

Áttekintés a polietilénfélék népes családjáról. 1. rész

A polietilén 80 év óta jelen van a műanyag-feldolgozó üzemekben. Ez alatt az idő alatt kialakult egy, a polietilének nagyon sok változatából álló polimercsalád. A hosszú idő alatt összegyűjtött tapasztalatok alapján azt lehetne gondolni, hogy a feldolgozók mindent tudnak erről a műanyagfajtáról, és könnyedén ki tudják választani egy adott feladathoz az optimális típust. Michael P. Sepe, egy műanyagokkal és azok feldolgozásával foglalkozó nemzetközi globális amerikai tanácsadó cég tulajdonosa rádöbbsent arra, hogy ez koránt sincs így. A rosszul kiválasztott alapanyagból pedig csak gyenge minőségű vagy használhatatlan terméket lehet gyártani. Ezért – 40 év alatt összegyűjtött ismeretei, gyakorlata és tapasztalatai alapján – cikksorozatában próbálja elmondani mindazt, amit a polietilénektől tudni kell. Erre támaszkodva igyekszünk ezt a hazai feldolgozók számára közvetíteni.

Tárgyszavak: polietilének; áttekintés; PE-HD; PE-LD; PE-LLD; technológiák; katalizátorok; tulajdonságok; molekulatömeg; sűrűség.

A polietilének van egy minden más műanyagtól eltérő jellemvonása: *sűrűsége széles tartományt képez.* Valamennyi más műanyag sűrűsége (hozzáadott idegen anyagok nélkül) a polimer megváltoztathatatlan sajátossága, a polikarbonáté 1,19–1,20, a polipropiléné 0,898–0,905, a poli(butilén-tereftalát)-é 1,31 g/cm³. A PVC sűrűségét a hozzáadott lágyító, számos más polimer sűrűségét az ütésállóságot növelő adalék csökkenti; az erősítő- és töltőanyagok általában növelik a sűrűséget. *A polietilének sűrűsége 0,86–0,97 g/cm³ között változhat anélkül, hogy molekulaszervezetük változna,* emellett a különböző sűrűségű polietiléneknek nagyon eltérő egyéb tulajdonságai lehetnek.

A PE-fajták kifejlesztése

A legtöbb polimer – számos tudományos felfedezéshez hasonlóan – valamilyen hibának, balesetnek vagy véletlennek köszönheti létét. Az első polietilén annak, hogy egy kutatócsoport különféle nagy nyomás alatti gázokkal végzett kísérletei során azt észlelte, hogy ha etilénnel dolgoznak, az etilén polimerláncokat képez. Hat évig tartott, míg ebből ipari technológia lett, amely mai szemmel nézve a magas hőmérséklet és nagy nyomás miatt nehézkes és kis hatásfokú volt. Az ezzel a technológiával gyártott terméket sokáig nagy nyomású polietilének nevezték, (amikor már volt másfajta polietilén is), ma ennek a fajtának a neve kis sűrűségű polietilén (PE-LD). Későbbi vizsgálatok eredményeképpen derült ki, hogy ebben a PE-ben a hosszú polimerláncokon ugyancsak viszonylag hosszú elágazó oldalláncok vannak. Ezek megakadályozzák, hogy az egyes molekulák gerincláncai egymás közelébe kerüljenek, és közöttük kötések alakuljanak, azaz hogy a polimerben kristályos fázis alakuljon ki. Emiatt

ez a PE-fajta kevésbé terhelhető, kicsi a szilárdsága és a merevsége. Kezdetben főképpen huzal- és kábelbevonatokat készítettek belőle, ahol a polimer rugalmassága pozitív hatású volt. Amikor azonban 22 literes tartályokat is ebből fröccsöntöttek, amelyekbe 20–25 kg anyagot töltöttek, az egymásra 2–3 sorban felhalmozott tartályok összerogytak. A PE alkalmazása ezért az 1940-es évektől az 1950-es évek közepéig meglehetősen korlátozott volt.

1954-ben Karl Ziegler és Giulio Natta felfedezte az olyan katalizátorokat, amelyekkel extrém magas hőmérséklet és nyomás nélkül lehet etilént polimerizálni. Kiderült, hogy ennek a polimernek kevesebb és rövidebb oldalláncai vannak („lineárisak”), molekulái ezért szabadabban mozoghatnak, közöttük kötések, ennek nyomán kristályos szerkezetű fázisok képződhetnek. Emiatt a polimer sűrűsége is növekszik. Ezért az első időkben kis nyomású polietilénnek nevezett fajtának a mai neve nagy sűrűségű polietilén (PE-HD). Ennek kisebb az ütésállósága alacsony hőmérsékleten, de a belőle készített megtöltött 22 literes tartályok már biztonságosan egymásra halmozhatók.

Egy évvel korábban a Phillips Petroleum kutatói is kifejlesztettek egy hasonló technológiát, de peres eljárások és technológiai nehézségek miatt 1980-ig ebből nem lett ipari eljárás (bár a technológiát a szakirodalom ma is Phillips eljárásaként tartja számon), miközben a Ziegler-Natta eljárást 1963-ban kémiai Nobel díjjal ismerték el.

Az ún. átmeneti fémes katalizátorokra épülő technológia bevezetése után a polietilén-gyártás világszerte gyorsan növekedett. Ezzel az eljárással nagyon eltérő tulajdonságú, 0,91–0,97 g/cm³ közötti PE-eket tudtak szintetizálni.

A következő lépcsőfokra az iparág az 1970-es évek végén lépett: megjelent a lineáris kis sűrűségű polietilén (PE-LLD), amelynek oldalláncait tudatosabban lehetett előre megtervezni, mint a PE-LD-ét.

Új forradalmi újdonságként a Hamburgi Egyetemen 1977-ben Walter Kaminsky felfedezte a metallocén katalizátorokat. Nem volt könnyű és egyenes ezeknek az útja, de az 1990-es évek végén és a 2000-es évek elején olyan polietiléneket állítottak elő, amelyeket korábban lehetetlennek tartottak volna. A metallocén katalizátorokkal szintetizált PE-k feldolgozása nehezebb volt, mint a Ziegler-Natta katalizátorokkal készített PE-LLD-ké, de miután a feldolgozók megtanulták, hogyan kell velük bánni, a termékek tulajdonságainak javulása elképesztő volt. A fóliák falát drasztikusan lehetett vékonyítani úgy, hogy alkalmazhatóságuk nem szenvedett csorbát. A fóliák átlátszósága, dárdás ütőszilárdsága, szilárdsága tovább javult.

Az új katalizátorokkal a polimerizálást sokkal szorosabban lehetett kézben tartani, mint korábban bármikor. Olyan új polimereket tudtak gyártani, amelyek sűrűsége 0,86 g/cm³-ig csökkent. Egy nagyon csekély mértékben kristályosodó új polimerfajta született, amelyet plasztomernak neveztek el. Ezek a plasztomerek kétszer olyan rugalmasak és szívósak, mint a poli(etilén–vinil-acetát) (EVA) kopolimer, de kisebb a sűrűségük és ömledéküknek jobb a hőstabilitása.

A fejlesztés eredményeképpen a piacon hozzáférhető számtalan PE-típus között a termékhez optimálisat nem könnyű kiválasztani. A töltetlen és adalék nélküli PE-fajták egyes változatait általában molekulatömegük szerint különböztetik meg. A nagyobb molekulatömegű változatok tulajdonságai általában jobbák, de nehezebben dolgozhatók fel, mert nagyobb az ömledékviszkozitásuk, amelyre a feldolgozó üzemben többnyire az ún. folyási szám vagy meltindex utal.

Feltétlenül figyelembe kell venni azonban a kiválasztáskor a PE sűrűségét, amely jelentősen befolyásolja az anyag tulajdonságait. Két jellemző alapján könnyebb a választás, de még nem szavatolja a választás hibátlanságát. A döntéskor azt is tudni kellene, hogy hogyan

hat a PE tulajdonságaira a molekulatömeg és a sűrűség együttesen, nem is szólva a molekulatömeg-eloszlásról.

A polietilének két meghatározó tulajdonsága a molekulatömeg és a sűrűség

A polietilének molekulatömege és sűrűsége, ill. azok viszonya teszi lehetővé, hogy az egyes fajtákon belül nagyon különböző tulajdonságú PE-típusokat állítsanak elő. *Valamennyi polimernek a molekulatömeg a legfontosabb jellemzője.* A nagyobb molekulatömeg általában jobb tulajdonságokat eredményez.

A molekulatömeg

A molekulatömeg alapvetően határozza meg a polimer szívósságát. (Angol neve ennek a tulajdonságnak „ductility”, amely a szótárak szerint alakíthatóság, hideg alakíthatóság, nyújthatóság, nyúlás mértéke; pontos magyar megfelelője nincs, jobb híján „szívósság”-ként utalnak rá.) Minél nagyobb egy polimer átlagos molekulatömege, annál jobb az ütésállósága. Egy polimer ezen sajátosságát azonban nehezen lehet megismerni az adatlapokból, mert a legtöbb ütésállósági vizsgálatot előre meghatározott sebességű ütéssel, szobahőmérsékleten végzik, és a közölt adatokból nem lehet megbecsülni, hogy más hőmérsékletű környezetben és más ütőenergiával szemben hogyan viselkedne az adott anyagból készített termék. A bizonytalanságot tovább növeli, hogy a fröccsöntött termék beömlésének helye és kondicionálása is befolyásolja az ütésállóságot.

A szívósság megítélésére gyakran alkalmazzák a húzóvizsgálatot, amellyel a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást mérik. Meghatározzák a rugalmas és a rideg törés határhőmérsékletét, ahol jobban érvényesül az átlagos molekulatömeg és a sűrűség közötti összefüggés.

A nagyobb molekulatömeg számos más tulajdonságra is pozitív hatással van; ilyen a dinamikus terhelés okozta elfáradás és a környezeti feszültségrepedezés-állóság (ESCR, environmental stress-crack resistance).

A molekulatömeget alapvetően a polimert alkotó molekulaláncok hossza határozza meg. A polietilénket alkotó molekulák alapegysége egy két szénatomból és négy hidrogénatomból álló kémiai szerkezet $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, amelynek molekulatömege 58 g/mol. A lánc hosszát ezeknek az egységeknek a száma (erre utal a zárójel melletti „n”) jelzi. Ahhoz, hogy egy ilyen kémiai struktúra a polietilénkre jellemző tulajdonságokat viselje, legalább 550–700 egységből kell állnia, azaz molekulatömegének 15 000–20 000 g/mol-nak kell lennie. A felső határt az ultranagy molekulatömegű polietilének (UHMWPE, ultra-high-molecular-weight polyethylene) képezik, amelyek átlagos molekulatömege legalább 3 millió g/mol és minden egyes molekulaláncuk legalább 100 000 ismétlődő etilénegységet tartalmaz.

A polietilének alaposabb megismerésekor kiderült, hogy gyakorlatilag valamennyi típus valójában különböző hosszúságú polimerláncok keveréke, és az átlagos molekulatömeg mellett a molekulatömeg megoszlása is jelentősen befolyásolja a PE tulajdonságait és feldolgozhatóságát. A molekulatömeg-megoszlás mérése azonban időigényes munka és speciális berendezést igényel.

Ipari alkalmazáshoz bevezették az ún. folyási szám vagy meltindex mérését, amely egyszerűen és gyorsan meghatározható. Ez a mutatószám a polimer egy szabványban előírt méretű függőleges henger alsó nyílásából kifolyó, meghatározott hőmérsékletű és terhelés alatti polimerömladék kifolyási sebessége g/10 min (tömeg szerinti folyási szám), ill. $\text{cm}^3/10 \text{ min}$

(térfogat szerinti folyási szám) egységben megadva. A legtöbb PE folyási számát 190 °C-os ömledék-hőmérsékleten 2,16 kg terheléssel mérik. (Meg kell jegyezni, hogy kezdetben a mindenkori a kifolyó ömledék tömegét mérték, a mért értéket angolul melt flow indexnek vagy rövidítve MI-nek vagy MFI-neveztek; jelenleg a *tömeg szerinti folyási szám* neve *melt mass flow rate, MFR*; a később bevezetett *térfogat szerinti folyási szám* neve eleinte melt-volume index, MVI volt, ma *melt volume-flow rate, MVR*. Az összeállító megjegyzése).

A folyási számot elsősorban az átlagos molekulatömeg határozza meg. A vékony falú termékek fröccsöntésére szánt, nagy folyóképességű (akár 200 g/10 min folyási számú) típusoknak kicsi az átlagos molekulatömege, a kis folyási szám nagy molekulatömegre utal. A fúvóformázással feldolgozható polietilének folyási száma 1 g/10 min-nél is kisebb.

A nagyon nagy molekulatömegű, de UHMWPE-nek nem minősíthető, 190 °C hőmérsékleten és 2,16 kg terhelés alatt egyáltalán nem folyóképes PE-ket ezért 10-szeres nyomással, 21,6 kg terheléssel mérik. Ezt az adatok megadásakor ki kell hangsúlyozni. A *nagy terheléssel mért folyási szám elnevezése high-load melt index, HLMI* (a fenti újabb elnevezési formák szerint talán *HLMFR* és *HLMVR*. Az összeállító megjegyzése.)

Néhány évvel ezelőtt történt, hogy egy feldolgozó 18 g/10 min folyási számú polietilént rendelt, amelyből nagy méretű vödröket gyártottak. Tévedésből 18 g/10 min HLMI folyási számú polimert szállítottak neki, amelyet gyanútlanul betöltött a gépbe. A tévedés elég nagy galibát okozott az üzemben.

Minden más polimerben csak a molekulatömeg változtatásával lehet egyensúlyt teremteni a feldolgozhatóság és a kívánt tulajdonságok között. A szívósságot ütészálló adalék hozzákeveréssel lehet növelni, de ez hátrányosan hathat a szilárdságra, a modulusra, a dinamikus terhelhetőségre. A molekulatömeg növelése az egyetlen eszköz ahhoz, hogy növeljék a polimer ütészállóságát a felsorolt negatív hatások nélkül.

A sűrűség

A polietilénekben van még egy eszköz a tulajdonságok egyensúlyának megváltoztatására, és ez a sűrűség. Ez nem a láncok hosszától, hanem a formájától függ. A nagy sűrűségű polietilének ritka és rövid oldalláncokat hordozó lineáris láncmolekulái egymáshoz tudnak simulni, össze tudnak tapadni, és a szorosan egymással összekapaszkodó molekulák szilárdabbá, merevebbé, hőállóbbá teszik a polimert. A kis sűrűségű polietilének elágazó láncai a gyártástechnológiától és az alkalmazott katalizátoroktól függően lehetnek hosszabbak vagy rövidebbek, de mindenképpen akadályozzák a PE-HD-hoz hasonló tömör, kristályos szerkezet kialakulását, ezért sűrűségük is kisebb.

Ez könnyen belátható, a műanyagiparban azonban még mindig meglehetősen sok a félreértés a molekulatömeg és a sűrűség hatása ügyében. Pedig a dolog világos: a molekulatömeget az egyes polimerláncok hossza határozza meg, a sűrűséget pedig a láncok közötti távolság, ill. a kitöltetlen tér nagysága. A két jellemző egymástól független, és külön-külön szabályozható. Tévedés, hogy a nagy molekulatömegű PE-k egyúttal nagy sűrűségűek is, a kis molekulatömegűek pedig kis sűrűségűek. Ugyanolyan átlagos molekulatömegű két PE sűrűsége jelentősen eltérhet egymástól és ugyanolyan sűrűségű két PE átlagos molekulatömege között is lehet nagy különbség. Az a lehetőség, hogy mindkét tulajdonságot a polimerizációban előre meg lehet határozni, nagy odafigyelést és precizitást követel.

A hibásan kiválasztott sűrűségű polietilénből gyártott termék kellemetlen meglepetéseket okozhat a felhasználónak. Ezt jól bizonyítja néhány ilyen történet.

Az első esetben egy italokat kiadó automata gép poháradagolójához az 1970-es években olyan kör alakú kefeszerű eszközt terveztek, amely a pohársor alsó poharát alulról fogta meg és húzta le fölötte lévő pohárról. Ezt az eszközt nyolcfézszes szerszámban gyártották. A szerszámból a termék egyik oldalán műanyag sörtéket viselő szalagok jöttek ki, amelyet kör alakúra hajlítottak. A poharak aljára illő eszköz feladata az volt, hogy egy-egy poharat lehúzzon, amely az italt betöltő cső alá került. Az ilyen automaták abban az időben nagyon modernnek tündek, és számos közintézmény megvásárolta őket. A poharakat adagoló eszköz gyártója ugyanebben az időben 18 és 7,5 literes vödröket is fröccsöntött egy 7 g/10 min folyási számú PE-HD-ből, és mivel a poháradagoló eszközt is polietilénből kellett készítenie, észébe sem jutott, hogy ahhoz ne ezt a vödrökhöz használt alapanyagot használja. Nem is volt semmi baj, az adagoló működött, a vásárlók meg voltak elégedve. Jó néhány hónap is eltelt, amikor az eszköz tervezője egy ilyen működő automatában vásárolt italt és valami rendellenes jelenséget észlelt. A poháradagoló egyszerre két poharat vett le és abban szolgálta fel az italt. Kiderült, hogy minden automata dupla pohárba csurgatta az italt, amit a vásárlók nem vettek észre, vagy nem is érdekelte őket. A sörték ugyanis túl merevek voltak, túl nagy nyomást gyakoroltak az alsó pohárra, ami miatt a felette lévő is lecsúszott a pohártartóról. A botrány elkerülhetetlen volt. A merev, kristályos PE-HD-t egy rugalmasabb PE-LD-re cserélték ki, amellyel megoldották a problémát. A vizsgálatok alatt azt is észlelték, hogy a merev PE sörték a használatban meglehetősen megkoptak, részecskék belekerülhettek az elfogyasztott italokba is, bár ilyen panasz a gyártók megkönnyebbülésére nem merült fel.

Ez a példa jól mutatja, hogy a sűrűség hatással van a polietilén mechanikai tulajdonságaira. A nagy sűrűségű polietilén erősebb és merevebb, mint a kisebb sűrűségű PE-LD, de kevésbé szívós. A PE-HD felülete emellett keményebb és átlátszóbb a PE-LD-nél bármilyen falvastagság mellett. Hőállóságuk is eltér. A PE-HD magasabb hőmérsékleten jobban megőrzi eredeti tulajdonságait, mint a PE-LD és olvadáspontja is 30 °C-kal magasabb a PE-LD-énél. A PE-LD ezzel szemben alacsony hőmérsékleten kevésbé törékeny.

A sűrűség viszonylag kis változása is jelentős tulajdonságváltozásokat válthat ki. A sűrűségváltozás akaratlanul is bekövetkezhet. Egy feldolgozó 0,962 g/cm³ sűrűségű, a polietilének felső határa közelében lévő PE-ből fröccsöntött valamilyen alkatrészt, amelyet egy olyan eszközbe építettek be, ahol folyamatos mechanikai feszültség hatott rá. Az alkatrészek egy kisebb részében környezeti feszültségrepedezést észleltek, ami miatt egy szelep csepegni kezdett. Kiderült, hogy a feszültségrepedezés fokozódik, ha az eszköz egy bizonyos szappanoldattal érintkezik. Kiszertelt és feszültségmentes állapotban ugyanennek a szappanoldatnak hatására az alkatrészek kevesebb, mint 1%-án észleltek ESC jelenséget, beszerelés után a jelenség 25%-on mutatkozott. A környezeti feszültségrepedésre az amorf polimerek érzékenyebbek, mint a kristályosabbak, ezért furcsa volt, hogy egy ilyen nagy sűrűségű polimerben fedezték fel ezt a meghibásodást. A vizsgálatok során kiderült, hogy a cég az alkatrészeket általában természetes színben, pigment hozzáadása nélkül fröccsöntötte. Egyik vásárlója azonban színes változatot rendelt. A feldolgozók a színezék hozzáadásakor nem gondoltak arra, hogy az bármilyen módon kihathat a termék tulajdonságaira. Ebben az esetben kiderült, hogy a mesterkeverék hordozóanyaga egy 0,920 g/cm³ sűrűségű PE-LLD volt, amely 0,953-ra csökkentette az alappolimer sűrűségét, amely elegendő volt az érzékenyítéshez.

Összeállította: Pál Károlyné

Sepe, M: Fundamentals of Polyethylenes, 1-2-3 = Plastics Technology online, 2019. 9. 10., 11. www.ptonline.com