

Ciklikus butilén-tereftalát – mint polimer alapanyag és polimer adalékanyag

Halász István

PhD-hallgató, BME Polimertechnika Tanszék, Budapest

A ciklikus butilén-tereftalát egy a poliészterek családjába tartozó igen széles körű felhasználási lehetőségekkel rendelkező gyűrűs oligomer. Ömledékállapotban rendkívül alacsony, vízéhez hasonló viszkozitással rendelkezik, valamint megfelelő katalizátor jelenlétében polimerizálható. Ezek a tulajdonságai lehetővé teszik akár kompozitok mátrixanyagaként, akár különböző polimerömledékek viszkozitást csökkentő adalékaként történő felhasználását.

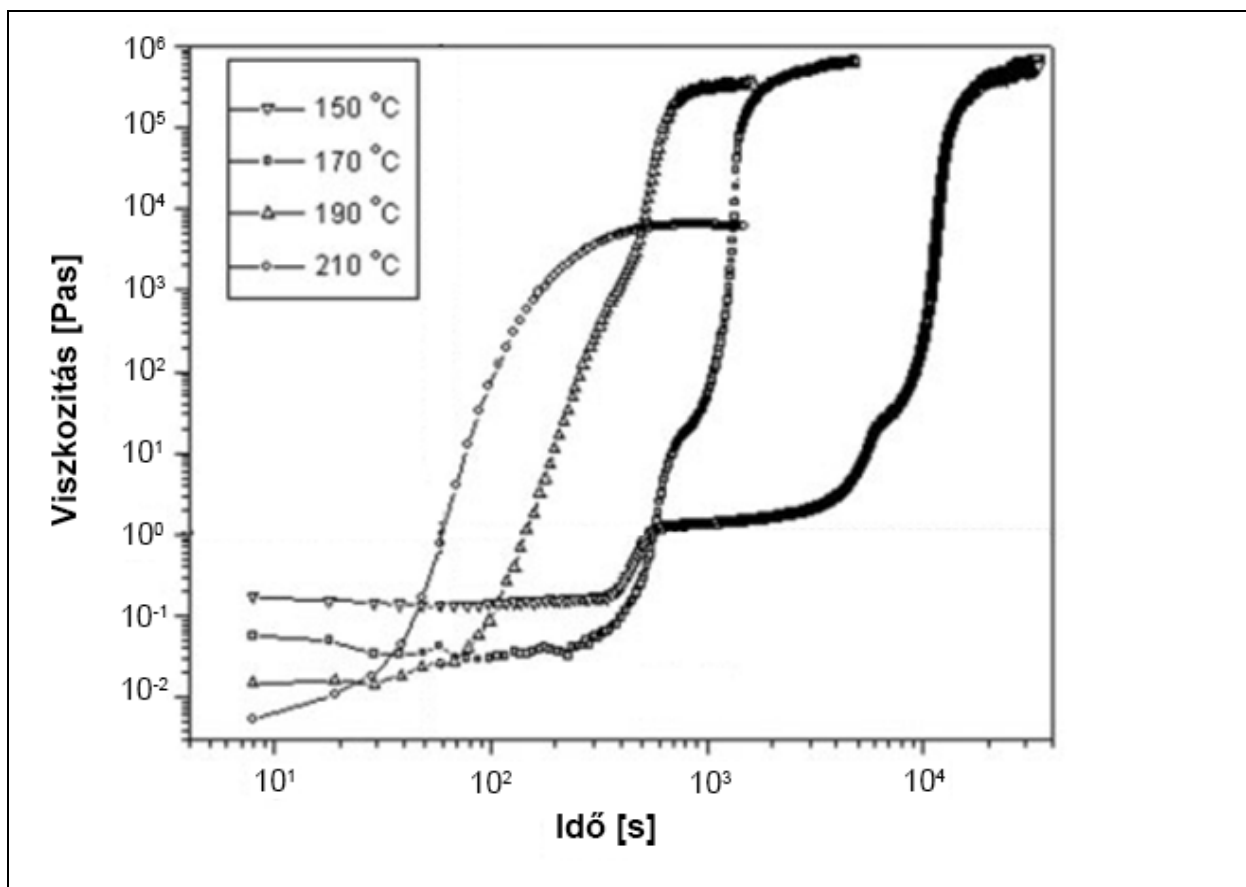
Tárgyszavak: ciklikus butilén-tereftalát oligomer – CBT; viszkozitáscsökkentés; adalékanyag; PBT; in-situ polimerizáció.

Poliészterek gyűrűs oligomerjeiről már az előző évszázad közepén születtek tanulmányok, ugyanis ezek kismértékben (0,5-3%) ugyan, de a kereskedelemben kapható poliészterekben is megtalálhatóak, ahonnan különböző módszerekkel elkülöníthetők. E módszereknek a korláta miatt eleinte csupán csekély mennyiség állt rendelkezésre, így az irántuk mutatott érdeklődés is megmaradt kutatási szinten. Később nyilvánvalóvá váltak ezeknek az anyagoknak az előnyei, mint az igen alacsony ömledékviszkozitás és az *in-situ* polimerizáció lehetősége, így az 1990-es években kutatások indultak, hogy megfelelő, gazdaságos módot találjanak az előállításukra. A megfelelő technológia kifejlesztését követően meg is indult a CBT oligomerek gyártása először a General Electricnél, majd később a gyártási technológiát megszerezve a Cyclics Corporation vette át a termék előállítását. Innentől elérhető a piacon a ciklikus butilén-tereftalát oligomer CBT márkanév alatt; gyártása két helyszínen zajlik, az USA-ban (Schenectady, NY) és Európában (Schwarzheide, Németország).

CBT-nek több változata is elérhető. A gyártó különböző felhasználási területekre, különböző alapanyagokat kínál por és granulátum formában egyaránt. Folyóképességet növelő adalékként, illetve mesterkeverékek hordozóanyagaként, ahol a polimerizáció folyamata nem kívánatos, katalizátor nélküli *CBT[®] 100-at*, kompozitok mátrixanyagaként a polimerizációhoz szükséges katalizátort is tartalmazó *CBT[®] 160-at* és *CBT[®] 500-at*, míg többrétegű rotációs öntésre, üzemanyagtankok gyártásához emelt üzemanyag-állóságú *CBT[®] XL101-et* kínálnak. Katalizátorként a termékekben az Arkema által gyártott *Fascat 4101* található meg, amely egy ónbázisú katalizátor.

CBT mint polimer alapanyag

Ezek 2–7 monomeregységből álló oligomerek, amelyek a megfelelő katalizátor jelenlétében elegendően magas hőmérsékleten az oligomergyűrűk felnyílása mellett polimerizálhatóak. A folyamat hajtóereje az, hogy a gyűrűk felnyílásával és a lineáris alak felvételével a molekulaláncok lehetséges konformációinak száma, illetve ezzel együtt az entrópia is növekszik. A CBT olvadása 120–160 °C között zajlik le, a polimerizáció az olvadással együtt kezdődik, sebessége a hőmérséklet emelkedésével egyre nő, a képződő pCBT olvadáspontja alatt is végbemegy (190 °C-on nagyjából 15 perc alatt érhető el 95%-os polimerizáció, míg 250 °C-on 2 perc alatt már 98%-os átalakulás valósítható meg). A polimerizációs folyamat nem jár melléktermékek képződésével, valamint hőfejlődés sem tapasztalható, ami a feldolgozás szempontjából szintén igen előnyös tulajdonság.



1. ábra Különböző feldolgozási hőmérsékletek hatása a katalizátort tartalmazó CBT viszkozitásának alakulására

Az ilyen módon, a CBT polimerizációjával előállított polimer kémiaileg azonos a polikondenzációs eljárással előállított poli(butilén-tereftalát) polimerrel (PBT), azon-

ban a molekulatömege és a kristályos részaránya is magasabb, így a szakirodalomban erre az anyagra a pCBT elnevezés terjedt el. A polimerizáció hőmérsékletének növelése a képződő pCBT molekulatömeget növeli, míg a kristályos részarányt csökkenti. Utóbbi igen magas értékéből fakadóan a gyűrűfelnnyílásos polimerizációval előállított pCBT esetén problémát jelent annak ridegsége, a nem megfelelő szívóssága.

A szívósság növelésére több módszert is kifejlesztettek. Vizsgálták a kopolimerizáció és a feldolgozás során alkalmazott gyors hűtés, valamint az adalékok hatását. Kopolimerizációra legalkalmasabbnak a polikaprolakton (PCL) bizonyult, mivel a pCBT-hez hasonlóan gyűrűfelnnyílásos polimerizációval képződik a monomerjéből, az ϵ -kaprolaktonból. PCL kopolimerizálásával a pCBT szívóssága jelentősen növekedett, amely főleg kompozitok esetén volt jelentős. PCL jelenlétében átésztereződéssel elérhető volt a pCBT szívósságának növelése. Ez főleg kompozit termékek esetén fontos, ahol a kismértékben csökkenő rugalmassági modulusnál és szakítószilárdságnál sokkal jelentősebb volt a mátrixként használt pCBT megnövelt szívóssága.

A gyors hűtés hatásának tanulmányozásakor kapott eredmények azt mutatták, hogy ez a folyamat gátolta a kristályos szerkezet kialakulását, így a szívóssági tulajdonságok javultak a kiindulási állapothoz képest.

Igen alacsony ömledékvizkozitása (kb. 0,02 Pas 190°C-on) kiválóan alkalmassá teszi a CBT-t a kompozitiparban történő felhasználásra. CBT alkalmazásával lehetőség nyílik arra, hogy egyesítsék a termoplasztikus anyagok előnyeit a térhálós gyanták alacsony viszkozitása miatt elérhető jó impregnáló képességgel. Többen vizsgálták különböző CBT alapú kompozitok tulajdonságait, nem csak a hagyományos szállal erősített makrostruktúrák, hanem nano-, illetve hibridkompozitok esetén is. Montmorillonittal társítva javítható az anyag hőstabilitása, termomechanikai tulajdonságai, valamint befolyásolható a polimerizáció is, ami a töltőanyag jelenlétében magasabb hőmérsékleten indul meg. Ez azzal magyarázható, hogy a montmorillonit csökkenti a katalizátor aktivitását. Az alacsony ömledékvizkozitás a nanorészecskék eloszlata szempontjából is igen kedvező.

Hibridkompozitok esetén, (üvegszövet és szénnanocső együttes jelenléte) a CBT ömledékben, annak alacsony viszkozitásának köszönhetően sikerült keveréssel megfelelően eloszlanni a nanocsöveket. A szénnanocsövek hozzáadásával ezáltal növekedett a mátrix merevsége és szilárdsága, ám csökkent a nyúlása. Az erősítőstruktúra átítatásakor azonban az mintegy szűrőként funkcionálva meggátolta a nanocsövek egyenletes eloszlását.

Hagyományos szálal erősítőstruktúrák esetén a szál-mátrix adhéziót előnyösen befolyásolja a polimerláncok minél nagyobb mobilitása, tehát a magasabb polimerizációs hőmérséklet, amennyiben a szál bevonata és a pCBT molekulák között kémiai kölcsönhatásra van lehetőség. Szálal erősítőstruktúrájú kompozitok gyártása során célszerű a polimerizáció során nyomást alkalmazni, így ugyanis növelhető a kompozitszerkezet szilárdsága és merevsége, mind húzó, mind hajlító igénybevételnél. Ez annak tudható be, hogy ebben az esetben sokkal jobban impregnálható az erősítőstruktúra, a rovingok belsejében található szálal megfelelő nedvesítése is elérhető.

A már ismertetett sokoldalúság miatt a feldolgozótechnológiában igen széles körű lehetőségek állnak rendelkezésre. Adaptálhatóak mind a termoplasztoknál alkalmazott technológiák, mint a fröccsöntés, a rotációs öntés, vagy a melegalakítás, mind a kompozitiparban használatos duroplaszt feldolgozási módszerek, mint az RTM gyan-tainjektálás (Resin Transfer Molding), a pultrúzió, vagy a különböző prepregeken alapuló megoldások. Fontos azonban, hogy az adott technológia során biztosítható legyen a polimerizációhoz szükséges hőmérséklet, illetve az, hogy ez a kellő ideig tartható is legyen. Lényeges továbbá a megfelelő szárítás, ugyanis a CBT, mint minden poliész-ter, érzékeny a levegő nedvességtartalmára, az innen felvett nedvesség pedig hátráltatja a polimerizáció folyamatát azáltal, hogy hatástalanítja a katalizátort. A polimerizáció után a keletkező pCBT nedvességfelvétele és időjárás-állósága a hagyományos PBT-vel megegyezik.

A feldolgozási lehetőségek sokszínűsége alkalmassá teszi ezt az anyagot arra, hogy belőle igen sokféle terméket állítsanak elő, például rotációs öntéssel különböző víz- és üzemanyagtartályokat, sporthajók testét és golfautók karosszériaelemeit, vagy különböző elektronikai alkatrészek burkolatát. Az alacsony ömledéviszkozitás egy-szerűen lehetővé teszi öntőformákban, például kisszériás fogaskerekek gyártását, akár egyből magára a fémtengelyre öntve is. Kompozitként lehetőséget nyújt újfajta, ala-csony tömegű termékek gyártására, mint például szélerőmű- vagy turbinalapátok, vagy a sportszerek piacán teret hódíthat különböző ütők, sílécek és snowboardok alapanya-gaként, ugyanis termoplasztikus jellegéből fakadóan, a megfelelő erősítőstruktúrát al-kalmazva újrahasznosítása lényegesen egyszerűbb lehet a klasszikus, hőre keményedő mátrixú kompozitokénál.

CBT mint adalékanyag

Nem csak polimerizálva, az előzőekben említett módokon használható fel a CBT, hanem csupán igen alacsony ömledéviszkozitását kihasználva folyóképességet növe-lő adalékként, vagy mesterkeverékek hordozóanyagaként is igen ígéretes alapanyag. Ehhez hozzájárul az a pozitív tulajdonsága is, hogy kompatibilis számos műszaki po-limerrel, ilyenek például a PBT, PET, PC, SAN, ABS, PEI, PSU, POM, PMMA és TPU. Korábbi kutatások azt mutatják, hogy növelt folyóképesség ellenére a különböző alapanyagok mechanikai tulajdonságai nagyrészt az eredeti értéken maradtak. A ked-vezőbb folyási tulajdonságok miatt például nagyobb méretű, vagy kisebb falvastagsá-gokkal rendelkező termékek válnak fröccsönthetővé. Csökken továbbá a különböző technológiai folyamatok nyomás- és hőmérsékletigénye, ezáltal gazdaságosabb gyártás valósítható meg. Előnyös tulajdonság, hogy például 5% (m/m) CBT tartalmú PC-CBT blend esetén a CBT-nek nincs szemmel látható hatása a PC átlátszóságára, míg folyás-indexét 44%-kal képes növelni.

A nagyon alacsony viszkozitásának és a nagyfokú kompatibilitásának köszönhe-tően a mesterkeverékek hordozóanyagaként is sokrétűen bizonyított az alkalmazható-sága. Különösen hasznos lehet olyan speciális töltőanyagok esetén, amelyek eloszlatá-

sa az alapanyagban nehezen kivitelezhető. Sikeresen előállítottak már 80% titán-dioxid tartalmú CBT-alapú mesterkeveréket is.

Elasztomerek esetén is vannak arra utaló kutatási eredmények, hogy CBT adalékolásával sikeresen javítható a feldolgozhatóság, illetve a hűtés során újrakristályosuló adalék képes az anyagban erősítő szerepet is betölteni. Az eddig tárgyalt felhasználási módokhoz képest elasztomerek CBT-vel történő társítására eddig kevés vizsgálat irányult.

HNBR *CBT*[®] 160-nal társítva kedvező tulajdonságokat mutat, az adalék nélküli tiszta HNBR-hez képest. Bár csupán a CBT tartalom kicsiny hányada polimerizálódott pCBT-vé, a hűtés során újrakristályosuló CBT töltő-, illetve erősítőanyagként funkcionálva jelentősen tudta javítani a gumi mechanikai tulajdonságait. A tribológiai tulajdonságok változása erősen függött az alkalmazott vizsgálati módszertől, így ott egyértelmű trend nem volt megfigyelhető.

Kísérleteztek epoxigyanták CBT-vel való módosításával is. A munkahipotézis megegyezett a gumik esetében követettel: az újra kristályosuló lemezes szerkezetű CBT-től erősítő hatást vártak. Ez azonban csak részben teljesült, mivel a CBT részben feloldódott, részben pedig reagált az epoxigyantával.

Irodalom

www.cyclics.com

Mohd Ishak Z. A., Gatos K. G., Karger-Kocsis J.: On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies = *Polymer Engineering and Science*, 46. k. 2006. p. 743–750.

Brunelle D. J., Scheirs J., Long T. E.: *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd. 2003. West Sussex, Egyesült Királyság

Baets J., Godara A., Devaux J., Verpoest I.: Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites = *Polymer Degradation and Stability*, 95. k. 2010. p. 346–352.

Rösch, M.: Immer gut in Form = *Kunststoffe*, 96. k. 1. sz. 2005. p. 91–93.

Rösch, M.: Alles im Fluss. = *Kunststoffe*, 95. k. 5. sz. 2006. p. 90–91.

Karger-Kocsis J., Felhős D., Bárány T., Czigány T.: Hybrids of HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomers: Properties and dry sliding behavior = *Express Polymer Letters*, 2. k 7. sz. 2008. p. 520–527.