

## Áttekintés a polietilénfélék népes családjáról. 2. 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 polimer család. A hosszú idő alatt összegyűjtött tapasztalatok alapján azt lehetne gondolni, hogy a feldolgozók mindent tudnak erről a műanyag-fajtáról, 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 termék lehet gyártani. Ezért – 40 év alatt összegyűjtött ismeretei, gyakorlata és tapasztalatai alapján – cikksorozatában próbálja elmondani (majdnem) mindazt, amit a polietilénektől tudni kell. Erre támaszkodva igyekszünk ezt a hazai feldolgozók számára közvetíteni. A cikksorozat 1. része a MISZ 2019. 6. számában jelent meg, a 2. rész – egyúttal a sorozat befejezése – ebben a számban olvasható.

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

### Esettanulmány: a rosszul kiválasztott polietilén nagy bajok forrása lehet

A publikáció első részében a szerző már hangsúlyozta a feldolgozott polietilén sűrűségének fontos szerepét a termék minőségében. A következőkben egy olyan történetet tesz közzé, amelyben a sűrűség mindössze 0,6%-os megváltozása okozott súlyos gondokat és nehezen felismerhető hibát.



1. ábra Az északi országok vidéki területein a háztartási gépekhez hozzátartozik a hómaró is

Az északi országokban a háztartási gépek között a fűnyíró mellett hozzátartozik egy kisméretű hómaró is (1. ábra). Ezek kisméretű üzemanyagtartályait többnyire PE-HD-ből gyártják. De míg a gépkocsikba szánt üzemanyagtartályoknak nagyon szigorú előírásoknak kell megfelelniük, ezért záróréteget is tartalmazó többrétegű szerkezettel gyártják őket, a háztartási gépek tartályait legtöbbször két félként fröccsöntik, és a két részt még teljes lehűlés előtt, a fröccsszerszámban hegesztik össze. Ezeknek a kis tartályoknak nagyon különböző lehet az alakja, de gyártástechnológiájuk nagyon hasonló.

Az ilyen kis tartályokat az 1990-es években Észak-Amerikában egységesen egy 4,0 g/10 min folyási számú és 0,946 g/cm sűrűségű PE-HD-ből gyártották. Ez a sűrűség a PE-HD-nek nevezhető polietilének alsó határértéke körül van, és azzal az átlagos molekulatömeggel kombinálva, amelyet a folyási szám képvisel, szavatolta a tartály hosszú időtartamú terhelhetőségét és szívósságát. Ennek az alapanyagnak a gyártását azonban a szállító megszüntette, és helyette egy azonos folyási számú, de valamivel nagyobb átlagos molekulatömegű (kisebb, 2,2 g/10 min folyási számú) PE-HD-t kínált a tartályok gyártóinak. A gyártók azonban gyakran azt gondolják, hogy a kisebb folyási számú anyag csak a nyomás növelésével képes jól kitölteni a szerszámot, egy másik, 4,0 g/10 min folyási számú és 0,952 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű PE-HD alkalmazása mellett döntöttek.

Az átállás sikeresnek tűnt. Kb. egy év után azonban a gépekbe beépített tartályokon repedések jelentkeztek. Több hónapig próbálták a hiba okát felderíteni, a munkába számos erre szakosodott szervezetet vontak be, a témával a fogyasztók védelmét biztosító szervek is foglalkoztak. Feldolgozóüzemek zártak be, mások a nagy kockázat miatt nem vállalták tovább a kisméretű tartályok gyártását. A kutatások végül kiderítették, hogy a hiba abból adódott, hogy az új anyag sűrűsége mindössze 0,006 g/cm<sup>3</sup>-rel nagyobb volt a korábbi anyagénál.

Kiderült, hogy a hibát környezeti hatásokra bekövetkező feszültségrepedezés (ESC, environmental stress cracking) okozta. A mechanikai feszültség által kiváltott mikrorepedések növekedését ugyanis bizonyos vegyi anyagok felgyorsítják. Hogy mennyire, a függ az anyag tulajdonságaitól, a termék formájától, összeépítésétől és a termék környezetétől.

A fröccsöntött termékekben mindig marad belső feszültség. A nyomás és a folyási sebesség változásai, a szerszámkitöltés, a hűtés okozta térfogatváltozás a legjobban megtervezett darabokban is feszültségforrásokként hatnak. A PE-HD a tömegműanyagok között a legerősebben kristályosodó polimer. A kristályosodás sebessége a hűtés folyamán felgyorsul. Mivel a PE-HD üvegesedési hőmérséklete ( $T_g$ )  $-130\text{ }^\circ\text{C}$ , a Földön az Antarktiszon mért legalacsonyabb hőmérséklet pedig  $-98\text{ }^\circ\text{C}$ , a PE-HD bárhol a világon képes kristályosodni, ameddig csak létezik.

Szerencsére kristályos fázisának legnagyobb hányada 48 óra alatt kialakul, majd a következő 4–6 hét alatt lejátszódik az utókristályosodás is, de bizonyos mértékben mindig bekövetkezhethet, meleg környezetben viszonylag gyorsan. Ezért lehet a PE-HD-t forró lappal hegeszteni, amikor a felmelegített, majd összenyomott felületek néhány perc alatt összeolvadnak, majd lehűtve összeépülnek. A frissen fröccsöntött kisméretű tartályok két felének összenyomása után a hűtés okozta zsugorodás a hegesztési varratban belső feszültségeket hoz létre.

A tartályba töltött benzin behatol a belső feszültség miatt kialakuló mikrorepedésekbe. A polietilén apoláros anyag, ezért képes az üzemanyagokban található apoláros szénhidrogéneket abszorbeálni. Vizsgálatok bizonyítják, hogy akár 7–8% benzint is fel tud venni, aminek hatására szilárdsága és modulusa 50%-kal csökken. Eközben méretei is növekszenek. Ez újabb feszültséggel jár.

A tartályok vizsgálata során megfigyelték, hogy a repedés mindig az alsó félen képződik, ahol a tartály benzinnel erőteljesebben érintkezik. A repedés a meleg hegesztés közelében alakul ki. Csak bizonyos formájú tartályon alakultak ki repedések. Magasabb hőmérsékleten végzett gyorsított vizsgálatokkal azt is megállapították, hogy bizonyos formájú tartályok egyáltalán nem repednek meg. Ennek alapján sikerült tisztázni azt, hogy a jelenséget egyértelműen környezeti feszültségrepedezés okozza.

A polietilén az ESC jelenséggel szemben a sűrűség növekedésével érzékenyebbé válik. A kisebb sűrűségű típusokban az amorf fázis képes elnyelni a feszültségnövekedés okozta energiát. Ha nagyobb a sűrűség, csökken az amorf fázis aránya, emiatt a polimer szilárdsága és merevsége növekszik, szívóssága viszont csökken. A kisebb sűrűségű polietilének hosszabb ideig tűrik a feszültséget, mielőtt megrepednének. A nagyobb sűrűségűek merevebbek, hamarabb eltörnek.

A sűrűség és a molekulatömeg egymásra hatásának nem ismerete miatt a hatóság közel volt ahhoz, hogy a kis tartályok gyártásában is előírja a sokrétegű fal alkalmazását, ami erősen megnövelte volna azok költségeit. Szerencsére egy alapanyaggyártó kifejlesztett egy 3,3 g/10 min folyási számú és 0,945 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű típust. Kiderült, hogy a valamivel kisebb folyóképességű, és a majdnem korábbival azonos, de a gondokat okozott típusénál kisebb sűrűségű PE-HD-vel a probléma megoldható.

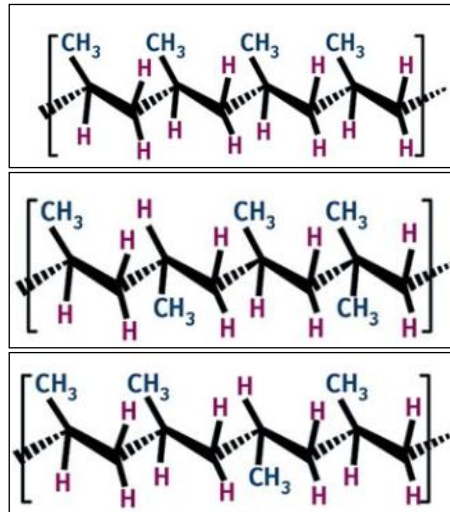
## Poliolefinek a 21. század elején

A vegyiparban hosszú idő óta használnak katalizátorokat. Ezek olyan segédanyagok, amelyek révén létrehozható vagy gyorsítható valamilyen kémiai reakció anélkül, hogy beépüljenek a reakciótermékbe. (A polimerekben viszont néha csekély mennyiségben ki lehet mutatni katalizátormaradékot.)

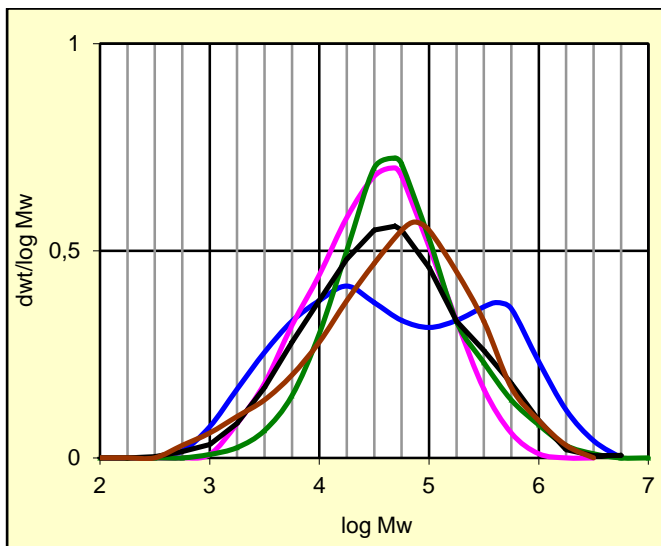
Az 1950-es évek végén feltalált Ziegler-Natta és Phillips katalizátorok tették lehetővé a PE-HD gyártását, és ezeknek köszönhető a poliolefinek legközelebbi rokonának, a polipropilénnek a felívelő sikere. A kutatók ugyanis az etilén polimerizálásához akkortájt alkalmazott nagy nyomású technológiát propilénnel is kipróbálták, de a kristályos PE-HD-vel szemben csak egy ragacsos, viszkózus folyadékot kaptak, amelyből legfeljebb ragasztót lehetett volna gyártani. Ennek oka az volt, hogy míg a polietilén alapegységében (monomerjében), az etilénben a molekula mindkét szénatomjához kizárólag nagyon kis térigényű hidrogénatomok csatlakoznak, a propilén egyik szénatomján az egyik hidrogénatom helyett egy sokkal terjedelmesebb metilcsoport (-CH<sub>3</sub>) helyezkedik el, amely a polimerláncon rövid elágazást képez. Az ilyen elágazás nélküli polietilénmolekulák nagyon szorosan egymás mellé tudnak simulni, és nagy sűrűségű kristályos szerkezetet tudnak alkotni. A polipropilén molekulái között viszont nagyobb távolságok maradnak, ami a kristályosodást gátolja. A nagy nyomású eljárásban a metilcsoportok irányultságát nem tudták befolyásolni, azok a főláncon bármilyen irányúak lehettek, azaz „ataktikus” polipropilént eredményeztek.

A Ziegler-Natta és a Phillips katalizátorokkal olyan polipropilént lehetett előállítani, amelyben a metilcsoportok túlnyomó része a szénatomokból álló főláncon azonos oldalán helyezkedtek el, ezért az ilyen „izotaktikus” polipropilén-molekulák oldalláncoktól mentes oldallal már egymáshoz rendeződve kristályos fázist tudtak képezni, a polimer szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú és a szokásos műanyagipari eljárásokkal feldolgozhatóvá vált. Speciális katalizátorokkal lehet olyan – „szindiotaktikus” – PP-t gyártani, amelyben a metilcsoportok szabályosan váltakozva jelennek meg a szénlánc két oldalán (2. ábra).

A metallocén katalizátorok, amelyeket az 1990-es években vezettek be az olefinek polimerizálásába, forradalmi változásokat tettek lehetővé ennek a műanyagfélének a gyártásában. Olyan tulajdonságú polimereket lehetett velük előállítani, amelyeket korábban lehetetlenek tartottak.



2. ábra Az izotaktikus (fent), a szindiotaktikus (középen) és az ataktikus (lent) polipropilén molekulaszervezete



3. ábra Néhány hasonló átlagos molekulatömegű PE-HD molekulatömeg-eloszlása

Korábban a polimerek legfontosabb jellemzőjének a molekulatömeget tartották. A molekulatömeg a polimerláncok hosszától függ, de az erre utaló adat egy átlagérték. Minden polimer nagyon különböző hosszúságú szénhidrogén-láncokat tartalmaz, és ezek hosszúság szerinti aránya – a polimer molekulatömeg-eloszlása – erősen befolyásolja a polimer tulajdonságait. A 3. ábrán látható néhány hasonló átlagos molekulatömegű PE-HD erősen eltérő molekulatömeg-eloszlása.

A szűkebb molekulatömeg-eloszlású polimernek többnyire jobbak a tulajdonságai, a szélesebb eloszlás viszont könnyebb feldolgozhatóságot eredményez. A metallocén katalizátorokkal olyan szűk molekulatömeg-eloszlású polietilént lehet előállítani, amely ezek nélkül elképzelhetetlen volt.

## Végül még egy esettanulmány: a polietilén kiválasztásakor egyszerre kell figyelembe venni a polimer molekulatömegét és sűrűségét

Ennek az esettanulmánynak tárgya egy viszonylag nagy méretű fröccsöntött termék, amelyet különböző színnel gyártottak egy 7,0 g/10 min folyási számú és 0,952 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű PE-HD-ből. A gyártóhoz időnként reklamációk érkeztek a terméken jelentkező repedések miatt. Ezeket az alkalmazás alatt a termékre ható nagy feszültségnek tulajdonították. A vizsgálatok során kiderült, hogy a használatba még nem került darabok között is vannak repedtek. Azt is észlelték, hogy a hosszabb ideig tárolt termékek között több volt a sérült darab, mint a frissen érkezettek között.

Az utóbbi jelenség nem ismeretlen a polietilénnel foglalkozók között. A kellő szakismeret nélkül tervezett darabokban (amelyekben éles sarkok, hirtelen vastagságkülönbségek vannak) az előrehaladó kristályosodás miatt növekszik a feszültség, mikrorepedések képződnek, amelyek az idő előrehaladtával növekszenek. Az ilyen esetekben legtöbbször kiderült, hogy az alkalmazott anyag sűrűsége nagyobb volt a kelleténél.

A különböző színű termékek vizsgálatokor észlelték, hogy valamennyi színű darabok kötött voltak repedtek, kivéve a feketéket. A fekete darabokat részben a megőrölt hulladékból fröccsöntötték, és a kevert színeket egy fekete színezéket tartalmazó mesterkeveréssel fedték le. Ennek a mesterkeveréknek az alapanyaga PE-LLD volt. És míg a natúr színű polietilénből 50 kg-hoz csak 1 kg színes mesterkeveréket adtak, a feketéből a színek lefedése miatt jóval többet. Emiatt a fekete színű termékek anyagának sűrűsége csökkent, kristályosodása mérséklődött és kevésbé törékennyé vált.

A gyártó úgy döntött, hogy olyan anyagot választ, amelynek kisebb (0,946 g/cm<sup>3</sup>) a sűrűsége, és valamivel nagyobb a molekulatömege (folyási száma 5,0 g/10 min). A némileg kisebb sűrűség kicsit csökkenti a kristályosodást; a kicsit nagyobb molekulatömeg kompenzálja a mechanikai tulajdonságok ebből eredő gyengülését.

A döntés helyességét gyorsított laboratóriumi öregítéssel vizsgálták. Az addig alkalmazott, nagyobb sűrűségű PE-HD-n már 8 óra után megkezdődött a repedések képződése, a kiválasztott új anyagon csak 130 óra után, azaz 16-szor később. Joggal remélhető, hogy (néhány más hőmérsékleten végzett vizsgálatok eredményeinek elemzésével alátámasztva) az új polietilénből fröccsöntött termékek élettartama jelentősen meghosszabbodik.

Ez a történet is azt bizonyítja, hogy egy polietilén kiválasztásakor milyen fontos a molekulatömeg és sűrűség figyelembevétele. A feldolgozók az alapanyagok kiválasztásakor gyakran azért választanak egy forgalomban lévő tömegműanyagot, mert az olcsóbb. Legtöbbször úgy gondolják, hogy a 80 éve használatban lévő polietilénről már mindent tudnak. Mégis érhetik őket meglepetések. A leírt esettanulmányok is arra utalnak, hogy van még mit tanulni.

Összeállította: Pál Károlyné

Sepe, M: Fundamentals of Polyethylenes, 4-5-6 = Plastics Technology online, 2019. 12., 2020 1., 2. [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)