

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 polipropilénekkel jelenjenek meg a piacon, amelyekkel az ez előtt a polimer előtt eddig elzárt alkalmazási területekre is be tudtak törni.

Metallocén katalizátorral szintetizált polipropilének

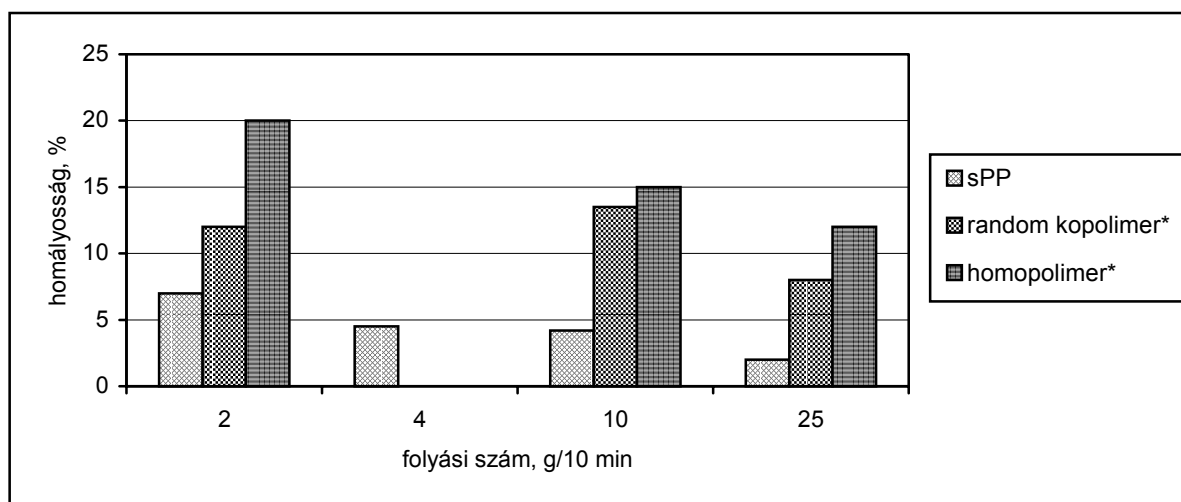
Metallocén katalizátorral már 5–6 éve állítanak elő polipropiléneket, de ezeknek eddig nem volt átütő sikerük, legfeljebb néhány speciális terméket készítettek belőlük. A közeljövőben ez valószínűleg változni fog.

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
Hajlítómódulus	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 készítteteké.

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 irodabehatározások házában 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.

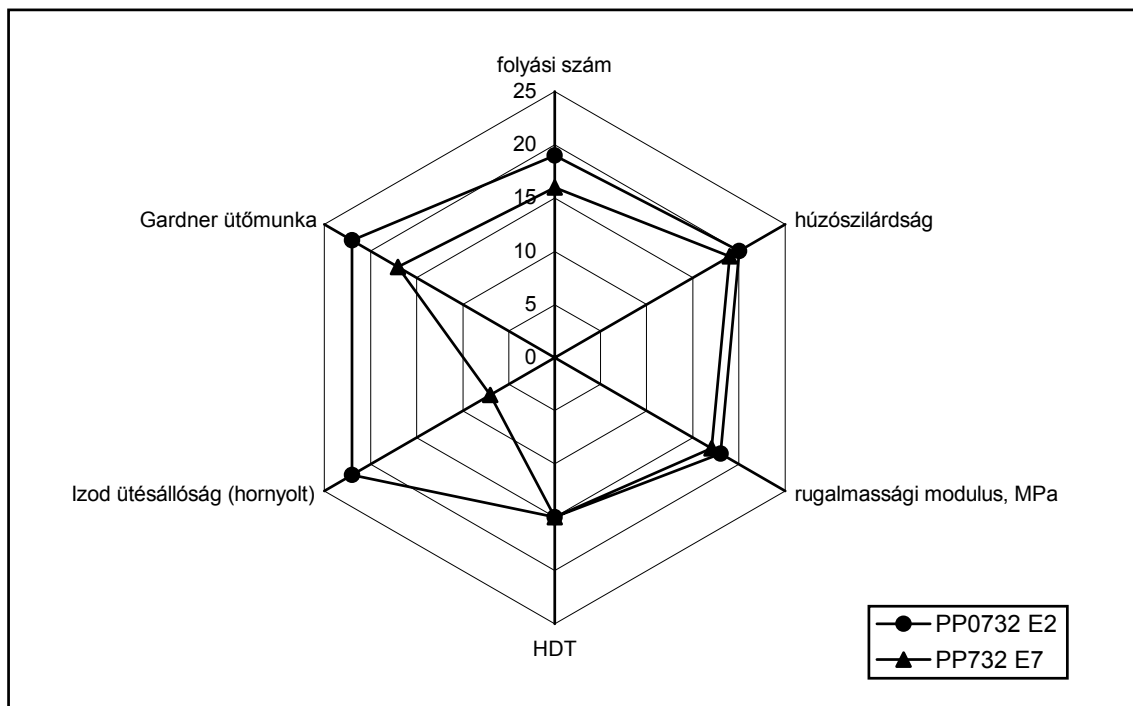
A cég TR-3015-WV, TR-3020-F és TR-3020-C jelű PP-inek folyási száma 1–2 g/10 min, és fűvóformázáshoz vagy hőformázáshoz használhatók. A csomagolóipar és az autógyártás számára ajánlják őket. Könnyen feldolgozhatók, és kedvező a merevség/ütésállóság arányuk.

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 üteskor 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.