

Új olefin blokk-kopolimerek előállítása posztmetallocén technológiával

A Dow cég, a poliolefinpolimerizációt forradalmasító metallocénes technológia egyik úttörője, a posztmetallocén katalizátorok és technológia továbbfejlesztésével előállította az olefin blokk-polimereket (OBC), amelyek révén a hőre lágyuló elasztomerek alkalmazási területei kiterjeszthetők a magasabb üzemi hőmérsékletek felé.

Tárgyszavak: poliolefin; blokk-kopolimer; elasztomer; katalizátor; posztmetallocén technológia.

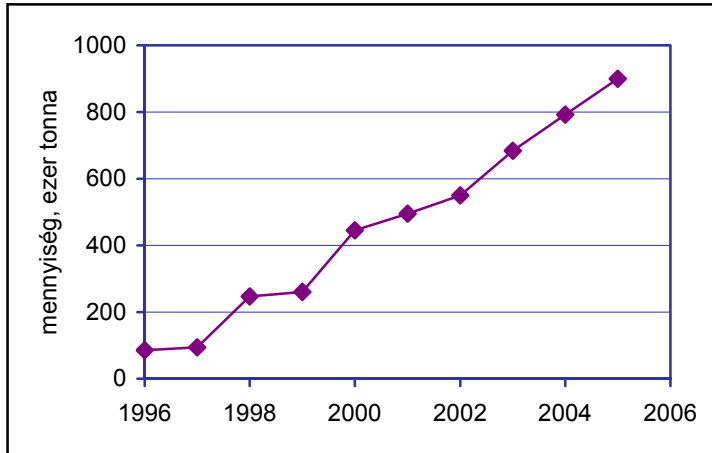
A közelmúltban erősen megnőtt az igény a rugalmas, elasztikus anyagok iránt, és ennek megfelelően számos új típus került a piacra. A sztirolalapú blokk-kopolimerek és az olefinalapú elasztomerek számos igényt elégítenek ki, a felhasználók azonban még nagyobb teljesítményű, mindenekelőtt hőállóbb változatokat is szeretnének. A **Dow Chemical Company** ezeknek az elvárásoknak tett eleget a katalitikus blokk-technológia és az ún. *olefin blokk-kopolimerek (OBC)* kifejlesztésével. Ennek a *technológiának az a fő előnye, hogy magasabb hőmérsékleten alkalmazható alapanyagokat eredményez, amelyeknek kitűnő mechanikai tulajdonságaik vannak, és ezek a polietiléngyártás hagyományos berendezéseiben állíthatók elő.*

Az 1990-es évek derekán kifejlesztett és ipari méretekben megvalósított metallocénes polimerizáció egyik úttörője a Dow cég volt az *Insite katalizátorok* és az *Insite technológia* bevezetésével. Az általuk előállított rugalmas poliolefinnek egy addig hiányzó űrt töltöttek ki a gumyszerű anyagok és a polimerek között. 2000 után vezették be az ipari gyártásba a „*posztmetallocén*” katalizátorokat, amelyekkel jobban kézben lehetett tartani a polimerek finom szerkezetét, és lehetővé vált a propilénalapú elasztomerek előállítása is. A Dow cég katalizátorait és az ezeken alapuló technológiáit „*kényszergeometriás katalizátorok*”-nak, ill. „*kényszergeometriás technológiának*” (constrained geometry catalysts, CGC; constrained geometry technology, CGT) nevezik, amelyekbe beletartoznak a metallocén katalizátorok is. Az ilyen technológiákkal gyártott termékek iránti igények folyamatosan és erőteljesen növekszenek (1. ábra).

A legújabb generációs CGT polimerek fejlesztésekor a következő tulajdonságok elérését tűzték ki célként:

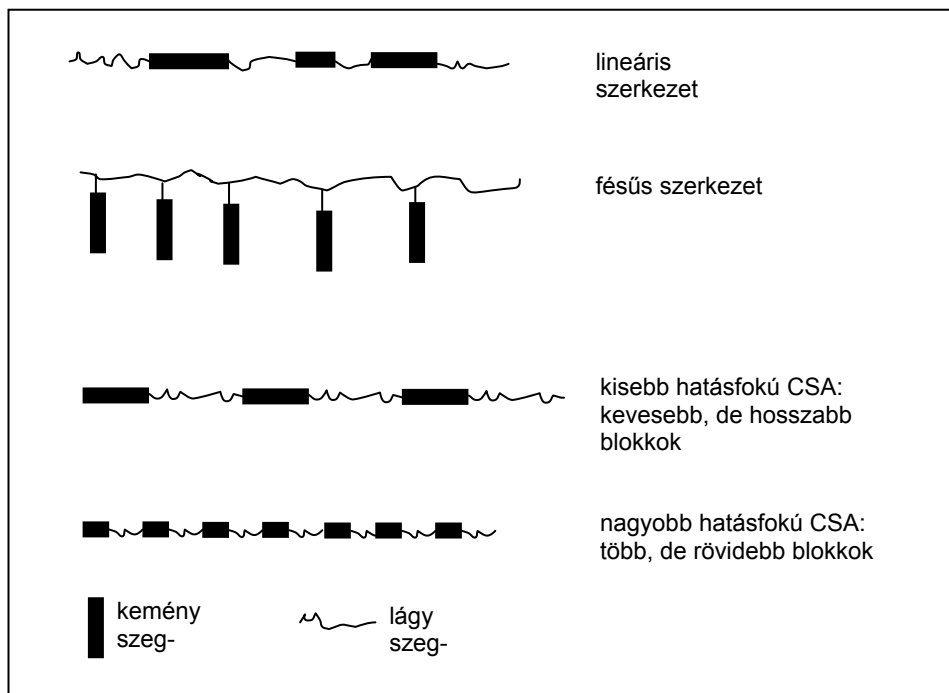
- az alkalmazhatóság hőmérséklete legyen >100 °C,
- maradó összenyomódásuk (visszaalakuló képességük) legyen hasonló a termoplasztikus poliuretánokéhoz (TPU) és a termoplasztikus vulkanizátumokéhoz (TPV),

- ne legyenek sérülékenyek, ne karcolódjanak könnyen,
- feldolgozásuk legyen az eddigieknél is termelékenyebb,
- legyen kedvező a húzó- és ütővizsgálatban mért jellemzők aránya,
- javuljon a különböző poliolefinek összeférhetősége.



1. ábra
A Dow cég CGT technológiával gyártott poliolefinjeinek eladott mennyiségei 1998–2005 között

A „titok nyitja” a megfelelően irányítható finom szerkezet, ill. az ennek megvalósításához alkalmas katalizátor kifejlesztése volt. A blokk-kopolimerek lehetséges szerkezeti változatait a 2. ábra mutatja.



2. ábra Blokk-kopolimerek különböző finom szerkezettel (CSA: chain shuttling agent = láncot szállító ágens)

Olefin blokk-kopolimereket a polimerizációval egyidőben, magában a reaktorban csak a Dow cég legújabb katalizátorrendszerével tudnak előállítani. Ennek lényege két különböző, ún. tandem katalizátor, amelyek reverzibilisen képesek egymásnak polimerláncot átadni ugyanabban vagy két különböző reaktorban. Az „élő” vagy anionos polimerizációval ellentétben (ahol mindig a láncvég növekszik tovább) ebben a rendszerben mindkét katalizátor számos polimerláncot hoz létre, amelyek láncátadás révén szabályozott módon tudnak összekapcsolódni. (A cég szerint a kopolimerizációs folyamatot úgy kell elképzelni, mintha két személy közösen kötné ugyanazt a pulóvert, az egyik piros, a másik kék fonallal, soronként vagy többsoronként váltakozva. Az eredmény egy csíkos pulóver lesz.) Az összekapcsolódást egy polimerizációs segédanyag, a láncot szállító ágens (CSA, chain shuttling agent) „vezényli le”. Működése következtében az egyes blokkok átlagos hossza, összetétele és eloszlása egyenletes és szabályozható (lásd a 2. ábra 3.-4. blokk-kopolimerjét). Ezzel a technológiával olyan monomerekből felépülő blokkokat is be lehet építeni a polimerláncba, amelyeket eddig nem alkalmaztak ilyen célra (pl. etilént és propilént).

Az OBC blokk-kopolimerek kielégítik a korábban felsorolt követelményeket. A polimerláncba beépülő blokkok átlagos számával és hosszával széles határok között szabályozhatók a polimer mechanikai tulajdonságai és a hőállósága.

Olefin blokk-kopolimerek a Dow cég termékskálájában

A Dow cég 2006 júniusában, a chicagói műanyag-kiállításon, az NPE-n mutatta be új olefin blokk-kopolimerjeit *Infuse* márkanéven. Az etilén-oktén blokk-kopolimereket egyelőre egy freeporti kísérleti üzemben gyártják a cég szokásos folyamatos oldószeres technológiájával, és 2007 elejétől forgalmazzák kisebb mennyiségben. Úgy vélik, hogy versenytársai lesznek a TPU-nak, a sztírol blokk-kopolimereknek, az EVA-nak és a lágy PVC-nek. Alkalmazásukat a cipőgyártástól és az atlétikai eszközöktől a pelenkáig, a hűtőszekrényajtók tömítőszalagjáig és a szeszámfogantyúk bevonásáig sokféle célra ajánlják. A hidegen nyújtható feszítőfóliák (stretchfóliák) gyártásához jól bevált, metallocén katalizátorral előállított *Affinity PE-ULD-k* 100%-os nyúlásával szemben az *OBC fóliák 300%-ra nyújthatók meg*, és magasabb hőmérsékleten nagyszerűen vissza tudnak alakulni; várhatóan komoly versenytársai lesznek az eddig alkalmazott alapanyagoknak. Kihívást jelenthetnek a habosított térhálós EVA, PE, SEBS és a lágy PVC számára is.

Az első nagyobb tételekben amorf, lágy *Engage* típusú etilén-oktén elasztomer-szakaszok váltakoznak kristályos kemény lineáris PE-MD blokkokkal. (Az „*Engage*” a Dow cég metallocén katalizátorral előállított etilén-oktén plasztomerje.) A blokk-kopolimert két nem metallocén katalizátorral szintetizálják, amelyek közül a kemény blokkot a japán **Mitsui Chemical** szabadalmaztatott katalizátora hozza létre. A **Dow** és a **Mitsui** kutatási szerződést kötött egymással az OBC-k katalizátorrendszerének további közös fejlesztésére.

Az OBC-k tulajdonságai

Az olefin blokk-kopolimerek kemény szakaszai a polimeren belül doméneket képeznek, amelyek fizikai keresztkötéseket teremtenek a lágy szegmensek között, beépítik azokat saját kristályaikba, és ilyen módon növelik a polimer hőállóságát, annál nagyobb mértékben, minél magasabb a kemény blokkok aránya.

A Dow cég által kifejlesztett *Infuse OBC*-k jelzését és a polimerek legfontosabb adatait az 1. táblázat tartalmazza. A jelzésben a „H” a kemény szegmensre utal, az ezt követő szám a kemény szegmens tömegarányát jelzi. Mind a lágy, mind a kemény szakasz statisztikusan homogén eloszlásban tartalmaz etilént és oktént, de a komonomer részaránya eltérő. HS-sel a kemény szegmensessel azonos, SS-sel a lágy szegmensessel azonos felépítésű etilén-oktén kopolimert jelölték. A „random EO” egy kereskedelmi forgalomban kapható statisztikus etilén-oktén kopolimert képvisel.

1. táblázat

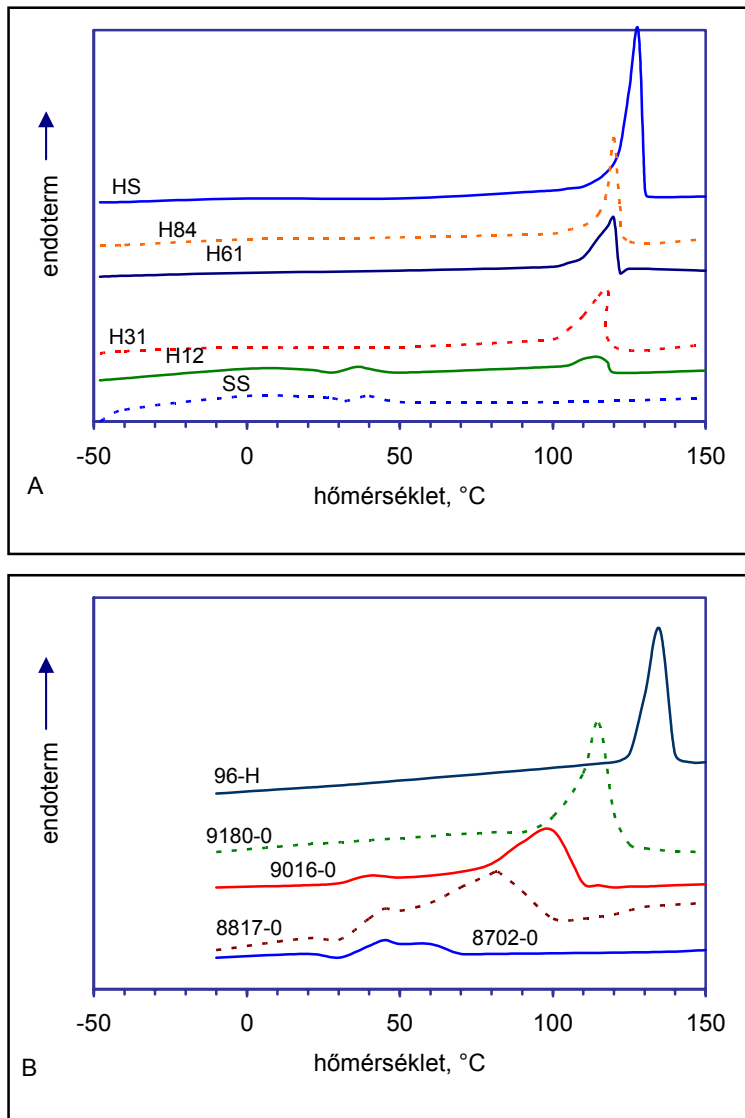
A Dow Infuse OBC kopolimerjeinek tulajdonságai más kopolimerekével összehasonlítva

Jelzés	Kemény szegmens %(w/w)	Folyási szám g/10 min	Molekulatömeg M _w , kg/mol	M _w /M _n
SS	0	1,2	129	2,1
H12	12	1,7	112	2,0
H31	31	1,4	124	2,1
H61	61	1,0	108	1,9
H71	71	1,1	100	1,9
H84	84	1,0	102	1,9
HS	100	4,9	76	1,9
Random EO	–	1,0	–	–

A fizikai tulajdonságok vizsgálatára a granulátum formájú polimerekből 50 µm vastag fóliát sajtoltak, amelyet vizsgálat előtt 12 napig szobahőmérsékleten pihentettek. Ennek eltelte után a fólia termikus tulajdonságait pásztázó differenciál kaloriméterben (DSC), a sűrűségét gradiensoszlopban mérték. A finom szerkezetet széles szögű röntgendiffraktométerrel, dinamikus mechanikai analízissel (DMA), optikai és téremisszós mikroszkóppal vizsgálták. Húzóvizsgálattal határozták meg a szilárdságot, a rugalmassági moduluszt és a rugalmas visszaalakulás mértékét.

Az 1. táblázatban felsorolt anyagok DSC berendezésben az 1. felmelegítéskor kapott olvadási görbéit a 3/A ábra mutatja. A blokk-kopolimerek kemény szegmensével azonos összetételű, de lágy szegmens nélküli HS kopolimer 131 °C-nál éles olvadási csúcsot ad. Ebből a komonomertartalmat kb. 1 %(m/m)-ra becsülték. A blokk-kopolimerek olvadási csúcsa a lágy szegmens részarányának növekedésével lefelé tolódik, kb. 120 °C-ig. Az olvadáshő (a csúcs alatti terület) is csökken, a csúcs élessége azonban változatlanul arra utal, hogy a kemény szegmensek rendezett, nagy kristályo-

kat, szferolitokat képeznek. A 3/B ábrán a hagyományos statisztikus (random) kopolimerek olvadási görbéi láthatók. Növekvő komonomertartalom hatására sokkal erősebben csökken az olvadáspont, és a szélesedő olvadási csúcsok a kristályméret szélesebb eloszlására, több hibahelyre, mérsékelt rendezettségre utalnak. A lágyszegmensben gazdag mintáknál a 37 °C körül mutatkozó kis csúcs a lágyszegmens öregedési jelenségeiből adódhat, és a második felmelegítéskor nem is jelentkezik. A lágyszegmens okténtartalmát a sűrűség alapján 15–17 % (m/m)-ra becsülik.



3. ábra
A kép: A kemény szegmens részarányának hatása az etilén-oktén blokk-kopolimerek olvadására az 1. felmelegítéskor DSC berendezésben mérve. *B kép:* CGCT típusú statisztikus etilén-oktén kopolimerek olvadási görbéi. (Felmelegítés sebessége 10 °C/min)

A lágyszegmens növekedésének hatását a sűrűsége, a kristályosságra és az üvegesedési hőmérsékletre (T_g) a 2. táblázat mutatja. A kristályosságot az olvadáshőből (a tiszta polietilénkristály olvadáshője, $\Delta H_m^0 = 290 \text{ J/g}$) és a sűrűségből (egy 1000–1000 amorf és kristályos egységből álló kétfázisú modell hozzávetőleges sűrűsége $0,855 \text{ g/cm}^3$) is kiszámították, és jó egyezést kaptak. A kristályosság a lágyszegmens részarányának növekedésével lineárisan csökken, és az SS típusban megközelíti a 0%-ot.

2. táblázat

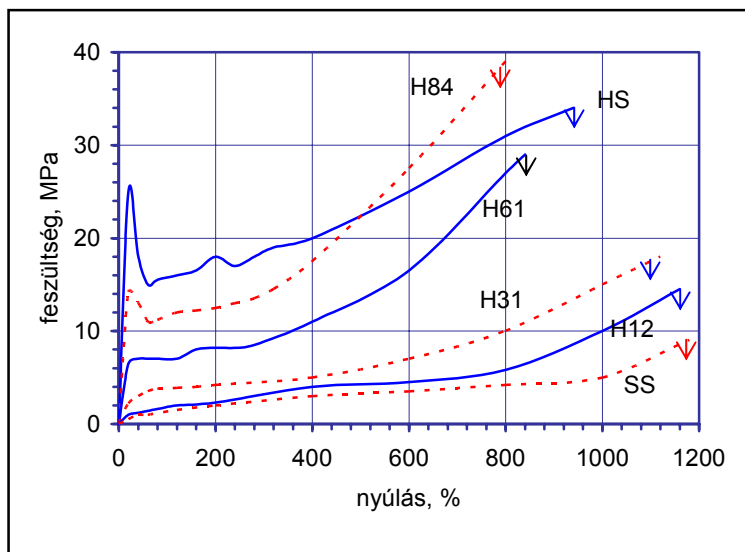
Az etilén-oktén blokk-kopolimerek fizikai tulajdonságai

Jelzés	Sűrűség, g/cm ³	Kristályosság, %(m/m) ^{1/}	DMTA T _g °C	Olvadáshő, ΔH _m , J/g	Kristályosság, %(m/m) ^{2/}	Húzószilárdság, MPa	E-modulus, MPa ^{3/}	Visszaalakulás, % ^{4/}
SS	0,8582	3	-44	5	2	0,9	3	95
H12	0,8649	8	-43	19	7	1,2	6	94
H31	0,8795	19	-42	49	17	2,5	17	85
H61	0,9022	36	-34	89	31	7,3	72	62
H71	0,9097	41	-31	115	40	10,4	98	47
H84	0,9202	49	-19	137	47	13,7	166	28
HS	0,9419	64	-	178	61	23,4	359	14
Random EO	0,8724	14	-	45	15	2,2	10	71

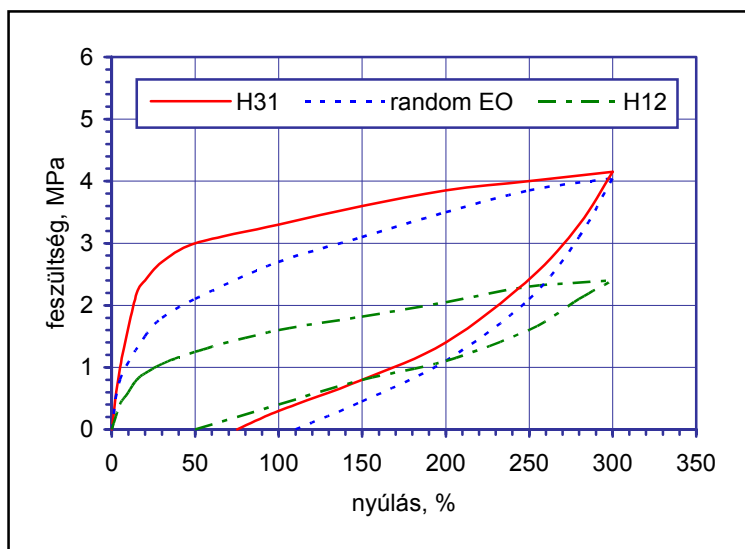
^{1/}sűrűségből számítva; ^{2/}olvadáshőből számítva; ^{3/} 5%-os nyúlásnál; ^{4/} 300%-os nyújtás után 10 min alatt.

A röntgendiffrakciós és a DMA vizsgálatok a DSC vizsgálatokhoz hasonlóan igazolták a kétféle polimertípus eltérő finom szerkezetét. A blokk-kopolimerekben a kemény és a lágy szegmensek egymástól elkülönülő doméneket alkotnak. A kemény szegmens kristályos doménjeit amorf, kaucsukszerű szegmensek kötik össze egymással. Ez a szerkezet hasonlít a más monomerekből felépülő termoplasztikus blokk-kopolimerek szerkezetére.

A kemény szegmens csökkenő arányával az OBC minták feszültség-nyúlás diagramjai a termoplasztikus anyagokra jellemző görbék helyett egyre jobban hasonlítottak az elasztomerek görbéire (4. ábra). A csökkenő rugalmassági modulus és a folyáshatáron mért feszültség mérséklődése összhangban van az egyre kisebb kristályossággal.



4. ábra
Az OBC polimerek
feszültség-nyúlás görbéi



5. ábra
Két OBC polimer és egy
random etilén-oktén kopolimer
ciklikus visszalakulási görbéi

A H12 és H31 OBC 300%-os nyújtást követő 10 perces rugalmas visszaalakulása sokkal kifejezettebb, mint a hozzájuk hasonló sűrűségű és molekulatömegű statisztikus etilén-oktén kopolimeré (5. ábra). Mikroszkópos vizsgálatok igazolták, hogy a nyújtást követő pihentetés után a H12-es minta szferolitós kristályszerkezete ismét regenerálódott.

Összeállította: Pál Károlyné

Swogger, K. W.; Carnahan, E. M. stb.: Eine neue Generation von neuartigen Olefin-Block-Kopolymeren. = GAK Gummi, Fasern, Kunststoffe, 59. k. 12. sz. 2006. p. 766–768.

Manolis Sherman, L.: New olefin block-copolymers stretch TPE processability & cost performance. = Plastics Technology, 57. k. 8. sz. 2006. p. 41–44.

Hiltner, A.; Wang, H. stb.: Festkörperstruktur und Eigenschaften von neuartigen Olefin-Blockcopolymeren. = GAK Gummi, Fasern, Kunststoffe, 59. k. 11. sz. 2006. p. 695–700.

Röviden...

A következő 50 év húzóerői

Nanofröccsöntés

A mikroméretű darabok fröccsöntése után a nanofröccsöntés (nano molding) megvalósítása következik. A miniatürizálás elsősorban az elektronikai és az orvosi alkatrészek gyártásánál jelentkezik igényként. A **Boy** legújabb 12 mm-es csigája a legkisebb a jelenleg kapható fröccsgépek között. Az új modellel 0,0009 g tömegű termékeket lehet előállítani. A kis méretek miatt a forrócsatornás, a terméket eltávolító és kezelő rendszereket is át kell alakítani. Az utóbbiban a sztatikus elektromosságának és a levegőárammal való kifúvásnak lesz szerepe.

Plasztikálás mikrohullámmal

A műanyagok megömlesztésére a jelenlegieknél hatékonyabb módszereket keresnek a fejlesztők. A feldolgozógépek átalakítására számos eredmény született már. A finn **Conenor** cég kónikus extrudere vagy a német **Padeborni Egyetem** által kísérleti szinten kifejlesztett berendezése (a 700 rpm fordulatszámú csiga egy vágatokkal ellátott hengerben helyezkedik el) a betáplált energiát jobban hasznosítja az ismert berendezéseknél. Az *ultraszónikus vibrációnak* és a *mikrohullámú energiának* is van jövője a műanyagok minél kisebb energiával történő megömlesztésében. A vezetőképes polimereknél pedig az indukciós fűtés jöhet szóba.

A felsorolt módszerek, és a ma még nem ismertek forradalmasíthatják a feldolgozó-berendezéseket.

O. S.