

KRYSTYNA CZAJA, MARZENA BIAŁEK

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii  
 ul. Oleska 48, 45-052 Opole  
 e-mail: czaja@uni.opole.pl

## Polietylen liniowy małej gęstości

### LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE

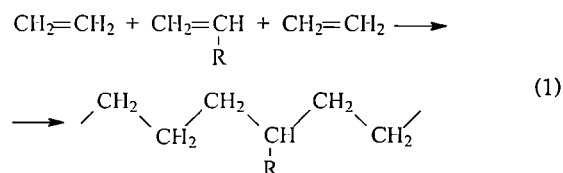
**Summary** — The review concerns one of the polyethylene grades: linear low-density polyethylene (PE-LLD), being a copolymer of polyethylene with small amount (a few per cent) of higher 1-olefin, obtained in co-ordination polymerization with organometallic catalytic systems. The effect of the type of catalyst, especially modern metallocene systems, on the activity in the copolymerization and effectiveness of 1-olefin comonomer introduction to the polyethylene chain, has been discussed. Industrial methods of PE-LLD manufacturing, and the product characteristic against a background of known PE-LD and PE-HD polyethylene grades have been presented. The effect of PE-LLD chemical structure on its basic physicochemical properties has been also discussed as well as the methods of PE-LLD processing and the trends of its application.

**Key words:** linear low-density polyethylene, ethylene/1-olefin copolymerization, catalytic systems, copolymer structure, properties, application.

Jeden z ważniejszych handlowych gatunków polietylenu stanowi tzw. liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD), czyli kopolimer etylenu z niewielką zawartością wyższej 1-olefiny. Obserwowany w ostatnich latach stały wzrost produkcji i zużycia tego tworzywa jest spowodowany stosunkowo niskimi kosztami surowcowymi oraz niewysokimi kosztami produkcji, a przede wszystkim jego dobrymi właściwościami mechanicznymi i optycznymi.

Kopolimeryzacja etylenu odgrywa szczególną rolę jako metoda modyfikacji właściwości PE. Ocenia się, że jedynie ok. 35% handlowego polietylenu jest rzeczywistym homopolimerem, a wyraźnie większy udział mają kopolimery etylenu o zróżnicowanym składzie jakościowym i ilościowym. Właściwości PE zależą głównie od jego ciężaru cząsteczkowego (a więc i od wskaźnika szybkości płynięcia) oraz gęstości. Tę ostatnią cechę można zmieniać właśnie na drodze kopolimeryzacji, a to dzięki wprowadzeniu w sposób kontrolowany rozgałęzień do łańcucha PE. Zaburzenie regularnej struktury liniowych makrocząsteczek prowadzi do zmniejszenia nie tylko gęstości, lecz i stopnia krystaliczności oraz temperatury topnienia. Dodatkowo, jako efekt zmiany stopnia krystaliczności, zmieniają się właściwości mechaniczne, w tym sztywność i udarność [1].

PE-LLD otrzymuje się w wyniku kopolimeryzacji etylenu z niewielką ilością wyższej 1-olefiny, np. 1-butenu, 1-pentenu, 1-heksenu, 1-oktenu lub 1-decenu, zgodnie z równaniem:


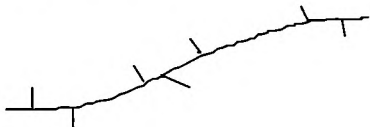



gdzie: R — grupa alkilowa o długości łańcucha zależnej od zastosowanej 1-olefiny.

W zależności od rodzaju użytego komonomera, grupy boczne w PE-LLD mogą zawierać dwa atomy węgla gdy komonomerem jest 1-buten, cztery atomy węgla w przypadku kopolimerów z 1-heksenem itd. W praktyce przemysłowej jako komonomery stosuje się najczęściej 1-olefiny o stosunkowo krótkim łańcuchu: 1-buten, 1-heksen i 1-okten [2—4]. Znane są jednak również procesy kopolimeryzacji etylenu z olefinami o łańcuchu złożonym z 10 i większej liczby atomów węgla, oraz z olefinami rozgałęzionymi, a także procesy terpolimeryzacji, w których etylen poddaje się wspólnej polimeryzacji z dwiema różnymi, wyższymi 1-olefinami. Większość produktów przemysłowych zawiera niewielką, wynoszącą 2—5%, ilość komonomerów [4].

Wprowadzenie do makrocząsteczki PE ugrupowań pochodzących z wyższej 1-olefiny powoduje rozgałęzienie łańcucha, przy czym podstawniki boczne mają jednakową długość. Odróżnia to PE-LLD od polietylenu dużej gęstości (PE-HD), charakteryzującego się bardzo małym stopniem rozgałęzienia, oraz od polietylenu małej gęstości (PE-LD) o dużym stopniu rozgałęzienia

**Tabela 1. Porównanie charakterystyki podstawowych gatunków polietylenu**  
**Table 1. Comparison of basic polyethylene types characteristics**

Polietylen małej gęstości (PE-LD)	Liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD)	Polietylen dużej gęstości (PE-HD)
Homopolimer	Kopolimer etylenu z wyższą 1-olefiną	Homopolimer
Proces wysokociśnieniowy	Proces na ogół niskociśnieniowy	Proces niskociśnieniowy
Rodnikowy mechanizm polimeryzacji	Głównie koordynacyjny mechanizm polimeryzacji	Koordynacyjny mechanizm polimeryzacji
Struktura rozgałęziona; boczne odgałęzienia łańcucha krótkie i długie oraz w znacznym stopniu rozgałęzione	Struktura „liniowa”; krótkie rozgałęzienia i całkowity brak długich rozgałęzień łańcucha głównego	Struktura liniowa; sporadyczne krótkie i brak długich rozgałęzień łańcucha głównego
		

i znacznym zróżnicowaniu długości grup bocznych. Najważniejsze różnice pomiędzy omówionymi gatunkami PE są zestawione w tabeli 1.

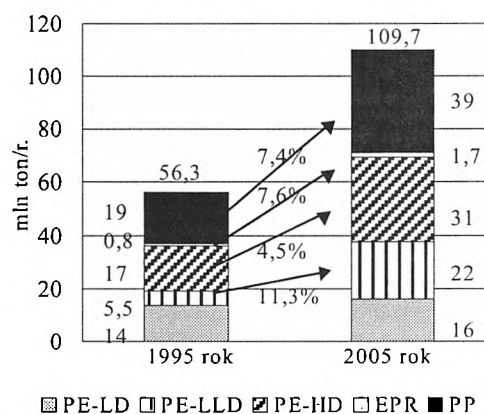
Budowę kopolimeru, a zatem i jego właściwości, można regulować następującymi czynnikami: budową i udziałem komonomeru, składem chemicznym i stanem fizycznym stosowanego układu katalitycznego oraz warunkami reakcji.

#### PRODUKCJA I METODY SYNTEZY KOPOLIMERÓW ETYLENU Z WYŻSZYMI 1-OLEFINAMI

Światowe zapotrzebowanie na najbardziej masowo wykorzystywane tworzywo jakim jest polietylen przekracza obecnie ponad 50 milionów ton. Wraz z polipropylenem, którego zapotrzebowanie szacuje się na ok. 30 milionów ton, poliolefiny od lat zdecydowanie dominują wśród wszystkich produkowanych i zużywanych tworzyw sztucznych [5]. Istotny jest w tym również udział PE-LLD, który jako najmłodszy gatunek z grupy poliolefin od ponad dwudziestu lat toruje sobie drogę na rynku tworzyw sztucznych. Obecnie szacuje się, że w sprzedaży dorównał on już najstarszemu gatunkowi, czyli PE-LD, otrzymywanemu w procesie wysokociśnieniowej polimeryzacji rodnikowej, opracowanym w latach trzydziestych ubiegłego wieku.

Ciągle rosnące zastosowanie polietylenu liniowego małej gęstości spowodowało, iż stale zwiększa się zdolność produkcyjna tego produktu. Prognozuje się, iż do 2005 roku nastąpi prawie dwukrotny wzrost produkcji i zużycia poliolefin w porównaniu z rokiem 1995, największy jednak przyrost — z 5,5 do 22 mln t/r. — przewiduje się w odniesieniu do PE-LLD. Sytuację tę ilustruje rys. 1 [6]. Trafność takiej prognozy wydają się potwierdzać dane dotyczące udziału PE-LLD w światowym rynku poliolefin w roku 2000 (tabela 2) [5].

Produkcja PE-LLD w Europie Zachodniej w 1999 r. osiągnęła 1,87 mln t wobec zapotrzebowania wynoszącego 2,2 mln t. Ocenia się, że europejskie zapotrzebowa-



**Rys. 1. Prognoza dotycząca produkcji i zużycia poliolefin do roku 2005 [6] (EPR = kauczuk etylenowo-propylenowy, liczby na strzałkach określają procentowy wzrost roczny)**  
**Fig. 1. Anticipated production and consumption of polyolefins till the year 2005 [6] (EPR = ethylene-propylene rubber, numbers on the arrows describe proportional annual growth)**

nie na PE-LLD zwiększyło się w ciągu 1999 r. średnio o 11%, a na następne lata szacuje się roczny wzrost o ok. 10%. Przewiduje się, że niedobory PE-LLD w Europie, ale także i w USA, uzupełnią producenci z Bliskiego Wschodu oraz z Azji Południowo-Wschodniej [7].

**Tabela 2. Udział w światowej sprzedaży poliolefin w 2000 r. różnych ich gatunków [5]**  
**Table 2. Shares of various polyolefins types in the world market in the year 2000 [5]**

Rodzaj poliolefiny	Udział w światowym rynku, %
PE-HD	27
PE-LLD	15
PE-LD	15
PP	38
Inne poliolefiny	5

W niezgodności z dużym handlowym znaczeniem kopolimerów etylenu, w literaturze znacznie mniej uwagi, w porównaniu z homopolimeryzacją tego monomeru, poświęca się badaniom procesu jego kopolimeryzacji. Jest to jednak zagadnienie bardzo istotne, ponieważ zarówno kinetyka kopolimeryzacji, jak i właściwości otrzymywanych produktów w znacznym stopniu zależą od rodzaju i stężenia komonomeru oraz od warunków kopolimeryzacji, a przede wszystkim od rodzaju zastosowanego układu katalitycznego. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że katalizator syntezy PE-LLD powinien się charakteryzować nie tylko dostateczną aktywnością, lecz także dobrą efektywnością w reakcji wbudowywania wyższej olefiny do łańcucha polietylenowego. Dlatego większość z opublikowanych prac dotyczących kopolimeryzacji etylenu jest poświęcona problemowi wpływu rodzaju i budowy katalizatora na te właśnie zjawiska.

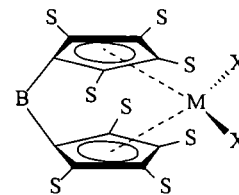
Kopolimery etylenu z wyższymi 1-olefinami otrzymuje się głównie metodą polimeryzacji koordynacyjnej z udziałem typowych heterogenicznych katalizatorów Zieglera—Natty, a także homogenicznych i heterogenicznych układów metallocenowych.

W licznych pracach stwierdzono, iż reaktywność komonomerów olefinowych jest wyraźnie większa wobec katalizatorów wanadowych ( $VCl_4$  lub  $VOCl_3$ ) aktywowanych związkami alkiloglinowymi niż wobec podobnych układów katalitycznych opartych na chlorku tytanu, przy czym zależności tej nie zakłóca zakotwiczenie tych katalizatorów na nośniku stanowiącym chlorek magnezu [1, 8, 9] lub kompleks  $MgCl_2$  z tetrahydrofuranem [10—14].

Znacznie większe możliwości regulowania produktywności i reaktywności metaloorganicznych katalizatorów w procesie kopolimeryzacji wykazują homogeniczne układy metallocenowe zawierające cyklopentadienylowe pochodne tytanu, cyrkonu lub hafnu bądź ich analogi. W odróżnieniu od konwencjonalnych katalizatorów, których aktywność w procesach kopolimeryzacji jest ograniczona (niektóre mieszaniny komonomerów, zwłaszcza z wyższymi olefinami, w ogóle nie kopolimeryzują wobec tych układów katalitycznych), katalizatory metallocenowe łatwo wywołują kopolimeryzację monomerów różnych typów i o różnej długości łańcucha olefinowego. Stwierdzono też, że skuteczność katalizatorów metallocenowych we wbudowywaniu komonomeru do łańcucha polietylenu jest większa niż typowych układów Zieglera—Natty. Dla przykładu, zawartość 1-decenu w kopolimerze może osiągnąć 20% mas. w przypadku użycia katalizatora metallocenowego  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  (stężenie 1-decenu w środowisku reakcji  $0,4 \text{ mol/dm}^3$ , MAO = metyloaluminoksan), gdy w takich samych warunkach wobec układu  $MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$  uzyskuje się kopolimer zawierający jedynie 6% mas. tego komonomeru [15].

Otoczenie metalicznego centrum aktywnego w katalizatorach metallocenowych może być w znacznym stop-

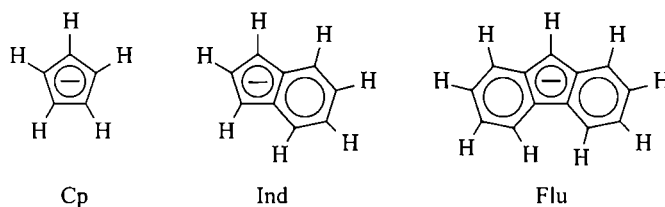
niu modyfikowane w wyniku doboru charakteru i liczby ligandów oraz rodzaju i liczby występujących w nich podstawników, a także obecności i rodzaju grupy wiążącej ligandy cykliczne (rys. 2). W efekcie uzyskuje się układy o zróżnicowanych właściwościach katalitycznych.



Rys. 2. Ogólna struktura metallocenu: M — metal przejściowy (Ti, Zr, Hf); X — halogen (Cl) lub grupa alkilowa (korzystnie Me); S — wodór, grupa alkilowa, aryłowa lub silyłowa; B — mostek alkilowy lub silyłowy

Fig. 2. General structure of metallocene: M — transition metal (Ti, Zr, Hf); X — halogen (Cl) or alkyl group (advantageously Me); S — hydrogen, alkyl, aryl or silyl group; B — alkyl or silyl bridge

W wielu pracach [16—27] przedmiotem badań był związek między strukturą ligandów katalizatorów metallocenowych, a ich oddziaływaniem w kopolimeryzacji. Stwierdzono, że aktywność katalizatora oraz rozkład komonomeru w łańcuchu polimerowym, a także ciężar cząsteczkowy kopolimerów zależą od wymiarów i położenia ligandów w prekatalizatorach metallocenowych. Odgrywa tu rolę efekt zarówno steryczny, jak i elektro-nowy tych ligandów. Rozbudowane ligandy, np. indenylowy lub fluorenyłowy, wprowadzone zamiast ligandu cyklopentadienylowego (rys. 3) i dodatkowo zawie-



Rys. 3. Ligandy zazwyczaj wykorzystywane w związkach metallocenowych: cyklopentadienylowy (Cp), indenylowy (Ind) i fluorenyłowy (Flu)

Fig. 3. Ligands used for metallocene catalysts: cyclopentadienyl (Cp), indenyl (Ind) and fluorenyl (Flu)

rające przestrzennie rozbudowane podstawniki, wpływają na efektywność koordynacji monomerów olefinowych, podczas gdy efekt elektronowy ligandów uwiadcza się w stabilności centrów aktywnych katalizatora i szybkości reakcji propagacji łańcucha polimerowego [27].

Stwierdzono [20, 21], że zastąpienie grupą metylową lub etylową jednego atomu wodoru w pierścieniach cyklopentadienylowych związku  $Cp_2ZrCl_2$  aktywowanego metyloaluminoksanem powoduje zwiększenie efektywności wbudowania 1-heksenu do łańcuchów PE, a także wyraźny wzrost wydajności i ciężaru cząsteczkowego otrzymywanego kopolimeru. Wynika to zapewne z indukcyjnego efektu podstawników alkilowych w ligandach Cp, będącego przyczyną zmniejszenia szybkości reakcji terminacji (zmniejszenie kwasowości Lewisa Zr) i — co ważniejsze — wzrostu szybkości propagacji w wyniku osłabienia wiązania Zr-polimer.

Warto jednak dodać, że zamiana podstawnika metylowego na grupę butylową powoduje już wyraźnie mniejszy wzrost aktywności, a przede wszystkim hamuje wbudowanie wymienionego komonomera [21]. Należy sądzić, że jest to spowodowane zawadą steryczną podstawników przy centrum aktywnym utrudniającą koordynację dużej cząsteczki komonomera. Wnioski te potwierdzają wyniki uzyskane w przypadku wymiany wszystkich atomów wodoru w pierścieniach Cp na grupy metylowe, co spowodowało kilkakrotne zmniejszenie stopnia wbudowania 1-heksenu, a przy tym także wyraźne ograniczenie produktywności katalizatora i ciężaru cząsteczkowego kopolimeru.

Stwierdzono ponadto, że katalizatory zawierające pierścienie indenylowe lub cyklopentadienylowe wykazują podobną skuteczność wbudowywania komonomera, jednak ich aktywność jest różna. Obecność pierścieni indenylowych w prekatalizatorze wywoływała spadek aktywności otrzymanego na jego podstawie katalizatora o 15% w porównaniu z układem katalitycznym zawierającym pierścienie cyklopentadienylowe [21].

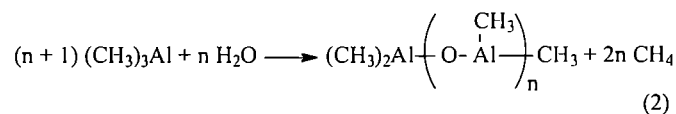
Dodatkowe wzbogacenie metalocenu w mostek etylenowy lub sililowy łączący dwa pierścienie pięcioczłonowe (np.  $(CH_3)_2SiCp_2ZrCl_2$  i  $(CH_3)_2Si[Ind]_2ZrCl_2$  lub  $C_2H_4Cp_2ZrCl_2$  i  $C_2H_4[Ind]_2ZrCl_2$ ) zaowocowało wzrostem reaktywności komonomerów o znacznych wymiarach, a stąd możliwością ich wbudowania jako boczne odgałęzienia głównego łańcucha PE [20—23]. W niektórych przypadkach jednak aktywność takich katalizatorów okazała się mniejsza niż układów katalitycznych pozbawionych grupy wiążącej.

Okazało się także, że katalizatory cyrkonocenowe zawierające grupy mostkowe oraz dodatkowo różne pierścienie, takie jak cyklopentadienylowy i fluorenylony, powodują iż wbudowanie 1-heksenu w łańcuch polimerowy staje się kilkakrotnie większe w porównaniu z układem zawierającym dwa identyczne pierścienie, np. cyklopentadienylowe; dodatkowe jednak podstawienie pierścienia indenylowego w położeniu 2 prowadzi do zmniejszenia aktywności i ograniczenia wbudowywania się 1-heksenu w porównaniu z niepodstawionym pierścieniem indenylowym [21].

W ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie heterogenizacją katalizatorów metalocenowych oraz charakterystyką ich zachowania w procesach poli-

meryzacji i kopolimeryzacji olefin, co jest zwłaszcza uzasadnione w przypadku zastosowania tych układów w nowoczesnych instalacjach fluidalnych, a także umożliwia otrzymanie polimerów o pożądanej morfologii. W charakterze nośnika takich układów zazwyczaj stosuje się krzemionkę [28—30], oraz  $MgCl_2$  [30, 31]. Często też nośnik dodatkowo modyfikuje się związkiem glikoorganicznym przed zakotwiczeniem na jego powierzchni metalocenowego prekatalizatora. Zauważono, że układy takie, choć zazwyczaj wykazują mniejszą aktywność w porównaniu z odpowiednikami homogenicznymi, są jednak bardziej odporne na dezaktywację w toku polimeryzacji i prowadzą do kopolimerów o korzystniejszych właściwościach [28, 31].

Właściwości metaloorganicznego układu katalitycznego zależą nie tylko od rodzaju użytego prekatalizatora (metalocenu), w tym także jego podłoża w przypadku układów nośnikowych, ale również od typu i stężenia kokatalizatora glikoorganicznego. Wiadomo, że metyloaluminoksan, stanowiący produkt niepełnej hydrolizy trimetyloglinu [równanie (2)] [4, 32], jest najczęściej stosowanym kokatalizatorem układów metalocenowych.



Handlowy MAO nie jest jednak substancją jednorodną (mieszanina oligomerów z dodatkiem nieprzereagowanego  $Me_3Al$ ), a ponadto jest stosunkowo drogi, co sprawia, że wciąż poszukuje się innego, skutecznego aktywatora katalizatorów metalocenowych.

Wiadomo, że zastąpienie MAO takimi aktywatorami jak trimetyloglin (TMA), trietyloglin (TEA) lub triizobutyloglin (TIBA) może spowodować nie tylko zmianę aktywności układu i stereochemicznej charakterystyki procesu, lecz także wpływać na ciężar cząsteczkowy oraz efektywność wbudowania komonomera, a zatem i na właściwości kopolimerów.

W pracy [33] stosowano w badaniach kopolimeryzacji etylenu z 1-heksenem różne aktywatory glikoorganiczne i ich mieszaniny z udziałem katalizatora  $Et[Ind]_2ZrCl_2$  naniesionego na krzemionkę modyfikowaną metyloaluminoksanem (SMAO). Stwierdzono, że wykorzystanie w charakterze kokatalizatora TMA prowadzi do większej wydajności kopolimeryzacji niż zastosowanie TEA albo TIBA. Według autorów, przyczyną tego zjawiska może być osłabienie funkcji alkilującej aktywatora lub przeszkody steryczne, gdyż wzrost wymiarów cząsteczki aktywatora może powodować zablokowanie jego dostępu do katalizatora osadzonego na nośniku i w ten sposób ograniczyć liczbę potencjalnie możliwych do wytworzenia centrów aktywnych. Ustalono także, że wprawdzie ciężar cząsteczkowy kopolimerów otrzymanych przy użyciu TIBA jest największy, ale efektywność wbudowywania 1-heksenu w łańcuch

polimerowy jest lepsza, gdy w charakterze aktywatora stosuje się związek glikoorganiczny o większej kwasowości bądź o mniejszych wymiarach, np. TMA.

W omawianej pracy [33] zauważono także, że powstające kopolimery charakteryzowały się wąskim rozkładem ciężaru cząsteczkowego (co jest typowe w przypadku polimerów otrzymanych wobec katalizatorów metalocenowych), niezależnie od rodzaju zastosowanego aktywatora — związku glikoorganicznego lub mieszaniny takich związków o różnym składzie. Wynik ten świadczy, iż czynnikiem determinującym rozkład długości łańcucha makrocząsteczek kopolimeru jest metalocenowy prekatalizator. Wskazuje on ponadto, że zastąpienie MAO w układach metalocenowych innymi glikoorganicznymi kokatalizatorami również prowadzi do otrzymania katalizatorów o znacznej jednorodności centrów aktywnych.

Podsumowując można stwierdzić, że odpowiedni dobór ligandów w prekatalizatorach metalocenowych umożliwia sterowanie procesem polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin. W praktyce daje to szansę producentowi na szybkie przestawienie się w tej samej instalacji z produkcji jednego typu polimeru na inny. Tak więc firma BP Chemicals wykorzystuje technologię metalocenową w instalacjach do otrzymywania polietylenu stosując tę technologię do produkcji wielu gatunków PE-LLD i PE-HD.

Z przytoczonych wyżej danych wynika, że skład układu katalitycznego wywiera istotny wpływ na aktywność i właściwości kopolimerów. Należy tu jednak zwrócić uwagę na fakt, że zwiększeniu efektywności wbudowania komonomeru do makrocząsteczek PE, a w rezultacie także wyraźniejszej zmianie właściwości produktu, zazwyczaj towarzyszy zmniejszenie aktywności katalizatora.

Proces produkcji liniowego polietylenu małej gęstości prowadzi się w roztworze, w zawiesinie lub w fazie gazowej zarówno wobec konwencjonalnych katalizatorów Zieglera—Natty, jak i katalizatorów metalocenowych. Wprowadzenie tych ostatnich umożliwiło otrzymanie PE-LLD o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych i dzięki temu o polepszonych niektórych właściwościach fizycznych.

W ciągu ostatnich lat zainteresowanie katalizatorami metalocenowymi bardzo wzrosło i mogą one obecnie rywalizować z katalizatorami Zieglera—Natty uczestnicząc w przemysłowych procesach polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu. Przewodzącą pozycję w dziedzinie technologii metalocenowej zajmują firmy Exxon Chemical i Dow Plastics. Pierwsza z nich specjalizuje się w katalizatorach metalocenowych mono- i biskyklopentadienylowych, druga zaś — w tytanowych metalocenach monocyklopentadienylowych. Pierwsze polimery metalocenowe firmy Exxon, wytwarzane pod wpływem katalizatorów „Exxpol”, ukazały się na rynku w 1999 r. Obecnie Exxon wytwarza ok. 30 typów kopolimerów etylen/buten i etylen/heksen pod handlową nazwą

„Exact” służących do produkcji folii opakowaniowych, bowiem mają one znakomite właściwości barierowe wobec tlenu i wilgoci. Z kolei firma Dow Plastics opracowała technologię metalocenową „Insite”, według której wytwarza kopolimery etylen/okten (nazywane przez tę firmę plastomerami poliolefinowymi), wprowadzone na rynek w 1993 r. [34].

Należy wreszcie zauważyć, że mimo bezspornych zalet katalizatorów metalocenowych eksperci nie przewidują gwałtownego wzrostu produkcji poliolefin (w tym PE-LLD) z udziałem takich układów ze względu na dostatecznie dużą efektywność i konkurencyjność ekonomiczną współczesnych procesów polimeryzacji w fazie gazowej, a nawet w roztworze z udziałem konwencjonalnych, heterogenicznych układów Zieglera—Natty. Ponadto uważa się, że polimery metalocenowe mają gorsze właściwości przetwórcze i przezroczystość w porównaniu z ich tradycyjnymi odpowiednikami [5]. Warto przy tym podkreślić, że katalizatory metalocenowe są wprawdzie zwykle bardziej reaktywne od konwencjonalnych układów Zieglera—Natty, mają jednak znacznie wyższą cenę i wymagają stosowania dużych ilości drogiego metyloaluminoksanu.

#### WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE PE-LLD

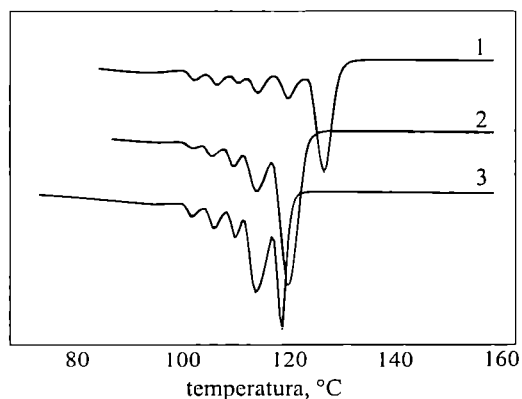
Właściwości omawianych kopolimerów etylenu zależą przede wszystkim od rodzaju i stężenia wbudowanego komonomeru. Zazwyczaj zdolność do kopolimeryzacji maleje ze zwiększaniem wymiarów cząsteczki komonomeru niezależnie od typu stosowanego katalizatora [13, 35], choć niektórzy badacze nie obserwowali wpływu rodzaju 1-olefiny [36], a nawet donosili o odwrotnej zależności [37]. Wydaje się jednak, że koordynacja i insercja większych komonomerów może być utrudniona ze względów sterycznych, choć efekt ten zależy również — jak już wyżej wspomniano — od charakteru katalitycznego centrum aktywnego. Za wnioskiem tym przemawiają częste obserwacje, iż rozgałęzione alkeny, np. 4-metylopenten-1, są w kopolimeryzacji mniej reaktywne niż odpowiednie 1-olefiny [36, 38].

Ciężar cząsteczkowy kopolimerów etylenu w zasadzie maleje wraz ze wzrostem stężenia komonomeru (niezależnie od jego rodzaju) zarówno w układach z heterogenicznymi katalizatorami Zieglera—Natty [13, 38], jak i z katalizatorami metalocenowymi [39, 40]. Wskazuje to na udział komonomeru w reakcji terminacji. Zauważono także, że kopolimery zawierające więcej niż 5% mol. wbudowanego komonomeru wykazują podobny ciężar cząsteczkowy i jego rozkład, niezależnie od rodzaju komonomeru [39].

W badaniach kopolimerów otrzymanych z udziałem typowych nośnikowych katalizatorów Zieglera—Natty, w trakcie oznaczania ich temperatury topnienia metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), obserwowano poszerzenie się piku topnienia ze wzrostem udziału komonomeru [11, 13]. Przypisywano to niejednorod-

ności składu makrocząsteczek kopolimeru (*intermolecular heterogeneity distribution*), spowodowanej zróżnicowaniem centrów aktywnych w heterogenicznych katalizatorach typu Zieglera—Natty. Tymczasem zjawisko to występuje również w przypadku kopolimerów otrzymanych z udziałem homogenicznych katalizatorów metalocenowych znanych ze swej jednorodności i dlatego nazywanych monocentrowymi (*single-site*) [17, 41—43].

Od kilku lat podejmuje się badania heterogeniczności składu kopolimerów różnymi metodami frakcjonowania polegającymi na stopniowym rozpuszczaniu materiału polimerowego w różnych rozpuszczalnikach, zwłaszcza w połączeniu z podwyższaniem temperatury [44], na segregacji makrocząsteczek kopolimeru podczas krystalizacji z fazy stopionej w warunkach stopniowo obniżanej temperaturze (*Step-Crystallization, SC*) [45—47] lub w wyniku powtarzających się cykli krystalizacji i topnienia (*Successive Self Nucleation/Annealing, SSA*) [47, 48]. W wyniku porównawczych badań kopolimerów etylen/1-heksen o zbliżonym składzie okazało się, że niezależnie od rodzaju stosowanego katalizatora (heterogeniczny wanadowy, homogeniczny metalocenowy a także jego odpowiednik zakotwiczony na nieorganicznym nośniku) termogramy tych kopolimerów zawierały szereg pików topnienia (rys. 4); stanowi to rezultat krystalizacji frakcji o zróżnicowanym składzie, a nie o rozmaitej długości makrocząsteczek [47, 49, 50]. Jak należy oczekiwać, rozkład składu makrocząsteczek powinien również wpływać na właściwości kopolimerów, dlatego obecnie problem ten jest często uwzględniany w badaniach produktów kopolimeryzacji.



Rys. 4. Porównanie uzyskanych metodą SSA krzywych topnienia kopolimerów etylen/1-heksen otrzymanych wobec naniesionych na  $MgCl_2(thf)_2$  wanadowego (krzywa 1) i cyrkonocenowego (krzywa 2) układu katalitycznego również odpowiednio homogenicznego układu cyrkonocenowego (krzywa 3) [47]

Fig. 4. Comparison of the melting curves, obtained by SSA method, for ethylene/1-hexene copolymers obtained with supported on  $MgCl_2(thf)_2$  vanadium (curve 1) and zirconocene (curve 2) catalytic systems as well as homogeneous zirconocene catalytic system (curve 3)

Różnice w budowie makrocząsteczek poszczególnych rodzajów polietylenu determinują ich właściwości. Porównanie wybranych właściwości trzech podstawowych gatunków polietylenu przedstawia tabela 3 [51, 52].

Tabela 3. Wybrane właściwości polietylenów [51, 52]

Table 3. Selected properties of polyethylenes [51, 52]

Rodzaj właściwości	PE-LD	PE-LLD	PE-HD
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	0,915—0,925	0,912—0,935	0,940—0,965
Temperatura topnienia, °C	105—119	114—127	126—135
Stopień krystaliczności, %	<60	60—90	80—90
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	200—400	300—700	600—1400
Napężenie zrywające, MPa	10—15	18—36	20—36
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	150—600	450—900	200—900
Twardość wg Brinella	13—25	20—35	44—57
Maksymalna temperatura stosowania, °C	60	70	80
Temperatura kruchości, °C	-100—-50	-100—-50	-100—-50
Odporność skrośna, $\Omega \cdot m$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$
Stała dielektryczna (100 Hz)	2,3	2,3	ok. 2,4

Jedną z najważniejszych cech polietylenu jest gęstość, której wartość zależy głównie od liczby i struktury rozgałęzień w łańcuchu polimeru; stanowi ona miarę upakowania makrocząsteczek w jednostce objętości. Zmiana gęstości PE pociąga za sobą zróżnicowanie innych jego właściwości — zarówno chemicznych, jak i fizycznych (w tym mechanicznych). Mianowicie, ze zwiększaniem gęstości polietylenu liniowo rośnie jego napężenie zrywające, wytrzymałość na zginanie, sztywność i twardość, odporność cieplna, odporność na chemikalia i rozpuszczalniki oraz nieprzepuszczalność par i gazów. Natomiast przezroczystość, odporność na korozję naprężeniową a także giętkość polietylenu maleją ze wzrostem jego gęstości.

Najmniejszą gęstością, ze względu na dużą liczbę różnej długości rozgałęzień w makrocząsteczkach nie pozwalających na silne ich upakowanie, charakteryzuje się PE-LD. Odwrotnie jest w przypadku PE-HD, którego, praktycznie biorąc, liniowa struktura pozwala na znacznie lepsze upakowanie, a tym samym na zwiększenie gęstości. PE-LLD charakteryzuje się pośrednią strukturą makrocząsteczek, co prowadzi do pośrednich wartości gęstości, przy czym gęstość tego polimeru zależy dodatkowo od rodzaju i zawartości wyższej olefiny wbudowanej do łańcucha. Tak więc, komonomery o dłuższych łańcuchach, np. 1-heksen, wyraźniej zmieniają właściwości polimeru w porównaniu z takim samym udziałem krótszych 1-alkenów, np. propylenu.

Brak rozgałęzień o długich łańcuchach w makrocząsteczce PE-LLD zwiększa jego zdolność do krystalizacji. Skutkiem tego jest wyższy stopień krystaliczności PE-LLD niż PE-LD. Wpływa to bezpośrednio na temperaturę topnienia polietylenu, która rośnie w szeregu: (PE-LD) < (PE-LLD) < (PE-HD). Rozkład rozgałęzień wzdłuż głównego łańcucha PE nie jest równomierny, co również wywiera wpływ na zdolność polimeru do krystalizacji. W kopolimerach etylenu z wyższymi 1-olefinami występują sekwencje rozgałęzione rozdzielone sekwencjami o strukturze liniowej. Obecne w niewielkich ilościach łańcuchy boczne zawierające do trzech atomów C wykazują zdolność do krystalizacji w takich samych warunkach jak łańcuch główny, powodując tylko nieznaczne obniżenie temperatury topnienia fazy krystalicznej. Łańcuchy boczne zawierające cztery i większą liczbę atomów węgla pozostają w obszarach międzykrystalicznych.

PE-LD, w którym siła wiązań międzycząsteczkowych ze względu na rozgałęzioną strukturę makrocząsteczki jest mniejsza niż w PE-HD, wykazuje mniejszą od niego wartość naprężenia zrywającego. Liniowy polietylen małej gęstości charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z polietylenem małej gęstości. Cechuje go większe naprężenie zrywające i wydłużenie przy zerwaniu oraz większa odporność (w postaci folii) na punktowe przebicie, pęknięcie i rozdieranie.

Struktura molekularna polietylenu również wywiera wpływ na jego właściwości: ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i gęstości wzrasta naprężenie zrywające PE-LLD, przy czym większą wartość tego naprężenia wykazują kopolimery o małym stopniu polidispersyjności.

Wartość wydłużenia przy zerwaniu PE-LLD, zwiększająca się ze wzrostem gęstości, zależy w znacznym stopniu także od długości łańcuchów bocznych w polimerze. Porównując gatunki PE-LLD o jednakowej gęstości, a różniące się jedynie długością łańcuchów bocznych zauważono, że te o krótszych rozgałęzieniach charakteryzują się większymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu [2]. Z kolei udarność PE-LLD zwiększa się ze wzrostem liczby atomów węgla cząsteczce komonomeru olefinowego [53].

Inne charakterystyczne cechy PE-LLD to mały współczynnik kurczliwości, znaczna odporność na rozrój zmęczeniową oraz mniejszy niż w przypadku PE-LD współczynnik przepuszczalności światła. Dobra rozciągliwość stopionego PE-LLD umożliwia wytwarzanie cienkich (do 5  $\mu\text{m}$ ) folii o dobrych właściwościach optycznych i lepszej (niż folii z PE-LD) rozciągliwości na zimno, wytrzymałości na zerwanie i rozdarcie oraz mniejszej skłonności do powstawania pęknięć naprężeniowych [52, 53].

Duże znaczenie mają również właściwości barierowe. Z przedstawionych w pracy [54] badań zależności przenikalności pary wodnej,  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  przez różne typy polietylenów (folie z PE-LD, PE-LLD lub mieszaniny

PE-LD/PE-LLD) wynika, że przenikalność ta maleje ze wzrostem zawartości PE-LLD w mieszaninie z PE-LD. Przenikalność pary wodnej maleje oczywiście ze wzrostem grubości folii w odniesieniu do wszystkich jej rodzajów, jednakże zmniejszenie tej przenikalności przez folie z PE-LLD jest znacznie wyraźniejsze niż w przypadku folii z PE-LD. Okazało się więc, że folie z mieszaniny PE-LD/PE-LLD i folie z PE-LLD są lepszymi materiałami barierowymi niż folie z samego PE-LD.

Jedną z niekorzystnych cech PE-LLD stanowi gorsza niż w przypadku PE-LD zdolność jego płynięcia w stanie stopionym. Lepkość stopionego PE-LLD o masowym wskaźniku szybkości płynięcia (*MFR*) wynoszącym 2 g/10 min jest o 50% większa niż lepkość stopionego PE-LD o takiej samej wartości *MFR*. Konsekwencją tego zjawiska jest konieczność prowadzenia procesów przetwórstwa PE-LLD w wyższej temperaturze. Wytłaczanie PE-LLD musi przebiegać w temperaturze 180–250°C, a również przetwarzanie metodą wtryskiwania jest trudniejsze niż PE-LD. Gatunki PE-LLD o małym stopniu polidispersyjności, czyli przede wszystkim otrzymane z udziałem katalizatorów metalocenowych, mniej nadają się także do przetwórstwa metodą rozdmuchiwania, dobrze zaś do odlewów rotacyjnych. Jak wynika z danych przytoczonych w tabeli 4, głównym kierunkiem przetwórstwa PE-LLD jest — podobnie jak i PE-LD — otrzymywanie folii metodą wytłaczania.

Tabela 4. Metody przetwarzania różnych gatunków polietylenu [51]

Table 4. Methods of processing of various polyethylene types [51]

Produkty i metoda przetwórstwa	Średni udział zużycia, % mas.		
	PE-LD	PE-LLD	PE-HD
Folie wytłaczane	75	65	10
Artykuły otrzymane metodą:			
— wtryskiwania	10	5	30
— wtryskiwania z rozdmuchiowaniem	5	—	42
Artykuły otrzymane metodą wytłaczania:			
— węże i rury	5	5	10
— przewody i kable elektryczne	5	6	—
Inne	—	19	8

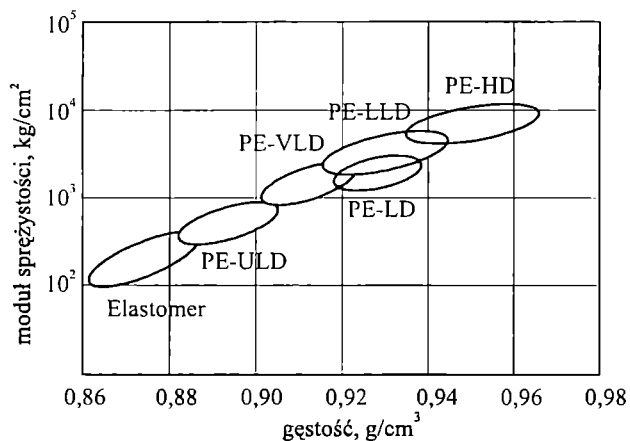
Dobre właściwości przetwórcze i użytkowe PE-LLD, a także niewysokie koszty produkcji sprawiły, iż polietylen ten znalazł szerokie zastosowanie głównie w produkcji folii opakowaniowych.

Liniowa, z krótkimi, równej długości rozgałęzieniami struktura makrocząsteczki tego polimeru zapewnia dobrą wytrzymałość mechaniczną tworzywa, a jednocześnie mniejszą gęstość i stopień krystaliczności. Dzięki temu tworzywo jest mniej sztywne (bardziej giętkie) i dobrze nadaje się właśnie do wyrobu wytrzymałych

folii [51]. Od czasu opracowania i wdrożenia do produkcji w końcu lat 70. technologii PE-LLD — produktu o lepszych właściwościach użytkowych niż PE-LD i zbliżonych obszarach stosowania — zużycie tego gatunku polietylenu stale rośnie, zastępuje on bowiem gorszy i droższy PE-LD. Wprawdzie ten ostatni gatunek odkształca się łatwiej, co w procesie produkcji folii jest korzystne, jednak w długotrwałej eksploatacji stwarza większe trudności. Natomiast folie wykonane z PE-HD są sztywniejsze, szeleszczą i charakteryzują się mniejszą przezroczystością ze względu na większy udział fazy krystalicznej; ich zaletą stanowi za to znacznie większa wytrzymałość.

Obok produkcji folii z PE-LLD, w tym folii wielowarstwowych, na rynkach światowych pojawiły się nowe gatunki tych kopolimerów nadające się np. na opakowania nieprzepuszczające zapachów i opakowania medyczne oraz kształtki otrzymywane metodą szybkiego formowania wtryskowego, a nawet do produkcji rur, izolacji przewodów i kabli [52].

W ostatnim czasie do grupy PE-LLD dołączyły nowe gatunki: polietylen bardzo małej gęstości — PE-VLD i polietylen ultra-małej gęstości — PE-ULD (polietylen supermałej gęstości — PE-SLD) [55, 56]. Różnice gęstości między poszczególnymi rodzajami polietylenu i zależne od niej zmiany modułu sprężystości przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Gęstość i moduł sprężystości różnych gatunków polietylenu [55]

Fig. 5. Density and modulus of elasticity of various polyethylene grades [55]

Tak więc np. PE-VLD obejmuje kopolimery i terpolimery etylenu zawierające do 10% 1-oktenu, 4-metylo-1-pentenu, a niekiedy także propylenu; w literaturze brakuje jednak odpowiednich danych dotyczących składu PE-ULD. Produkty typu PE-ULD są słabo krystaliczne, przezroczyste, elastyczne w szerokim zakresie temperatury, a ich wydłużenie podczas zerwania przekracza 900% [52].

Na zakończenie warto jeszcze raz podkreślić, że mimo dużego i stale rosnącego praktycznego znaczenia liniowego polietylenu małej gęstości stosunkowo mało prac dotyczy kompleksowych badań kopolimeryzacji etylenu z wyższymi 1-olefinami, tj. badań obejmujących wpływ składu układu katalitycznego, rodzaju i stężenia komonomeru oraz warunków kopolimeryzacji na wydajność, właściwości molekularne i ich zróżnicowanie (rozkład ciężaru cząsteczkowego i składu makrocząsteček), a także na właściwości fizyczne, mechaniczne, przetwórcze i użytkowe otrzymywanych kopolimerów.

#### LITERATURA

[1] Ser van der Ven: „Polypropylene and Other Polyolefins”, Elsevier Science Publishers B.V. 1990. [2] Uhnat M., Rubaj M.: *Polimery* 1990, 35, 185. [3] Seppälä J. V.: *Polimery* 1984, 29, 457. [4] Kaminsky W.: „Polyolefins” w „Handbook of Polymer Synthesis”, part A (red. Kricheldorf H. R.), Marcel Dekker Inc., Nowy Jork/Basel/Hong Kong 1992. [5] Anonim: *Polimery* 2002, 47, 146. [6] Böhm L. L., Berthold J., Enderle H.-F., Fleissner M.: „Polyethylene: Polymer with Future” w „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization” (red. Kaminsky W.), Springer 1999. [7] Anonim: *Polimery* 2000, 45, 448. [8] Zakharov V. A., Echevskaya L. G.: *Vysokomol. Soed. B* 1997, 39, 1396. [9] Panchenko V. N., Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Nesterov G. A.: *Vysokomol. Soed. A* 1994, 36, 5. [10] Białek M., Czaja K.: *Polimery* 2000, 45, 293.

[11] Czaja K., Białek M.: *Polimery* 2000, 45, 353. [12] Sudol M., Czaja K., Białek M.: *Polimery* 2000, 45, 405. [13] Białek M., Czaja K.: *Polymer* 2000, 41, 7899. [14] Czaja K., Białek M.: *Polymer* 2001, 42, 2289. [15] Seppälä J. V., Koivumäki J., Liu X.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 1993, 31, 3447. [16] Quijada R., Scipioni R. B., Mauler R. S., Galland G. B., Miranda M. S. L.: *Polym. Bull.* 1995, 35, 299. [17] Schneider M. J., Suhm J., Mülhaupt R., Prosenc M.-H., Brintzinger H.-H.: *Macromolecules* 1997, 30, 3164. [18] Lehmus P., Härkki O., Leino R., Luttikhedde H. J. G., Näsman J. H., Seppälä J. V.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1965. [19] Quijada R., Dupont J., Miranda M. S. L., Scipioni R. B., Galland G. B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 3991. [20] Ewen J. A.: „Metallocene Polymerization Catalysts: Past, Present and Future” w „Metallocene-based Polyolefins” (red. Scheirs J., Kaminsky W.), Wiley Series in Polymer Science 1999, t. 1.

[21] Karol F. J., Kao S.-C.: *New. J. Chem.* 1994, 18, 97. [22] Uozumi T., Soga K.: *Macromol. Chem.* 1992, 193, 823. [23] Quijada R., Galland G. B., Mauler R. S.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 3099. [24] Lehmus P., Kokko E., Härkki O., Leino R., Luttikhedde H. J. G., Näsman J. H., Seppälä J. V.: *Macromolecules* 1999, 32, 3547. [25] Quijada R., Rojas R., Guevara J., Narvaez A., Delfin D., Galland G. B.: *Polimery* 2000, 45, 339. [26] Hasegawa S., Sone M., Tanabiki M., Sato M., Yano A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 4641. [27] Härkki O., Lehmus P.,



- Leino R., Luttikhedde H. J. G., Näsman J. H., Seppälä J. V.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1561. [28] Tait P. J. T., Awudza J. A. M.: „Prepolymerization and Copolymerization Studies Using Heterogeneous and Silica-supported Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO Catalyst Systems” w „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization” (red. Blom R., Follestad A., Rytter E., Tilset M., Ystenes M.), Springer-Verlag 2001. [29] Chakravarti S., Ray W. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1096. [30] Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Semikolenova N. V., Mikenas T. B.: *Polimery* 2001, **46**, 40.
- [31] Białek M., Utrata A., Czaja K.: *Polimery* 2002, **47**, 59. [32] Barron A. R.: „Alkylaluminoksydany: Synteza, Struktura i Reaktywność” w [20]. [33] Shan C. L. P., Chu K.-J., Soares J., Penlidis A.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2195. [34] Anonim: *Przemysł Chemiczny* 1996, **75**, 237. [35] Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Bukatov G. D.: *Polimery* 1989, **34**, 277. [36] Takaoka T., Ikai S., Tamura M., Yano T.: *J. M. S-Pure Appl. Chem. A* 1995, **32**, 83. [37] Luft G., Grunig H., Mehner R.: „Copolymerization of Ethylene and 1-Olefiny z katalizatorami Zieglera pod wysokim ciśnieniem” w „Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization”, Springer-Verlag, Berlin 1988. [38] Białek M.: Praca doktorska, Uniwersytet Opolski 1999. [39] Simanke A. G., Galland G. B., Freitas L. L., Jornada J. A. H., Quijada R., Mauler R. S.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 172. [40] Miri M., Hetzer D., Miles A., Pecak M., Riscili B.: „Ethylene/ $\alpha$ -olefiny z katalizatorami zirconiumu i metylaluminoksydanu: Wpływ na aktywność polimerizacyjną i wagę cząsteczek” w [6].
- [41] Starck P.: *Polym. Intern.* 1996, **40**, 111. [42] Fu Q., Chiu F.-C., Cheng S. Z. D.: *J. Macromol. Sci., Physics* 1997, **B36**, 41. [43] Fu Q., Chiu F.-C., He T., Liu J., Hsieh E. T.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 927. [44] Wild L., Ryle T. R., Knobloch D. C., Preat I. R.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1982, **20**, 441. [45] Addison E., Ribeiro M., Deffieux A., Fontanille M.: *Polymer* 1992, **33**, 4337. [46] Deffieux A., Addison E., Fontanille M., Ribeiro M.: *Polimery* 1994, **39**, 616. [47] Czaja K., Sacher B., Białek M.: *J. Thermal. Anal. Colorim.* 2002, **67**, 547. [48] Müller A. J., Hernández Z. H., Amal M. L., Sánchez J. J.: *Polym. Bull.* 1997, **39**, 465. [49] Balbontin G., Camurati L., Dall’Occo T., Zeigler R. C.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1995, **98**, 123. [50] Simanke A. G., Galland G. B., Freitas L., da Jornada J. A. H., Quijada R., Mauler R. S.: *Polymer* 1999, **40**, 5489.
- [51] Nowakowska M.: „Polioleniny” w „Chemia polimerów”, tom II (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Politechnika Warszawska, Warszawa 1997. [52] Saechtling: „Tworzywa sztuczne. Poradnik”, WNT, Warszawa 2000, str. 359. [53] Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, tom I, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 1996. [54] Klecan T., Kurcok M., Skibińska H.: *Polimery* 1993, **38**, 584. [55] Kashiwa N., Imuta J.: *Catalysis Surveys from Japan* 1997, **1**, 125. [56] Anonim: *Polimery* 1998, **43**, 396. [57] Anonim: *Polimery* 1997, **42**, 579.

Otrzymano 11 I 2002 r.