

Új polietilén típusok: előtérben a blendelés

A polietilén a legnagyobb mennyiségben használt műanyag a világon. A felhasználás 2020-ban már elérte az 50 millió tonnát. Az évtizedek során létrejött kissűrűségű polietilének (LDPE) és nagysűrűségű polietilének (HDPE) nagy termékcsaládjára tovább bővült az LLDPE-vel, ami lehetővé tette a különböző polietilének blendelését a terméktulajdonságok optimalizálása érdekében. Az alábbiakban az ilyen irányú fejlesztésekről számolunk be.

Tárgyszavak: polietilén, LDPE/LLDPE blendek, fűvott fóliák, vizsgálatok, új polietilén típusok

Polietilének piaca, vásárlói igények

Az Applied Marketing Information cég (Nagy-Britannia) „Polyethylene Film – The Global market” címmel tanulmányt jelentetett meg. A fejlődő piacokon a növekedés gyorsabb, a legtöbb polietilén fóliát Kínában gyártják. A fejlett országok telített piacain a fóliagyártók olyan fejlesztésekre koncentrálnak, amelyekkel bővíteni tudják az alkalmazásokat. Ilyenek pl. az MDO-PE (monoaxiálisan, gépirányban orientált PE fólia) és a BOPE (biaxiálisan orientált PE fólia). Ezek előnye, hogy önállóan alkalmazhatók és könnyen reciklálhatók. Összességében a legtöbb PE fóliát az élelmiszerek csomagolásához használják. Ezen a területen különösen követni kell a fogyasztói magatartások változásait, aminek fő jellemzője, hogy a vásárlók kényelmesebb termékeket igényelnek. A PE fólia felhasználás a tilalmak és adók következtében csökken a kereskedelmi hordtáskák, tasakok területén. A PE fajtákon belül a HDPE részesedése csökken.

LDPE/LLDPE blendek vizsgálata fűvott fóliák gyártásához

LDPE/LLDPE blendeket sokféle fóliához használnak. Például 10–50% LDPE-t egy okténus LLDPE-vel kevernek lamináló fóliákhoz, LLDPE zsugorfóliához 30–60% LDPE-t adagolnak. A blendelés gyakori a silófóliák, nehézsákfóliák és fóliasátrak gyártásánál is. A cél minden esetben a fóliafűvás javítása és a fűvott fólia szilárdságának, szívósságának növelése.

A feldolgozók általában néhány százalék LDPE-vel növelik az ömledékszilárdságot, a buborékstabilitást, és ez még a fólia vékonyítását is segíti. A fólia szilárdságát és szívósságát egyensúlyban tartja, kiegyenlíti. Más oldalról az LDPE-hez adagolt kis mennyiségű LLDPE a fólia tulajdonságaira hat kedvezően.

Fontos, hogy a feldolgozó felmérje, hogy milyen tulajdonságokat akar befolyásolni a blendeléssel, és ezután tudja kiválasztani, hogy célját milyen összetételű blendekkel tudja megvalósítani.

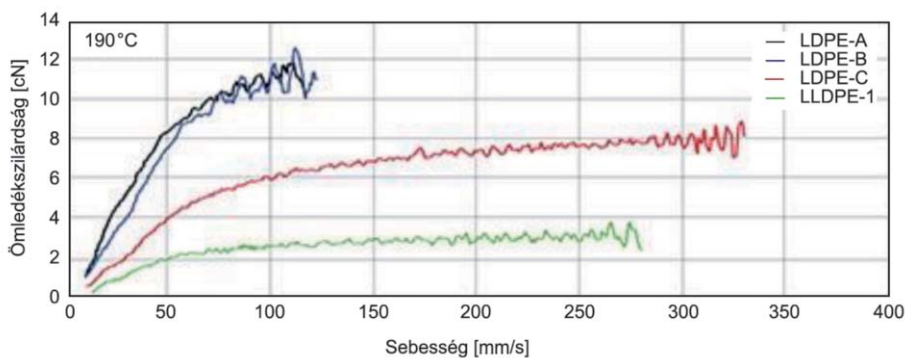
Az LLDPE-hez kis mennyiségben ($\leq 20\%$) adagolt LDPE hatását többen vizsgálták, míg a nagy mennyiségű LLDPE bekeverését kevesebben.

Az alábbiakban foglalkoztak az LDPE-ben gazdag keverékektől kezdve az LLDPE-ben gazdag blendekkel, és vizsgálták az ömledékszilárdságot, az Elmendorf tépőszilárdságot, a

Dart ütésállóságot és az átszűrési szilárdságot a fúvott fóliák tulajdonságainak optimalizálása érdekében.

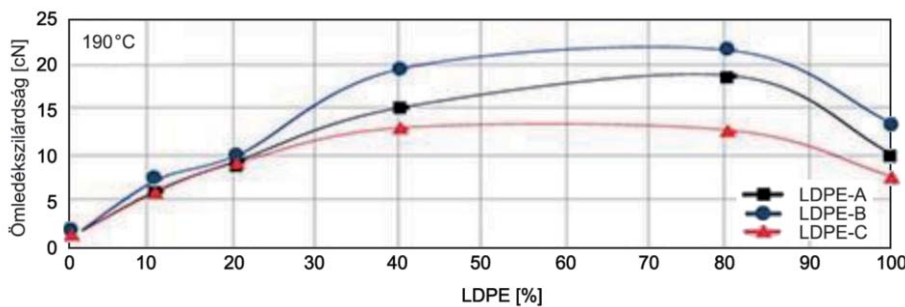
Az 1. táblázatban feltüntetett polietilén típusokból fúvással fóliákat állítottak elő: 100% LDPE-ből, 100% Ziegler-Natta okténes LLDPE-ből és 10, 20, 40 és 80% LDPE tartalmú LLDPE-ből. A fóliák 51 µm (2 mil) vastagok voltak.

A kiválasztott polimerek ömledékszilárdságát 190 °C-on mérték Goettfert Rheotens készülékkel. Az eredmények az 1. ábrán láthatók: az A és B jelű LDPE-nek azonos az ömledékszilárdsága és egyben a legnagyobb is. Legkisebb ömledékszilárdsággal az LLDPE-1 rendelkezik.



1. ábra. LDPE és LLDPE polietilének ömledékszilárdsága 190 °C-on.

Ismert, hogy a nagy nyomású LDPE-nek nagyobb az ömledékszilárdsága, mint az LLDPE-nek a hosszú láncelágazások miatt. Ez a blendékben is megmutatkozik a 2. ábrán, amelyen 0% LDPE jelenti a tiszta LLDPE-t, míg 100% LDPE a tiszta LDPE-t. Az ömledékszilárdság maximuma mindhárom LDPE esetében 80% LDPE/20% LLDPE blendnél jelentkezik.

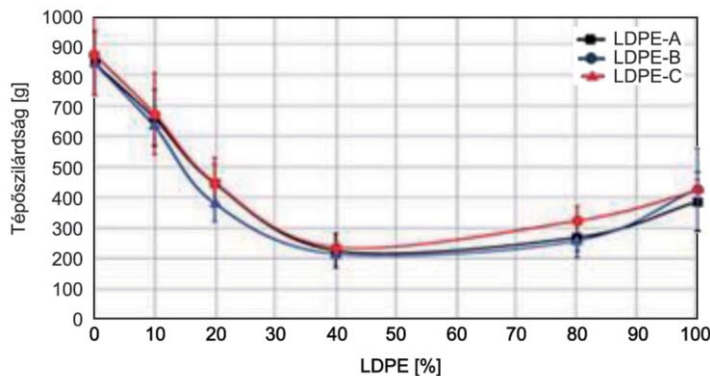


2. ábra. LLDPE és LDPE blendek ömledékszilárdsága 190 °C-on.

Különösen a csomagolások esetében fontos, hogy a fóliának nagy legyen a tépőszilárdsága. Elmendorf készülékkel, hosszanti irányban mért tépőszilárdsági értékeket mutat a 3. ábra. Mindhárom LDPE azonos mértékben befolyásolja a tépőszilárdságot:

1. táblázat. A blendelési vizsgálatba bevont polietilének jellemzői.

Jelölés	Ömledékindeks [g/10 min]	Sűrűség [g/cm ³]
LDPE-A	0,31	0,9248
LDPE-B	0,64	0,9206
LDPE-C	1,63	0,9191
LLDPE-1	0,95	0,9202



3. ábra. Blendékből fúvott fólia tépőszilárdsága fúvási irányban.

40%-ig csökkenti, és ezután a minimum után növeli. A legnagyobb tépőszilárdsága a tiszta LLDPE fóliának van.

A 4. ábrán a keresztirányban mért tépőszilárdság értékei láthatók. 20% LDPE adagolásig a fólia tépőszilárdsága nő, ami utána jelentősen csökken.

Ismert, hogy az okténnel Z-N (Ziegler-Natta) katalizátorral polimerizált LLDPE –

amilyen az itt vizsgált LLDPE-1 – tépőszilárdsága nagy (400 g/mil = 155 N/cm) a meglehetősen sűrű rövid elágazások miatt.

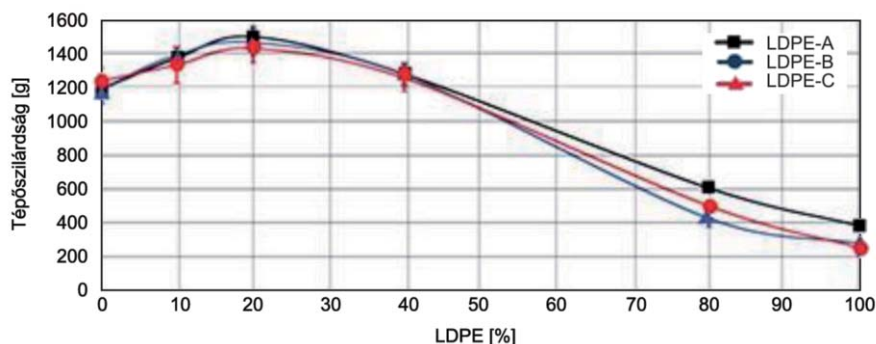
A blendekből préselt lemezek tépőszilárdságát is meghatározták. Az orientációs hatásoktól mentes minták tépőszilárdsága szinte lineárisan csökkent az LDPE koncentráció növekedésével. Ennek oka, hogy az LDPE koncentráció növelésével a blendben az elágazási csomópontok száma csökken.

A blendekből fűvott fólia ütésállósága mindhárom LDPE esetében azonos mértékben, csökken az LDPE mennyiségének növelésével, a hosszú láncú elágazások számának csökkenésének köszönhetően (5. ábra).

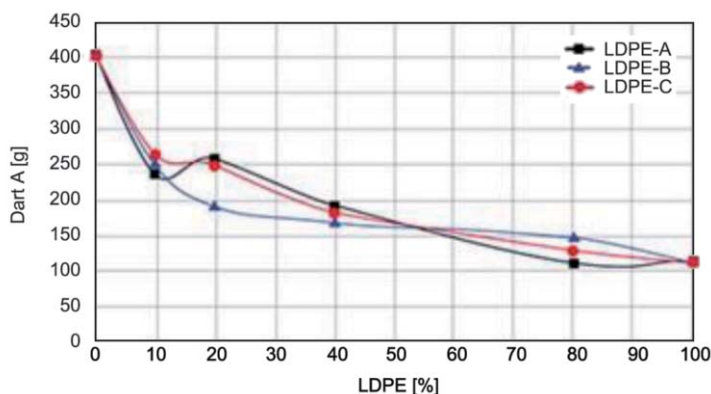
A fólia átszúrásához szükséges energia az LDPE arány növelésével szinte lineárisan csökken, hasonlóan a Dart ütésállóságnál tapasztalattal (6. ábra).

Mindhárom LDPE azonos módon viselkedett az LLDPE-1 mintával blendelve. A blendek ömledékszilárdsága gyorsan növekedett kis mennyiségű LDPE hatására, majd 40–80% között lassabban nőtt, és 80–100% között csökkent. Tehát ezek a blendek – kis mennyiségű LDPE az LLDPE-ben vagy fordítva – szinergikus hatást mutatnak az ömledékszilárdság növelésében.

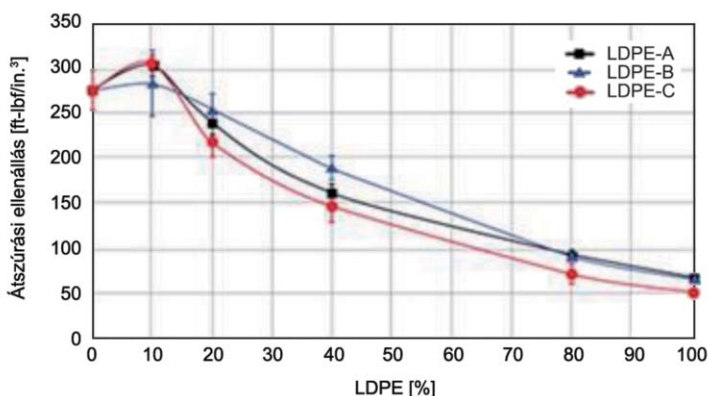
A fólia hosszanti irányában mért tépőszilárdság az LDPE növekvő adagolásával minimumon ment keresztül. Ezt a hosszanti



4. ábra. Blendekből fűvott fólia tépőszilárdsága keresztirányban



5. ábra. LLDPE/LDPE blendek Dart ütésállósága.

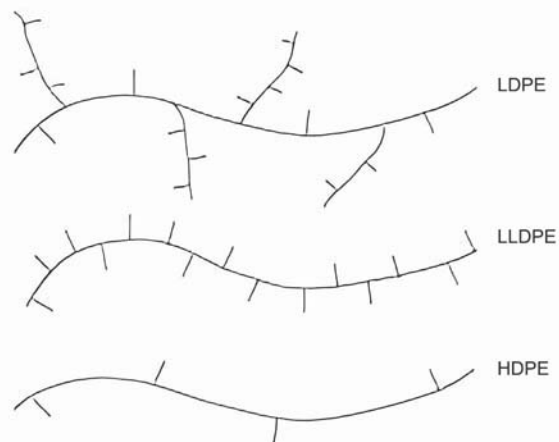


6. ábra. LDPE/LDPE blendek átszúrási energiája.
(1 ft-lb/in.³ = 8,27 N/cm²)

irányban végbemenő orientáció okozhatja. Ezzel ellentétben a keresztirányban mért tépőszilárdság maximuma 20% LDPE-nél jelentkezett és további növelésre csökkent.

Hasonló trendeket észleltek az LDPE mennyiségének növelése esetében, amikor az ejtdárdás ütésállóság és az átszűrési energia csökkent.

A 7. ábrán feltüntettük az LDPE, az LLDPE és kiegészítésként az HDPE sematikus láncszerkezetét.



7. ábra. Az LDPE, LLDPE és HDPE sematikus láncszerkezete

Az ExxonMobil polietilén újdonságai

Exceed XP család

Az **ExxonMobil** új *Exceed XP 7* típusai kis sűrűséggel és frakcionális ömledékindexszel ($MFI \leq 1$ g/10 perc, 190 °C, 2,16 kg) rendelkeznek, a belőlük gyártott fóliák mechanikai tulajdonságai figyelemre méltóak. A hexénes LLDPE-t egy szabadalmaztatott metallocén katalizátorral polimerizálják. Az *Exceed XP 7021* és *7052* olyan innovatív új fóliaszerkezeteket tesz lehetővé, amelyeket eddig nem sikerült előállítani. Ezzel szélesedik a fóliák alkalmazási területe, pl. nedvesség ellen szigetelő fóliákat, gyűjtőcsomagolásra alkalmas burkoló sztreccsfóliákat, mezőgazdasági fóliákat lehet gyártani.

Egyetlen fóliaszerkezettel nagyfokú rugalmasságot, átszűrési szilárdságot (2,3 J/mil = 90 J/mm) ejtdárdás ütésállóságot (900 g, 25,4 μ m vastag fólián) lehet elérni. Az ExxonMobil közlése szerint az *XP 7021* és az *XP 7052* frakcionális MFI értékét és kis sűrűségét (0,911–0,912 g/cm³) még egyetlen esetben sem sikerült kereskedelmi forgalomban lévő polimernél elérni. A felsorolt tulajdonságok a fóliafűvásnál növelik a buborékstabilitást és növelik a kihozatalt.

Az ExxonMobil együttműködik a feldolgozókkal, hogy együtt fejlesszék a fóliagyártás új receptúráit. Az egyik ilyen együttműködő partnerük a **Tex-Trude** (Channelview, Texas, USA), egy 70 éves vállalat, amely fűvott PE fóliákat, PVC profilokat és lágy PVC kompaundokat állít elő. Az *Exceed XP 7* egyik új alkalmazása az 508–1016 μ m vastag nedvesség ellen szigetelő (barrier) fólia, amelyet beton lapok alá helyeznek. Az új fóliák ejtdárdás ütőszilárdsága mintegy 30%-kal nagyobb a korábbiaknál.

A másik alkalmazás a burkoló gyűjtőcsomagolásra alkalmas sztreccsfólia, amellyel új csomagolási piacokat céloznak meg (8. ábra). Ez egy háromrétegű, 51–152 μ m vastag fólia, amelynek a fő komponensét, az XP-t más metallocén hexén LLDPE típusokkal keverik. Az



8. ábra. Burkoló sztreccsfóliás csomagolás.

átszúrással szembeni nagy szilárdság megakadályozza, hogy a fólián lyukak képződjenek a csomagolás sarkain és kevesebb az ún. tigriscsíkozás is.

A fóliafúvásnál a buborékstabilitást a fő komponenshez adott XP7 és butén LLDPE keveréssel sikerült növelni, amellyel a korábban használt frakcionális ömledékindexű LDPE és metallocén hexén LLDPE keveréket váltották fel. Ezek a termékek bőven teljesítik a nedvesség ellen szigetelő fóliákra érvényes *ASTM E1745* szabványt.

A fóliák további előnye, hogy hagyományos fúvógépeken feldolgozhatók, és alacsony hőmérsékleteken zsugorodnak MD (extrúziós) és TD (extrúzióra merőleges) irányban. A zsugorodás sebessége nagy már 120 °C-on. Az alacsony zsugorodási hőmérséklet megakadályozza a fóliába csomagolt, hőre érzékeny termékek károsodását. Ugyanez vonatkozik a fóliák hegesztésére is, ami ugyancsak alacsonyabb hőmérsékletű és gyorsabb, az eddig használt fóliáknál. Összetapadás sem lép fel.

Az XP 7 típusokból kiváló tulajdonságú mezőgazdasági fóliákat lehet gyártani. Jellemzőjük a rugalmasság és az átlátszóság az extrém magas átszúrási szilárdsággal kombinálva. Ezek a tulajdonságok a beépítésnél és a használatnál csökkentik a fólia idő előtti tönkremenetelének valószínűségét.

Exceed S család

Az ExxonMobil kifejlesztett egy új LLDPE típust, amely jól feldolgozható, kombinálja a merevséget és a szívósságot. Az *Exceed S* termékcsalád egyszerűbb fóliaszerkezeteket tesz lehetővé a teljesítmény növelésével egyidejűleg: nagyobb k hozatal a fóliafúváskor és tartósabb csomagolás a fólia alkalmazása során. Jelenleg három típus van forgalomban és továbbiakat fejlesztenek. Az ExxonMobil 75 vevőjükkel vette fel a kapcsolatot, mintaanyagokat küldött, amelyeket mintegy 100 alkalmazásban próbáltak ki pozitív eredménnyel.

A többrétegű fóliákat különböző polietilén típusokkal kombinálva gyártják, hogy maximalizálják a fólia mechanikai tulajdonságait. Az *Exceed S* előnye a nagyobb merevség és szívósság, amellyel növekszik a mechanikai szilárdság, további anyagok hozzáadása nélkül. A feldolgozó választhat a fúvás teljesítményének növelése vagy a vékonyabb fólia között.

A többrétegű szerkezetekben az *Exceed S* típust belső (mag) réteggént és külső réteggént egyaránt használhatják. Pl. álló tasakoknál magként helyettesíti az LLDPE+HDPE keverékeket. Az ilyenkor eddig alkalmazott 20% HDPE-t nem kell a receptúrához adni.

Abban az esetben, ha magként reciklátumot adagolnak, mindenképpen *Exceed S* legyen a külső réteg. Ekkor az *Exceed S* adja a megfelelő merevséget, és megakadályozza a fólia összetapadását, ami az ipari csomagolásoknál fontos.

Az *Exceed S* jól vizsgázott a fóliák vékonyítási kísérleteiben is: pl. egy fagyasztott élelmiszer-csomagolás 70 µm vastag fóliáját 50–60 µm-re lehetett csökkenteni.

Tipikus alkalmazások: nehéz zsákok, ipari és mezőgazdasági fóliák, nem laminált koextrudált fóliák, tasakok, folyékony élelmiszerek csomagoló anyagai. Előnyös még, hogy a csomagolások szállítás közben nem károsodnak.

Az UPONOR PEX csövei megújuló alapanyagból

A **Borealis** csoport ipari partnereivel együtt vezető szerepet tölt be a megújuló alapanyagokból előállítható csövek kifejlesztésében. Az általuk kifejlesztett *Bornewables* poliolefin termékcsalád

másodgenerációs semleges forrásokon alapul, mint a pépes ipari hulladék (pulp) vagy az elhasznált étkezési olajmaradék. Ezeket a hulladékokat a Sustainability & Carbon Certification Plus (ISCC Plus) séma szerint minősítették, ami igazolja a belőlük gyártott termékek valódi megújuló tartalmát.

A Borneables PEX típusból az **Uponor** csöveket gyártott és alkalmazott az USA-ban (Apple Valley, Minn.). A PEX Pipe Blue a világon az első cső, amely kielégíti az ISCC sémát (International Sustainability & Carbon Certification = Nemzetközi fenntarthatósági és karbon tanúsítási rendszer). Az épületgépészeti rendszerekben (fűtés, klimatizálás stb.) alkalmazható csövek a karbon lábnyomot 90%-kal csökkenthetik.

Összeállította: dr. Orbán Sylvia

<https://www.ptonline.com/articles/formulating-lldpeldpe-blends-for-abuseresistant-blown-film>

www.filmandsheet.com, April 2022. p. 13-22.

www.compoundingworld.com, July 2022. p. 8.

<https://www.ptonline.com/articles/novel-lldpes-enable-films-that-are-ahead-of-their-time>