

Metallocén katalizátorral szintetizált poliolefinok újabb fejlesztési eredményei

Tárgyszavak: poliolefin; katalizátor; metallocén; polietilén; térhálósítás; szilán; propilén; elasztomer.

Az 1990-es években kifejlesztett metallocén katalizátoros polimerizációs módszerek a fejlesztők várakozásaival szemben nem szorították háttérbe a hagyományos polimerizációs eljárásokat, de a metallocénes etilén/ α -olefin kopolimereket évről-évre nagyobb mennyiségben használják fel elsősorban a fóliagyártásban. Az új technológiát kidolgozó nagy poliolefin gyárak az ezredforduló körül készen álltak metallocén katalizátorral gyártott polipropilén előállítására is, ennek tulajdonságai azonban nem voltak arányban magasabb árával, ezért eddig nem aratott átütő piaci sikert. A metallocén katalizátorral szintetizált poliolefinok számos tulajdonsága erősen eltér a hagyományos poliolefinokétól. Ilyen pl. a szűk molekulatömeg-eloszlás, az etilénkopolimerből gyártott fóliáknál pedig a rendkívül nagy szívósság, különösen a magas átszűrési szilárdság. Ezzel a technológiával sikerült egy egészen új, kis sűrűségű etilénkopolimer családot előállítani, az ún. plasztomereket, amelyek tulajdonságaiban az elasztomerek és a műanyagok közötti tartományban helyezkednek el. A metallocénes (vagy egyes gyártók elnevezése szerint egy-aktív-helyes) technikával számos olyan komonomert (pl. poláris monomert) is lehet etilénnel kopolimerizálni, amelyet korábban egyáltalán nem, vagy csak nagy ügyelbajjal tudtak reagáltatni vele.

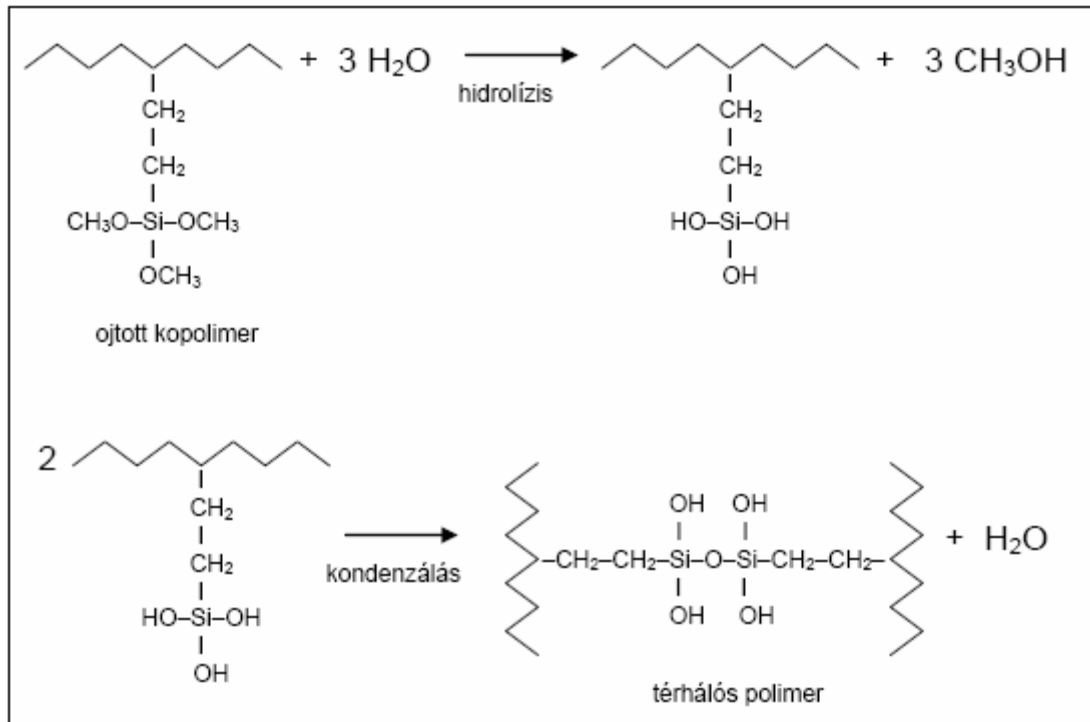
A metallocén katalizátorok és a rájuk épülő technológia, az ezzel a technológiával szintetizált polimerek folyamatos fejlesztése arra utal, hogy a fejlesztők bíznak az eljárás jövőjében. A következőkben az etilén/ α -olefin kopolimerekre ojtott szilán segítségével végzett térhálósításra vonatkozó próbálkozásokat, továbbá néhány propilénre alapozott és már legalább kísérleti gyártásban lévő új elasztomereket mutatjuk be.

Metallocén katalizátorral szintetizált etilén/oktén kopolimer térhálósítása a főláncra ojtott vinil-trimetoxi-szilán segítségével

A térhálós polietilén nem számít újdonságnak, a térhálósításra többféle (besugárzásos, peroxidos, szilános) módszert is lehet használni. A szilános

térhálósítás a legfiatalabb köztük, és egyre népszerűbb, mert az eljárás egyszerű, beruházási igénye kicsi, a termék pedig jó tulajdonságú (pl. sokkal nagyobb energiát képes tárolni, mint a peroxidal térhálósított polietilén).

A szilános térhálósítást két lépcsőben végzik. Az első lépcsőben ráojtják az alappolimerre a szilánt; a második lépcsőben nedves környezetben hidrolizálják az alkoxicsoportokat, az ennek következtében kialakuló hidroxilcsoportok pedig kondenzációs reakcióban stabil sziloxánkötéseket képeznek (1. ábra). Az ojtást oldatban vagy ömledékállapotban végzik el, a térhálósítást formázás után, a már megszilárdult formadarabban.



1. ábra A vinil-trimetoxi-szilánnal ojtott etilénkopolimer térhálósítása hidrolízis és ezt követő kondenzálással

A hagyományos polietilének (PE-LD, PE-LLD, PE-HD) térhálósítási reakcióit sokan tanulmányozták, de a vizsgálatok elsősorban az aktiválási energiára és a reakciók kinetikájára terjedtek ki. Hasonló vizsgálatokat metallocénes polietilénekkel alig-alig végeztek, és szilános térhálósításukról sem található adatok. Egy bangkogi egyetem (Thaiföld) kutatói ezért a **DuPont Dow Elastomer Co. Ltd.** két *Engage* márkanévű etilén/oktén kopolimerjével végeztek szilános térhálósítási kísérleteket. A kétféle polimer jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

Ojtás, térhálósítás

A sziláncsoportok ojtását együtt forgó kétcsigás extruderben 160, 200, 200, 200 °C zónahőmérsékletekkel, 30/min fordulatszámmal, 5 perces reakcióidővel végezték. Az alappolimerhez 0-0,1 phr (1 phr = 1 tömegrész adalék 100 tömegrész alappolimerben) dikumil-peroxidot (DCP) és 0–5 phr vinil-trimetoxi-szilánt (VTMS) adtak. A keverékekből vett mintákat 5 min időtartamig 200 °C-on előmelegítették, majd 15 MPa nyomással, 5 min alatt 1 mm vastag lapokat sajtoltak belőlük. A lapokból szakítópróbatesteket vágtak ki, és ezeket forró vízbe merítve térhálósították. A térhálósítás gyorsításához külön katalizátort nem használtak.

1. táblázat

A vizsgálatokban felhasznált kétféle etilén/oktén kopolimer jellemzői

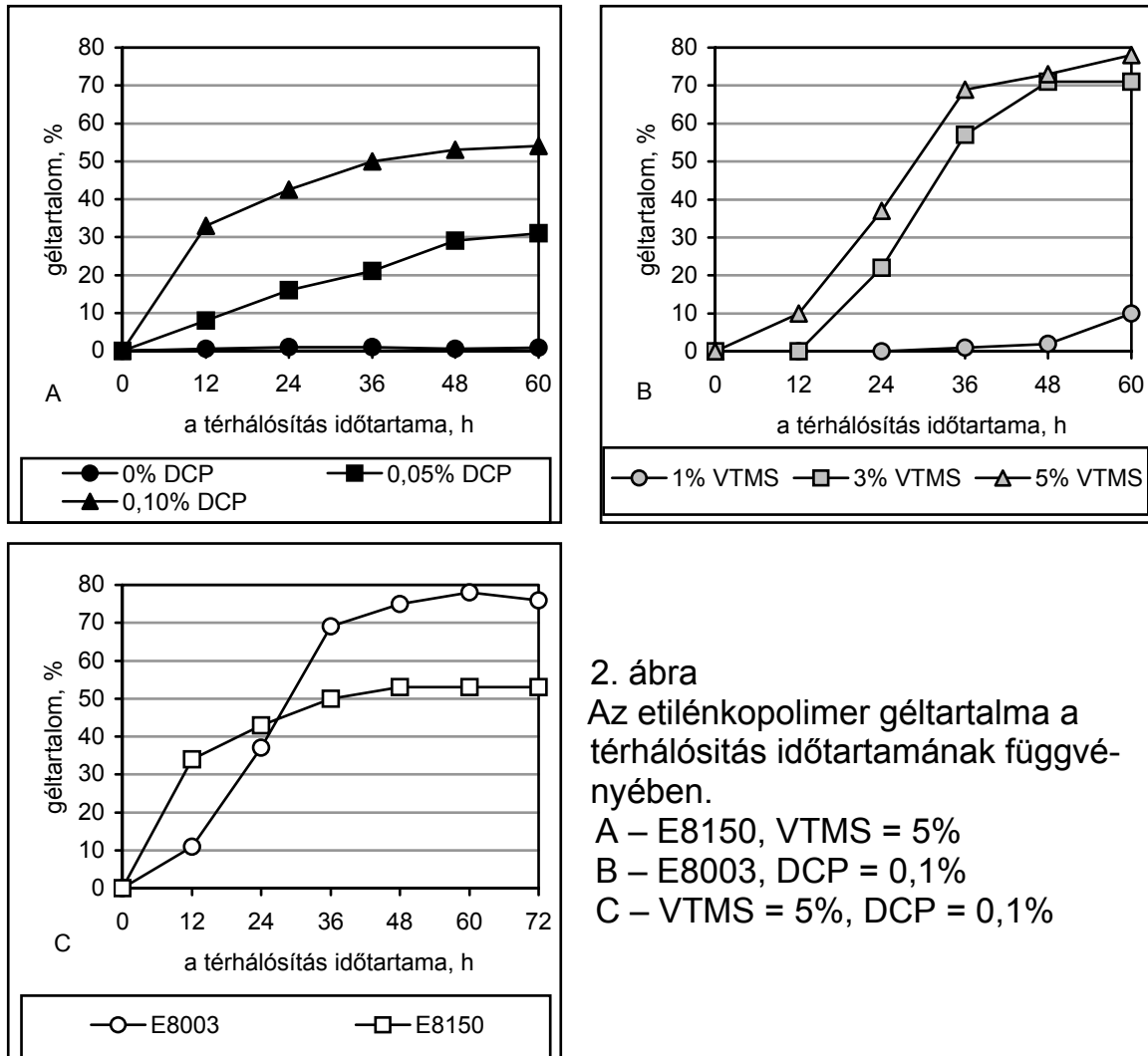
Etilén-kopolimer	Oktén-tartalom	Molekulatömeg, M_w	Molekulatömeg-eloszlás	Sűrűség	Mooney viszkozitás
	mol%	g/mol	–	g/cm ³	ML ₁₊₄ , 121 °C
Engage E8150	10,9 ^{1/}	213 110 ^{2/}	2,5	0,868	35
Engage E8003	7,6	151 139	2,3	0,885	22

^{1/} ¹³C-NMR-rel mérve, ^{2/} GPC-vel mérve.

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) vizsgálták az ojtás hatásfokát, 6 órás xilolos extrakcióval a minták géltartalmát (térhálósági fokát), húzóvizsgálattal a mechanikai tulajdonságokat.

Az ojtási reakcióhoz szükséges szabad gyökök száma az alacsony peroxidkoncentráció következtében elég kicsi volt ahhoz, hogy C–C térhálókötések ne képződjenek az extrudálás alatt. A FTIR görbéken három csúcs (798, 1092 és 1192 cm⁻¹-nél) jelezte a VTMS csoportok jelenlétét. Ezek közül a Si–OCH₃ csoportra jellemző 1092 cm⁻¹ csúcsot viszonyították a C–H kötésre jellemző, 1377 cm⁻¹-nél megjelenő referenciacsúcsához. A viszonyítást (GI) tekintették ojtási indexnek. A terjedelmes oldalcsoportok miatt a VTMS homopolimert nem alkotott. DCP hozzáadása nélkül értékelhető mértékű ojtási reakció nem jött létre. 0,05 phr DCP-vel 1,24, 0,1 phr DCP-vel 2,19 GI értéket kaptak. A szilán mennyiségének növekedésével szintén nőtt az ojtási index: 1% VTMS-sel 0,74, 3% VTMS-sel 2,15, 5%-kal 3,37 GI-t kaptak.

5 phr szilánnal és 0,1phr DCP-vel az *Engage E8150* ojtási indexe 2,19, az *E8003*-é 3,37 volt. Az előbbi polimer ojtását feltehetően a nagyobb komonomertartalomból következő térbeli gátlás fékezte, amit a polimer nagyobb molekulatömege és az ebből eredő nagyobb viszkozitás is fokozott.



2. ábra
Az etilénkopolimer géltartalma a térhálósítás időtartamának függvényében.

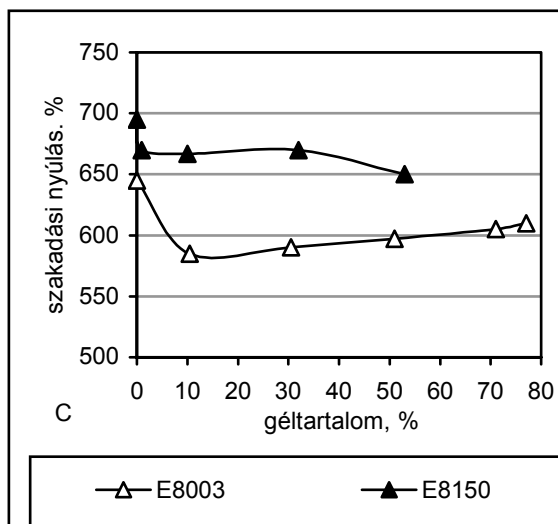
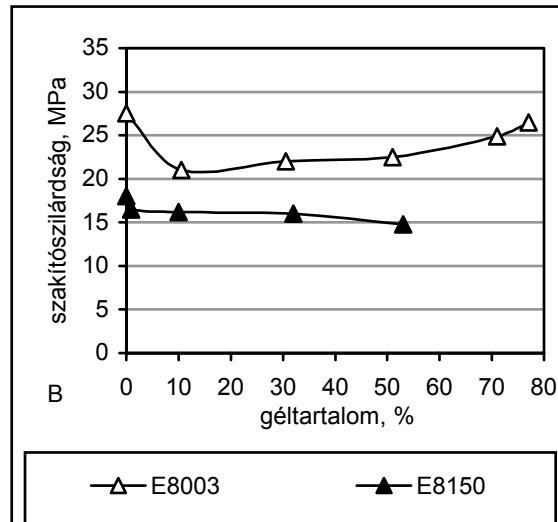
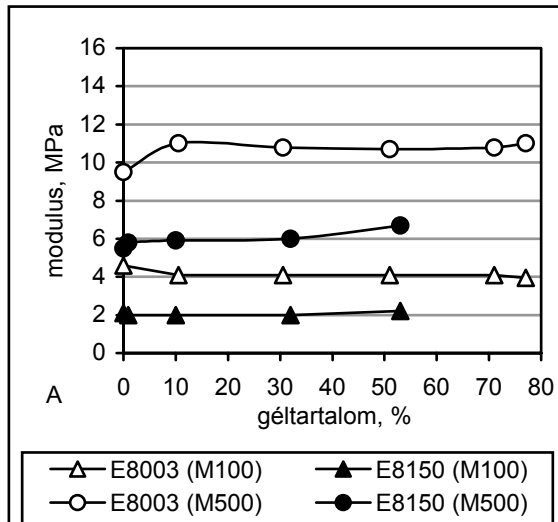
A – E8150, VTMS = 5%

B – E8003, DCP = 0,1%

C – VTMS = 5%, DCP = 0,1%

A különböző paraméterek hatását a térhálóság mértékére (géltartalomra) a 2. ábra mutatja. A 2A ábrán látható, hogy a géltartalom a DCP koncentrációjával és a térhálósítás időtartamával is nő. A 2B ábra azt bizonyítja, hogy 1% VTMS-sel csak 48 óra után következik be csekély mértékű térhálósodás; 3–5% VTMS-sel ezzel szemben 12–36 óra között gyorsan lezajlik ez a folyamat. 60 óra után 70–80% közötti a géltartalom, és a görbék már alig vagy egyáltalán nem mutatnak emelkedő irányzatot. A két etilénkopolimer közül az *E8003* térhálósítható nagyobb mértékben, de az *E8150* térhálósodási

sebessége nagyobb a kezdeti szakaszban (2C ábra). Ennek oka az lehet, hogy az E8150 magasabb okténtartalma miatt ebben több az amorf fázis, amelybe könnyebben diffundál be a térhálósodást előidéző víz. Megfigyelték azt is, hogy ha ojtott, de nem térhálósított mintákat szobahőmérsékleten 60 napig zárt edényben tároltak, az E8003 géltartalma 1% alatt maradt, az E8150 géltartalma (GI = 2,19-es minta esetében) 18,9%-ra nőtt a levegő nedvességtartalmának hatására. Az ojtott termékeket tehát (különösen ha azok kevéssé kristályosak) gondosan, nedvességtől mentesen kell tárolni.



3. ábra
Az etilénkopolimerok húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságai a géltartalom függvényében. (M100, M500 100, ill. 500%-os nyúlásból számított modulusok)

Mechanikai tulajdonságok

A húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságok csak kevéssé függenek a térhálósítás mértékétől (3. ábra). A térhálósított minták feszültség-

nyúlás diagramjának lefutása nagyon hasonló a térhálósítatlan alappolimeréhez. Ez a jelenség erősen emlékeztet a sugárzással térhálósított polietilén viselkedéséhez, de nagyon eltér az ömledékfázisban peroxiddal térhálósított mintákétól. Az utóbbiak modulusa ugyanis a géltartalom növekedésével meredeken nő, és szakadási nyúlásuk erősen csökken. A besugárzással vagy a szilánnal és vízzel egyaránt szilárd fázisban térhálósított polimerekben ugyanis kicsi annak a valószínűsége, hogy két polimerlánc annyira közel kerül egymáshoz, hogy közöttük térhálós kötés létesülne. Emiatt az utóbbiakban a térhálós kötések aligha alakulhatnak ki homogén eloszlásban, hanem helyenként nagyon nagy a sűrűségük, másutt viszont alig fordulnak elő kereszt-kötések. A besugárzással térhálósított minták amorf fázisában mutattak ki nagyobb térhálósűrűséget. A térhálósodás nélküli részek a polimerben csúsztatóként funkcionálnak. A szilános térhálósítás mechanizmusának valamennyi részletét még nem derítették fel, de felteszik, hogy hasonló hatás itt is fellép.

Ha a vizsgált mintákból néhányat tovább térhálósítottak (180, ill. 300 óra hosszat), azok viselkedése közelített a peroxiddal térhálósított polietilénéhez, bár a térhálóssági fokuk nem nőtt jelentősen. Ez arra utal, hogy a térhálós kötések egyenletesebben oszlottak el a mintákban.

Metallocén katalizátorral előállított propilénalapú elasztomerek

A propilénből és etilénből, esetleg még egy harmadik monomerből előállított elasztomerek jól ismert termékei a poliolefingyártásnak. A japán **Mitsui** gyár is kínál ilyeneket *Tafmer* márkaneven. A **Mitsui csoport** Szingapúrban egy 100 ezer tonna/év kapacitású üzemet épít. Ezzel együtt a propilén/ α -olefinek gyártókapacitása a cégnél 200 ezer tonna/év-re nő.

Újdonságnak számítanak azonban a metallocén katalizátorral szintetizált propilénalapú elasztomerek, amelyeket Tafmer XM névvel fognak forgalmazni, és 2006-ban már legalább 7,5 millió EUR értékben szeretnének értékesíteni. A cég egyik Tokió melletti gyárát alakította át ennek a termékcsaládnak a gyártására, kapacitása 30 ezer tonna/év. A Tafmer XM család első tagjait főképpen más polimerek módosítására fejlesztik ki. (Hasonló célra használják Ziegler-Natta katalizátorral szintetizált számos más Tafmer polimerjüket, de emellett autóiipari célokra, készülékgyártáshoz, élelmiszer-csomagoló eszközök gyártásához is alkalmazzák őket.)

A metallocénes technológiát elsőként kifejlesztő két cég, az ExxonMobil és a Dow ugyancsak kínál metallocén katalizátorral szintetizált propilénalapú elasztomereket.

A **Dow** cég Tarragonában (Spanyolország) egy 57 ezer tonna/év kapacitású üzemet létesített propilénalapú elasztomerek gyártására. Itt egy új katalizátorrendszert alkalmaznak majd a cég metallocénes *Insite* technológiájának keretében.

Az **ExxonMobil** cég az USA-ban, Louisiana államban, Baton Rouge-ban épített egy 90 ezer tonna/év kapacitású gyárat *Vistamaxx* márkanévű propilénalapú elasztomereinek gyártására. A gyárban metallocén katalizátorral más típusú elasztomereket is gyártanak majd.

Dr. Pál Károlyné

Kalyanee Sirisinha, Darinya Meksawat: Preparation and properties of metallocene ethylene copolymer crosslinked by vinyltrimethoxysilane. = Polymer International, 54. k. 7. sz. 2005. p. 1014–1020.

Elastomers made with metallocene. = European Plastics News, 32. k. 3. sz. 2005. p. 10.