsonyabb

(130 °C), és rendkívül kevés anyag oldható ki belőlük. Szobahőmérsékleten nagy az ütésállóságuk (Izod ütésállóság hornyolt próbatestenen 594–648 J/m), és sokkal lágyabbak, mint az izotaktikus PP-k. Ezért a lágy PVC is helyettesíthető velük. A gyártott típusok jelzését és modulusait az 1. táblázat tartalmazza. Valamennyi típus élelmiszerekkel közvetlenül is érintkezhet.



1. ábra Különböző folyóképességű metallocén katalizátorral előállított szindiotaktikus PP-k-ből készített 1 mm vastag lemezek homályossága szokásos random kopolimerekből és homopolimerekből készített lemezek homályosságával összehasonlítva. (\*Javított átlátszóságú típusok.)

1. táblázat

Az AtoFina metallocén katalizátorral előállított szindiotaktikus polipropilénjei

Tulajdonság	Egység	Finaplas 1251	Finaplas 1471	Finaplas 1571	Finaplas 1751
Folyási szám	g/10 min	2	4	10	25
Hajlítómodulus	MPa	345	345	380	400
Húzómodulus	MPa	483	483	490	434
Alkalmazás	-	fóliafűvés, lemez- extrudálás	fóliafűvés, lemez- extrudálás	fóliaöntés, BOPP fólia	fröccsöntés

A sPP-k koextrudálhatók más polimerekkel, és PP vagy PE ABS-sel, polikarbonáttal, TPU-val készített keverékeiben összeférhetőséget javító adalékként is használhatók. Az utóbbi célra az AtoFina SM7-001 jelzéssel maleinsavanhidriddel ojtott kísérleti terméket is forgalmaz.

## Izotaktikus PP-k

A metallocén katalizátorral már régebben gyártott izotaktikus PP-kből (mPP) szálakon és nemszőtt textileken kívül fröccsöntött termékeket készítenek. Nyújtva fúvott palackok és hőformázható lemezek gyártására alkalmas változatainak piaci megjelenése a közeljövőben várható. A mPP-k fejlesztését meg fogja gyorsítani az ExxonMobil és a Basell cég megállapodása, amely szerint megosztják egymással erre vonatkozó eredményeiket. A megállapodás nem terjed ki a közös gyártásra és forgalmazásra.

Az ExxonMobil cég jelenleg négyféle fröccsönthető mPP homopolimert gyárt. Tulajdonságaik a 2. táblázatban találhatóak. Az Achive 1615 gócképzőt tartalmazó, a 1635E1 átlátszóságot növelő adalékot tartalmazó típus; homályossága 8–10%. Az utóbbiból főképpen vékony falú termékeket készítenek gyorsfröccsöntéssel. Az Achive 1654-ből fröccsöntött formadarabok méretpontossága jobb, mint a hagyományos PP homopolimerekből készíttetteké.

2. táblázat

Az ExxonMobil cég izotaktikus mPP homopolimerjei

Tulajdonság	Egység	Achive 1605	Achive 1615	Achive 1635E1	Achive 1654
Folyási szám	g/10 min	32	34	28,5	16
HDT*	°C	94	114	116	–
Hajlítómodulus	MPa	1241	1537	1585	1551

\*0,45 MPa terhelés alatti behajlás hőmérséklete.

Az ExxonMobil egy új katalizátorával „testre szabható” lesz a mPP-k molekulatömeg-eloszlása, és a polimer a Ziegler-Natta katalizátorral készített PP-khez hasonlóan többféle folyási számú frakcióból épül majd fel. Hamarosan forgalomba kerülnek az átlátszó, a hőálló és a merev fóliák gyártására, továbbá a nagy ömledékszilárdságú, hőformázható és hidegen nyújtható fóliák gyártására alkalmas mPP-k.

A Basell cég Metocene mPP-it rövid ideje csak az USA-ban forgalmazza. Jelenleg gyorsfröccsöntésre alkalmas négy gócképzős típusa kapható. Ezek közül három egyszerre merev, átlátszó és vetemedésmentes homopolimer. A negyedik rendkívül szívós és nagyon jó optikai tulajdonságú random kopolimer. Néhány tulajdonságuk a 3. táblázatban található. A cég következő mPP-i ultranagy folyóképességű, fröccsönthető kopolimerek, ún. reaktorblendek lesznek, amelyek ütésállósága hideg környezetben is nagy, és amelyek emellett átlátszóak.

Az AtoFina a szindiotaktikus polipropilének mellett kb. 20-féle izotaktikus Finacene mPP előállítására is képes saját technológiájával, amelyek között

vannak homopolimerek és random kopolimerek. A homopolimerek folyási száma 3–40 g/10 min, olvadáspontja 150–155 °C; a random kopolimerek folyási száma 7–30 g/10 min, olvadáspontja 114–147 °C között van. Egyes típusokat fóliaöntéshez, másokat hegesztőréteghez vagy fröccsöntéshez ajánlják. A magas etiléntartalmú random kopolimereket BOPP fóliákban hegesztőréteggént alkalmazzák. Az átlátszó homopolimerekkel és a fröccsönthető kopolimerekkel a polisztirolt, az ABS-t vagy az akrilátokat helyettesítik az irodabendezések házának fröccsöntésekor.

3. táblázat

A Basell cég Metocene mPP-i

Tulajdonság	Egység	Metocene X50081	Metocene X50109	Metocene X50182	Metocene X70293
Jelleg		homopolimer	homopolimer	homopolimer	random kopolimer
Folyási szám	g/10 min	60	60	18	40
Hajlítómodulus	MPa	1520–1585			1100
Izod ütésállóság hornyolt próba- testen	J/m	27–38			27
Homályosság	%	8			5
Alkalmazás		vékony falú termékek gyorsfröccsöntése			DVD, CD- ROM tokok

### Nagy ömledékszilárdságú, nagy teljesítményű PP-k

A Dow cég Inspire márkanévű propilénalapú speciális polimerjeit nem is nevezi polipropilénnek, hanem „performance polymers”-nek, amit talán a „nagy teljesítményű polimer” kifejezéssel lehet fordítani. Jellemző rájuk a nagy ömledékszilárdság (high melt strength, HMS-polimer). Minden valószínűség szerint a cég metallocén katalizátoros Insite technológiájával szintetizálják őket, bár a cég ezt nem hangsúlyozza ki. A polimercsalád első tagjának, az Inspire 112-nek az ömledékszilárdsága 20-szor nagyobb, mint a szokásos PP-é, és háromszor gyorsabban mélyhúzható. A két új típus közül a D 114-ből készített fólia merevebb, hőállóbb, kevésbé kúszik, könnyebben feldolgozható, nehezebben szakítható át, és szívósabb, mint a versenytársának számító polietilénfólia. A D 113.01 ütésálló kopolimer, alacsony hőmérsékleten is kitűnő ütésállósággal. Az Inspire polimerek néhány tulajdonsága a 4. táblázatban található.

HMS-polimereket gyárt a Chisso America cég is. Utólagos módosítás nélkül, a reaktorban szintetizált HMS polipropilének habosítható változata, a „Newfoamer” amelyre az egyenletes cellaszerkezet jellemző, és amelyet cso

magoláshoz, élelmiszeripari csomagolóalécák, rugalmas utastéri elemek gyártásához használnak.

4. táblázat

#### A Dow Plastics Inspire polimerjei

Tulajdonság	Egység	Inspire 112	Inspire D 113	Inspire D 114
Folyási szám	g/10 min	0,4	0,9	0,5
Dárdás ütőszilárdság*	g	150		120
Rugalmassági modulus**	MPa	860		1268
Hajlítómodulus	MPa		1020	
Olvadáspont	°C	>160		
Alkalmazás		koextrudálás, talpas zacskó, főzhető zacskó, nehézsák	optikai szálakat védő cső	fúvott fólia, extrudált lemez, főzhető zacskó, hőformázott tálca

\* 50 µm-es fólia;

\*\* 2%-os nyúlásnál.

## Ziegler-Natta katalizátorral előállított új polipropilének

### A Basell cég új polimerjei

A Basell cég hagyományos polimerizációs technológiáit továbbfejlesztve két új PP-családdal jelenik meg a piacon.

A Clyrell márkanévű polipropilének fröccsönthető heterofázisos (ütésálló) kopolimer változatai korábban elképzelhetetlen mértékben egyszerre átlátszóak, fényesek és szívósak. A fóliaöntéshez és szálgyártáshoz ajánlott Clyrell random kopolimereknek rendkívül alacsony (122–125 °C) a hegesztési kezdőhőmérsékletük, és hexánnal csak kb. fele annyi anyag oldható ki belőlük, mint a szokásos PP-kből.

A cég olaszországi gyárában hamarosan ipari méretekben kezdik alkalmazni az itt kifejlesztett új gázfázisú polimerizációs eljárást, amelyhez ún. multizónás cirkulációs hurokreaktort (multizone circulating reactor, MZCR) alkalmaznak. Az eljárás a Catalloy eljárás továbbfejlesztésének tekinthető, és hozzáilleszhető a Basell cég licence alapján Spheripol PP eljárással működtetett üzemek gyártási technológiájához. A MZCR eljárással bimodális homopolimerek, random és ütésálló kopolimerek, terpolimerek állíthatók elő, továbbá olyan speciális reaktorblendek, amelyek kiegyensúlyozottan merevek, ütésállóak, hőállóak, és amelyeknek nagy az ömledékszilárdsága, alacsony a hegesztési hőmérséklete.

## **Erősen kristályos PP-k**

Az Atofina új Ziegler-Natta (Z-N) katalizátorával állítja elő 3270 jelzésű, nagy kristályossági fokú PP homopolimerjét, amelyet fóliafűvúváshoz fejlesztett ki. Ez könnyebben feldolgozható, merevebb és jobb záróképességű, mint a cég korábbi 3276 jelű PP-je. Az új típus hajlítómódulusa 3860 MPa, húzószilárdsága 230 MPa.

A Sunoco Polymers, amely 2001-ben átvette az Epsilon Products PP-gyártását, ugyancsak néhány 35-100 g/10 min közötti folyási számú nagy kristályossági fokú polipropilénnel jelent meg a piacon. A F-350-HC, F-600-HC, F-1000-HC jelű polimereket gépkocsik és háztartási eszközök fröccsöntéséhez ajánlják. A belőlük készített formadarabok merevek. A polimerek hajlítómódulusa 2070 MPa.

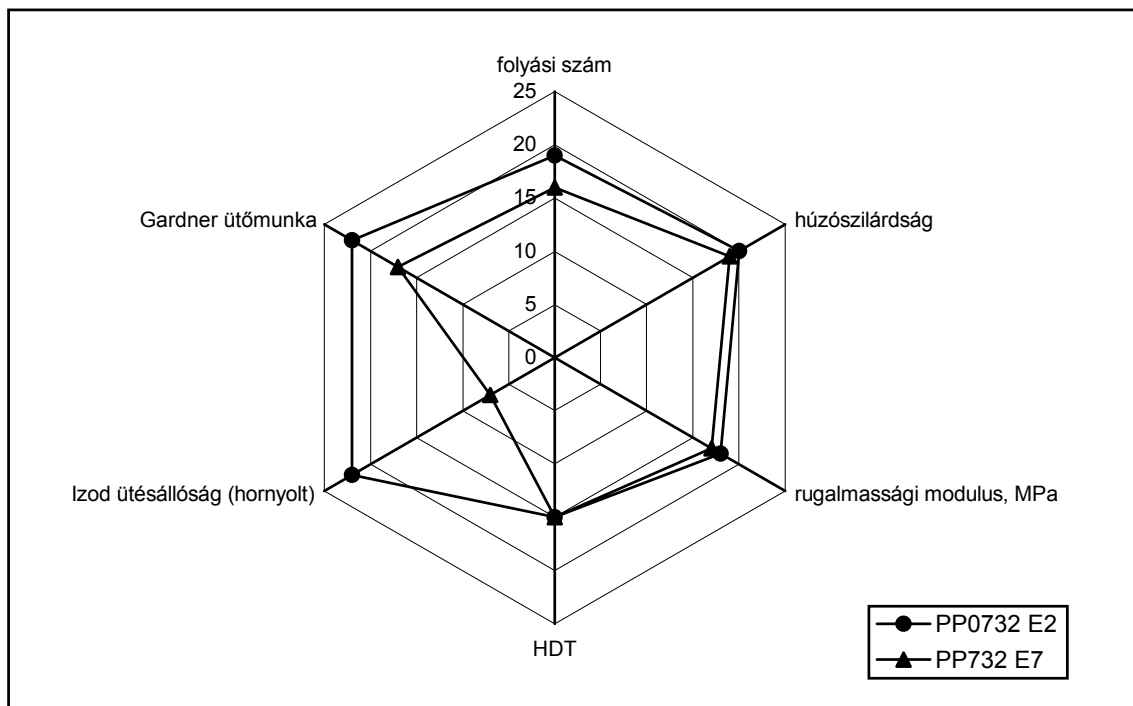
A cég TR-3015-WV, TR-3020-F és TR-3020-C jelű PP-inek folyási száma 1–2 g/10 min, és fűvóformázáshoz vagy hőformázáshoz használhatók. A csomagolóipar és az autógyártás számára ajánlják őket. Könnyen feldolgozhatók, és kedvező a merevség/ütésállóság arányuk.

A BP gázfázisú Innovene technológiájával és új, nagy aktivitású katalizátoraival két nagy kristályossági fokú extrudálható PP homopolimert szintetizál. Ezek kb. 20%-kal merevebbek, mint a hagyományos PP-k. A 12 g/10 min folyási számú Accpro 9433 rugalmassági modulusa 2410 MPa, hornyolt próbatesten mért Izod ütésállósága 648 J/m, az 5 g/10 min folyási számú Accpro 9346 ugyanezen tulajdonságai rendre 2140 MPa, ill. 324 J/m. 60% faliszttel töltve vékonyabb falú lambéria extrudálható belőlük, mint a szokásos PE-HD-ből, és a termék kúszása kisebb, terhelés alatti behajlási hőmérséklete nagyobb.

## **„High-tech” PP-k**

Az ExxonMobil cég új Z-N katalizátoraival állítja elő a könnyen feldolgozható, PP-BO fóliák gyártásához ajánlott PP4793 E1 jelzésű polimert, amelynek folyási száma 2,7 g/10 min, húzómodulusa 830 MPa, homályossága 1%, fényessége 89%. A PP0732 E2 polimer tulajdonságait a korábban kifejlesztett PP732 E7-éhez viszonyítva a 2. ábra mutatja.

A Phillips Sumika Polypropylene Co.(PSPC), a Chevron Phillips Chemical cég egyik vállalata egy továbbfejlesztett Z-N katalizátorral extrudáláshoz és hőformázáshoz gyárt Marlex HNZ-02 jelzéssel a korábbiaknál jobb tulajdonságú, 2 g/10 min folyási számú, 1585 MPa hajlítómódulusú átlátszó homopolimert élelmiszeripari csomagolóeszközök céljára. A 2, ill. 3 g/10 min folyási számú Marlex HGY-020, ill. HGY-030 jelű polimerből erősen átlátszó (homályosságuk 0,3, ill. 0,2%, fényességük 157, ill. 160%), hőformázható PP-O fóliákat lehet készíteni. A fóliák 330 m/min sebességgel futtathatók a szokásos 200–300 m/min helyett.



2. ábra Az ExxonMobil cég új PP0732 E2 PP-jének tulajdonságai a korábbi PP732 E7-hez viszonyítva. [A tengelyek maximális értéke (25) a következő abszolút értékeket képviseli: folyási szám 5 g/10 min, húzószilárdság 28 MPa, rugalmassági modulus 1200 MPa, terhelés alatti behajlás hőmérséklete (HDT) 110 °C, ütésállóság 540 J/m (az E7 nem törik el), Gardner ütőmunka (–30 °C-on) 240 J.]

A 12, ill. 35 g/10 min folyási számú Marlex RLC-120 és RLC-350 átlátszó, merev, fröccsönthető típus, nagy méretű dobozok, videokazetta-tokok gyártásához.

Az Equistar Chemicals cég két évvel ezelőtt a Basell cégtől vásárolta meg a kettős reaktoros gázfázisú Novolen technológiát, és ezzel fejlesztett ki új PP típust vékony falú edények hőformázásához, egy másikat kábelbevonáshoz. Az utóbbival jóval nagyobb extrudálási sebességet értek el a szokásos sebességgel szemben.

A Basell cég új fejlesztése a reaktorban ütésállóvá tett Pro-fax SG722 jelű, 25 g/10 min folyási számú PP, amelyet PE-HD helyett háztartási edények, pl. poharak fröccsöntésére ajánlanak. Átlátszósága ugyanis hasonló, de feldolgozása gyorsabb, és fizikai tulajdonságai jobbak.

### Rendkívül nagy folyási számú PP-k

A Huntsman cég a Mitsui cég gázfázisú Hipol technológiájával és új Z-N katalizátorokkal szupernagy folyási számú ütésálló kopolimereket szintetizált,

amelyeknek nagy a kristályossági foka, jó az ütésállóság/merevség aránya, széles a feldolgozási ablaka. Az első típusok egyike a 100 g/10 min folyási számú, közepes ütésállóságú AP5995 HS (és AP5995 HA jelű antisztatikus változata), amelyet vékony falú élelmiszeripari csomagolóeszközök gyorsfröccsöntéséhez ajánlanak. Hornyolt próbatesten mért Izod ütésállósága 43 J/m, hajlítómodulusa 1585 MPa. Ebből az anyagból minden 4-5 másodpercben 16-32 pohár vagy doboz készíthető el. A 65 g/10 min folyási számú AP5165 jelű PP-t a gépkocsigyártás számára fejlesztették ki.

Vékony falú edények gyorsfröccsöntéséhez a BP Acctuf 3944 jelű, 100 g/10 min folyási számú ütésálló kopolimerjét ajánlja. Hajlítómodulusa 1725 MPa, ütésállósága 11 J/m.

Az Equistar és a PSPC választékában is szerepel 65, ill. 100 g/10 min folyási számú PP.

### **Rendkívül szívós kopolimerek**

A legutóbbi fejlesztések eredményeképpen megjelent néhány olyan ütésálló kopolimer, amelynek folyóképessége és mechanikai tulajdonságai jó egyensúlyt mutatnak. A Huntsman cég 10 g/10 min folyási számú, reaktorban ütésállóvá tett, nagyon széles molekulatömeg-eloszlású, AP7810 jelű kopolimerje pl. kielégíti az energiaelnyelésre vonatkozó követelményeket, és alkalmas a gépkocsi elülső oszlopának gyártására.

A BP 12 g/10 min folyási számú Acctuf 3432 jelű PP-jéből (hajlítómodulusa 1450 MPa, ütésállósága 135 J/m) rekeszeket, hordlapokat, széktámlákat és más olyan formadarabokat fröccsöntenek, amelyekhez nagy folyóképességű, merev, ütésálló műanyag szükséges. Lemezextrudáláshoz és hőformázáshoz a BP az Acctuf 3140 jelű terméket ajánlja. Folyási száma 1,3 g/10 min, rugalmassági modulusa 1275 MPa, az Izod próbapálca ütéskor nem törik el. A lemezek magasabb hőmérsékleten is könnyen nyomtathatók.

Nem törik el a Sunoco cég autóiipari felhasználásra kifejlesztett 12, ill. 20 g/10 min folyási számú, TI-6120-NB és TI-6200-NB jelű, ill. az ExxonMobil PP7032 E2 kopolimerjéből készített próbapálca sem.

### **Szívós, átlátszó random kopolimerek**

A BP extrúziós fúvóformázáshoz kifejlesztett, javított átlátszóságú, 2 g/10 min folyású számú Acclear 8289 kopolimerjének hajlítómodulusa 1516 MPa, ütésállósága 108 J/m, homályossága 11%. Kis méretű élelmiszer- és gyógyszer-csomagoló edények nyújtva-fúváshoz 20 g/10 min folyási számú kísérleti terméket kínál, amelynek átlátszósága megközelíti a PET-ét.

Az Equistar fröccsöntött és extrudált előformából fúvott üreges testekhez is gyárt átlátszó PP kopolimert, pl. a PP33HF04-et (folyási száma 2 g/10 min, homályossága 3–5%).

A Huntsman cég újra alkalmazza a Rexene cég folyadékfázisú, orvosi minőségű műanyagok előállítására alkalmas technológiáját, de negyedik generációs katalizátorokkal. Ezekkel készül a gyógyszeripari és elektronikai csomagolóeszközök fröccsöntésére alkalmas Rexene 13M11A, továbbá a fröccsöntésre, az extrudálásra és a nyújtva-fúvásra ajánlott 23M2A, 23M2ACS 198 és a 23M2ACS 038.

**(Pál Károlyné)**

Manolis Sherman, L.: The new polypropylenes. = Plastics Technology, 48. k. 5. sz. 2002. p. 54–64.

Syndiotactic PP resins excel in clarity and gloss. = Plastics Technology, 48. k. 4. sz. 2002. p. 25.