



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Menyhárd Alfréd

**A polipropilén β -módosulatának és többalkotós
rendszerének oladási és kristályosodási jellegze-
tessége és szupermolekuláris szerkezete**

Ph. D. Tézis

Témavezető:

Varga József

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Kémiai Kutató Központ
Magyar Tudományos Akadémia



2007.



Menyhárd Alfréd

**A polipropilén β -módosulatának és többalkotós
rendszereinek olvadási és kristályosodási jellegze-
tessége és szupermolekuláris szerkezete**

Ph. D. Tézis

2007.

- on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials (IIMM) October 5-8, 2003 Balatonfüred.
7. Molnár G., Menyhárd A., Varga J., *Heterogén β -gócképző parciális oldódásának hatása az iPP polimorf összetételére* MTA Természetes Polimerek és Műanyag Munkabizottságainak ülése. 2005. április 26.
 8. Molnár G., Menyhárd A., Varga J.: *A polipropilén béta-gócképzői hatékonyságának összehasonlító vizsgálata termoanalitikai módszerekkel* MTA Termoanalitikai Munkabizottság ülése. 2005. május 2.
 9. A. Menyhárd, G. Molnár, J. Varga, *Characterization and Comparison of Different β -nucleants for Isotactic Polypropylene by DSC and MDSC Measurements* European Conference on Calorimetry and Thermal Analysis for Environment (ECCTAE 2005) September 6-11 2005. Zakopane
 10. A. Menyhárd, J. Varga, *Influence of the Partial Dissolution of a β -Nucleating Agent on the Crystallisation and the Structure of Isotactic Polypropylene* European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC 9) August 27-31 2006. Kraków.
 11. Menyhárd A., Varga J., Pozsgay T., *β -gócképző parciális oldódásának hatása a polipropilén kristályosodására* Kutatóközponti Tudományos Napok MTA KK, 2006 Május 18-19
 12. A. Menyhárd, J. Varga: *New Aspects of β -Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene: Solubility, Selectivity and Efficiency.* 8th Austrian Polymer Meeting, Sept. 20-22, 2006. Linz
 13. Faludi G., Menyhárd A., Varga J., *Maleinsavval ojtott polipropilén β -nukleált változatának olvadási és kristályosodási jellegzetességei* MTA Termoanalitikai Munkabizottság ülése. 2007. február 20.
 14. Faludi G., Menyhárd A., Varga J., *Polipropilén keverékek és β -nukleált változatainak előállítása és vizsgálata* OTDK Szeged 2007. ápr. 2-4.
 15. Faludi G., Menyhárd A., Varga J., *Polipropilén keverékek és β -nukleált változatainak előállítása és vizsgálata* X. Doktori Kémiai Iskola Mátraháza 2007. máj. 7-9.

1. Bevezetés

Az izotaktikus polipropilén (iPP) napjainkban az egyik legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyag. A kristályos iPP polimorf anyag, amely több eltérő módosulatban kristályosodhat, nevezetesen monoklin (α), trigonális (β) és ortorombos (γ) formában. A kereskedelmi forgalomban lévő iPP típusok α -módosulatban kristályosodnak, ami a termodinamikailag stabil forma. A kristályosodás során alkalmazott hőmérséklet gradiens, vagy nyírás elősegíti a β -módosulat képződését kereskedelmi típusú iPP-ben. A gyakorlatban a β -iPP előállítására a legmegbízhatóbb módszer a szelektív β -gócképzők alkalmazása. A β -módosulat ütésállósága, szívóssága jobb, mint a hagyományos α -módosulaté. Ezek a tulajdonságok számos alkalmazási területen előnyösek, ezért intenzív alap és alkalmazott kutatások foglalkoznak a β -iPP-vel.

1.1. A β -iPP előállítása

Szelektív és hatékony β -gócképzők adagolásával állítható elő a legmegbízhatóbban a β -iPP. Az első hatékony β -gócképző, amelyet Leugering vezetett be, a lineáris transz γ -kinakridon (LTQ) volt. Shi és munkatársai mutatták ki a pimelinsav és Ca-sztearát kétkomponensű rendszer β -gócképző hatékonyságát. A laboratóriumunkban előállított jól definiált szerkezetű és összetételű Ca-pimelát és Ca-zuberát (Ca-szub és Ca-pim) hasonlóan hatékony β -gócképzők. Az N,N'-diciklohexil-2,6-naftalén-dikarboxamide is hatékony β -gócképző, amely NJ-Star NU100 (NJS) néven kerül kereskedelmi forgalomba. Ezeknek a β -gócképzőknek eltérő a hatékonyságuk és szelektivitásuk. Meg kell jegyeznünk, hogy a β -iPP csak egy kitüntetett hőmérséklet tartományban ($T(\beta\alpha) = 140 - 141$ °C) és ($T(\alpha\beta) \approx 105$ °C) között képződik.

1.2. A β -iPP szupermolekuláris szerkezete

A β -iPP képződésének jellegzetes hőmérséklet tartományán belül különböző típusú szupermolekuláris képződmények keletkeznek a nyugalmi ömledékben lejátszódó kristályosodás során. A kristályosítás hőmérsékletétől függően negatív radiális (β_{III}), vagy negatív gyűrűs β -szferolitok (β_{IV}) képződnek. A β -iPP kristályosodásának korai szakaszában hedritek kialakulása figyelhető meg. A hedritek β -szefolitokká alakulhatnak át a kristályosodás későbbi szakaszában. Jól kifejtett hedritek csak magas hőmérsékleten végzett kristályosítás alatt figyelhetők meg a $T(\beta\alpha)$ környezetében.

A nyugalmi ömledékből kristályosodott, vagy késztermékben kialakult β -nukleált iPP szupermolekuláris szerkezete polarizációs optikai mikroszkópia (POM) módszerével jól tanulmányozható. A kialakult szerkezet jellege a göcképző koncentrációjától, a hűtési sebességtől és kristályosodási hőmérséklettől függ elsősorban.

1.3. A β -iPP olvadási jellegzetességei

A β -iPP olvadási jellegzetességei nagymértékben függenek a minta termikus elő- és utóéletétől. Ezt a különleges olvadási jellegzetességet "olvadási memóriának" nevezzük. Az előzetesen a kritikus $T_R^* = 100$ °C hőmérséklet alá hűtött minta α -módosulatba kristályosodik át a β -fázis parciális olvadása során ($\beta\alpha$ -átkristályosodás). Ennek következtében az olvadási görbe alapján az α -módosulat látszólagos mennyisége nagyobb a mintában eredetileg jelen lévőnél. Ezzel ellentétben $\beta\alpha$ -átkristályosodás nem játszódik le, ha a mintát nem hűtjük le a kritikus T_R^* alá, és ezért a különböző módosulatok olvadási csúcsai szeparáltan jelennek meg a DSC görbén. Az ilyen esetben a β -nukleált minta vegyes polimorf összetétele nagy pontossággal meghatározható az olvadási görbék alapján. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy az irodalmi adatok tanúsága szerint a $\beta\alpha$ -átkristályosodást, ami nagymértékben megnehezíti a polimorf összetétel meghatározását, általában nem küszöbölik ki β -nukleált iPP minták jellemzésekor. Ezért az így nyert eredményeket nagy óvatossággal kell kezelni.

1.4. A β -iPP feldolgozása

A β -nukleált iPP feldolgozása során, β -iPP-ben gazdag termék előállítására érdekében, néhány előfeltételt szem előtt kell tartani:

- nagy hatékonyságú és szelektivitású, valamint megfelelő hőstabilitású β -gócképző alkalmazása,
- megfelelő feldolgozási paraméterek megválasztása, hogy a kristályosodás a β -iPP képződésének hőmérséklet tartományán belül ($T(\alpha\beta)$ és $T(\beta\alpha)$) játszódjék le,
- az ömledék folyási és relaxációs körülményeinek optimalizálása annak érdekében, hogy elkerüljük, vagy minimalizáljuk az α -módosulatú sorgócok képződését,
- az α -gócképző hatású adalékok (töltőanyag, színezék, stabilizátor, stb.) alkalmazásának elkerülése β -nukleált rendszerekben.

- [2] Belina G., Menyhárd A., Juhász P., Belina K., *Gócképzők hatékonysága különböző szerkezetű polipropilénekben*, Műanyag és Gumi, **38**, 255-259 (2001)
- [3] Varga J., Menyhárd A., *Polipropilén/poli(vinilidén-fluorid) alapú keverékek szerkezete és tulajdonságai*, Műanyag és Gumi, **39**, (8), 251-256 (2002)
- [4] Menyhárd A., *Műanyag- és Gumiipari Tanszék*, Műanyag- és Gumiipari Évkönyv, **1**, 22-24 (2003)
- [5] Menyhárd A., Pukánszky B., Varga J., Nagy G., Mester A., *The influence of transparency by different types of highly active nucleating agents in polypropylene systems*, Periodica Polytechnica: Chemical Engineering, **47**, 76-77 (2003)
- [6] Menyhárd A., Molnár G., *Nagy átlátszóságú polipropilén előállításának modern technikái*, Műanyag- és Gumiipari Évkönyv, **3**, 40-45 (2005)
- [7] Móczó J., Menyhárd A., Pukánszky B., *A BME Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumának szakmai tevékenysége*, Műanyag és Gumi, **44**, (2) 48-51 (2007)

4.3. Előadások jegyzéke

1. Varga J., Menyhárd A., *Polipropilén-poli(vinilidén-fluorid) alapú polimerkeverékek* MKE Műanyag Kollokvium. Szeged. 2001. május 10-11.
2. Varga J., Menyhárd A., *Gócképző hatású adalékanyagok polimerekben* MKE Műanyag Kollokvium. Balatonföldvár. 2003. jún. 12-13.
3. Menyhárd A., Pukánszky B., Varga J., Nagy G., Orbánné M. Á., *Különböző göcképzők átlátszóságra gyakorolt hatása iPP rendszerekben* MKE Műanyag Kollokvium. Balatonföldvár. 2003. jún. 12-13.
4. A. Menyhárd, Á. Liber, G. Belina, J. Varga, *Polymer Blends Based on the β -Modification of Polypropylene* PC2003 Polymer Crystallization and Structure Formation in Processing, September 19-20. 2003-Linz
5. J. Varga, A. Menyhárd, *Interfacial Morphology in Polypropylene Blends and Composites* International Conference on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials (IIMM) October 5-8, 2003, Balatonfüred
6. A. Menyhárd, Á. Liber, G. Belina, J. Varga, *Polymer Blends Based on the β -Modification of Polypropylene* International Conference

hőmérséklettartományban kristályosodik, mint a β -nukleált mátrix, akkor az utóbbi β -módosulatban kristályosodik. [3-5].

5. Kimutattuk, hogy eltérő polaritású komponensek esetében a heterogén gócképző megoszlik a komponensek között, és a körülményektől függően mennyisége valamelyik komponensben dominálhat. Abban az esetben, ha a β -gócképző a poláris adalék polimerben található nem tudja kifejteni hatását, és a PP mátrix α -módosulatban kristályosodik [5].
6. Igazoltuk, hogy fázisközvetítő alkalmazásával a gócképző megoszlása módosítható és ilyen módon létrehozható túlnyomóan β -módosulatban kristályosodó PP mátrix [5].

4. Irodalomjegyzék

4.1. A tézis alapjául szolgáló közlemények

- [1] Menyhárd, A., Varga, J., Molnár, G., *Comparison of Different β -Nucleators for Isotactic Polypropylene, Characterisation by DSC and Temperature-Modulated DSC (TMDSC) Measurements*, J. Therm. Anal. Calorim. **83**. 625-630 (2006)
- [2] Varga, J., Menyhárd, A., *The Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N'-Dicyclohexyl-2,6-Naphthalene-Dicarboxamide on the Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene*, Macromolecules **40**. 2422-2431 (2007)
- [3] Menyhárd, A., Varga, J., Liber, A., Belina, G., *Polymer Blends Based on the β -Modification of Polypropylene*, Eur. Polym. J. **41**. 669-677 (2005)
- [4] Varga, J., Menyhárd, A., *Crystallization, Melting and Structure of Polypropylene/Poly(Vinylidene-Fluoride) Blends*, J. Therm. Anal. Calorim. **73**. 735-743 (2003)
- [5] Menyhárd, A., Varga, J., *The Effect of Compatibilizers on the Crystallisation, Melting and Polymorphic Composition of β -Nucleated Isotactic Polypropylene and Polyamide 6 Blends*, Eur. Polym. J. **42**. 3257-3268 (2006)

4.2. Egyéb közlemények

- [1] Belina G., Menyhárd A., Juhász P., Belina K., *Heterogén gócképzők hatékonysága PET hulladékban*, Műanyag és Gumi, **38**. 441-446 (2001)

A β -nukleált rendszerek a hagyományos technológiai eljárásokkal (préselés, fröccsöntés, extrúzió, stb.) feldolgozhatóak amennyiben a fent említett előfeltételek biztosítottak.

1.5. A β -iPP tulajdonságai

A β -iPP kristályos fázisának sűrűsége, az olvadáspontja és olvadáshője alacsonyabb az α -módosulaténál. A β -iPP legelőnyösebb tulajdonsága a nagy ütésállóság. Olyan területeken alkalmazzák előnyösen, ahol a nagy ütésállóságát és szívósságát hasznosítani lehet. Más területeken, a β -iPP nyújtása során fellépő mikroüregesedését és a mechanikai felkeményedését hasznosítják. Az ipari gyakorlatban a β -iPP-t csővezeték rendszerek elemei, érdesített kondenzátor fóliák, papírkarakterű fóliák, valamint mikroporozus membránok előállítására használják.

1.6. A β -iPP alapú keverékek

A polimer keverékek készítésének elsődleges célja olyan tulajdonságok kialakítása, amelyek a felhasználás szempontjából előnyösebbek, mint az alappolimerké. A polipropilén ütésállóságának növelése elszórtan adagolása révén az egyik legismertebb példa a polimer keverékek alkalmazására. A β -iPP előnyös tulajdonságainak következtében évtizedek óta szisztematikus vizsgálatok során tanulmányoztuk a tisztán β -módosulatú mátrixot tartalmazó keverékek előállításának lehetőségét. A tapasztalat szerint a polimer keverékek általában heterogén rendszerek, és szerkezetük elsősorban az alkotó polimerek természetétől és kölcsönhatásuk jellegétől függ.

1.7. A tézis célja

A munkám egyik célja az ismert β -gócképző összehasonlító vizsgálata azonos polimer használata és azonos kísérleti körülmények alkalmazása esetén, mert ilyen vizsgálatot nem végeztek eddig. A gócképző szelektivitását DSC mérések alapján meghatározott polimorf összetétellel jellemeztük. Annak érdekében, hogy kiküszöböljük a β -át-kristályosodást, egy speciális korlátozott visszahűtési lépést tartalmazó kalorimetriás hőprogramot alkalmaztunk. A polimorf összetétel ilyen módon nagy pontossággal meghatározható.

A munka másik célja, egy szisztematikus kutatási program folytatása annak érdekében, hogy a β -iPP alapú keverékek előállításának alapfeltételeit

felderítsük. Az eddigi eredmények szerint β -iPP mátrixot tartalmazó keveréket minden nehézség nélkül elő lehet állítani, amennyiben az adalékpolymer amorf fizikai állapotú. Kristályos adalékpolymer esetén a β -mátrix szintén kialakítható, ha az adalék ömledék állapotban van a mátrix kristályosodása során. Abban az esetben, ha az adalék kristályos fázisban van jelen a mátrix kristályosodásakor, a legfontosabb tényező az adalékpolymer α -gócképző hatása. A másik fontos tényező, hogy az adalékpolymer milyen hőmérséklet tartományban kristályosodik a β -iPP-hez viszonyítva. Az eddigi eredmények figyelembe véve több kristályos polimer hatását tanulmányoztuk, amelyek kristályosodása különböző hőmérséklet tartományokban játszódik le. Ilyen polimerek voltak a szündiotaktikus polipropilén (sPP), a random etilén-propilén kopolimer (r-iPP), a poli(vinilidén-fluorid) (PVDF), valamint a poliamid 6 (PA6).

A Tiszai Vegyi Kombinát (TVK) által forgalmazott Tipplen H-890 márkajelzésű iPP homopolimert (MFI = 0,35 g/10 min, 230 °C/2.16 kg) alkalmaztuk a β -gócképzők összehasonlító vizsgálatára során. A szisztematikus vizsgálatok során az LTQ-t, Ca-szub-ot, Ca-pim-ot, NJS-t és CG jelzéssel a Ciba kísérleti β -gócképzőjét hasonlítottuk össze.

2. Felhasznált anyagok és kísérleti módszerek

A TVK által forgalmazott Tipplen H-781 iPP homopolimert (MFI=0,7 g/10min, 230 °C/2.16 kg) és β -nukleált változatát használtuk az iPP/PVDF és iPP/sPP keverékekben mátrix komponensként. A többi keverékben (iPP/rPP, iPP/PA6, iPP/MAPP és iPP/MAPP/PA6) szintén a TVK gyártmányú Tipplen H-890 típusú iPP polimert használtuk fel mátrixként. Adalékpolymerként Hoechst AG gyártmányú sPP-t (WG 17 szündiotaktikus PP; MFI=3,2 g/10 min, 230 °C/5 kg; M_w = 230000 g/mol), TVK gyártmányú r-iP-t (Tipplen R-806; MFI=0,25 g/10 min, 230 °C/2,16 kg, etilén tartalom = 3.5–4.5 tömeg%), Solvay gyártmányú PVDF-ot (SOLEF 6010; MFI = 2 g/10 min, 230 °C/2,16 kg), valamint Zoltek gyártmányú PA6-ot (DANAMID E; η_{rel} = 2.7, 1 %-os H₂SO₄ oldatban) használtuk fel a keverékek szisztematikus vizsgálatára során. Az iPP/PA6 keverékekben kompatibilizátorként három különböző típusú maleinsav anhidriddel ojtott polipropilént használtunk (Polybond 3150: MFI=50 g/10 min, 230 °C/2.16 kg; AL = 0,5 tömeg%, Exxelor PO1015: MFI = 150 g/10min at 230 °C/2.16 kg; AL = 1 tömeg%, Licomont AR 503: η = 500 – 800 mPas 170 °C-on, AL=3 tömeg%). A keverékekben a β -gócképző minden esetben Ca-szub volt.

A kalorimetriás méréseket (DSC) Perkin Elmer DSC-7 készülékben végeztük. Az alkalmazott fűtési és hűtési sebességek $V_{\dot{T}}=V_{\dot{T}}=10$ °C/min voltak.

A bemért minták tömege 3 – 5 mg között változott. A fénymikroszkópiás felvételeket Mettler FP82 fűthető tárgyasztallal felszerelt Leitz Dialux 20, vagy Zeiss Axioscop 20 mikroszkópon készítettük. A SEM felvételeket JEOL ISM 5600 LV berendezéssel készítettük. A minták széles szögű röntgenszórását (WAXS) Philips PW 1830/PW típusú mérőműszerrel készítettük 40 kV-os és 35 mA erősségű CuK _{α} sugárral.

3. Új tudományos eredmények

- Kimutattuk, hogy a különböző β -gócképző anyagok hatékonysága és a β -módosulat kialakításában mutatott szelektivitásuk eltérő. A β -gócképzők szelektivitását és hatékonyságát is figyelembe kell venni felhasználásuk során. A vizsgált β -gócképzők hatékonysága csökken a szelektivitás javulásával [1].
- Bizonyítottuk, hogy a heterogén β -gócképző hatású anyagok részlegesen, vagy teljes mértékben feloldódhatnak az iPP ömledékben, ami módosíthatja hatásukat. A gócképző oldódásának mértéke a koncentrációtól és a fűtés véghőmérsékletétől függ. Nem szelektív gócképző jelentéiben a gócképző koncentrációjától, a kimelegítés véghőmérsékletétől, illetve a hűtés körülményeitől függően a következő szupermolekuláris képződmények kialakulása figyelhető meg:
 - a gócképző kristály felületén kialakuló transzkristályos szerkezet,
 - dendrites szerkezet,
 - mikrokristályos halmazok,
 - “virág alakú” képződmények.
- Modellt állítottunk fel a nem szelektív gócképző oldódása esetén kialakuló vegyes polimorf összetételű szupermolekuláris szerkezet értelmezésére, ami figyelembe veszi a gócképző laterális felületének α -gócképző hatását. [2].
- Igazoltuk, hogy β -iPP alapú polimer keverékek előállításának alapvető feltétele, hogy az adalék polimernek ne legyen α -gócképző hatása. Amennyiben az második polimer α -gócképző hatású, akkor a mátrix polimorf összetétele a keverék kristályosodási feltételeitől függ. Ha az α -gócképző hatású második komponens alacsonyabb