

Ph.D. Tézisek

Juhász Péter

Propilén/ α -olefin random kopolimerek kristályosodás-kinetikai
és morfológiai vizsgálata

Témavezető: Dr. Belina Károly



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Műanyag- és Gumiipari Tanszék

Budapest, 2002

Bevezetés

Az izotaktikus polipropilén napjaink egyik legnagyobb mennyiségben felhasznált tömegműanyaga. Jó mechanikai tulajdonságainak és alacsony árának köszönhetően gyártása és felhasználása egyre növekszik. Habár a polipropilén homopolimer viszonylag jó szakítószilárdsággal és merevséggel rendelkezik, gyenge ütésállósága és homályossága, valamint alacsony hőmérsékleten tapasztalt törékenysége korlátokat szab alkalmazásának. Ezeknek a tulajdonságoknak a javítására fejlesztették ki a random kopolimereket. Kis mennyiségű etén, butén, vagy más α -olefin komonomer bevitele a polimerláncba csökkenti az üvegesedési hőmérsékletet, növeli az ütésállóságot és javítja az átlátszóságot, így némely alkalmazás esetén, mint pl. fóliáknál, random kopolimerek használata sokkal előnyösebb.

Az izotaktikus polipropilénnek (iPP) és random kopolimerjeinek azonban nemcsak ipari, de tudományos szempontból is nagy jelentősége van. Már az 50-es évek vége óta ismert, hogy a polimerlánc egyszerű szerkezete ellenére az iPP legalább négy kristálymódosulatban képes kristályosodni. Az egyes módosulatok az elemi cella alakjában különböznek egymástól. A legáltalánosabban előforduló kristályforma a monoklin elemi cellájú α módosulat, mely nyugalmi ömledékből ill. oldatból kristályosodik ki. A trigonális β módosulat képződése legegyszerűbben szelektív β -gócképzőkkel indukálható. A ritka, ortorombos szerkezetű γ kristályforma a nagyon kis móltömegű polimerekben, a random kopolimerekben, ill. nagy nyomáson kristályosított iPP-ben fordul elő. A szmektikus módosulatot igen gyors lehűtéssel készített mintákban lehet kimutatni.

Mivel az egyes kristálymódosulatok eltérő mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, a kristályszerkezet és a polimorf összetétel ismerete, valamint az ezeket befolyásoló tényezők felderítése elengedhetetlen az anyag makroszkopikus viselkedésének megértéséhez. Kutatásom témája tehát azoknak a tényezőknek a vizsgálata, melyek befolyásolják az egyes módosulatok kialakulását és relatív mennyiségét random kopolimerekben. Munkám során részletesen vizsgáltam a komonomertartalom, a kristályosítási körülmények és különböző típusú gócképző anyagok hatását a polipropilén β és γ módosulatainak képződési hajlamára.

A tudományos irodalom eddig főként propilén/etilén, propilén/1-butén és propilén/1-hexén kopolimerekkel foglalkozó kutatásokról számolt be nagyobb ipari jelentőségük miatt. Én a kutatásaimhoz elsősorban különböző komonomertartalmú propilén/1-pentén random kopolimereket használtam, mely anyagok kristályosodási és olvadási jellemzőiről mi publikáltunk a világon elsőként.

Alkalmazott módszerek

- Random kopolimerekben tanulmányoztam a komonomertartalom és a kristályosítási hőmérséklet hatását a γ módosulat képződésére. A kutatáshoz propilén/1-pentén random kopolimereket használtam 0,38 és 3,63 mol% közötti penténtartalommal.
- A gócképző anyagoknak a polimer kristályszerkezetére gyakorolt hatását különböző kereskedelmi gócképzőkkel nukleált propilén/etilén random kopolimerekkel vizsgáltam, melyeket nem-izoterm körülmények között kristályosítottam.
- A komonomertartalom hatását a β módosulat képződési hajlamára β -nukleált propilén/1-pentén random kopolimerekben tanulmányoztam. Szelektív β -gócképző anyagként a szuberinsav kalciumsóját használtam.
- Az egyes kristálymódosulatok azonosítását és mennyiségi analizését, valamint a minták kristályossági fokának meghatározását szélesszögű röntgendiffrakció segítségével végeztem el.
- A kopolimerek kristályosodását és olvadását pásztázó mikrokalorimetriával tanulmányoztam. A kopolimerek termodinamikai olvadáspontját Hoffman-Weeks módszerrel határoztam meg. A kristályosodás kinetikájának leírására az Avrami-egyenletet használtam.
- A β -nukleált kopolimerek izoterm kristályosodása során kialakuló szupermolekuláris képződményeket polarizációs fénymikroszkópiával tanulmányoztam. A β módosulat képződésének kritikus hőmérséklet-határait szintén ezzel a módszerrel határoztam meg.
- Összehasonlítottam a termodinamikai olvadáspont meghatározására szolgáló különböző módszereket. Az izotaktikus polipropilén β módosulatának termodinamikai olvadáspontját két, az olvadáspont hőmérsékletfüggésén alapuló lineáris és nem-lineáris extrapolációs módszerrel határoztam meg.

Új tudományos eredmények

- Propilén/1-pentén random kopolimerek kristályosodási és olvadási jellemzőinek tanulmányozása során megállapítottam, hogy a pentén komonomer jelenléte elősegíti a γ kristálymódosulat kialakulását. A γ módosulat relatív mennyisége mind a komonomertartalom növelésével, mind a kristályosítási hőmérséklet emelésével növekszik. Ezenkívül, a

propilén/1-pentén kopolimerek γ tartalma sokkal erőteljesebb emelkedést mutat a komonomertartalom növekedésével, mint más propilén/ α -olefin kopolimereké. Ebből az következik, hogy a komonomer oldalláncának mérete erősen befolyásolja a γ módosulat képződési hajlamát.

- Bizonyítottam, hogy az α és γ kristálymódosulatok termodinamikai olvadáshője különbözik egymástól, és értékük csökken a komonomertartalom növekedésével. Ennek oka a polimerláncok közötti intermolekuláris kölcsönhatások gyengülése, melyet a polimer kristályrácsába bezáródó propil oldalcsoport okoz. Eredményeimet más kopolimerek irodalmi adataival összehasonlítva arra következtetek, hogy a propilcsoport a legnagyobb méretű alkil oldalcsoport, amely még képes bezáródni a kristályrácsba.
- A propilén/1-pentén random kopolimerek α módosulatának termodinamikai olvadáspontját Hoffman-Weeks módszerrel határoztam meg. Ezek az értékek egyrészt nem-lineáris csökkenést mutatnak a penténtartalom növekedésével, másrészt jóval alacsonyabbak, mint a Flory-egyenlettel számított elméleti értékek. Bizonyítottam, hogy a kopolimerek kristályosodási sebességének csökkenését főként a termodinamikai olvadáspont csökkenése okozza. Megfigyeltem, hogy az Avrami-egyenlet széles hőmérséklettartományban és magas kristályossági fokig alkalmazható a propilén/1-pentén random kopolimerek kristályosodásának időbeli leírására. Kimutattam, hogy a kristályosodás atermikus, háromdimenziós növekedési mechanizmusa nem változik számottevően a komonomertartalom növekedésével.
- Megfigyeltem, hogy nukleált random kopolimerekben, bizonyos nagy hatékonyságú gócképző anyagok jelenlétében jelentősen megemelkedik a γ módosulat relatív mennyisége. Nem-izoterm módszerekkel bizonyítottam, hogy a magas γ tartalom nem a gócképzők szelektív γ -gócképző hatásának következménye, hanem a megemelkedett kristályosodási hőmérsékleté. Izoterm körülmények között kristályosított minták mérési eredményei szintén megerősítették ezt a megállapítást. A kristályosodás jellemző hőmérsékleteit az olvadási görbék alakjával összevetve megállapítottam, hogy a γ módosulat képződése csak akkor kedvezményezett, ha a polimer egy bizonyos hőmérséklet feletti tartományban kristályosodik. Ezt vagy lassú hűtési sebesség alkalmazásával, vagy nagy hatékonyságú gócképzőkkel érhetjük el. A nukleált kopolimerek kutatása során szintén megfigyeltem, hogy a talkum orientált kristályszerkezet képződését segíti elő. Ezenfelül azt tapasztaltam, hogy a gócképző anyagok hatékonyságát befolyásolja a komonomer jelenléte.

- Tanulmányoztam a komonomertartalom hatását a β módosulat képződésére és olvadási jellemzőire. Megfelelő mennyiségű β -gócképző alkalmazásával, megfelelő kristályosítási körülmények között mindhárom kristálymódosulatot tartalmazó mintát állítottam elő.
- Kimutattam, hogy a β -nukleált random kopolimerek a β -nukleált homopolimerhez hasonló kristályosodási, átkristályosodási és olvadási jellegzetességeket mutatnak, de a kristályosodás sebessége és az olvadási hőmérséklet csökken a komonomertartalom növelésével. A nagy túlhűtés mellett kialakuló instabil kristályszerkezet lehetővé teszi a $\beta\beta'$ -kristálytökéletesedési folyamatok részletesebb tanulmányozását.
- Kimutattam, hogy a β módosulat képződésének kritikus felső hőmérséklet határa csökken a komonomertartalom növekedésével. A kritikus visszahűtési hőmérséklet azonban nem változik számottevően.
- A β -nukleált kopolimerek vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a Hoffman-Weeks módszer nem alkalmas a β módosulat termodinamikai olvadáspontjának meghatározására. Emiatt megvizsgáltam azokat a tényezőket, melyek befolyásolják a meghatározási módszer eredményét. A β módosulat olvadáspontját mind a kristályosítás idejének, mind hőmérsékletének függvényében meghatároztam. Azért, hogy elkerüljem az izoterm lamellavastagodás hatását az olvadáspontra, a különböző ideig kristályosított minták olvadáspontját a kristályosodás kezdeti idejére extrapoláltam. Ehhez a kristályosodás indukciós periódusát használtam fel. Ezekből az olvadáspontokból egy új, nem-lineáris extrapolációs módszer segítségével a β módosulat termodinamikai olvadáspontját $T_m^0 = 209$ °C-nak határoztam meg, mely mintegy 30 °C-kal magasabb a hagyományos Hoffman-Weeks módszer által szolgáltatott értéknél. Ezek az eredmények azt bizonyítják, hogy sem az izoterm lamellavastagodás hatása, sem a T_m - T_c összefüggés nem-linearitása nem elhanyagolható a Lauritzen-Hoffman elméleten alapuló termodinamikai olvadáspont-meghatározási módszerek alkalmazásánál.

Publikációk

1. Juhász, P.; Lengyel, Z.; Oláh, A.; Belina, K.: Propilén–1-pentén random kopolimerek kristályosodás-kinetikai és morfológiai vizsgálata, *Műanyag és Gumi* 1998, **35(11)**, 331-337
2. Juhász, P.; Belina, K.: Crystallization and morphology of propylene/pentene random copolymers, *ANTEC '99 Technical Papers* Vol. XLV, pp. 3806-3810
3. Juhász, P.; Belina, K.: Crystallization and Morphology of Propylene/Pentene Random Copolymers, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2001, **20(1)**, 2-11
4. Belina, K.; Juhász, P.; Csongor, D.; Schott, Nick R.: Interaction in PC/ABS blends prepared in a dynamic melt mixer, *ANTEC 2001 Technical Papers* Vol. XLVII, 2240-2242
5. Klébert, Sz.; Juhász, P.; Szulmanné Binet, M.; Belina, K.: PET hulladék módosítási lehetőségeinek tanulmányozása, *Műanyag és Gumi* 2001, **38(5)**, 182-185
6. Belina, G.; Menyhárd, A.; Juhász, P.; Belina, K.: Gócképzők hatékonysága különböző szerkezetű polipropilénekben, *Műanyag és Gumi* 2001, **38(6)**, 255-259
7. Vadász, S.; Juhász, P.; Belina, K.: Propilén- α -olefin random kopolimerek olvadási és kristályosodási jellemzői, *Műanyag és Gumi* 2001, **38(6)**, 260-263
8. Belina, G.; Menyhárd, A.; Juhász, P.; Belina, K.: Heterogén gócképzők hatékonysága PET hulladékban, *Műanyag és Gumi* 2001, **38(12)**, 441-446
9. P. Juhász, J. Varga, K. Belina, G. Belina: Efficiency of β nucleating agents in propylene/ α -olefin copolymers, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, közlésre elfogadva
10. Juhász, P.; Varga, J.; Belina, K.; Marand, H.: Determination of the equilibrium melting point of the β -form of polypropylene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, közlésre elfogadva

Előadások

1. Juhász, P.; Belina, K.; Lengyel, Z.; Oláh, A.; Domenik, I.; Tóth, A.: Kölcsönhatás PE-CPE keverékekben, *MTA Műanyagkémiai Munkabizottság Ülése*, Tiszaújváros, 1998. április 8.
2. Juhász, P.; Belina, K.; Vorster, O.; Halász, L.; Potgieter, A.H.; Tincul, I.: Crystallisation kinetics of propene/pentene copolymers, *ESTAC 7*, Balatonfüred, 1998. augusztus 30 - szeptember 4.
3. Juhász, P.; Belina, K.: Crystallization and morphology of Propylene/pentene random copolymers, *ANTEC '99*, New York, USA, 1999. május 2-6.
4. Juhász P.; Belina K.; Varga J.: A β -nukleált izotaktikus polipropilén kristályosodás-kinetikája és olvadása, *Műanyag Kollokvium '99*, Lillafüred, 1999. október 7-8.
5. Juhász, P.; Varga, J.; Belina, K.: A β módosulatú polipropilén egyensúlyi olvadáspontjának meghatározása lineáris és nemlineáris Hoffman-Weeks extrapolációval, *MKE Vegyészkonferencia 2000*, Debrecen, 2000. július 5-7.
6. Belina, K.; Juhász, P.; Varga, J.: Determination of the thermodynamic melting point using non-linear extrapolation, *Thermal Analysis Workshop*, Polifin Technical Centre, Johannesburg, Dél-Afrikai Köztársaság, 2000. augusztus 21-25.
7. Belina, K.; Juhász, P.: Crystallisation kinetics of polyolefin copolymers, *Thermal Analysis Workshop*, Polifin Technical Centre, Johannesburg, Dél-Afrikai Köztársaság, 2000. augusztus 21-25.
8. Juhász, P.; Belina, K.; Varga, J.: Kristályosodási és olvadási folyamatok tanulmányozása polimerekben, *Termoanalitikai Szeminárium*, CEU Konferencia Centrum, Budapest, 2000. október 18.
9. Juhász, P.; Varga, J.; Belina, K.: A β módosulatú polipropilén egyensúlyi olvadáspontjának meghatározása lineáris és nemlineáris extrapolációval, *A ma diákjai – a jövő tudósai*, Budapest, 2000. november 6.

10. Belina, K.; Juhász, P.; Csongor, D.; Schott, Nick R.: Interaction in PC/ABS blends prepared in a dynamic melt mixer, *ANTEC 2001*, Dallas, Texas, USA, 2001. május 6-10.
11. Vadász, S.; Juhász, P.; Belina, K.: Propilén- α -olefin random kopolimerek olvadási és kristályosodási jellemzői, *MKE Műanyag Kollokvium 2001*, Szeged, 2001. május 10-11.
12. Juhász, P.; Varga, J.; Belina, K.; Belina, G.: Efficiency of β nucleating agents in propylene/ α -olefin copolymers, *EPS 2001 Conference on Morphology and Properties of Crystalline Polymers*, Eger, 2001. szeptember 2-5.
13. Suba, P.; Juhász, P.; Belina, G.; Belina, K.; Varga, J.: Nucleation of polypropylenes, efficiency of nucleating agents, *EPS 2001 Conference on Morphology and Properties of Crystalline Polymers*, Eger, 2001. szeptember 2-5.
14. Janecska, Á.; Nagy, G.; Juhász, P.; Belina, K.: Crystallization during copolymerisation of ethylene and hexene; effect of temperature and composition, *EPS 2001 Conference on Morphology and Properties of Crystalline Polymers*, Eger, 2001. szeptember 2-5.
15. Belina, K.; Juhász, P.; Halász, L.; Vorster, O.; Tincul, I.; Potgieter, T.: Crystallization kinetics of propylene-1-pentene random copolymers, *PPS-2001 Regional Conference*, Antalya, Törökország, 2001. október 22-24.
16. Belina, K.; Juhász, P.; Halász, L.; Vorster, O.; Tincul, I.; Potgieter, T.: Effect of comonomer content of propylene-1-pentene random copolymers on thermoforming, *PPS-2001 Regional Conference*, Antalya, Törökország, 2001. október 22-24.
17. Belina, K.; Megyeri, B.; Juhász, P.; Halász, L.; Vorster, O.; Tincul, I.: Strain induced structural changes in propylene-1-pentene random copolymers, *PPS-2001 Regional Conference*, Antalya, Törökország, 2001. október 22-24.

SZAKMAI ÖNÉLETRAJZ

Személyi adatok

Név Juhász Péter
Születési idő 1974. November 21.
Születési hely Budapest

Tanulmányok

2001-2002 Varga József Alapítvány kutatói ösztöndíja
1998-2001 PhD képzés, Budapesti Műszaki Egyetem,
Vegyésszmérnöki Kar, Műanyag- és Gumiipari Tanszék
1998 Vegyésszmérnöki oklevél
1993-1998 Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyésszmérnöki Kar
vegyésszmérnöki szak, műanyagipari szakirány
1989-1993 Petrik Lajos Vegyipari Szakközépiskola

Oktatás

Laboratóriumi gyakorlatok:

- Polimerek termikus analízise I-II. (DSC, POM, TGA, OIT)
- Termoretardáció és optikai feszültséganalízis
- Szabványos gumiipari vizsgálatok

Nyelvismeret

- Angol középfokú „C” típusú nyelvvizsga (1995)
- Német középfokú „C” típusú nyelvvizsga (1992)

Díjak

Legjobb Poszter Díja, I. helyezés, EPS 2001 Conference on Morphology and Properties of Crystalline Polymers, Eger, 2001. szeptember 2-5.