

A poliolefinek töretlenül fejlődnek

Felfedezésük után több évtizeddel is töretlen a poliolefinek fejlesztése. Egyre újabb technológiákat és egyre újabb típusokat dolgoznak ki, hogy kielégítsék a fokozódó igényeket. Az alábbiakban egy új technológiát mutatunk be, amellyel az eddigieknél merevebb és egyúttal vegyszereknek jobban ellenálló PE-HD-t lehet előállítani. Ismertetünk két üvegszálás PP-típust is, amelyekkel az autógyártás drágább és nagyobb sűrűségű műszaki műanyagokat tud helyettesíteni.

Tárgyszavak: poliolefinek; PE-HD; üvegszálás PP; új technológia; merevség; feszültségkorrózió; autóalkatrészek; környezetvédelem.

Új technológia multimodális PE-HD előállítására

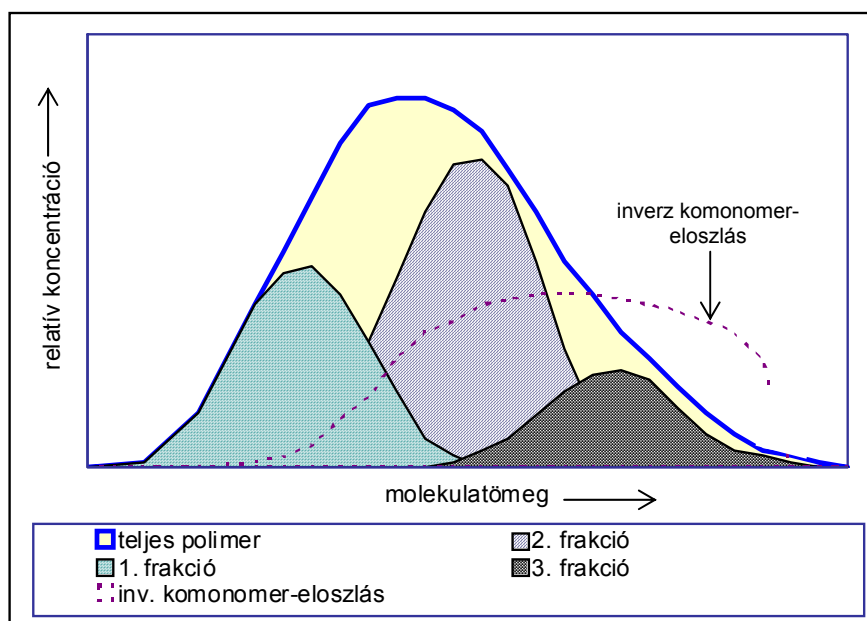
A nagy sűrűségű polietilént (PE-HD) sok éve alkalmazzák fóliagyártáshoz, üreges testek fűtéséhez, csövek extrudálásához, használati cikkek, pl. kupakok, záróelemek fröccsöntéséhez. Folyamatosan törekszenek a polimer tulajdonságainak javítására. Az utóbbi időben a anyagmennyiség csökkentése és a ciklusidő rövidítése került előtérbe, de a felhasználók merevebb, ütésállóbb és vegyszerállóbb, feszültségkorrózióknak jobban ellenálló (ESCR) típusokat is keresnek.

A nagyobb merevség (nagyobb E-modulus) és a feszültségkorrózióval szembeni nagyobb ellenállás egymással ellentétes követelmény. *Ha növelik a polietilén sűrűségét, merevebb lesz, de romlik a vegyszerállósága és fordítva.* A **LyondellBasell** cég azonban megtalálta a megoldást: *Hostalen-ACP (Advanced Cascade Process)* nevű új technológiájával multimodális molekulatömeg-eloszlású PE-HD-t állt elő, amelyet legalább háromféle molekulatömegű és molekuláris felépítésű polietilénfrakció alkot. Egy multimodális PE-HD jellegzetes felépítése a következő (1. ábra):

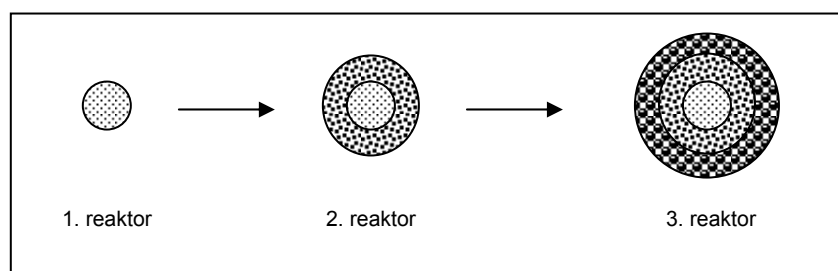
- 1. *frakció kis molekulatömegű PE homopolimer; ez teszi a polimert merevvé, és ennek köszönhető a könnyű feldolgozhatóság;*
- 2. *frakció a homopolimerénél nagyobb molekulatömegű etilénkopolimer; ez adja a jó mechanikai szilárdságot, az ütésállóságot, a jó vegyszerállóságot;*
- 3. *frakció a 2. frakcióénál nagyobb molekulatömegű etilénkopolimer; ez tovább javítja a mechanikai szilárdságot, nagyon magas ütésállóságot és nagyon jó vegyszerállóságot biztosít.*

A *Hostalen-ACP* eljárással előállított multimodális PE-HD rendkívüli tulajdonságait annak köszönheti, hogy a háromféle frakció egymás után ugyanarra a katalizátormagra épül fel (2. ábra), emiatt a polimerben a frakciók eloszlása nagyon homogén,

és egymással jól keverednek. A technológia a LyondellBasell cég korábbi *CSTR* (*Continuous Stirred Tank Reactor*) eljárásának továbbfejlesztése. A polimerizációt három egymás után sorba kapcsolt reaktorban végzik. Mindhárom reaktorban zagyfázisú reakció zajlik; szuszpenziós közegként hexánt használnak. Katalizátort (a cég *Avant* márkanévű Ziegler-típusú katalizátorát) csak az 1. reaktorba adagolnak, emellett ide etilénmonomert és hidrogént vezetnek be. A reakcióelegyhez a 2. reaktorban etilént és komonomerként butánt kevernek, és ugyanezt a monomert és komonomert adják a 3. reaktorba az ide kerülő szuszpenzióhoz. A polimerizációs reakciók 3–10 bar nyomás alatt, 75–85 °C között játszódnak le. A polimer molekulatömegét, molekulatömeg-eloszlását, sűrűségét a katalizátor mennyiségével és a hidrogén, ill. a komonomer adagolási sebességével szabályozzák. A reakcióelegy tartózkodási ideje az egyes reaktorokban 0,7–2,5 óra.



1. ábra
Három különböző molekulatömegű frakcióból felépülő multimodális PE-HD molekulatömeg-eloszlása.
1. frakció: homopolimer, kis M
2. frakció: kopolimer, nagy M
3. frakció: kopolimer, ultra nagy M



2. ábra A polimer részecskék szerkezetének változása a reaktorsorban

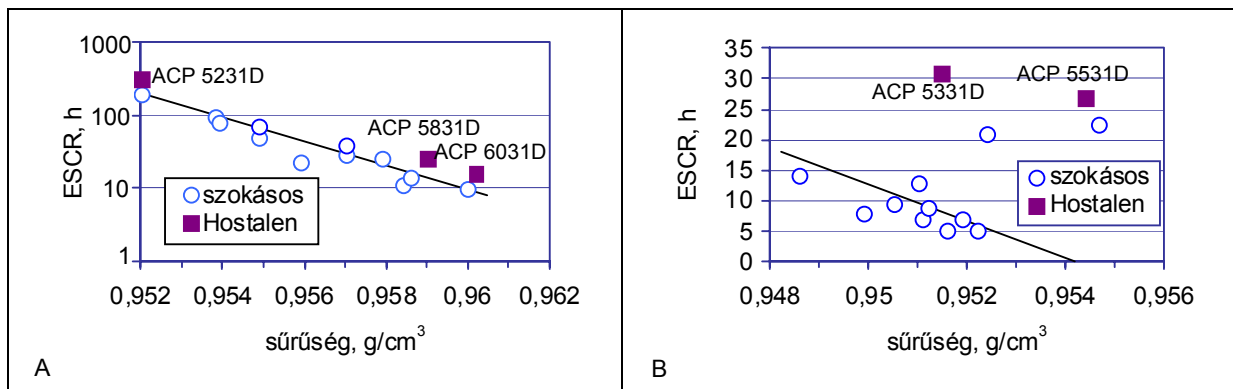
A polimerszuszpenzió a 3. reaktorból egy dekantálórendszerbe jut, ahol elválasztják a polietilénport a hexán oldószerrel, majd a polietilént kétféle szárítás után

extruderben megömlesztik és granulálják. A hexánt visszavezetik a gyártási folyamatba, vagy későbbi felhasználásra tárolják.

A *Hostalen-ACP* technológiával előállított PE-HD típusok gyártásához használt Ziegler-katalizátorok kémiai összetétele nagyon hasonló, ezért a termék- és katalizátorcsere a gyártás megszakítása nélkül, nagyon rövid idő alatt végezhető el. A katalizátorok termelékenységének felső határa kb. *50 kg PE/g katalizátor*. Más PE-HD-t gyártó eljárásokkal szemben az ACP technológiával sokkal rugalmasabban és sokoldalúbban lehet multimodális PE-HD-ket szintetizálni. A három polimerfrakció aránya széles határok között változtatható, ezáltal a polimer tulajdonságai is a felhasználási célnak megfelelően módosíthatók. A komonomertartalom növelésével pl. javítható a polimer feszültségkorrózióval szembeni ellenállása; a kopolimer részarányának növelésével nő az ütésállóság; az ultra nagy molekulatömegű frakció arányának emelésével könnyebbé válik a fúvóformázás.

A *fóliafúvás*hoz szánt *Hostalen-ACP-k* könnyen feldolgozhatók, rendkívül jó a tömlőstabilitásuk, és más fóliatípusú PE-HD-kkel összehasonlítva sokkal egyenletesebb a belőlük készített fóliák vastagsága. A fóliák mechanikai szilárdsága (ejtődárdás eljárással mérve) meghaladja a szokásos PE-HD fóliákét.

Az *üreges testek fúvásához kifejlesztett típusok* nagy sűrűségük és merevségük ellenére is nagyon erősen ellenállnak a feszültségkorróziónak. Ez érvényes a palackgyártáshoz szánt anyagokra, de különösen a kannákhoz és nagyobb tartályokhoz ajánlott típusokra. Az, hogy a sűrűség növekedésével csökken a feszültségkorrózióval szembeni ellenállás, a *Hostalen-ACP* termékekre is igaz, de az azonos sűrűségű polimerek közül az utóbbiak lényegesen felülmúlják a szokásos PE-HD-ket (3. ábra). Nagyobb merevségük és jobb ESCR értékük miatt a *Hostalen-ACP-ből* készített üreges testek falvastagsága csökkenthető, ami által kisebb az anyagigény és könnyebbé válik a termék.



3. ábra A fúvóformázáshoz alkalmazott szokásos PE-HD-k és a Hostalen-ACP-k feszültségkorrózióval szembeni ellenállásának időtartama (a Basell cég palackvizsgálati módszerével mérve) a polimer sűrűségének függvényében

Az új eljárással a komonomert célzottan nagyobb arányban lehet beépíteni a nagy molekulatömegű frakcióba, aminek eredményeképpen növekszik az ilyen *PE-HD-kből*

extrudált csövek ütésállósága és feszültségrepedéssel szembeni ellenállása, csökken a gyors repedésterjedés valószínűsége és javul a csövek vastagságának egyenletessége.

A *Hostalen-ACP-ből* gyártott csövek feszültségrepedéssel szembeni ellenállása abból ered, hogy a komonomert célzottan a hosszú láncú (nagy molekulatömegű) frakcióba építik be. Az *ISO 16770* szabványban előírt FNCT-vizsgálatban (FNCT-Test, full notch creep test) a multimodális ACP-ből készített körkörösön hornyolt próbatestek kétszer olyan hosszú ideig bírják a terhelést, mint a bimodális PE-HD-ből gyártottak.

A jó feldolgozhatóság miatt a *Hostalen-ACP* csőanyagokból könnyű nagy átmérőjű, vastag falú csöveket előállítani, mert kisebb annak a veszélye, hogy extrudálás közben a gravitáció hatására az ömledék a cső alsó fele felé vándorol, és ezáltal egyenetlenné válik a fal vastagsága. Az ACP és a bimodális PE-HD-k nyírósebesség függvényében logaritmikus léptékben felrajzolt ömledékvizkozitációs-görbéi között ugyan csekélynek látszik a különbség, de ez elegendő ahhoz, hogy az előbbieket feldolgozását könnyebbé tegye. Minél kisebb a nyírósebesség, annál nagyobb az ömledékvizkozitáció, és emiatt az ömledékszilárdság is. Mivel a nagy átmérőjű és vastag falú csövek lassan hűlnek le, kis ömledékvizkozitáció esetén megtörténhet, hogy a könnyen folyó ömledék a cső alsó része felé áramlik. Ez a veszély a *Hostalen-ACP* csőanyagok feldolgozásakor sokkal kisebb.

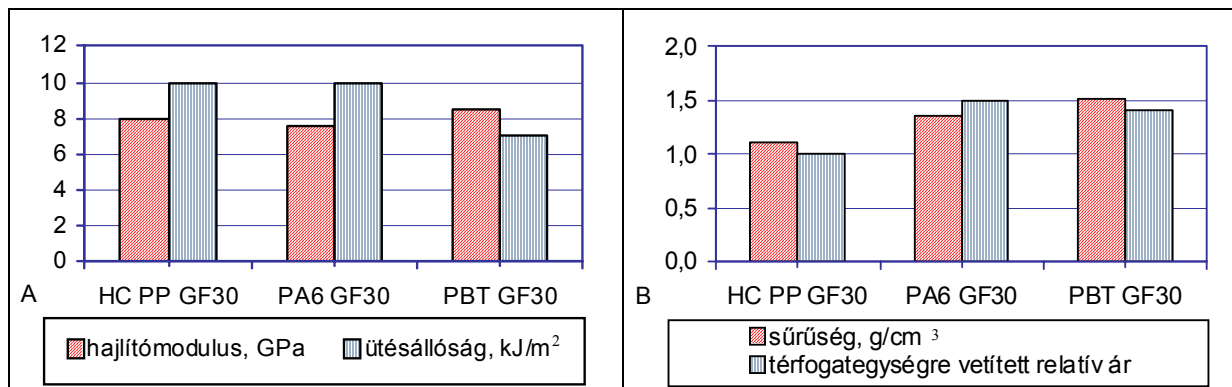
A Basell cég sok éve forgalmazza a *bimodális Hostalen PE-HD-k licencét*, és ma a világon kb. évi 7 millió tonna ilyen polietilén gyártására van kapacitás. A *Hostalen-ACP* eljárás licencét a cég 2009 kezdete óta kínálja a polimergyártóknak. A **Saudi Ethylene and Polyethylene Company (SEPC)** 2009 májusában 1 millió tonna/év kapacitású üzeme megkezdte a termelést, további 1 millió tonnás kapacitás hamarosan megvalósul a Közel-Keleten és Európában épülő üzemekben.

Műszaki műanyagokat helyettesítő polipropilének

A sokoldalú polipropilénnek is egyre újabb változatai jelennek meg a piacon. A fejlesztés egyik iránya a merevebb, műszaki célokra is alkalmas típusok kifejlesztése. Ezt az újabb polimerizációs technológiák teszik lehetővé, amelyekkel pontosabban szabályozható a polimerek molekulaszervezete, és a „standard” PP-k izotakticitása is a korábbiaknál magasabb fokot érhet el. A szabályosabb szerkezet révén a PP-ben nő a kristályos fázis aránya, amit göcképzővel is fokozhatnak. Ha az ilyen PP-eket üvegszállal erősítik, rendkívül nagy modulusú kompaundokat kapnak.

A svédországi **Polykemi AB** (Ystad) *Polyfill PP HC* márkanévvel forgalmaz *magas kristályosságú fokú, üvegszálas PP-eket*, amelyek tulajdonságait az üvegszáltartalom változtatásával a felhasználási célnak megfelelően lehet módosítani. Némelyikük olyan műszaki műanyagokat is helyettesíthet, mint az üvegszálas poliamid (PA) vagy poli(butilén-tereftalát) (PBT), mert mechanikai tulajdonságai hasonlóak vagy akár jobbak is lehetnek (4. ábra). A *Polyfill PP HC* hajlítómodulusa eléri, ütésállósága meghaladja a PA6 fröccsszáraz állapotban mért hasonló értékeit. A PA6 hajlítómodulusa kondicionálás után csökken, ütésállósága nő, ilyen állapotban a nedvességre nem érzékeny *HC PP* valamivel merevebb, a két polimer ütésállósága pedig hasonló.

Az üvegszálas PBT ütészállósága egyértelműen kisebb a *HC PP-énél*. A kisebb sűrűség következtében a *HC PP-ből* készített termékek a PA6-ból készítetteknél 20%-kal, a PBT-ből gyártottaknál 35%-kal könnyebbek.



4. ábra A 30% üvegszálát tartalmazó Polyfill PP HC és az ugyanennyi üvegszálát tartalmazó, kondicionált PA6 és PBT hajlítómodulusa, ill. hornyolt próbatesten mért Charpy ütészállósága (A kép), továbbá sűrűsége és térfogategységre vetített relatív ára (B kép)

Ha az egyes polimerek sűrűségét és 1 kg polimer árát összeszorozzák, megkapják a térfogategységnyi (1 liter) polimer árát. Ennek relatív értékeit a 4/B ábra mutatja. Látható, hogy mindkét műszaki műanyag kb. 1,5-ször drágább a *HC PP-nél*. Ha figyelembe vesszük azt, hogy az üvegszál többbe kerül, mint az alappolimer, és a *HC PP-ben* 5–10%-kal kisebb üvegszáltartalommal is elérhető a hagyományos üvegszál PP-k merevsége, ezáltal is mód nyílik a költségek csökkentésére.

A *HC PP-k* tartós hőállósága is kiemelkedő. A 30% üvegszállal erősített típus terhelés alatti lehajlási hőmérséklete (HDT A és HDT B értéke) 149, ill. 159 °C, Vicat hőállósága 166 °C, ami magasabb, mint egy „közönséges” PP olvadáspontja. Hajlítómodulusa 80 °C-on még eléri az 5800 MPa-t, ami annyi, mint egy ugyancsak 30% üvegszálát tartalmazó hagyományos PP-é szobahőmérsékleten.

A PP homopolimer bomlásának megelőzésére a *HC PP-kbe* speciális adalékkomponenseket visznek be. A hőstabilizátor 150 °C-ig gátolja a hőöregedést. Ezen a hőmérsékleten 1000 óra alatt nem jelentkezhetnek a polimeren a bomlás jelei, ami megfelel az autógyártás követelményeinek is. A gyártó 2000 óra hosszát öregített *HC PP* próbatesteket 150 °C-on, 500 óránként mérte a Charpy ütészállóságot hornyolatlan próbatestenen. Az első csökkenő értékek 1800 óra után jelentkeztek, de a részletes vizsgálatok szerint ezt sem bomlás, hanem átkristályosodás okozta. A PP kompaund teljes lebomlása 4000 órás öregítés után következett be.

Mivel a *Polyfill PP HC-k* nem hajlamosak nedvesség felvételére, átlagos körülmények között nincs szükség a feldolgozás előtti szárításra, amivel villamos energiát és emberi munkát lehet megtakarítani. További megtakarítást jelent a PP-nek a műszaki műanyagokénál alacsonyabb feldolgozási hőmérséklete. A *HC PP-kompaundokba*

bekevert göcképző megrövidíti a kristályosodáshoz szükséges időt, ezért a fröccsöntés ciklusideje rövidebb, mint az ilyen adalékot nem tartalmazó PP kompaundoké.

Javasolt felhasználás pl. görgők, kerekek gyártása bevásárlókocsikhoz (rollátork), játékok, kerti eszközök, gyermekkocsik elemei, amelyek a kompaund kisebb sűrűsége és az üvegszáltartalom lehetséges csökkentése miatt könnyebbek a szokásosnál. Jól hasznosíthatja ezeket a kompaundokat az autógyártás, pl. frontelemek, fényszórófoglalatok, ajtóelemek, motorfedelek előállításához.

A **Borealis** cég ugyancsak fejleszti polipropilénjeit, és egy új termékcsaládjával, a 35% üvegszálat tartalmazó *Xmod PP kompaundokkal* az autógyártást kívánja segíteni. Az *Xmod GB306SAF* típust kifejezetten szívócsőkönyökök gyártására szánja.

2006-ban az autóipar világszerte 50 ezer tonna műanyagból, 25 millió darab szívócsőkönyököt gyártott gépkocsikhoz, és a kereslet évente várhatóan kétjegyű százalékkal növekszik. A könyökök alapanyaga legtöbbször üvegszálal poliamid, PA6-GF30 vagy PA66-GF35. Bár az elmúlt 20 évben ezeket a gépkocsialkatrészeket általánosan elfogadták, a költségek csökkentése és az igények növekedése miatt a polimergyártók folyamatosan törekszenek új, olcsóbb, mégis nagyobb teljesítményű alapanyagok előállítására.

Az *Xmod* PP-*ket* szabadalmaztatott technológiával gyártják. Jellemzőjük a jó rezgésállóság, a nagy mechanikai szilárdság és a kitűnő vegyszerállóság. A húzómodulus hőmérsékletfüggése versenytársaiéval összehasonlítva az *5/A* ábrán látható. Az *Xmod* PP-kből készített szívócsőkönyökök -40 és +120 °C között üzemeltethetők. Az ilyen könyököket elsőként a **Volkswagen** cég kezdte beépíteni atmoszférikus nyomáson dolgozó 1,4 és 1,6 literes benzinmotorjaiba. A brit **Mahle Filter Systems** cég 2009 márciusa óta szállítja a könyököket az autógyárnak

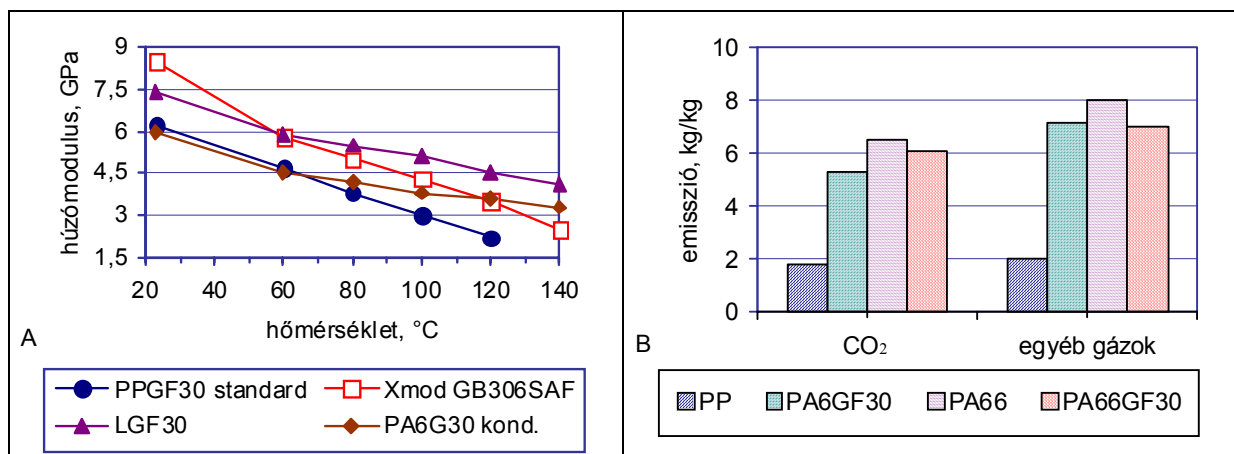
Ma a világon gyártott gépkocsik többségébe műanyag szívócsőkönyököket építenek be, mert ezek levegőáteresztése optimális, alakjuk tetszőleges lehet (ezáltal helykihasználásuk nagyon kedvező), és nem elhanyagolható szempont, hogy könnyebbek és olcsóbbak, mint a fémből készített hasonló alkatrészek. A poliamidnak azonban vannak hátrányai: nedvességfelvétele miatt üzem közben is változnak a tulajdonságai, ezért a darabokat túldimenzionálják, és az üvegszálal poliamidok a műanyagok között viszonylag nehezek, sűrűségük 1,36–1,40 g/cm³.

Ma már fontos szempont a termékek környezetre gyakorolt hatása is. Nem mindegy, hogy a gépkocsi gyártására mennyi anyagot és energiát fordítanak, és hogy a gyártás és az üzemeltetés alatt mennyi atmoszférát károsító gáz kerül a levegőbe. *Az EU célkitűzése, hogy 2014-től kezdve egy gépkocsi CO₂-emissziója ne haladja meg a 130 g/km-t.* Becslések szerint 100 kg gépkocsitömeg mozgatásához kilométerenként 0,5 l benzinre van szükség. Mivel minden liter benzin elégetése 2,32 kg CO₂-emisszióval jár, a gépkocsi tömegében elért legkisebb tömegcsökkenésnek is jelentősége van. Az *Xmod* PP-ből fröccsöntött és vibrációs hegesztéssel összeépített szívócsőkönyökök 15%-kal könnyebbek, mint a korábban üvegszálal poliamidból készítek voltak.

Az *Xmod* könyökök 5 dB-lel halkabbak; hosszú időtartamú hőállóságuk, vegyszerállóságuk valamennyi üzemanyaggal szemben – közöttük a bioüzemanyaggal és

az etanollal szemben is – kitűnő, és tulajdonságaik nedvesség hatására sem változnak. Az alapanyag 1,18 g/cm³-es sűrűsége miatt egy-egy könyök tömege mindössze 2 kg. A fejlesztés során a **Borealis** és a **Mahle** cég szorosan együttműködött, előzetes tanulmányokat végeztek CAD technikával, amelyeket laborvizsgálatok és gyakorlati próbák követtek. Már az első vizsgálatok bizonyították, hogy az anyagváloztatás miatt csak csekély mértékben kell módosítani a darabot és a gyártószerszámot. Az alapanyagot a várakozásnak megfelelően nem kell szárítani, a fröccsöntés ciklusideje hasonló a korábbiéhoz, a plasztikálást és a fröccsöntést azonban alacsonyabb hőmérsékleten lehet végezni.

A kisebb anyagigény, a könnyebb feldolgozás és az olcsóbb alapanyag a PA-ból gyártott alkatrészekhez képest 20%-kal csökkenti a gyártási költségeket. A PP gyártása a poliamidokénál 40%-kal kevesebb energiát és 80%-kal kevesebb vizet igényel. A CO₂-emisszió harmadával, a nitrogén-oxidok ötödével kevesebb (beleértve a szállítást, a direkt és indirekt emissziót, pl. az áramtermelését is).



5. ábra Szívócsőkönyök gyártására használt anyagok húzómodulusának hőmérsékletfüggése (A kép), ill. a PP és néhány PA-típus hatása a környezetre (B kép)

A VW-nek szállított szívócsőkönyököket a cégnél alapos vizsgálatnak vetették alá, és azok minden tekintetben megfeleltek a követelményeknek. Meghatározták a CO₂ és az egyéb üvegházhatású gázok emisszióját a granulátumtól a késztermékig terjedő életszakaszban, és az *Xmod* itt is legyőzte versenytársait (5/B ábra). A siker nyomán jelenleg turbómotorokba szánt könyökök kifejlesztésén dolgoznak, de más alkatrészek gyártására is szóba jöhet ez az új anyag.

Összeállította: Pál Károlyné

Müller, W.; Damm, E.: Vielseitig und flexibel = Kunststoffe, 99. k. 10. sz. 2009. p. 49–53.

Eriksson, H.: Leichter Heißsporn = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 88–90.

Zängerl, F.: Leichter, umweltverträglicher und kostengünstiger = Kunststoffe, 99. k. 11. sz. 2009. p. 91–93.