

# A molekula szerkezet és a gócképzés hatása a homo- és random polipropilén minták optikai tulajdonságára

Jelen munka során vizsgáltuk két oldódó gócképző hatását az optikai tulajdonságokra kilenc homo- és random kopolimer esetében. A minták etilén tartalma 0 és 5,3 m/m% között változott. A láncszabályosságot lépcsős izoterm kristályosítással (SIST) vizsgáltuk, míg az optikai jellemzőket homályosság (haze) mérésel határoztuk meg. A kristályosodási és oladási jellegzetességeket differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) jellemeztük. Az eredményekből megállapítható, hogy a lamella vastagságnak és a kristályoságnak nincs hatása a homályosságra. Mennyiségi összefüggést állítottunk fel a homályosság és a kristályosodási csúcshőmérséklet között, amely kapcsolatban áll a kristályosodás alatt kialakult szupermolekuláris egységek méretével. Az összefüggés paraméterei függenek a polimer molekula szerkezetétől. Mind az etilén tartalom, mind a láncszabályosság erősen befolyásolja az optikai tulajdonságok függését a gócképzéstől. A nagy etilén tartalmú (>2 m/m%) minták jelentősen eltérnek a többi polimer viselkedésétől, ennek ellenére a homályosság hasonló képpen függ a láncszabályosságtól minden minta esetében.

Two soluble nucleating agents were used to modify the optical properties of nine PP homo- and random copolymers. The ethylene content of the polymers changed between 0 and 5.3 wt%. Chain regularity was characterized by stepwise isothermal segregation (SIST), while optical properties by haze measurements. Crystallization and melting characteristics were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The analysis of the results proved that lamella thickness and crystallinity do not influence haze. Quantitative correlation was established between haze and the peak temperature of crystallization related to the size of supermolecular units forming during crystallization. The parameters of the correlation depend on the molecular architecture of the polymer. Both ethylene content and chain regularity were shown to influence strongly the dependence of optical properties on nucleation. Polymers with no or small ethylene content behaved differently from those containing a larger amount (>2 wt%) of comonomer, although the change of haze depended similarly on chain regularity also for these materials.

## Bevezetés

Az elmúlt években folyamatosan növekedett az igény az áttetsző és optikailag tiszta (világos) termékek iránt. Ezen a területen az amorf polimereket (pl.: PVC, PC, PS, PMMA) alkalmazták korábban, mivel a szemikristályos polimerekben a fény szóródik a különböző kristályos egységeken, ennek következtében a termék opálos lesz. A poliolefinok esetében a beeső fény az eltérő törésmutatók miatt a kristallitokon, szferolitokon és a

kristályos és amorf fázis határán szóródik [1]. A kristályos egységek és a fény ilyen jellegű kölcsönhatásának, valamint a fénysugarak interferenciájának következményeként jelentősen nő a minták homályossága (ún. *haze* értéke), amely a műanyag termékek megjelenésének egyik fontos jellemzője. A *haze* a 2,5 és 90° között szórt fény intenzitásának és az áthaladt fény teljes intenzitásának hányadosa.[1]. Az utóbbi időben jelentős erőfeszítéseket tettek a polimerek, köztük a po-

lipropilén optikai tulajdonságainak fejlesztésére. Bheda és Spruiell [2], valamint White és Doun [3] kiterjedt kutatást végeztek, hogy meghatározzák a polimer típusa, a göcképző mennyisége, a feldolgozási körülmények és az optikai tulajdonságok között fennálló összefüggéseket. Azt találták, hogy a polimer tulajdonságai (beleértve az MFI-t), valamint a feldolgozási körülmények erősen befolyásolják az átlátszóságot és más optikai jellemzőket.

Újabban az átlátszó termékek gyártásához polipropilént használnak az iparban, mert alacsony homályosság érték érhető el vele, valamint az ára is elfogadható [4]. Kis homályossággal rendelkező anyagokat általában random kopolimerekből készítenek, és az optikai tulajdonságokat tovább javítják különböző szorbitol alapú göcképzőkkel, ún. *clarifikerekkel* [5, 6]. Ezek az adalékok oldódnak a polimerben, mikrokristályos szerkezetet alakítanak ki, és jelentősen csökkentik a homályosságot [7]. Egy trisamid alapú új göcképző család konkurense lehet az eddigi szorbitol típusú göcképzőknek [8, 9]. Az optikai tulajdonságot javító göcképzők hatékonysága nagymértékben függ az alkalmazott polimer jellemzőitől, és a feldolgozási körülményektől. Szép számmal jelentek meg publikációk, amelyek az említett adalék PP termékek optikai tulajdonságaira gyakorolt hatásával foglalkoznak [7, 10-12], azonban nagyon kevés azok száma, melyek kapcsolatba hozzák az elért jellemzőket a polimer szerkezetével [13]. Az optimális tulajdonságok meghatározása sok esetben próbálgatással történik.

Jelen munka célja, hogy összefüggést találjunk, a polipropilén homo- és kopolimerek molekulászerkezete és a belőlük készített termékek optikai tulajdonságai között. Két különböző oldódó göcképzőt alkalmaztunk az optikai tulajdonságok módosítására, egy szorbitol származékot, és egy a BASF által nemrég kifejlesztett, és piacra dobott trisamid típusú terméket [8]. Az optikai viselkedés jellemzésére a homályosság értéket használtuk fel. Ez kapcsolatban áll a szupermolekuláris egységek méretével, ezért munkánk során kísér-

letet tettünk a két paraméter között fennálló korreláció mennyiségi leírására és összefüggésbe hoztuk az optikai tulajdonságokat a vizsgált polimer molekulászerkezetével.

### Kísérleti rész

Kilenc különböző polipropilén mintát tanulmányoztunk, két homopolimert, és hét random kopolimert. Minden polimert a Borealis Polyolefine GmbH állított elő. A folyási indexük [MFR, 230 °C-on 2,16 kg (ISO1133)] 1,5 és 15 g/10 perc közötti értéket vett fel, míg az etilén tartalom 0 – 5,3 m/m% tartományban változott. A polimerek jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza. A molekulászerkezetet, pontosabban a láncszabályosságot lépcsős izoterm kristályosítási technikával (SIST) jellemeztük [14]. A SIST vizsgálatot Perkin Elmer DSC 7 készüléken végeztük 160 és 100 °C között. Miután 220 °C-on 5 percig töröltük a minták termikus és mechanikai előéletet, 80 °C/perc sebességgel 160 °C-ra hűtöttük azokat és ott tartottuk 3 órán át. Ezt követően az anyagot a következő kristályosítási lépcsőre hűtöttük (150 °C) és ott tartottuk újabb 3 óráig. Minden lépés 10 °C-al alacsonyabban volt, mint az előző és az izoterm szakasz egységesen 3 óráig tartott. Az utolsó kristályosítási lépcső (100 °C) után a mintát 10 °C/perc sebességgel ismét felmelegítettük és rögzítettük az olvadási görbét. Az optikai tulajdonságokat göcképzéssel módosítottuk. Két oldódó göcképzőt alkalmaztunk különböző mennyiségben az oldhatóságuktól függően. A Millad NX 8000 (Milliken, USA), egy szorbitol típusú göcképző, amelyet 0 és 5000 ppm közötti mennyiségekben használtunk, míg az XT 386 (BASF, Németország), egy trisamid vegyület, amelyet 500 ppm-ig öt különböző koncentrációban kevertünk a polimerbe.

A stabilizátort és a göcképzőt Henschel FM/A10 gyorskeverőben adtuk a polimerhez. A keverést 700 1/perc fordulatszámom 5 percig végeztük. Az így elkészült port Brabender DSK 42/7 típusú kétszigás extruderben homogeni-

záltuk, 50 1/perc fordulatszámmal 200 °C, 220 °C, 230 °C, 230 °C zónahőmérsékleteken. Ezt követően a compaundból 1 mm vastag lapokat fröccsöntöttünk Demag IntElect 50/330-100 berendezésen 200 °C, 210 °C 220 °C 230 °C zónahőmérsékleteken 40 °C-ra temperált szerszámmal. A befröccsöntés sebessége 20 mm/sec volt az 500 bar utónyomás 15 másodpercig tartott.

1. táblázat A vizsgált polimerek molekuláris szerkezeti jellemzői

Polimer <sup>a</sup>	Etilén tartalom (m/m%) (monomer egység)	Láncszabályosság (SIST)	Molekulatömeg (M <sub>v</sub> )(kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	MFR (g/10 min)
H1	0	47,2	232	3,4	2,0
H2	0	51,8	223	4,7	12,0
R17	1,7	33,9	211	2,7	8,0
R21	2,1	41,0	217	5,4	14,0
R27	2,7	50,3	195	4,5	15,0
R28	2,8	36,0	203	4,6	12,0
R35	3,5	33,6	244	3,6	2,0
R42	4,2	32,1	317	3,7	1,5
R53	5,3	29,4	195	3,2	12,0

<sup>a</sup> A minta jelölése: H (homopolimer) vagy R (random kopolimer), az R utáni szám az etilén tartalom tízszeres értéke.

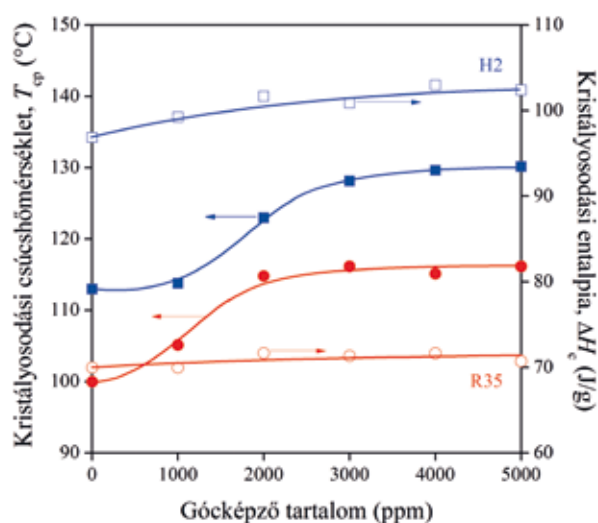
Az olvadási és kristályosodási jellegzetességeket differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével határoztuk meg Perkin Elmer DSC 7 berendezésen. A vizsgálathoz 3-5 mg közötti mintát 10 °C/perc sebességgel 220 °C-ra melegítettünk és ott tartottuk 5 percig, hogy töröljük a termikus előéletét, azután 50 °C-ra hűtöttük az előbb említett sebességgel és rögzítettük a kristályosodási görbét. Ezt követően 1 percig itt tartottuk a mintát és utolsó lépésként 10 °C/perc sebességgel 200 °C-ra fűtöttük, hogy meghatározhassuk a kristályosodás hőmérsékletét és entalpiáját. A lamella vastagság eloszlását és az átlagos lamella vastagságot a második fűtés görbéjéből számítottuk ki [15]. A polimer optikai tulajdonságát 1 mm-es fröccsöntött lapokon végzett homályosság méréssel jellemeztük.

## Eredmények és értékelés

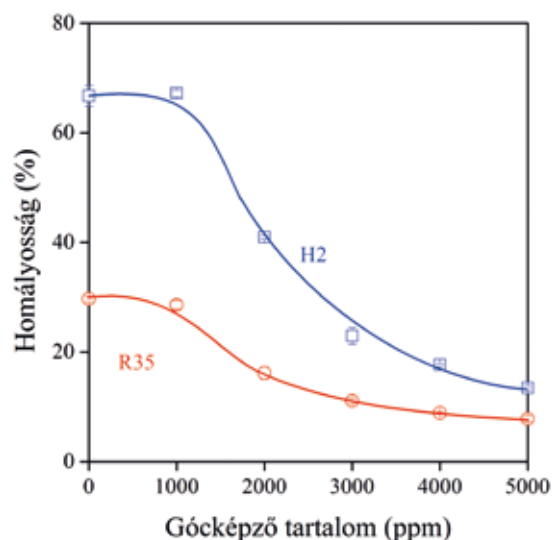
Az eredményeket a következő szakaszban ismertetjük. Először a göcképzés hatását mutatjuk be a kiválasztott polimereken, aztán tárgyaljuk a kristályos szerkezet és az optikai tulajdonságok között fennálló kapcsolatot. Az összefüggések mennyiségi analízise után kísérletet teszünk a meghatározott paraméterek és a polimerek molekuláris szerkezete között fennálló kapcsolat felderítésére.

## Gökképzés és tulajdonságok

A göcképzést gyakran használják a polipropilén szilárdságának és merevségének növelésére [16-19], a kristályosodási hőmérséklet emelése révén a termelékenység javítására [19, 20], valamint az optikai tulajdonságok módosítására [11, 12, 21]. A göcképzés hatékonyságát általában DSC vizsgálattal határozzák meg, a kristályosodási csúcshőmérséklet ( $T_{cp}$ ) változásából [20], amely a kialakult lamellák vastagságával hozható összefüggésbe [22]. A DSC görbék információt adnak a kristályosodásról is. A szorbitol típusú göcképző mennyiségének hatását a kristályosodási jellemzőkre két kiválasztott polimer példáján mutatjuk be (1. ábra). Vizsgálataink szerint lépcsős növekedés fi-



1. ábra Polipropilén minták kristályosodási jellemzői a szorbitol mennyiségének függvényében. A polimer típusának hatása. Jelölések: (●, ○) random kopolimer (R35), (■, □) homopolimer (H2), (□, ○) kristályosodási entalpia, (●, ■) kristályosodási csúcshőmérséklet.



2. ábra Az 1. ábra polimerjeinek homályosság függése a gócképzéstől. Jelölések: (○) random kopolimer, (□) homopolimer.

gyelhető meg a kristályosodási hőmérsékletben, ami a gócképző oldódásának köszönhető, ugyanis hatékony gócképzés csak az oldhatósági határ felett lehetséges [6, 21]. Az ábrán látható, hogy az oldódás hatása homopolimer (H2) esetében hangsúlyosabb, mint a random kopolimer (R35) mintánál. Eltérő effektus és hatékonyság figyelhető meg a kristályosság változásában. A homopolimer rendezett kristályos fázisainak mennyisége egyértelműen növekszik a gócképzés hatására, míg a random kopolimernél ez kevésbé látható. Az 1. ábrán bemutatott összefüggés általánosan érvényes az összes vizsgált polipropilén mintára.

A 2. ábrán az előbbi minták homályosságának változása látható a gócképzés során. Sokkal nagyobb csökkenés tapasztalható a homopolimer mintánál (H2), de az elérhető minimum a random kopolimernél (R35) lesz kisebb. A célunk, hogy a tiszta termék homályossága 10 % alatt legyen, amit az utóbbi esetben érhetünk el, így érthető, hogy miért tolódtott el az érdeklődésünk a random kopolimerek irányába. A gócképzők oldódásának itt is hasonló hatása van, mint amit a kristályosodási jellemzőknél tapasztaltunk.

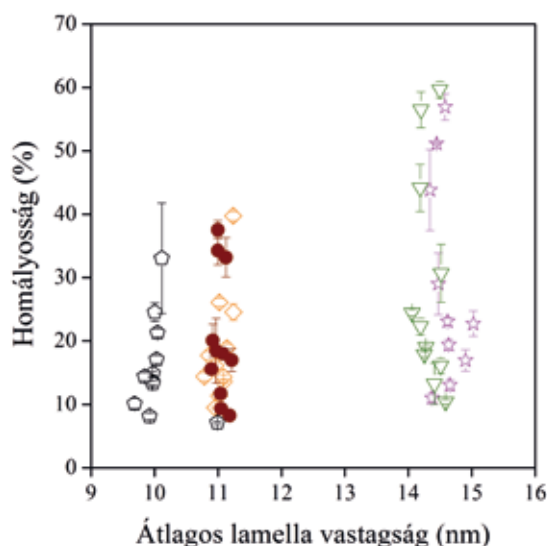
Az 1. és 2. ábrák egyaránt azt bizonyítják, hogy a gócképzés hatékonysága és a különböző jellemzők aktuális értéke függ a polimer molekulasz-

kezetétől. Homopolimerek esetén a komonomer hiánya sokkal nagyobb kristályosságot, a kristályosodási csúcshőmérséklet nagymértékű növekedését, és szignifikáns javulást eredményez a homályosságban. A random polipropilén azonban jobban megfelel a cikkben tárgyalt céloknak. Mivel minden tulajdonság függ a polimer molekulaszervezetétől, azt reméltük, hogy a vizsgált polimerekkel a tulajdonságok széles tartományát lefedhetjük (1. táblázat), ezáltal összefüggéseket állapíthatunk meg a molekulaszervezet és az optikai tulajdonságok között.

### Kristályos szerkezet és optikai tulajdonságok

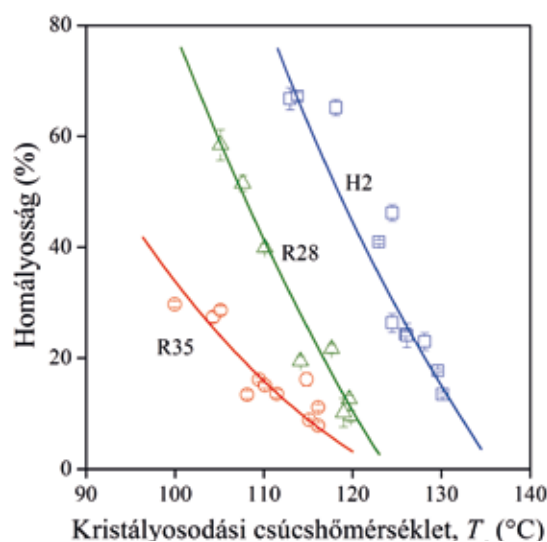
A kristályos polimerek tulajdonságait a kristályszerkezet, azaz a kristálmódosulat típusa, a kristályosság, a lamella vastagság, a szferolit méret és a kötőmolekulák száma befolyásolja. Azt már tudjuk, hogy a modulus függ a kristályosságtól és a lamella vastagságtól [18], míg az ütésállóságot főleg a kötőmolekulák száma befolyásolja [23, 24]. Mindegyik vizsgált polimer  $\alpha$ -módosulatban kristályosodik, és a kötőmolekulák száma nagy valószínűséggel nem befolyásolja az optikai tulajdonságokat. A kristályosság, a szferolit méret, a lamella vastagság, valamint az amorf és kristályos fázisok közti határfelület mind befolyásolhatják a homályosságot. A határfelület tulajdonságai összefügghetnek a lamella vastagsággal, ezért a jövőben nem kezeljük őket külön.

A 3. ábrán a homályosság és a lamella vastagság közötti összefüggést mutatjuk be öt polimer mintára. A lamella vastagságot a DSC-vel rögzített olvadási görbékből határoztuk meg [15]. Az eredményekből tisztán látható, hogy a homályosság független az átlagos lamella vastagságtól és ebben az esetben nincs szerepe sem az etilén tartalomnak, sem más molekulaszervezeti jellemzőnek. Ez többé-kevésbé érthető, hiszen a lamella vastagság 20-30 nm alatti tartományba esik, és ez az az intervallum, ahol számottevően megindul a látható fény szóródása. Nyilvánvalóan a lamella vastagság nincs hatással a homályosságra, ugyanis az optikai jellemző értéke csökken a gócképző



3. ábra A polipropilén homályosság értékei az átlagos lamella vastagság függvényében. Jelölések: (○) R53, (●) R17, (◆) R42, (☆) R21 (▽) R27

mennyiségének növelésével, ami viszont a lamella vastagság növekedését eredményezi. Ez a megállapítás összhangban áll korábbi eredményeinkkel, melyek szerint az optikai tulajdonságok függetlenek a lamella vastagságtól, de kapcsolatban állnak a göcsűrűséggel [21].



4. ábra A homályosság értékének függése a kristályosodási csúcshőmérséklettől. Jelölések: (○) R35, (Δ) R28, (□) H2.

A 4. ábrán a homályosságot ábrázoltuk a kristályosodási csúcshőmérséklet függvényében. Min-

den vizsgált polimer esetén jól megfigyelhető, hogy a göcképző mennyiségével csökken a homályosság. Amint azt már korábban említettük a göcképzés növeli a kristályosságot, a lamella vastagságot, a göcsűrűséget, és csökkenti a szferolitok méretét. Oldódó göcképző esetében szferolitok egyáltalán nem alakulnak ki, gyakran hálószerkezetet és mikrokristályos szerkezetet figyelhetünk meg a jelenlétükben [7, 21]. Ezekből az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kristályosodás során kialakult szupermolekuláris képződmények mérete a homályosságot befolyásoló legfontosabb tényező, ami csökken a göcképző mennyiségének növelésével. Ez a megállapítás egybevág Haudin [25] vizsgálataival, aki mennyiségi összefüggést keresett a szórt fény intenzitása és a szferolitok mérete között.

### Mennyiségi jellemzés

A fenti következtetések alapján megállapítottuk, hogy a kristályosodási csúcshőmérséklet szoros kapcsolatban áll a szupermolekuláris képződmények méretével. Ezt a feltevést igazolja az is, hogy a göcképző mennyiségével a göcök száma is növekszik, aminek eredményeként kisebb szferolitok alakulnak ki. A hatás világos, de az összefüggés matematikai formája nem ismert. A 4. ábra nem lineáris kapcsolatot mutat, de többé-kevésbé hasonló pontossággal egyenesek is illeszthetők az eredményekre. A vizsgálatok és az összes eredmény tanulmányozása azonban azt mutatta, hogy inverz korreláció áll fenn a homályosság ( $H$ ) és a kristályosodási csúcshőmérséklet ( $T_{cp}$ ) között, így a következő empirikus összefüggést illesztettük kísérleti pontjainkra

$$H = a + \frac{b}{T_p} \quad (1)$$

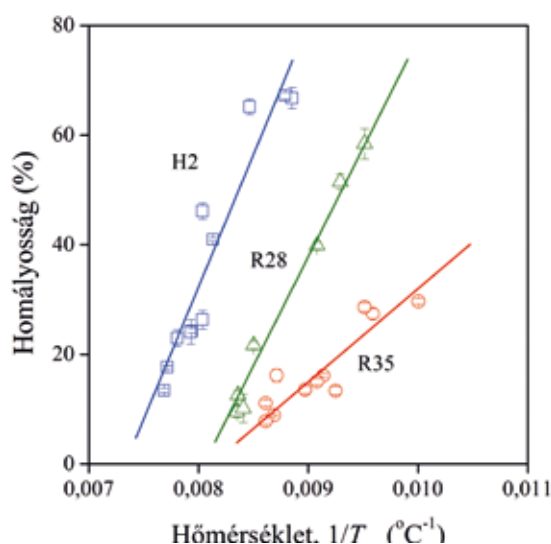
ahol  $a$  és  $b$  illesztési paraméterek. Az 1. egyenlet linearizált formája, a  $H$  és  $1/T_{cp}$  összefüggése látható az 5. ábrán a 4. ábra három polimerére. Az összes mintára meghatározott illesztési paramétereket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A mért pontok szórása néhány esetben jelentős, különösen a relatíve kis értékeknél, de az összefüggés meglé-

te egyértelmű. Itt ismét ki kell emelnünk, hogy a használt összefüggés empirikus, ezt jelzi a nagy  $b$  paraméter, ami néhány tízezres nagyságrendbe esik, nem is beszélve az  $a$  paraméterről. Nulla  $1/T_{cp}$  értéknél nagy negatív homályosságot értünk el, aminek nyilvánvalóan nincs fizikai tartalma. Számszerű értékek meghatározása azonban lehetővé teszi a molekulaszervezeti jellemzők homályosságra gyakorolt hatásának vizsgálatát.

2. táblázat A homályosság-kristályosodási csúcshőmérséklet összefüggést leíró illesztési paraméterek

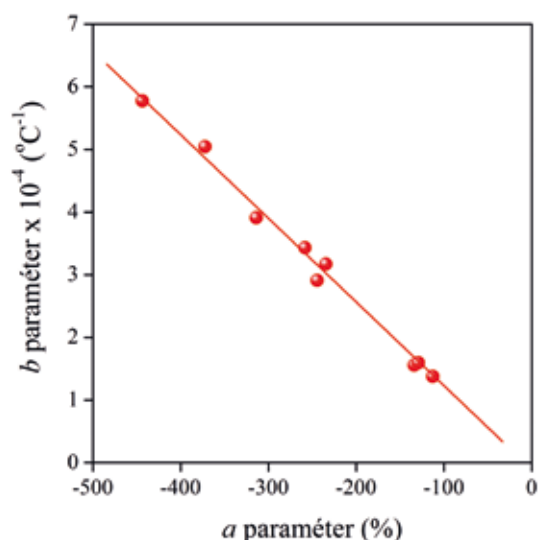
Polimer	Paraméter		R <sup>2</sup> <sup>a</sup>
	$a$ (%)	$b \times 10^{-4}$ (°C <sup>-1</sup> )	
H1	-234,5	3,17	0,9671
H2	-372,3	5,04	0,9518
R17	-244,4	2,91	0,8497
R21	-443,6	5,78	0,9728
R27	-258,3	3,43	0,9554
R28	-313,9	3,91	0,9713
R35	-129,3	1,60	0,8970
R42	-133,9	1,60	0,8107
R53	-112,8	1,38	0,8295

<sup>a</sup> az illesztés jóságát mutató mennyiség. Tökéletes



illeszkedés  $R^2=1$

5. ábra Homályosság ábrázolása az 1. egyenletnek megfelelő linearizált formában. Jelölések a 4. ábra szerint.



6. ábra Az 1. egyenlet paramétereinek ( $a$  és  $b$ ) közötti összefüggés.

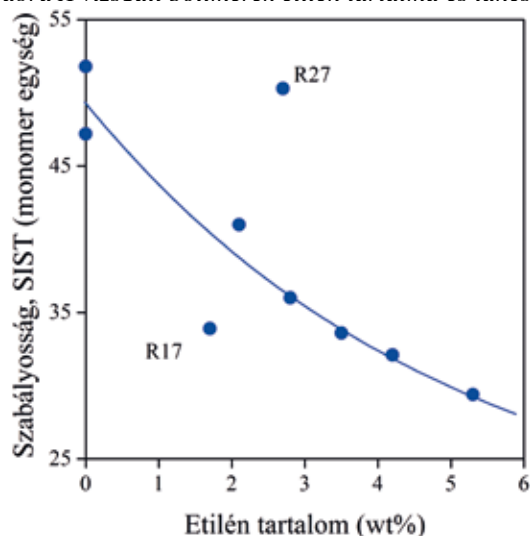
A 6. ábrán a két paramétert ábrázoltuk egymás függvényében. Nagyon jó korrelációt kaptunk, ami jelzi, hogy nem függetlenek egymástól és/vagy ugyanattól a tényezőtől függenek. Azt is láthatjuk, hogy az értékek egy nagyon széles tartományt fognak át, ahol az  $a$  paraméter -100 és -450 között változik, a  $b$  pedig 10000 és 60000 között. Ez a széles intervallum bizonyítja a molekulaszervezet nagyon erős hatását a PP homo- és kopolimerek optikai tulajdonságaira és a gócképzés hatékonyságára. A szoros összefüggés miatt a következőkben mi csak a  $b$  paraméter szerkezeti jellemzőktől való függését vizsgáljuk.

### Molekulaszervezet és homályosság

A random kopolimerek molekulaszervezete nagymértékben függ a katalizátortól és a polimerizációs technológiától. Az iparban a kopolimerek jellemzésére leggyakrabban az etilén tartalmat és a láncszabályosságot használják. Az utóbbit NMR és SIST mérésekkel határozzák meg. Ezt a két mennyiséget ábrázoltuk egymás függvényében a 7. ábrán. Viszonylag szoros összefüggést kaptunk a vizsgált polimerekre két kiugró pont kivételével. Ez a két kísérleti termék hasonló etilén tartalom-

mal (1,7 és 2,7 m/m%), de jelentősen különböző láncszabályossággal bír. Az összefüggés szerint az etilén tartalom az elsődleges tényező, ami meghatározza a random kopolimerek molekulaszervezetét [26], de nem az egyetlen, mert más tényezők is játszhatnak még ebben szerepet.

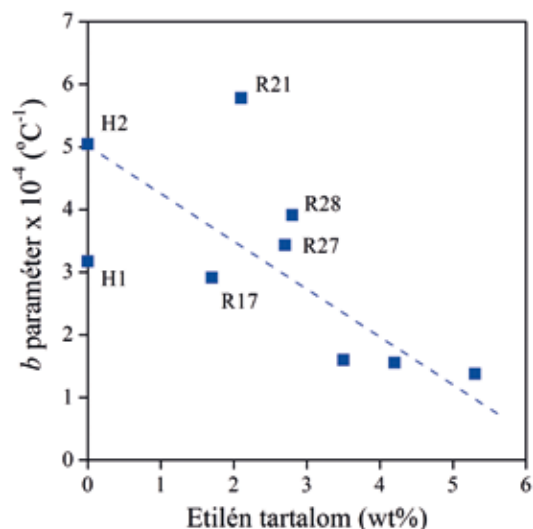
7. ábra A vizsgált polimerek etilén tartalma és láncszabályossága (SIST) közötti kapcsolat.



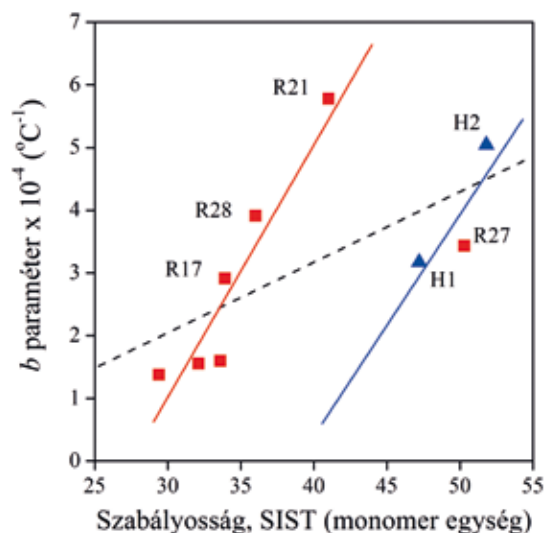
lyossága (SIST) közötti kapcsolat.

A  $b$  érték változása az etilén tartalom függvényében a 8. ábrán látható. Laza lineáris kapcsolat áll fenn a két mennyiség között, ismét bizonyítva, hogy az etilén tartalom befolyásolja a szerkezetet és az optikai tulajdonságokat. Az általános tendenciából kieső pontok, nem azonosak a 7. ábrán tapasztaltakkal. A köztes etilén tartalommal és legkisebb láncszabályossága rendelkező harmadik kísérleti termék  $b$  értéke a legnagyobb, azaz ennél a polimernél tapasztaltuk az optikai tulajdonságok legnagyobb változását a göcképzés hatására. Az egyik homopolimerhez tartozó pont a 8. ábrán bemutatott tendenciától nagymértékben eltér negatív irányban, bizonyítva, hogy az etilén tartalom nem az egyetlen paraméter, ami meghatározza az optikai jellemzőket. Mivel a láncszabályosság elég hasonló a két homopolimernél, további vizsgálat szükséges, hogy kiderítsük a különbség okát.

A 9. ábrán a  $b$  paraméter függését ábrázoltuk a láncszabályosságtól (SIST). Nem túl meglepő, hogy a szaggatott vonal alapján az általános össze-



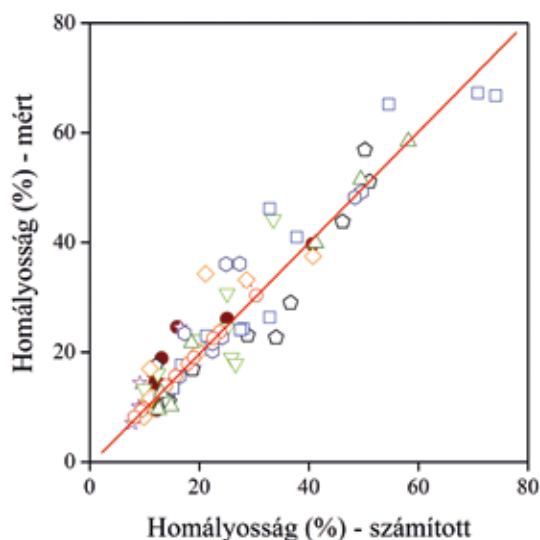
8. ábra A  $b$  paraméter függése az etilén tartalomtól.



9. ábra A láncszabályosság hatása a  $b$  paraméterre. A szaggatott vonal az általános összefüggést szemlélteti. A folytonos vonalak a kis és nagy etilén tartalmú mintacsoportokra illesztett egyenesek. Jelölések: ( $\blacktriangle$ ) homopolimer, ( $\blacksquare$ ) kopolimer.

függés sokkal gyengébb, mint az előző esetben, de a tendencia tisztán látható, ami nem meglepő, ha figyelembe vesszük a 7. ábra eredményeit. Szorosabb összefüggésre számítottunk a szabályosság és a  $b$  paraméterek között. Ha a vizsgált polimereket két csoportra osztjuk, két független egyenest kapunk, amelyek sokkal jobban közelítik a pontokat ( $R^2 = 0,8295$  és  $R^2 = 0,9461$ ), mint az átfogó összefüggés ( $R^2 = 0,6517$ ). Az egyenesek meredeksége hozzávetőleg azonos (0,36 és 0,42), de jelentősen eltolódtak az x tengely mentén. Érde-

mes megjegyezni, hogy a két csoport az etilén tartalomban, és a láncszabályosságban különbözik. A második csoport polimerei nem vagy csak nagyon kis mennyiségben tartalmaznak etilént és sokkal szabályosabb a szerkezetük, mint az első csoport anyagaié. Az egyenesek eltolódása, és a szabályosabb polimerek kisebb  $b$  értéke jelzi, hogy a göcképző hatását egyéb tényező korlátozza, ami lehet



pl. kinetikai hatás, de ezt a jelen munkában nem vizsgáltuk.

10. ábra Az 1. egyenlettel számított homályosság és a mérésekből meghatározott homályosság értékek közötti kapcsolat. Jelölések: ( $\Delta$ ) R28, ( $\circ$ ) R35, ( $\square$ ) H2, ( $\diamond$ ) H1, ( $\diamond$ ) R17, ( $\nabla$ ) R27, ( $\star$ ) R21, ( $\circ$ ) R53, ( $\bullet$ ) R42.

A 2. táblázatban bemutatott  $a$  és  $b$  paramétereket felhasználtuk a vizsgált polimerek homályosság értékének számítására, és ezek függvényében ábrázoltuk a mért értékeket a 10. ábrán. Az összefüggés meglepően szoros, ami azt bizonyítja, hogy a  $T_{cp}$  értékkel jellemzett szupermolekuláris egységek mérete valóban meghatározza a homályosságot. Az eltérés az 1 meredekségű egyenestől nagyon kicsi, különösen, ha figyelembe vesszük a mérések szórását. Az összefüggés további vizsgálatokat tesz szükségessé, így a molekuláris szerkezet  $b$  paraméterre gyakorolt hatásának részletes analizését, továbbá olyan mennyiségi összefüggés meghatározását, ami lehetővé teszi egy minimális ho-

mályosság jóslását egyszerű termoanalitikai mérések alapján.

### Összefoglalás

Két oldódó göcképző kilenc homo- és random polipropilén minta optikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata bebizonyította, hogy a lamella vastagság és kristályosság nincs hatással a homályosságra. Mennyiségi összefüggést állítottunk fel a homályosság és a kristályosodási csúshőmérséklet között. Utóbbi szoros kapcsolatban áll a kristályosodás során kialakult szupermolekuláris egységek méretével. A korreláció paraméterei függenek a polimer molekuláris szerkezetétől. Mind az etilén tartalom, mind a SIST méréssel meghatározott láncszabályosság erősen befolyásolja az optikai tulajdonságok változását. A kis etilén tartalmú, vagy komonomer mentes polimerek viselkedése eltér a nagy etilén tartalmú ( $>2$  m/m%) mintákétól, habár a göcképzés hatására végbemenő homályosság változás hasonlóképpen függ a láncszabályosságtól minden mintánál. További vizsgálatok szükségesek, hogy a két eltérő viselkedésének okát azonosítsuk, és olyan mennyiségi összefüggést állítsunk fel, ami alkalmas a homályosság jóslására egyszerű DSC mérések alapján.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA K 101124) a kutatás finanszírozásáért. Az egyik szerző (Menyhárd A.) részesült a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíjának anyagi támogatásában, melyért ezúton köszönetet mond.

Horváth Zsuzsanna  
tudományos segédmunkatárs  
Menyhárd Alfréd  
egyetemi adjunktus  
Varga József  
nyugalmazott egyetemi tanár  
Pukánszky Béla  
tanszékvezető, egyetemi tanár  
Budapesti Műszaki



és Gazdaságtudományi Egyetem,  
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék,  
Műanyag és Gumiipari Laboratórium

### Irodalomjegyzék

- [1] Meeten, G. H., *Optical Properties of Polymers*, Elsevier, London & New York: (1986)
- [2] Bheda, J. H., Spruiell, J. E., *The Effect of Process and Polymer Variables on the Light Transmission Properties of Polypropylene Tubular Blown Films*, Polym. Eng. Sci. **26**. 736-745 (1986)
- [3] White, S. A., Doun, S. K., *The Development of Surface Texture in Injection Stretch-Blow Molded Polypropylene*, Polym. Eng. Sci. **32**. 1426-1432 (1992)
- [4] Moore, E. P., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser-Gardner Publications: Cincinnati (1996)
- [5] Thierry, A., Fillon, B., Straupé, C., Lotz, B., Wittmann, J., *Polymer Nucleating Agents: Efficiency Scale and Impact of Physical Gelation*, Progr. Colloid Sci. **87**. 28-31 (1992)
- [6] Marco, C., Ellis, G., Gomez, M. A., Arribas, J. M., *Comparative Study of the Nucleation Activity of Third-generation Sorbitol-based Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene*, J. Appl. Polym. Sci. **84**. 2440-2450 (2002)
- [7] Kristiansen, M., Werner, M., Tervoort, T., Smith, P., Blomenhofer, M., Schmidt, H. W., *The Binary System Isotactic Polypropylene/bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties*, Macromolecules **36**. 5150-5156 (2003)
- [8] Blomenhofer, M., Ganzleben, S., Hanft, D., Schmidt, H.-W., Kristiansen, M., Smith, P., Stoll, K., Mader, D., Hoffmann, K., *“Designer” Nucleating Agents for Polypropylene*, Macromolecules **38**. 3688-3695 (2005)
- [9] Wang, J. B., Dou, Q. A., Chen, X. A., Li, D., *Crystal Structure and Morphologies of Polypropylene Homopolymer and Propylene-Ethylene Random Copolymer: Effect of the Substituted 1,3,5-benzenetrisamides*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **46**. 1067-1078 (2008)
- [10] Nedkov, E., Dobрева, T., *Optical properties of the three polymorphic forms of isotactic polypropylene*, e-Polymers (2002)
- [11] Katharina Resch, G. M. W., Christian Teichert, Markus Gahleitner, *Highly Transparent Polypropylene Cast Films: Relationships Between Optical Properties, Additives, and Surface Structure*, Polymer Engineering & Science **47**. 1021-1032 (2007)
- [12] Bernland, K., Tervoort, T., Smith, P., *Phase Behavior and Optical- and Mechanical Properties of the Binary System Isotactic Polypropylene and the Nucleating/clarifying Agent 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl) methylene]-nonitol*, Polymer **50**. 2460-2464 (2009)
- [13] Mileva, D., Androsch, R., Radusch, H. J., *Effect of Structure on Light Transmission in Isotactic Polypropylene and Random Propylene-1-butene Copolymers*, Polym. Bull. **62**. 561-571 (2009)
- [14] Garoff, T., Virkkunen, V., Jääskeläinen, P., Vestberg, T., *A Qualitative Model for Polymerisation of Propylene with a MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Ziegler-Natta Catalyst*, Eur. Polym. J. **39**. 1679-1685 (2003)
- [15] Romankiewicz, A., Sterzynski, T., *The Lamellar Distribution in Isotactic Polypropylene Modified by Nucleation and Processing*, Macromol. Symp. **180**. 241-256 (2002)
- [16] Menczel, J., Varga, J., *Influence of Nucleating-Agents on Crystallization of Polypropylene .I. Talc as a Nucleating-Agent*, J. Therm. Anal. **28**. 161-174 (1983)
- [17] Sterzynski, T., Lambla, M., Crozier, H., Thomas, M., *Structure and Properties of Nucleated Random and Block-Copolymers of Propylene*, Adv. Polym. Technol. **13**. 25-36 (1994)
- [18] Pukánszky, B., Mudra, I., Staniek, P., *Relation of Crystalline Structure and Mechanical Properties of Nucleated Polypropylene*, J. Vinyl Addit. Technol. **3**. 53-57 (1997)
- [19] Gahleitner, M., Grein, C., Kheirandish, S., Wolfschwenger, J., *Nucleation of Polypropylene Homo- and Copolymers*, Int. Polym. Process. **26**.

2-20 (2011)

[20] Fillon, B., Lotz, B., Thierry, A., Wittmann, J. C., *Self-Nucleation and Enhanced Nucleation of Polymers - Definition of a Convenient Calorimetric Efficiency Scale and Evaluation of Nucleating Additives in Isotactic Polypropylene (Alpha-Phase)*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **31**. 1395-1405 (1993)

[21] Menyhárd, A., Gahleitner, M., Varga, J., Bernreitner, K., Jääskeläinen, P., Řyscd, H., Pukánszky, B., *The Influence of Nucleus Density on Optical Properties in Nucleated Isotactic Polypropylene*, Eur. Polym. J. **45**. 3138-3148 (2009)

[22] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Academic Press, London (1979) Vol. 2 "Crystal Nucleation, Growth, Annealing"

[23] Doshev, P., Kheirandish, S., Pukánszky, B., Menyhárd, A., Gahleitner, M., *High-impact EP random copolymers with specific nucleation*, European application No, Eur. App. No. 10151444.6., (2010)

[24] Chen, H. B., Karger-Kocsis, J., Wu, J. S., Varga, J., *Fracture Toughness of alpha- and beta-phase Polypropylene Homopolymers and Random- and Block-copolymers*, Polymer **43**. 6505-6514 (2002)

[25] Haudin, J. M., *Optical Studies of Polymer Morphology*, in *Optical Properties of Polymers*, Meeten, G. H. (ed.), Elsevier: London pp.167-264. (1986)

[26] Gahleitner, M., Jaaskelainen, P., Ratajski, E., Paulik, C., Reussner, J., Wolfschwenger, J., Neissl, W., *Propylene-Ethylene Random Copolymers: Comonomer Effects on Crystallinity and Application Properties*, J. Appl. Polym. Sci. **95**. 1073-1081 (2005)