

Az izotaktikus polipropilén béta kristálymódosulata

Varga József^{a,*} és Menyhárd Alfréd^{a,b}

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műgyetem rakpart 3 H. Ép.I., 1111 Budapest, Magyarország

^bMagyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Az izotaktikus polipropilén (iPP) a szabályos térszerkezetű, az u.n. sztereoreguláris polimerek első és ma is legfontosabb képviselője. Az iPP-t Natta és munkatársai [1] állították elő a Ziegler által felfedezett katalizátor segítségével. Zieglert és Nattát korszakalkotó tudományos munkásságukért Nobel díjjal tüntették ki. Napjainkban az iPP az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott műanyag. A világ polipropilén gyárainak kapacitása 2007-ben elérte az évi 47 millió tonnát. Hazánkban a Tiszai Vegyi Kombinátban 280 ezer tonna iPP-t állítanak elő évente. Nagy műszaki-gazdasági jelentőségének és tudományos érdekességének köszönhetően az iPP-vel kapcsolatos polimerkémiai és – fizikai, valamint műanyagtechnológiai kutatások rendkívül széleskörűek és szakirodalmuk nagyon gazdag.

1.1. Az iPP kristályszerkezete és polimorfija

Szabályos láncszerkezetének köszönhetően az iPP kristályosodásra hajlamos polimer, amelyet kristályos állapotban használnak fel. A kristályos polimerek kétfázisú rendszerek, amelyek a hosszútávú háromdimenziós rendezettségű tartományok mellett rendezetlen amorf területek is tartalmaznak. Kristályos polimerekben a párhuzamosan elhelyezkedő polimerláncok alakítják ki az elemi cellát és határozzák meg az elemi cella geometriáját, illetve a jellemző kristályrendszer. A kristályos polimerek építőelemei a lamellás vagy a fibrilláris primer krisztallitok, amelyekbe a polimerláncok hajtogatottan épülnek be. Ezek a kristályosodás során különböző geometriai formákban rendeződve hozzák létre u.n. szupermolekuláris képződményeket (szferolit, cilindrit hedrit stb.) [2].

A kristályos iPP polimorf polimer, amelynek több kristálymódosulata ismeretes. Ezek a monoklin (α), a trigonális (β) és az ortorombos (γ) forma [3]. Laboratóriumi és feldolgozástechnológiai körülmények között az iPP hagyományos típusai alapvetően α -módosulatban (α -iPP) kristályosodnak. Elsőként Padden és Keith [4] mutatta ki, hogy az α -módosulat mellett nagy túlhűtés mellett lejátszódó kristályosodás esetén kisebb-nagyobb mennyiségben β -módosulat is képződik kísérő fázisként. A későbbiekben

megfigyelték azt is, hogy a nyírt [5, 6] és nyújtott [7] ömledék kristályosodása során a mechanikai igénybevételek környezetében β -módosulatban gazdag tartományok alakulnak ki. Vékony ömledékfilmek hőmérsékletgradiensben végzett kristályosítása során is β -módosulatban gazdag film állítható elő [8,9]. Az iPP γ -módosulatának képződését a random propilén kopolimerek kristályosodása során figyelték meg először [10]. Nagy nyomáson végzett kristályosítással szintén előállíthatók γ -módosulatban gazdag termékek [11].

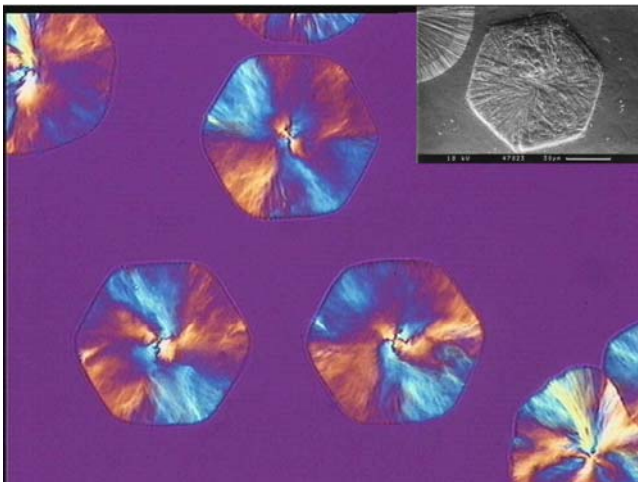
1.2. Az iPP β -módosulatának jellegzetességei

A β -iPP a hagyományos α -módosulatú termék komplementer típusának tekinthető műanyag. Megállapították ugyanis, hogy a β -iPP több előnyös tulajdonsággal rendelkezik, és néhány speciális alkalmazástechnikai igényt kielégítő műanyag [3]. Az egyik különösen kedvező tulajdonsága a kitűnő ütésállóság [12,13]. A BME Műanyag és Gumiipari Tanszékén (amelyet a közelmúltban az átszervezéseknek „köszönhetően” Laboratórium szintre minősítettek vissza) csoportunk a nyolcvanas évektől kezdve foglalkozik a β -iPP tanulmányozásával. Eredményeinkről rendszeresen beszámoltunk a Magyar Kémiai Folyóiratban a „*Polimerek olvadása és kristályosodása I-XXVII*”, valamint a Műanyag és Gumiban a „*A β -nukleált izotaktikus polipropilén feldolgozása I-V.*” közleménysorozatban. Több alkalommal összefoglaló közleményeinkben [2, 14-16] tekintettük át a β -iPP-vel kapcsolatos kutatások aktuális helyzetét.

Korábbi kutatási eredményeink között az alábbiakat emelhetjük ki, amelyeket egyik legújabb összefoglaló munkánkban részleteztünk [16]. Elsőként állítottuk elő a β -iPP-t tiszta formában [17] a laboratóriumunkban szintetizált és szabadalmilag védett nagy szelektivitású és hőstabilitású β -gócképzők segítségével [18]. Kimutattuk, hogy a β -iPP képződésének alsó [$T(\alpha\beta) = 100-105$ °C] és felső [$T(\beta\alpha) = 140$ °C] kritikus hőmérsékletarára van [14-16]. A β -iPP kristályosodásának, olvadásának és szupermolekuláris szerkezetének jellegzetességeit tanulmányozva néhány, a polimerfizikában eddig ismeretlen, unikális jelenséget ismertünk fel (olvadási és hőkezelési memória effektus [14,17,19], $\beta\alpha$ - és $\alpha\beta$ -növekedési módosulatváltozás [2,6,20]). Mikroszkópos (PLM, SEM és AFM) vizsgálatok-

* Varga József, Tel.: +36-1-463-2016, Fax.: +36-1-463-3474, Email: jvarga@mail.bme.hu

kal kimutattuk [2, 18, 21, 22], hogy a β -iPP magas hőmérsékletű kristályosodása során hedrites szerkezet alakul ki (1. ábra). Modellkísérletek segítségével felderítettük a nyíró [6] és nyújtó igénybevételnek [7] kitett ömledékekben lejátszódó kristályosodás alapvető törvényszerűségeit. Részletes feldolgozástechnológiai vizsgálatokat végeztünk β -nukleált iPP granulátumokkal a β -iPP alapú késztermékek előállításának feltételeinek tisztázása érdekében [23,24]. Meghatároztuk a β -iPP alapvető mechanikai jellemzőit és ütésállóságát a feldolgozási paraméterek, illetve a polimorf összetétel függvényében [24]. Elsőként állítottunk elő különféle β -iPP alapú polimer-keverékeket és töltött rendszereket, és meghatároztuk ezek kialakulásának feltételeit [14,25,26].



1. Ábra. A polipropilén β -módosulatának magas hőmérsékletű kristályosodása során kialakuló hedrites szerkezet. Megjegyzés: A fénymikroszkópos felvétel alapján egykristálynak tűnő hedrit a SEM felvétel szerint lamellás krisztallitok halmazá

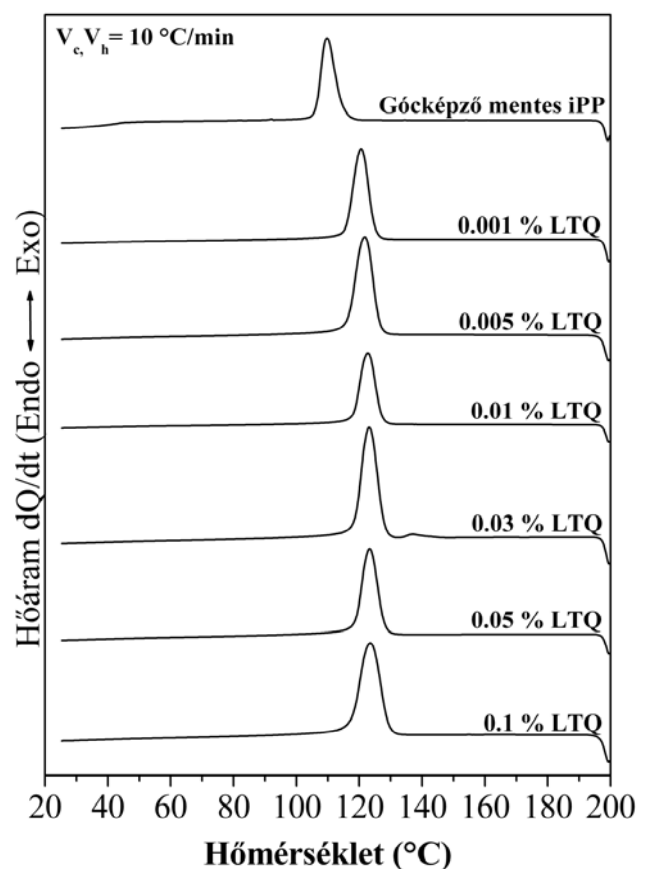
A közelmúltban végzett vizsgálataink két témakörre terjedtek ki. Egyrészt, a korábban ismert és a legújabb β -gócképzők minősítő és összehasonlító vizsgálatával foglalkoztunk [27-29]. Másrészt, a β -iPP alapú keverékek előállításának további lehetőségeit tanulmányozzuk, különös tekintettel a keverékek fázisszerkezetét alapvetően módosító kompatibilizátorok szerepének felderítése céljából [30-32]. Jelen közleményünkben a β -gócképzőkkel kapcsolatos néhány újszerű megfigyeléseinkről számolunk be illusztratív jelleggel.

2. A β -gócképzők összehasonlító vizsgálata

Ipari körülmények között β -módosulatban gazdag termékek nagy hatékonyságú, szelektív β -gócképzők adagolása révén állíthatók elő. A gócképzők a polimerömledékben szilárd formában fejtik ki hatásukat. A gócképzők felületén a kristályosodást megindító göcök képződésének termodinamikai (felületi energia) és/vagy szerkezeti (epitaxia) feltételei kedvezőbbek, mint az ömledék tömegében. Ennek köszönhetően növelik a kristályosodás sebességét és a nagyobb göcsűrűség következtében szupermolekuláris szerkezetek méretét is jelentősen lecsökkentik (mikroszferolitok szerkezetképződés). Több mint háromezer α -gócképző hatású adalékanyag ismeretes. A β -gócképzők választéka lényegesen kisebb. Az első nagy szelektivitású β -gócképző a vörös pigmentként alkalmazott lineáris transz- γ -kinakridon (LTQ) bizonyult [33]. Shi és munkatársai [34] kalcium-

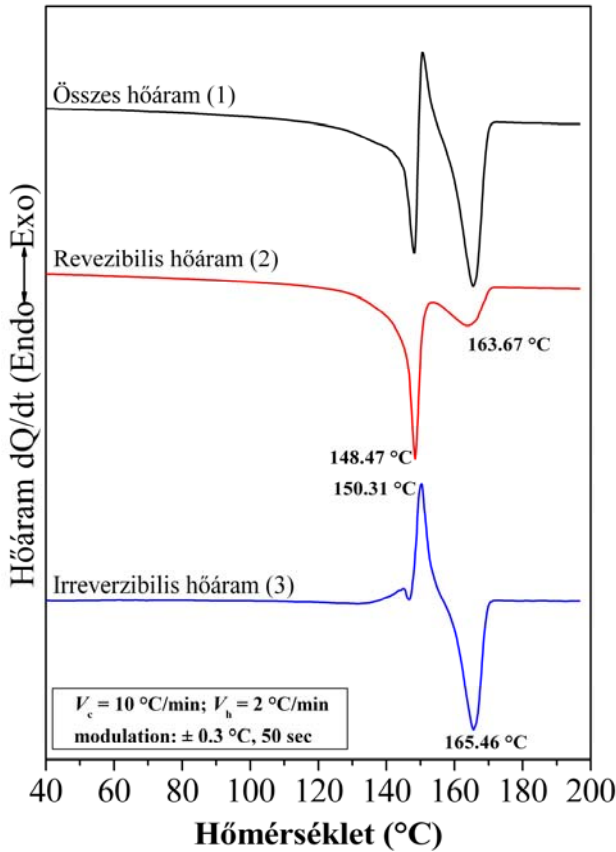
sztearát és pimelinsav keverékének (kétkomponensű β -gócképző) nagy hatékonyságát mutatták ki. Laboratóriumunkban szintetizált β -gócképzők közül a parafasav és a pimelinsav kalcium sója bizonyult a leghatékonyabbnak [15,18]. Nagy szelektivitású és hatékonyságú újabb β -gócképzők az alábbiak: N,N'-diciklo-tereftálamid és származékai [35], valamint az N,N'-diciklohexil-2,6-naftalindikarboxamid [36]. Ez utóbbit NJ Star NU-100 néven forgalmazzák. A gócképzők egy újabb csoportját a trimezinsav-trisz-amidjai alkotják.[37], amelyeket CIBA cégnél fejlesztettek ki. Meglepő módon e vegyületek közül egyesek α -gócképzők és/vagy az optikai tulajdonságokat javító adalékanyagok („clarifier”), az egyik ciklohexil származék viszont effektív β -gócképző (CG). Megjegyezzük, hogy számos egyéb gyenge vagy mérsékelt aktivitású β -gócképző is ismeretes az irodalomban.

A β -iPP-vel kapcsolatos vizsgálatok során a kutatók a β -gócképzők kristályosodásra gyakorolt hatását különböző iPP típusokon tanulmányozták, amelyek molekuláris jellemzői (móltömeg és polidiszperzítás) eltérőek voltak. A polimerhez adagolt, a feldolgozástechnológiai és az alkalmazástechnikai tulajdonságait módosító segédanyagokról (stabilizátor, csúsztató, stb.) az alapvető információk hiányoztak. A vizsgálati módszerek és a kísérleti körülmények sem voltak egységesek. Ezért az irodalmi adatok meglehetősen ellentmondásosak és alkalmazhatlanok az egyes β -gócképzők aktivitásának egzakt összehasonlítására. Ezért laboratóriumunkban egy jól jellemzett alappolimert és azonos vizsgálati módszereket és körülményeket alkalmazva hasonlítottuk össze a nagy aktivitású β -gócképzőket, amelyek koncentrációját széles határok között (10-1000



2. Ábra. β -gócképző hatása az iPP kristályosodási jellegzetességeire

Az egyenletben szereplő β_c a β -hányad, a $\Delta H_{m,\alpha}$ és $\Delta H_{m,\beta}$ az α - és β -iPP olvadáshője és $\Delta H_{m,\alpha}^0$ és $\Delta H_{m,\beta}^0$ pedig az α - és β -iPP egyensúlyi olvadáshője, amelyre az irodalomból találhatóak adatok, [15, 16]. X_α és X_β pedig az α - és a β -módosulat kristályos hányada.



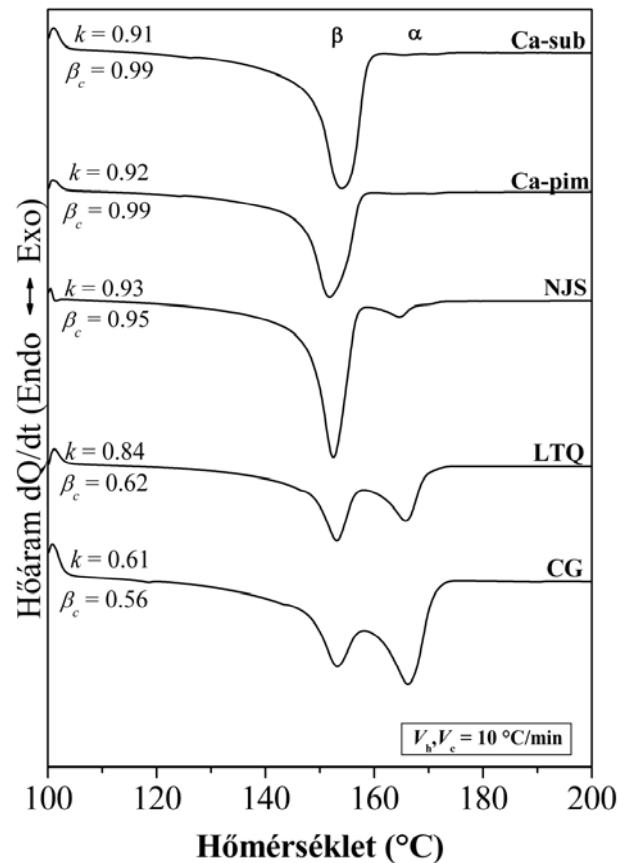
5. Ábra. 0,05 % NJS jelű β -gócképzőt tartalmazó visszahűtött minta olvadásának és $\beta\alpha$ -átkristályosodásának TMDSC görbéi

A polimorf összetételt tükröző olvadási görbéken feltüntetjük a szelektivitást jellemző β_c és k értékeket is (6. ábra) Ezen értékek alapján a szelektivitási az alábbi sorrendben változik: Ca-sub \sim Ca-pim $>$ NJS $>$ LTQ $>$ CG [28]. A gócképzők koncentrációjának a polimorf összetételre gyakorolt hatását vizsgálva, megállapítottuk, hogy az NJS kivételével már kis koncentrációban (50-100 ppm) adagolva is érvényesül β -gócképző hatásuk [28]. A legnagyobb szelektivitású Ca-sub és Ca-pim adagolásakor a koncentráció növelésével monoton nő a β -hányad és 100 ppm felett gyakorlatilag tiszta β -iPP képződik. Más szóval ezek a gócképzők teljes mértékben szelektívek. Az LTQ és a CG esetében a β -hányad a koncentráció függvényében maximumon halad át [28]. Ez arra utal, hogy ez utóbbiak *duális gócképző hatással* rendelkeznek, azaz mind α - mind pedig a β -módosulat képződését indukálják.

Az NJS azonban csak egy kritikus koncentráció érték (\sim 300 ppm) felett fejti ki β -gócképző hatását [28]. Ezen túlmenően más anomáliák is megfigyelhetők, amelyek az NJS oldódására vezethető vissza [29]. Fénymikroszkópiás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a koncentrációtól és az ömledék hőmérséklettől függően az NJS részlegesen vagy teljes mértékben oldódik az iPP ömledékben. Az ömledék hűtésekor viszont a hűtési viszonyoktól függően az NJS tűk vagy mikrokristályok formájában kiválik, amelyek felüle-

tén különféle szupermolekuláris képződmények növekedhetnek (dendrites, mikrokristályos, transz-kristályos szerkezet) [29]. Az NJS oldhatóságának következtében az iPP kristályosodása, polimorf összetétele és szupermolekuláris szerkezetének jellege a kísérleti körülményektől függően széles határok között változhat. Az elmondottakat a 7. ábrán bemutatott felvételsorozattal illusztráljuk. Látható, hogy az NJS egy része a hűtés során tűk formájában kristályosodott ki, a tűk csúcsának környezetében viszont a göcképző mikrokristályai váltak ki (7.a ábra). A tűk laterális felületén transzkristályos szerkezet, tűk csúcsának környezetében pedig mikrokristályos szerkezet alakult ki. A kristályosodás közbeeső szakaszában virágra emlékeztető képződmény figyelhető meg (7.b ábra). Az NJS kristályok környezetében erősen kettőtörő, β -módosulatban gazdag, vegyes polimorf összetételű tartomány képződik a további növekedés során (7.c ábra). A β -módosulat szeparált kioldása után az NJS kristályok környezetében α -módosulatú kristallitok maradnak vissza (7.d ábra). Ez azt bizonyítja, hogy az NJS az LTQ-hoz és a CG-hez hasonlóan duális göcképző hatású adalék. A hatékonysági és a szelektivitási jellemzőket összevetve megállapítható, hogy a duális göcképzők hatékonysága (T_{cp} -t növelő hatása) meghaladja a szelektívékét. Ez azzal magyarázható, hogy az α -gócképző hatás az olvadáspont alatti teljes hőmérséklet tartományban érvényesülhet, míg β -gócképződés csak a $T(\beta\alpha) = 140$ °C hőmérséklet alatt lehetséges.

Összefoglalva megállapítható, hogy a vizsgált β -gócképzők eltérő jellegzetességeket mutatnak: egyesek teljesen szelek-

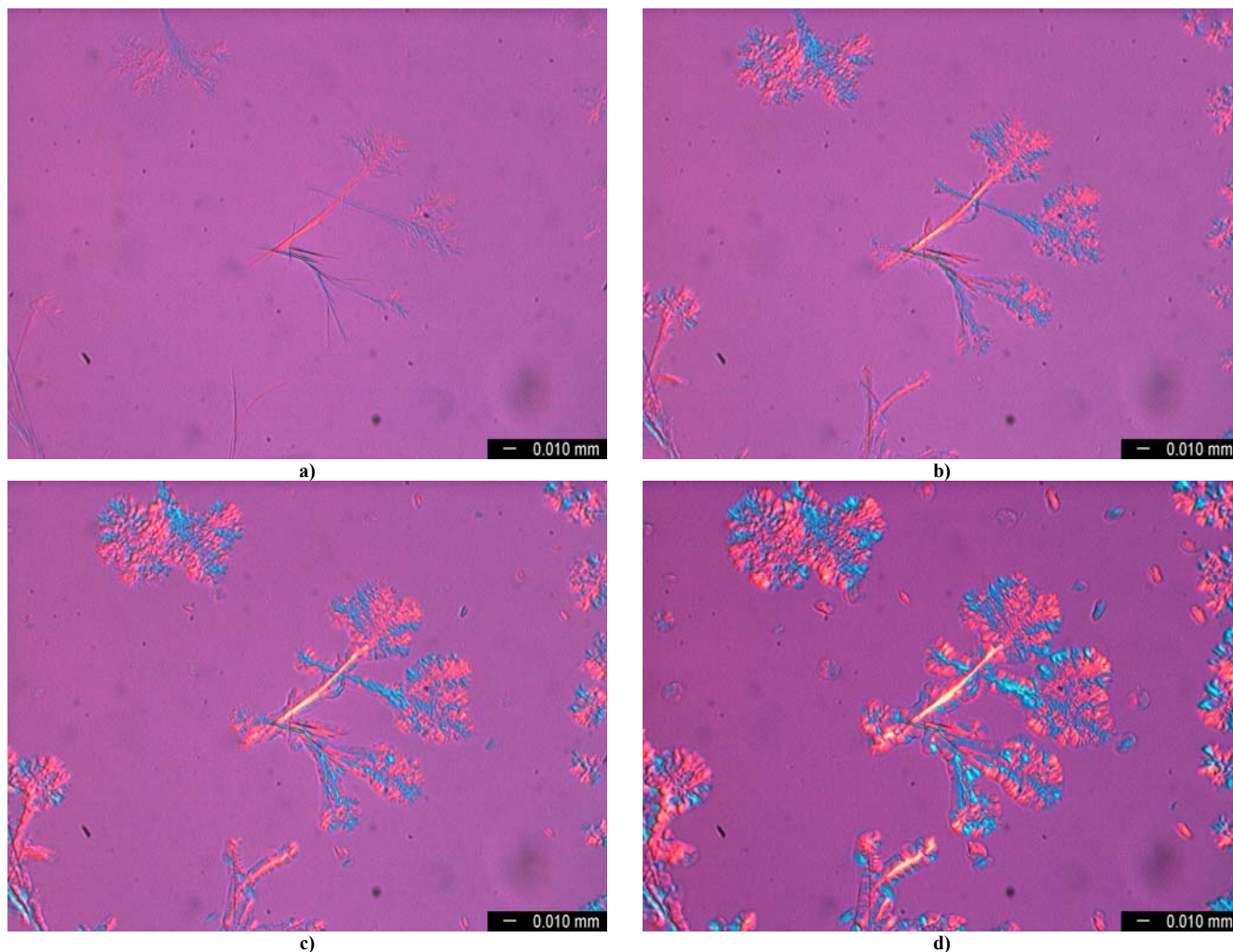


6. Ábra. A korlátozottan visszahűtött minták olvadási görbéi különböző szelektivitású β -gócképzők jelenlétében (1000 ppm). Az olvadási görbéből meghatározott β_c és a röntgendiffraktogramokból kiértékelt k értékeket feltüntettük az egyes gócképzők esetében.

tívek (kalcium pimelát és szuberát), míg másik csoportjuk duális göcképző hatású (LTQ,CG, NJS). A képet tovább bonyolítja az a körülmény, az NJS a polimerömlékben oldódik. Ennek következtében a β -göcképzők szerepét nem lehet egységes hatásmechanizmussal magyarázni.

Köszönetnyilvánítás

Munkánk az OTKA ((T 049340) támogatásával készült. A támogatásért a szerzők köszönetüket fejezik ki. Vizsgálatainkban felhasznált új β -göcképzőket K. Stoll (CIBA) bocsátotta rendelkezésünkre, amiért köszönettel tartozunk.



7. **Ábra.** Az NJS jelű β -göcképző oldódásának következtében kialakuló különleges virágszerű szupermolekuláris képződmény. A göcképző koncentrációja 300 ppm. $T_c = 135^\circ\text{C}$, a) - $t_c = 0$ min, b) - $t_c = 3$ min, c) - $t_c = 5$ min, d) - $t_c = 7$ min

Hivatkozások

- Natta, G.; Corridini, P. *Nuovo Cimento* **1960**, *15*, (Suppl. 1) 40-51.
- Varga, J. *J. Materials Sci.* **1992**, *27*, 2557-2579.
- Lotz, B.; Wittmann, J. C.; Lovinger, A. J. *Polymer* **1996**, *37*, 4979-4992.
- Padden, F. J.; Keith, H. D. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1479-1484.
- Leugering, H. J.; Kirsch, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1973**, *33*, 17-23.
- Varga, J.; Karger-Kocsis, J. *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. Ed.* **1996**, *34*, 657-670.
- Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Polymer* **1996**, *37*, 5959-5963.
- Fujiwara, Y.; *Colloid Polym. Sci.* **1975**, *253*, 273-282.
- Lovinger, A. J.; Chua, J. O.; Gryte, C. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **1977**, *15*, 641-656.
- Turner Jones, A. *Polymer* **1971**, *12*, 487-508.
- Phillips, P. J.; Mezghani, K. *In The Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL USA, **1996**; Vol. 9, pp. 6637-6649.
- Tjong, S. C.; Shen, J. S.; Li, R. K. Y. *Scripta Metallurgica et Materialia* **1995**, *33*, 503-508.
- Karger-Kocsis, J.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *J. Appl. Polymer Sci.* **1997**, *64*, 2059-2066.
- Varga, J. *J. Thermal Anal.* **1989**, *35*, 1891-1912.
- Varga, J. *In "Polypropylene: Structure, Blends and Composites"*; Karger-Kocsis, J. Ed.; Chapman and Hall: London, **1995**; Vol. 1, pp. 56-115.
- Varga, J. *J. Macromol. Sci., Phys. B* **2002**, *41*, 1121-1171.

17. Varga, J. *J. Thermal Anal.* **1986**, *31*, 165-172.
18. Varga, J.; Mudra, I.; Ehrenstein, G. W. *J. Appl. Polymer Sci.* **1999**, *74*, 2357-2368.
19. Varga, J.; Tóth, F. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1986**, *5*, 213-223.
20. Varga, J.; Fujiwara, Y.; Ille, A. *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **1990**, *34*, 256-271.
21. Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Colloid Polymer Sci.* **1997**, *275*, 511-519.
22. Trifonova D.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W., Vancso, G. J. *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* **2000**, *38*, 672-681.
23. Varga, J.; Mudra, I.; Ehrenstein, G. W. *SPE, Inc. Technical Papers, XLIV.* **1998**, *Vol. III*, 3492-3496.
24. Mudra, I.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Műanyag és Gumi* **1998**, *35*, 343-358.
25. Varga, J.; Schulek-Tóth, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *188*, 11-25.
26. Varga, J.; Garzó, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, *180*, 15-33.
27. Menyhárd, A. Ph.D. disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2007
28. Menyhárd, A.; Varga, J.; Molnár, G. *J. Thermal Anal. Cal.* **2006**, *83*, 625-630.
29. Varga, J.; Menyhárd, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2422-2431.
30. Varga, J.; Menyhárd, A. *J. Thermal. Anal. Cal.* **2003**, *73*, 735-743.
31. Menyhárd, A.; Varga, J.; Liber, Á.; Belina, G. *European Polymer J.* **2005**, *41*, 669-677.
32. Menyhárd, A.; Varga, J. *European Polymer J.* **2006**, *42*, 3257-3268.
33. Leugering, H. J. *Makromol. Chem.* **1967**, *109*, 204-216.
34. Shi, G.; Zhang, X.; Qiu, Z. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 583-591.
35. Mathieu, C.; Thierry, A.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *J. Polymer Sci. Part B, Polymer Phys.* **2002**, *40*, 2504-2515.
36. Ikeda, N.; Kobayashi, T.; Killough, L. Poly-propylene '96. World Congress, Zurich, Switzerland, Sept 18-20, 1996.
37. Blomenhofer, M.; Ganzleben, S.; Hanft, D.; Schmidt, H-W.; Kristiansen, M.; Smith, P.; Stoll, K.; Mäder, D.; Hoffmann, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3688-3695.
38. Turner Jones, A.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D. R. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134-154.

The β -modification of isotactic polypropylene

The isotactic polypropylene (iPP) is one of the most commodity polymers. Its continuously increasing industrial application accelerates its extensive research on all related fields. iPP is a polymorphic material, which can crystallize in several modifications like the monoclinic α -, the trigonal β - and the orthorhombic γ -form. iPP crystallizes in the α -form under traditional processing conditions used in industrial practice. Our Department of Plastics and Rubber Technology at the Budapest University of Technology and Economics has been contributed to pioneering research on iPP since the middle of 80ies. The production of β -iPP is in the focus of attention of the industry due to its high impact resistance compared to traditional α -form. In industrial practice the application of highly active and selective β -nucleating agents is the most reliable method to prepare iPP rich in the β -modification. This work is dedicated to introduce our latest results concerning the β -modification on iPP (β -iPP) in nutshell. The results presented in this work relate to a systematic comparative study of several special β -nucleating agents using the same polymer and experimental conditions, because similar study has not been reported according to our knowledge. It was found that the selectivity and the efficiency are the crucial parameters of β -nucleating agents. We found several β -nucleating agents, which are not completely selective to the β -form and exert complicated dual effect on iPP. We established that heterogeneous β -nucleating agents may dissolve partially or completely in iPP melt, which modifies their effect. Depending on concentration of β -nucleating agent, on final temperature of heating and on cooling conditions, formations of various supermolecular structures form in the presence of soluble non-selective β -nucleating agents.