

Marica MLINAC-MIŠAK, DIOKI d.d., Zagreb

Diokijevi polietileni niske gustoće i polistireni

Dioki d.d. Organska petrokemija, Zagreb, proizvođač je širokoprilmjenjivih plastomera, i to polietilena niske gustoće i polistirena visoke žilavosti za opću primjenu.

U tekstu su prikazane neke važne karakteristike polietilena i polistirena za njihovu preradbu i uporabu, kao i osnovni komercijalni tipovi.

Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Molekulna struktura

Molekulna struktura polietilena, iako vrlo jednostavna, ovisna je o postupcima polimerizacije etilena, katalitičkim procesima te komonomerima koji polimernim molekulama daju raznolikost građu s obzirom na duljinu i razgranatost polimernih lanaca. Molekulnu strukturu polietilena označavaju tri osnovna parametra raspodjele molekularnih masa (M_w), maseni protok taljevine (MFR) i gustoća. Struktura polietilena opisuje se kao djelomično kristalasta uz manji ili veći udio amorfne faze.

Gustoća

Gustoća polietilena pokazatelj je odnosa kristalaste i amorfne faze i bitna je pri određivanju područja primjene pojedinih tipova polietilena. Polietileni se, dakle, razlikuju po gustoći te ih se može razvrstati na polietilene vrlo niske, niske, srednje, visoke i vrlo visoke gustoće. Što je gustoća veća to je veći udjel kristalaste faze u odnosu na amorfnu fazu. Općenito govoreći, polietileni visoke gustoće upotrebljavaju se za proizvode visoke krutosti, žilavosti i visoke kemijske postojanosti oblika, dok se polietileni niske gustoće upotrebljavaju uglavnom za filmove debljine 10 – 250 mikrometara, visoke savitljivosti i prozirnosti.

Stupanj kristalnosti polietilena ovisi o nizu utjecajnih čimbenika, ali najviše o razgranatosti polimernoga lanca. Po razgranatosti polietileni mogu biti kratko lančasti i dugo lančasti. Dugo lančasta grananja svojstvena su visokotlačnim postupcima polimerizacije polietilena niske gustoće (PE-LD), dok kratko lančasta grananja nastaju u niskotlačnim postupcima polimerizacije polietilena poput linearnih polietilena niske gustoće (PE-LLD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD).

Maseni protok taljevine

Maseni protok taljevine vrlo je jednostavan pokazatelj odnosa duljine polimernih lanaca i grananja odnosno molekularne strukture. Maseni protok taljevine također je osnovni pokazatelj preradljivosti pojedinih tipova polietilena.

Polietileni niže molekularne mase imaju viši maseni protok taljevine, lako se prerađuju i uglavnom se, zbog visoke tečljivosti, oblikuju postupcima injeksijskoga prešanja i oslojavanja.

Polietileni viših molekularnih masa imaju niži maseni protok taljevine te se uglavnom prerađuju ekstrudiranjem.

Raspodjela molekularnih masa

Molekule polietilena različite su duljine osnovnoga lanca i postranih grananja. Raspodjela molekularnih masa izraz je koji opisuje statističku raspodjelu molekularne mase polimera koja može biti uža ili šira, s Gaussovom krivuljom raspodjele.

Raspodjela molekularnih masa neovisna je o gustoći i masenom protoku taljevine i važan je čimbenik fizičko-mehaničkih i kemijskih svojstava polietilena.

Fizičko-mehanička svojstva

Polietilen niske gustoće potpuno je inertan polimer što mu daje visoku postojanost prema otapalima i drugim kemijskim sastojcima. Zbog te inertnosti do sada nije pronađeno otapalo za polietilen pri sobnoj temperaturi. Postojanost polietilena pri povišenim temperaturama poboljšava se povećanjem gustoće i molekularne mase.

Zbog visoke nepolarosti, polietilen posjeduje visoku vodonepropusnost. Osim toga, polietilen je izuzetan izolator te se upotrebljava u zaštiti i izolaciji energetskih i telekomunikacijskih kabela. Polietilen niske gustoće posjeduje dobra organoleptička svojstva te zbog toga ima posebno široku primjenu u pakiranju namirnica, pića i vode.

Dodaci polietilenu

Polietilenu se tijekom ili nakon polimerizacije pridodaju različiti dodaci kao što su antioksidanti, klizna i antiblokirajuća sredstva, anti-statici, ultraljubičasti stabilizatori i druge tvari koje poboljšavaju uporabna svojstva polietilenskih proizvoda.

Polietilenu niske gustoće pretežno se dodaju antioksidanti radi povećane toplinske postojanosti taljevine te zaštite od toplinske razgradnje tijekom preradbenoga procesa.

Polietilen niske gustoće najčešće se prerađuje ekstrudiranjem u tanke prozirne filmove i folije. Radi smanjenja površinske blokiranosti i povećanja klizavosti polietilenskoga filma, polietilenu se dodaju klizna i antiblokirajuća sredstva, budući da je odgovarajuća klizavost izuzetno bitna za automatizirane sustave pakiranja.

Polietilen niske gustoće podložan je ultraljubičastoj razgradnji pri duljem izlaganju sunčevoj svjetlosti. Da bi se spriječilo štetno djelovanje ultraljubičastih zraka, polietilenu se dodaju ultraljubičasti absorberi i stabilizatori.

DIOKI-jevi polietileni niske gustoće

DIOKI d.d. proizvodi polietilen niske gustoće (PE-LD) visokotlačnim postupkom polimerizacije etilena u cijevnim reaktorima, OKITEN® u Zagrebu i DINALEN® u pogonu ADRIA d.d. u Omišlju. Maseni protok taljevine (MFR) ovih polietilena kreće se 0,25 – 3,5 g/10 min, a gustoća 0,921 – 0,924 g/cm³. Zahvaljujući svojoj čvrstoći, savitljivosti i prozirnosti, OKITEN® i DINALEN® pretežito se rabe za ekstrudiranje tankoga optičkog i teškoga filma, te za injeksijski prešane izradke. Od navedenih materijala proizvode se predmeti koji dolaze u dodir s hranom te udovoljavaju zahtjevima Europske

Proizvod	Primjena	Maseni protok taljevine (190 °C/2,16 kg), g/10 min	Gustoća (23 °C) g/cm ³	Dodaci	Preporučljiva debljina filma mm
DINALEN 20	industrijski film i vreće, toplinsko stezljivi film za palete	0,25	0,921	ne	0,055 0,25
DINALEN 30	film opće primjene, toplinsko stezljivi film za manja pakovanja	0,9	0,921	ne	0,045 0,10
DINALEN 35	film opće primjene, toplinsko stezljivi film za manja pakovanja	0,9	0,921	visoka klizavost	0,045 0,10
OKITEN 245 A	tanki optički film	2,3	0,924	ne	0,025 0,08
OKITEN 245 S	tanki optički film	2,3	0,924	visoka klizavost	0,025 0,08

direktive 2002/72/EC. OKITEN® i DINALEN® isporučuju se najčešće u polietilenskim vrećama neto mase 25 kg, složenima na paletama, ili kao rasuta roba u kamionskim cisternama.

Polistiren

Polistiren homopolimer proizvodi se više od sedamdeset godina, a industrijski je najrašireniji postupak polimerizacije u homogenoj fazi odnosno polimerizacija u masi.

DIOKI-jev polistiren, opće primjene i visoke žilavosti, proizvodi se po Dowovom postupku polimerizacije u masi.

Molekulna struktura

Polistiren je u osnovi homopolimer stirena s pretežitom nerazgranatim polimernim lancima koji stvaraju amorfnu strukturu. Kao i kod svih ostalih polimernih materijala, svojstva polistirena ovise o njegovoj molekularnoj masi. Stoga je kontrola molekularne mase i njene raspodjele vrlo važan čimbenik kontrole procesa polimerizacije i optimiranja svojstava polimera. Molekulna masa i njena raspodjela izrazito utječu na mehanička svojstva polistirena.

Za proizvodnju polibutadienom modificiranoga polistirena također se rabi postupak polimerizacije u masi. Postupak se odvija 'cijep-ljenjem' čestica polibutadiena na polistirenski polimerni lanac, a sama se polimerizacija odvija u dvofaznom sustavu.

Mehanička svojstva

Mehanička svojstva homopolimera stirena odnosno polistirena opće namjene ili tzv. polistiren kristala bitno se razlikuju od polibutadienom modificiranoga, tzv. polistirena visoke žilavosti.

Polistiren je opće namjene vrlo krta, visoke je prozirnosti, tvrdoće i krutosti, ali vrlo niske žilavosti. Za razliku od polistirena opće namjene, polibutadienom modificirani polistiren neproziran je zbog elastomerne faze, ali visoke žilavosti koja raste s rastom udjela polibutadiena u odnosu na polistiren.

Postojanost na kemikalije

Djelovanjem pojedinih vrsta kemikalija na polistiren opće namjene i visoke žilavosti može doći do fizičkih i kemijskih promjena koje se mogu označiti kao:

- promjene kod koji dolazi do oksidacije odnosno depolimerizacije polistirena,
- promjene uzrokovane djelovanjem otapala kao što su bubrenje, omekšavanje i otapanje,
- pojava mikroskopskih pukotina te
- promjene boje i sjaja.

Općenito se ne preporuča dodir polistirena sa sljedećim kemikalijama:

- aromatskim i alifatskim ugljikovodicima,
- halogeniranim spojevima,
- alkoholima niskih molekularnih masa,
- nezasićenim uljima,
- koncentriranim mineralnim i organskim kiselinama,
- aromatskim aminima,
- alifatsko-aminskim spojevima,
- butadienskim elastomerima i
- nitrilima.

Gorivost

Polistiren, homopolimer i modificirani polibutadienom gorivi su polimeri, a prema UL-94 klasifikaciji svrstavaju se u razred HB.

Nakon zapaljenja plamen gorućega polistirena širi se vrlo brzo pri čemu se oslobađa velika toplinska energija i širi crni čađavi dim. Kako se polistiren može rabiti za tehničke i elektrotehničke potrebe, nužno mu je putem dodataka za smanjenje gorivosti prilagoditi gorivost. Najčešće se upotrebljavaju bromirani aromatski i aliciklički spojevi uz dodatak sinergetika, najčešće, antimonovoga trioksida.

Dodaci polistirenu

Obje vrste polistirena izuzetno su dobri izolatori. Međutim, pri njihovoj preradbi dolazi do pojave elektrostatičkoga naboja što uzrokuje velike probleme pri unosu materijala u stroj te rukovanju gotovim proizvodima.

Zbog toga se polistirenima tijekom procesa proizvodnje dodaju antistatička sredstva kao i maziva kojima se poboljšava tečljivost polistirenske taljevine.

DIOKI-jevi polistireni

Prozirni polistiren (PS-GP) DIOKI proizvodi pod nazivom DOKI. Taj se polistiren odlikuje odličnom prerađljivošću, prozirnošću, visokom toplinskom postojanošću i dobrom dimenzijskom stabilnošću.

Ovaj je proizvod pogodan za preradbu postupkom injekcijskoga prešanja tankostijenih otpresaka, kao i za koekstrudiranje (za vanjski sloj) žilavih folija namijenjenih toplom oblikovanju. Ovaj materijal udovoljava zahtjevima zdravstvene ispravnosti prema 2002/72/EC.

Proizvod	Primjena	Maseni protok taljevine (200 °C/5 kg) g/10 min	Vicat mekšište (120 °C/h, 5 kg) °C	Žilavost po Izodu sa zarezom (injekcijski prešani ispitak) kJ/m ²	Prekidna čvrstoća (injekcijski prešani ispitak) MPa
DOKI PS 678E	injekcijski prešani proizvodi za domaćinstvo, pakovanja	11,0	85	-	43

Polistiren visoke žilavosti (PS-HI) kojega proizvodi DIOKI d.d. odlikuje se ujednačenom žilavošću, dobrom prerađljivošću i kemijskom postojanošću. Ovi su polistireni pogodni za izradbu injekcijski prešanih otpresaka za tehničke primjene i dijelove kućanskih aparata,

te za koekstrudirane folije za toplo oblikovanje unutarnjih dijelova hladnjaka, kao i za izradbu podtlačno oblikovanih pakovanja u industriji mliječnih prerađevina. DOKI polistiren visoke žilavosti udovoljava zahtjevima zdravstvene ispravnosti prema 2002/72/EC.

Proizvod	Primjena	Maseni protok taljevine (200 °C/5 kg) g/10 min	Vicat mekšište (120 °C/h, 5 kg) °C	Žilavost po Izodu sa zarezom (injekcijski prešani ispitak) kJ/m ²	Prekidna čvrstoća (injekcijski prešani ispitak) MPa
DOKI PS 417	ekstrudirane folije, folije za podtlačno toplo oblikovanje, unutarnji dijelovi hladnjaka	2,90	88	10	21
DOKI PS 457	pakovanja za mliječne prerađevine, ekstrudirane folije	3,0	92	11	20
DOKI PS 427	ekstrudirane folije, pakovanja, proizvodi široke potrošnje	3,5	87	11	20
DOKI PS 485	proizvodi široke potrošnje, injekcijski prešani proizvodi	11,0	82	8	18

DOKI polistiren smanjene gorivosti

Proizvod	Primjena	Maseni protok taljevine (200 °C/5 kg) g/10 min	Vicat mekšište (120 °C/h, 5 kg) °C	Žilavost po Izodu sa zarezom (injekcijski prešani ispitak) kJ/m ²	Prekidna čvrstoća (injekcijski prešani ispitak) MPa
DOKI PS	tehnički dijelovi	18,0	83	7	14
VM 40902 AF	elektroindustrija	-	-	-	-

*samogasivi polistiren prema CEI IEC 60695-11-10, stupanj gorivosti FV-0