

Polymery a plasty v praxi

POLYPROPYLEN

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

LEKCE	datum	téma
1	22.II.	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	29.II.	Polyetylén a kopolymery etylénu (pro nemoc jen vloženo)
3	7.III.	Polypropylén a kopolymery propylénu (pro nemoc jen vloženo)
4	14. III.	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	21. III.	Styrénové termoplasty
6	28. III.	VELIKONOCE
7	4. IV.	Polyamidy
8	11.IV.	Polyestery
9	18. IV.	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	25. IV.	Epoxidové pryskyřice, Polyuretany
11	2. V.	Polyesterové pryskyřice, Degradace polymerů – základní informace
12	9. V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
13	16. V.	KOLOKVIUM



Giulio Natta

Born	26 February 1903 Imperia, Italy
Died	2 May 1979 (aged 76) Bergamo, Italy
Nationality	Italian
Fields	Organic chemistry
Alma mater	Politecnico di Milano
Known for	Ziegler-Natta catalyst
Notable awards	Nobel Prize in Chemistry (1963) Lomonosov Gold Medal (1969)

Polypropylen & my I

- Československo
 - Česká republika

- **Brno**

Cca. 1960 – zahájen výzkum

Cca. 1965 – poloprovoz ve Slovnaftu

Cca. 1971- výstavba jednotky 75 kt ve Slovnaftu

1974 – výstavba jednotky 125 kt v Záluží

2004 – nová jednotka 250 kt v Záluží

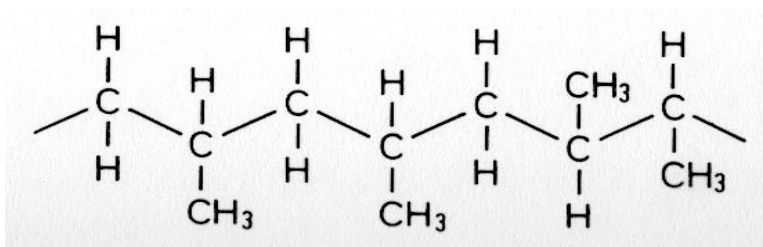
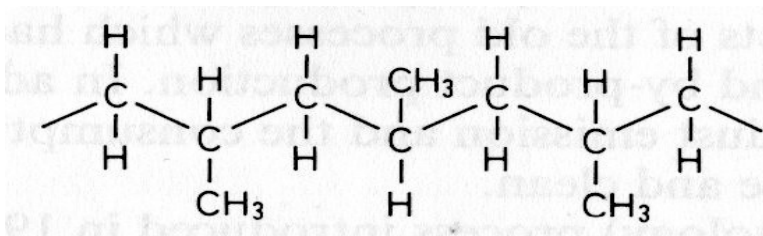
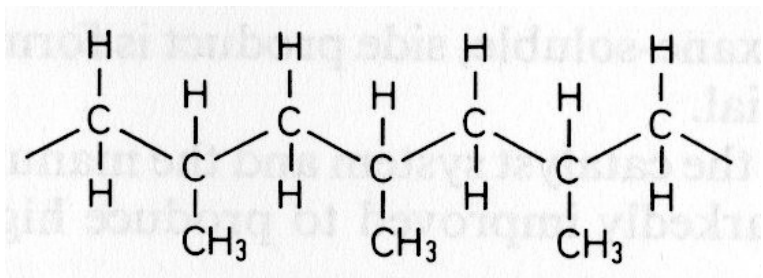
Výzkum polymerace je stále v JEN v Brně

Polypropylen & my II

- **Československo – specializace na PP vlákna v rámci RVHP > kapacita cca. 45 kt v roce 1989!**
- **Brno výzkumné centrum**
 - **VÚV > směsi s vlnou**
 - **VÚP > plenetiny**
 - **VÚMCH (od roku 1994 PIB) > polymerace, kompozity, CHEMICKÁ MODIFIKACE, materiálový výzkum**

Polypropylen - materiál mnoha podob i použití 1

Struktura základního řetězce



izotaktický

syndiotaktický

Ataktický (slagově „ataktika“)

Polypropylen - materiál mnoha podob i použití 2

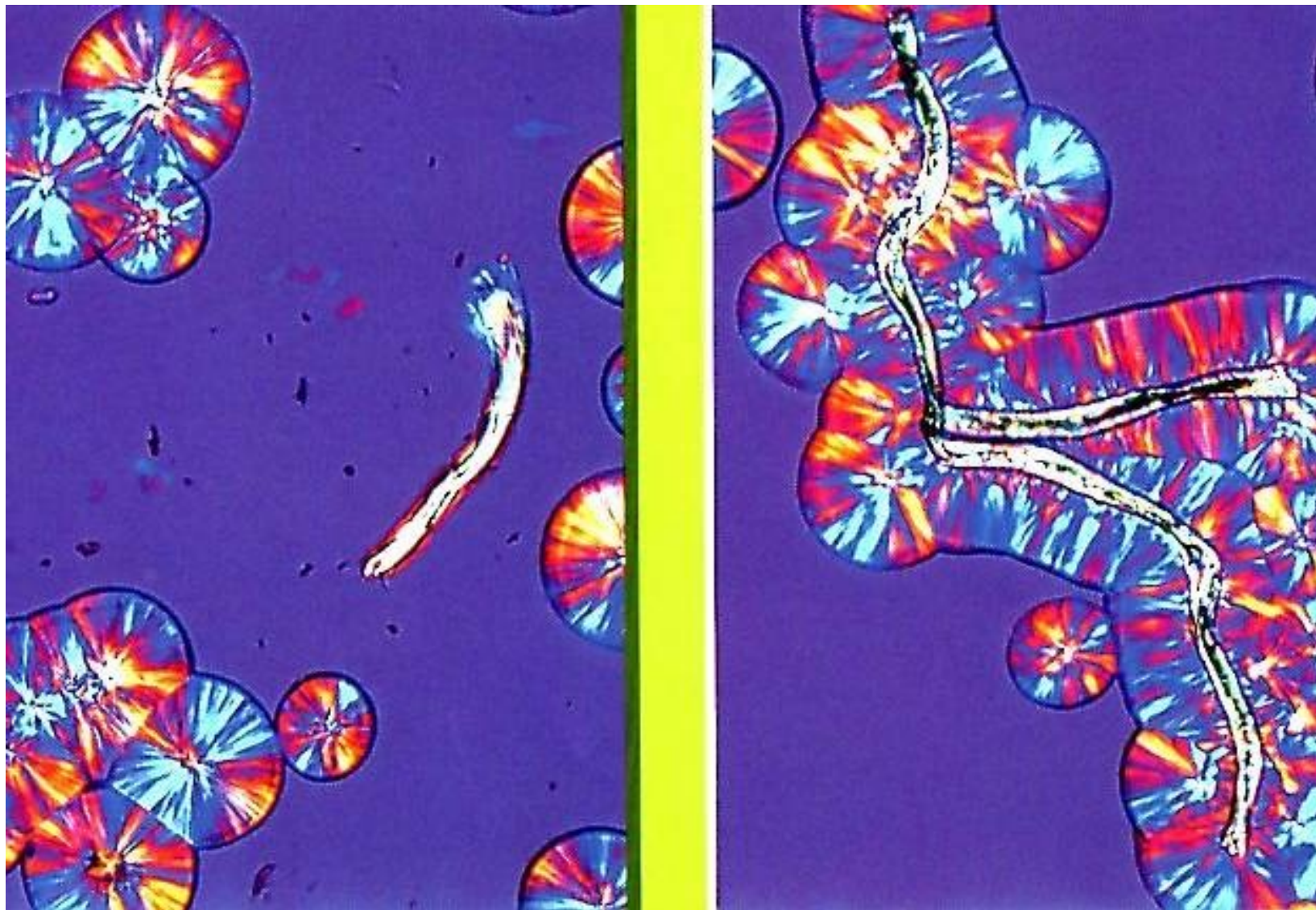
Krystalické modifikace

- **ALFA** – nejběžnější
- **BETA** – zatím málo rozšířený, potřeba nukleace
- **GAMA** – zatím spíše objekt základního výzkumu

Homopolymery & Kopolymery

- **Homopolymery** – většina běžných použití
- **Kopolymery**
 - **Heterofázový** (houževnatý)
 - **Statistický** (nízký zákal)
- **KOMONOMERY**
 - **ETYLÉN (DOMINANTNÍ)**
 - **BUTEN (zatím minoritní)**

Sférolity PP vznikající při krystalizaci PP (počítačově obarveno)



Když se řekne „Polypropylen“ – musíme se ptát:

Základní dotazy:

- Homopolymer nebo kopolymer?
- Když kopolymer, pak heterofázový nebo statistický?

Doplňující dotazy:

- *Izotaktický? Téměř vždy ANO*
- *ALFA, BETA nebo GAMA? Téměř vždy ALFA, málokdy BETA a asi nikdy GAMA*

IZOTAKTICITA PP I

Tab. 2.8. Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm ³	0,92–0,94	0,8–0,91	0,85–0,90
Bod tání, °C	165	135	–
Rozpustnost v uhlovodíku při 20°C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

Platí pro HOMOPOLYMERY s krystalinitou 100 %!

Komerční homopolymery mají hustoty cca.0,902 – 0,905 g/cm³

IZOTAKTICITA PP II - STANOVENÍ

- **Izotaktický podíl** (nerozpustné ve vřoucím n-heptanu)
 - **STEREOBLOKY** (stanovení extrakcí vřoucím n-heptanem)
 - **Ataktický podíl** (stanovení extrakcí vřoucím n-pentanem)
- **NAPŘED je ale nutno acetonem odextrahovat aditiva!**

Ataktický PP - výskyt a použití

Ataktický podíl v PP

- Postupně s vývojem katalytického systému klesá jeho obsah ve výsledku polymerace
- Původně se musel extrahovat benzínem (až 20 % hmot.)

Komerční ataktický PP, nesprávně amorfní PP, je surovinou pro výrobu chlorovaného PP, pro výrobu lepidel a využívá se k izolaci elektrických kabelů i jako přísada do živičných povrchů vozovek. APP byl původně vedlejším produktem, v nových technologiích však již neodpadá, a proto je pro uspokojení poptávky některými výrobci záměrně vyráběn.

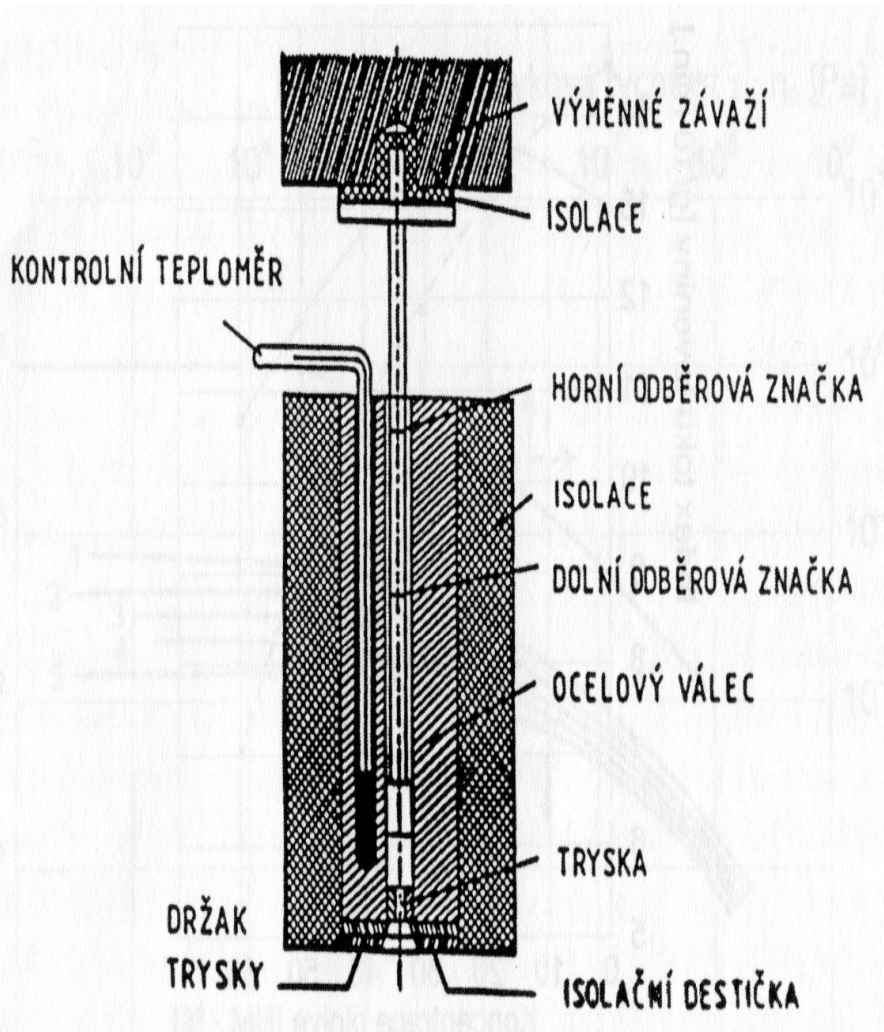
Jiné polymery (oligomery) propylénu

Kationovou polymerací se připravuje nízkomolekulární polypropylen, tzv. *propylenový olej*. Polymerace je iniciována komplexní sloučeninou typu AlCl_3 —alkylbenzen. AlCl_3 je převeden do formy kapalného komplexu s toluenem za přítomnosti halogenuhlovodíků (ethylchloridu). Produkty mají hodnotu \bar{M} 380 až 460, viskozitu 340 až 960 mPa s a 1 až 1,5 dvojně vazby na 1 molekulu. Používají se jako maziva.

VÝVOJ: VÚMCH Brno

VÝROBA: Slovnaft Bratislava (od roku cca. 2005 zastavena)

Zase ten INDEX TOKU TAVENINY



INDEX
TOKU
TAVENINY
(230/2,16)

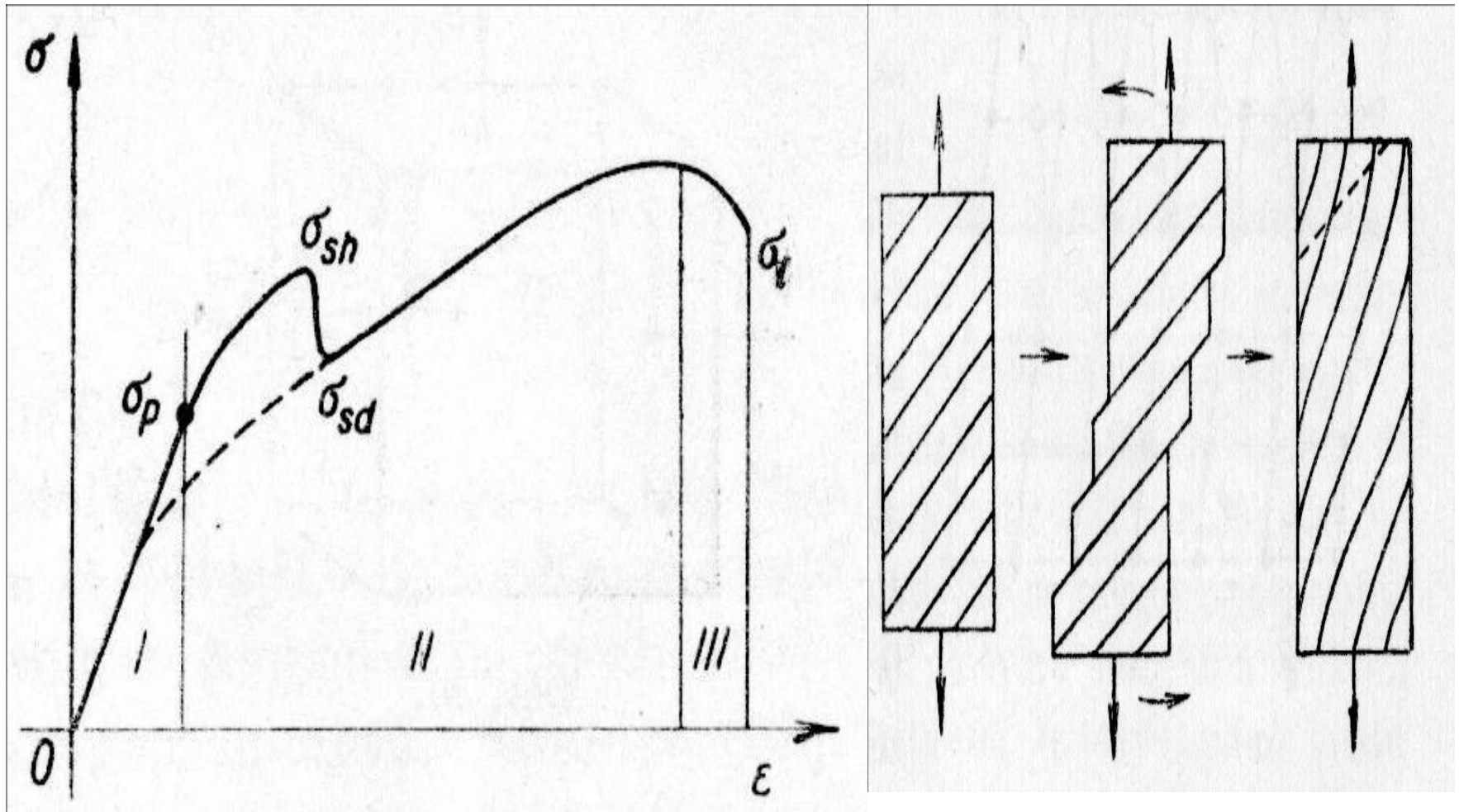
g/10 min

2,0

Proč 230 °C a ne
190 °C jako u PE?

Používají se i jiné
teploty a zatížení?
Pokud, pak PROČ?

Bez trochy teorie to nepůjde – napětí na mezi kluzu v tahu & plastická deformace



Když začneme hledat na Internetu www.unipetrol.cz

Polypropylen Mosten GB 002 je víceúčelový homopolymer se základní aditivací vhodný pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů a motouzů, pro výrobu fólií s následným tvarováním a pro vyfukování dutých obalů.

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota
INDEX TOKU TAVENINY (230/2,16)	g/10 min	2.0
NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU	MPa	35
CELKOVÁ TAŽNOST	%	>100
OHYBOVÝ MODUL	MPa	1700
NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU	MPa	35
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY 23°C	kJ/m²	6.0
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY - 20°C	kJ/m²	-
TEPLOTA MĚKNUTÍ DLE VICATA	°C	156

Typy POLYPROPYLENU podle použití

- **Vstřikovací**
- **Vytlačovací**
 - Fóliové,
 - Deskové,
 - Trubkové,
 - Vláknářské (např. Spun Bond Mosten NB 425)
- **Vyfukovací**
- **Páskové**
- **Jiné a různé (např. Melt Blown)**

Jen pro úplnost informací z literatury

Tab. 2.10. Vliv změny indexu toku taveniny, indexu izoaktivity a stupně polydisperzity (\bar{M}_w/\bar{M}_n) na užité vlastnosti polypropylenu (+ růst, – pokles, 0 bez vlivu)

Vlastnost	Žádoucí tendence	Potřebná změna		
		indexu toku taveniny	indexu izotakticity	stupně polydisperzity
tuhost	+	+	+	+
tvrdost	+	+	+	+
teplota měknutí	+	+	+	+
mez pevnosti v tahu	+	+	+	–
tažnost	+	–	–	–
rázová houževnatost	+	–	–	–
teplota křehnutí	–	–	–	0
permeabilita	–	+	+	+

Pokud nebyl PP dost IZOTAKTICKÝ, ATAKTIKA se odstraňovala extrakcí

HDPE Liten X PP Mosten

Liten MB 71

Mosten GB 107

ITT	7
Vstřikovací typ	
Napětí na mezi kluzu v tahu	26 MPa
Teplota měknutí podle Vicata	126 °C
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY 23°C	6,5

ITT	7
Vstřikovací typ	
Napětí na mezi pevnosti v tahu	35 MPa
Teplota měknutí podle Vicata	154 °C
VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY 23°C	4,0

POLYPROPYLEN – ITT a použití

- **Vstřikovací: 2 – 60 g/10 minut**
- **Vytlačovací**
 - **Fóliové, – 2 – 10 g/10 minut**
 - **Deskové, – 0,1 – 0,20 g/10 minut**
 - **Trubkové, – 0,1 – 0,20 g/10 minut**
- **Vyfukovací – 0,1 – 0,25 g/10 minut**
- **Páskové – 2 - 5 g/10 minut**
- **Vláknářské – 10 - 25 g/10 minut**
- **Melt Blowv textilie – 600 – 1000 g/10 minut**

Hlavní výhody polypropylénu

- Nízká hustota (cca. 900 kg/m^3)
- Vysoká teplota skelného přechodu T_g
- Vyšší bod tání než PE (homopolymer cca. $160 \text{ }^\circ\text{C}$ podle DSC)
- Malý sklon k tzv. Stress Cracking působením rozpouštědel a detergentů
- Vyšší povrchová tvrdost než PE
- Nukleací a statistickými kopolymery lze docílit malého zákalu fólií

Hlavní NEVÝHODY polypropylénu

- Nízká houževnatost u homopolymerů a **statistických kopolymerů**
- Nízká stabilita vůči UV záření
- Nižší stabilita vůči oxidaci oproti PE

PP X HDPE (podle literatury)

PP má oproti HDPE:

- nižší hustotou;
- vyšší teplotou měknutí (a tím použitelností pro vyšší teploty). Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135 °C, dlouhodobě 100 °C;
- lepší odolností vůči korozi za napětí (praskání);
- vyšší pevností v tahu a v tlaku, vyšší tvrdostí a vyšší odolností proti oděru;
- křehkostí při teplotách pod 0 °C (je proto vhodný pro aplikace za teplot nad 10 °C, modifikované typy od –7 °C;
- větší citlivostí vůči oxidaci, zejména na povětrnosti;
- menší propustností pro plyny a páry.

HDPE Liten X PP Mosten

Význam použití

- Vstřikování – velký
- **Fólie – extrémně velký**
- **Trubky – extrémně velký**
- *Desky – střední až malý*
- **Vyfukování nádob – extrémně vysoký**
- *Pásky - malý*
- *Vlákna – velmi malý*
- *Termoforming - malý*

Význam použití

- **Vstřikování – extrémně velký**
- Fólie – velký
- Trubky – velký
- Desky – velký
- Vyfukování nádob – malý
- **Pásky - extrémně velký**
- **Vlákna – extrémně velký**
- Termoforming - velký

PP použití

Tab. 2.11. Zpracování PP

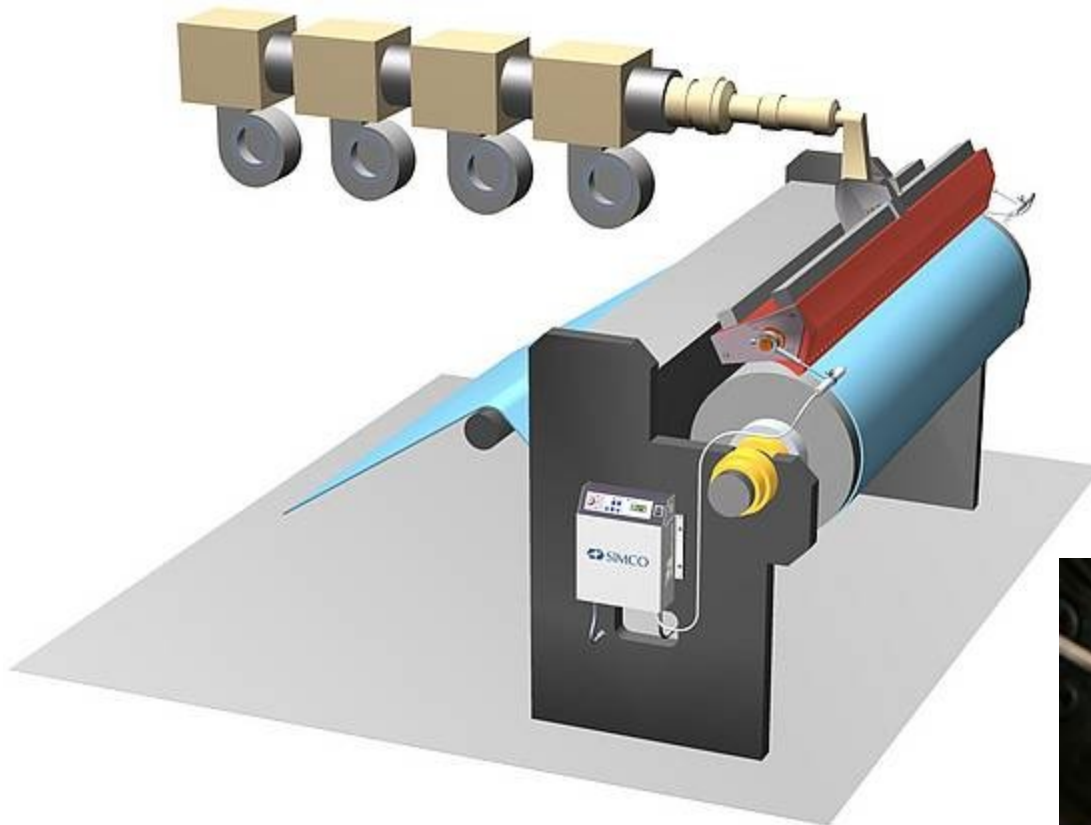
Produkty	%
Vlákna	22
Filmy	19
Obaly	17
Automobilové součásti	10
Potřeby pro domácnost, hračky	7
Elektrotechnika	7
Ostatní	18

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 1/1

Fólie

- **Litá fólie** – Chill Roll > materiály & použití
- **Vyfukovaná fólie** – jak se dělá, malý význam > proč?
- **BOPP** – u PP asi nejvýznamnější, co to je a jak se dělá, použití,
-

Technologie vytlačování plochých folií na chladicí válec (chill roll)

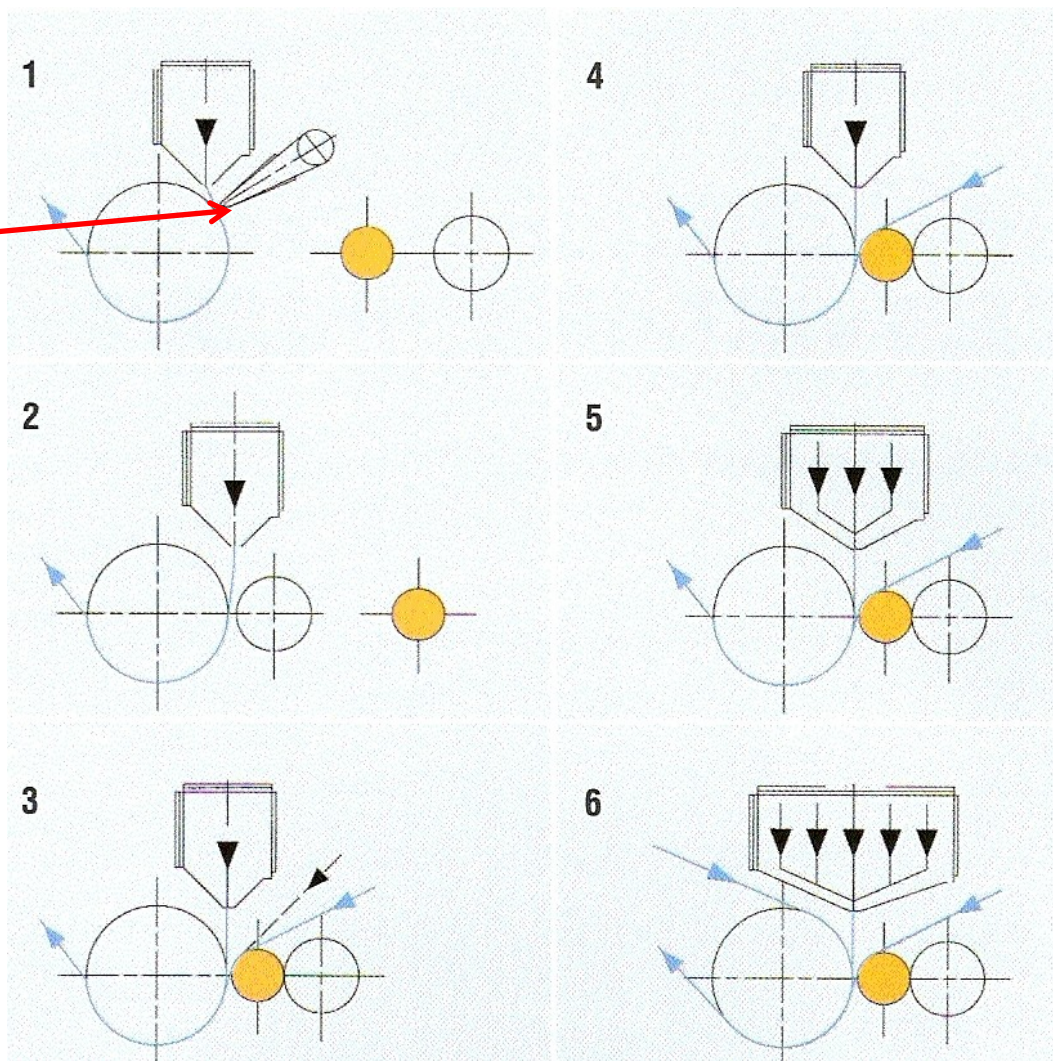


Lité fólie – chlazení na válci

Vzduchový nůž (přítlak taveniny k chladicímu válci) – PP

Přítlak taveniny k chladicímu válci elektrostaticky - PET

Tavenina vytlačována plochou štěrbinou na chladicí válec, ořezání, navíjení, často se používá koextruze z více typů PP

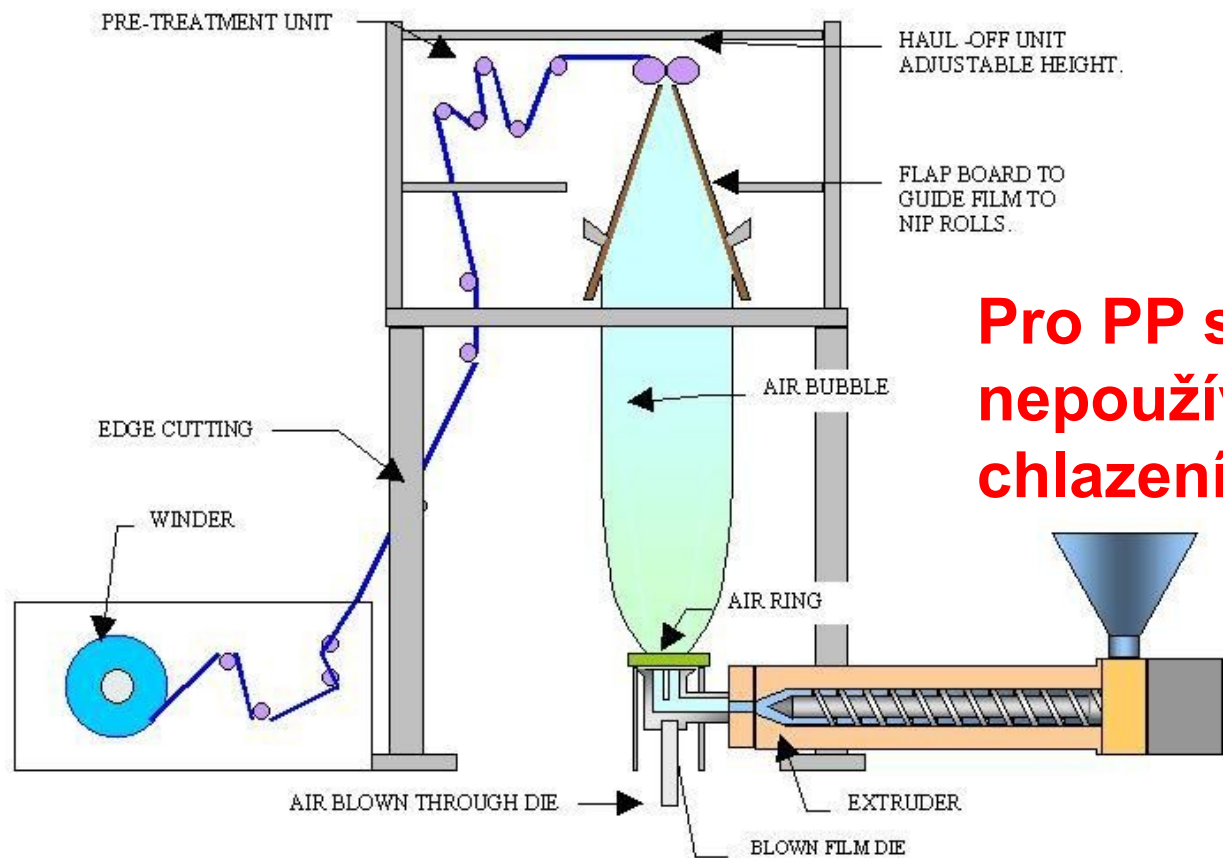


Lité fólie – PP materiály

- Fólie je téměř neorientovaná, avšak má přesto nízký zákal neboť rychlé zchlazení neumožní růst velkých krystalických útvarů.
- **Vhodné typy PP: PP-h tak i PP-r.**
- PP-r má nižší bod tání a tedy lepší svařitelnost folií. U stejného důvodu se používají i vícevrstvé folie PP-h uvnitř, PP-r na povrchu.
- PP-r folie je průhlednější, měkčí a více odolná proti průrazu
- **Vhodné typy Mostenu: např. FC110, FC908**
- **PP heterofázový kopolymer se nepoužívá, fólie by byly zakalené (neprůhledné)**

Technologie vyfukování tubulárních folií

TUBULAR BLOWN FILM PLANT

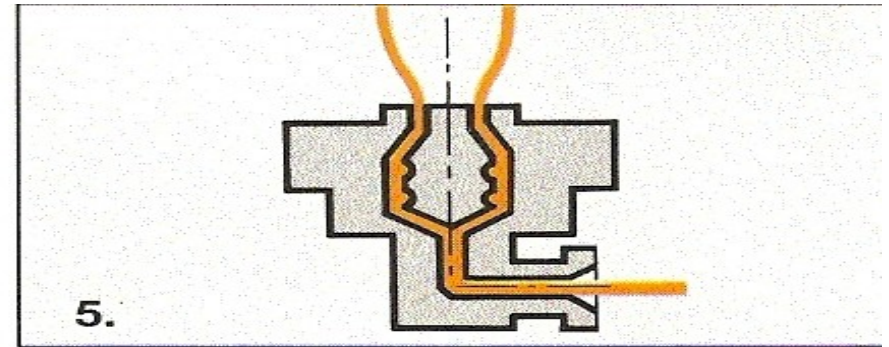


Pro PP se moc nepoužívá – pomalé chlazení >zákal

Vyfukované fólie – hlavně PE

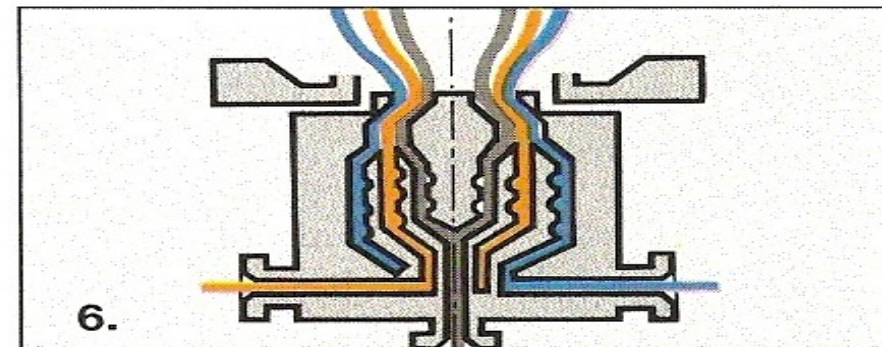
Film blowing lines

- film blowing with air cooling
- film blowing with water cooling.



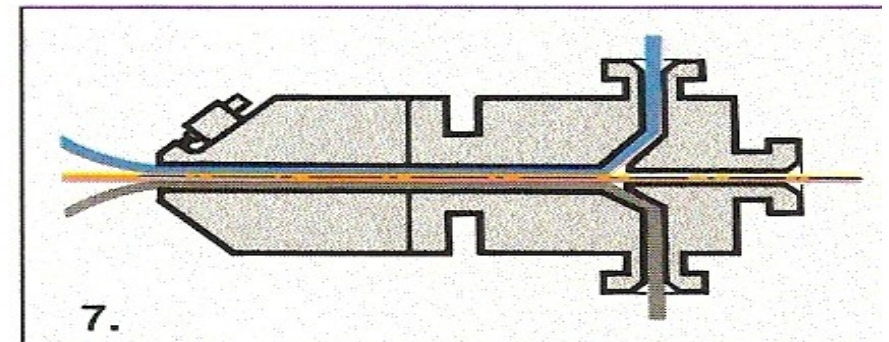
Co-extrusion film blowing lines

- 3 layers using 2–3 extruders
- 5 layers using 3–5 extruders
- 7 layers using 5–7 extruders.



Co-extrusion flat film lines

- of 2–7 layers
- for films or sheets.

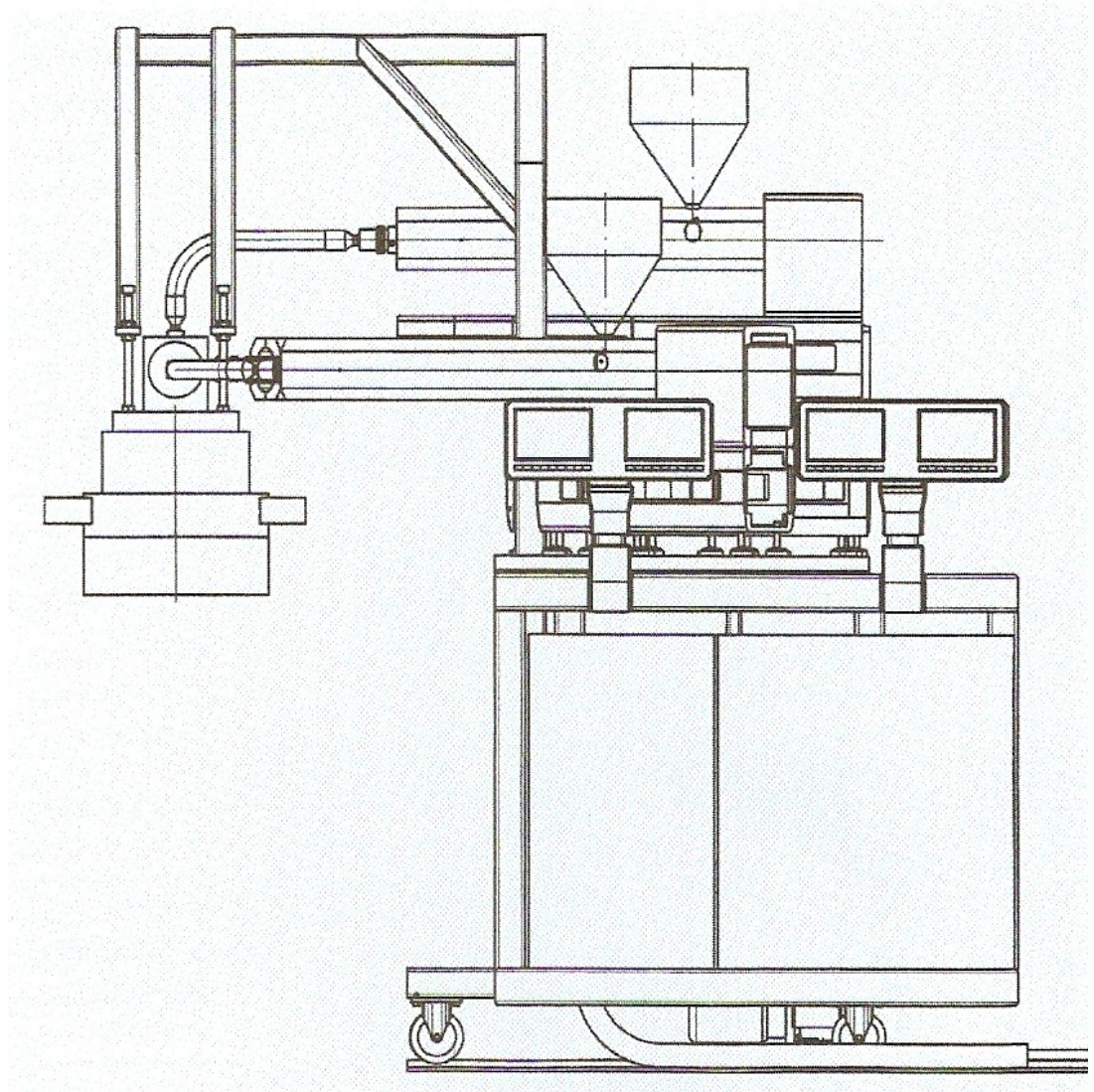


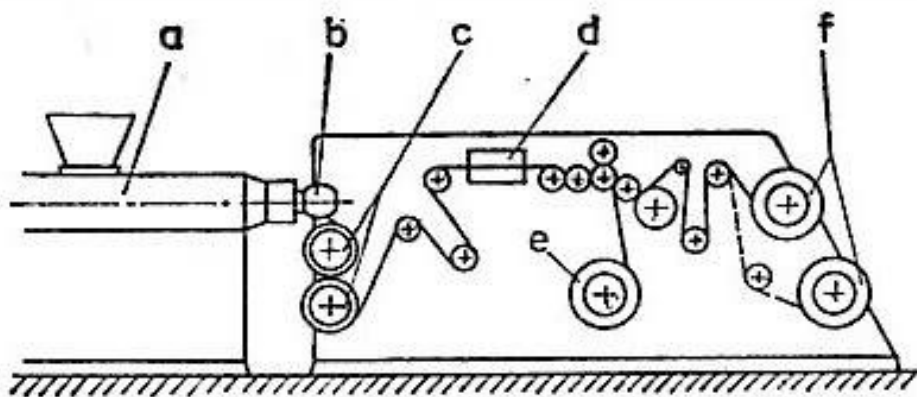
Vyfukované fólie II - PP

Chlazení vzduchem –
nejběžnější, hlavně
LDPE, LLDPE, HDPE
a jejich směsi

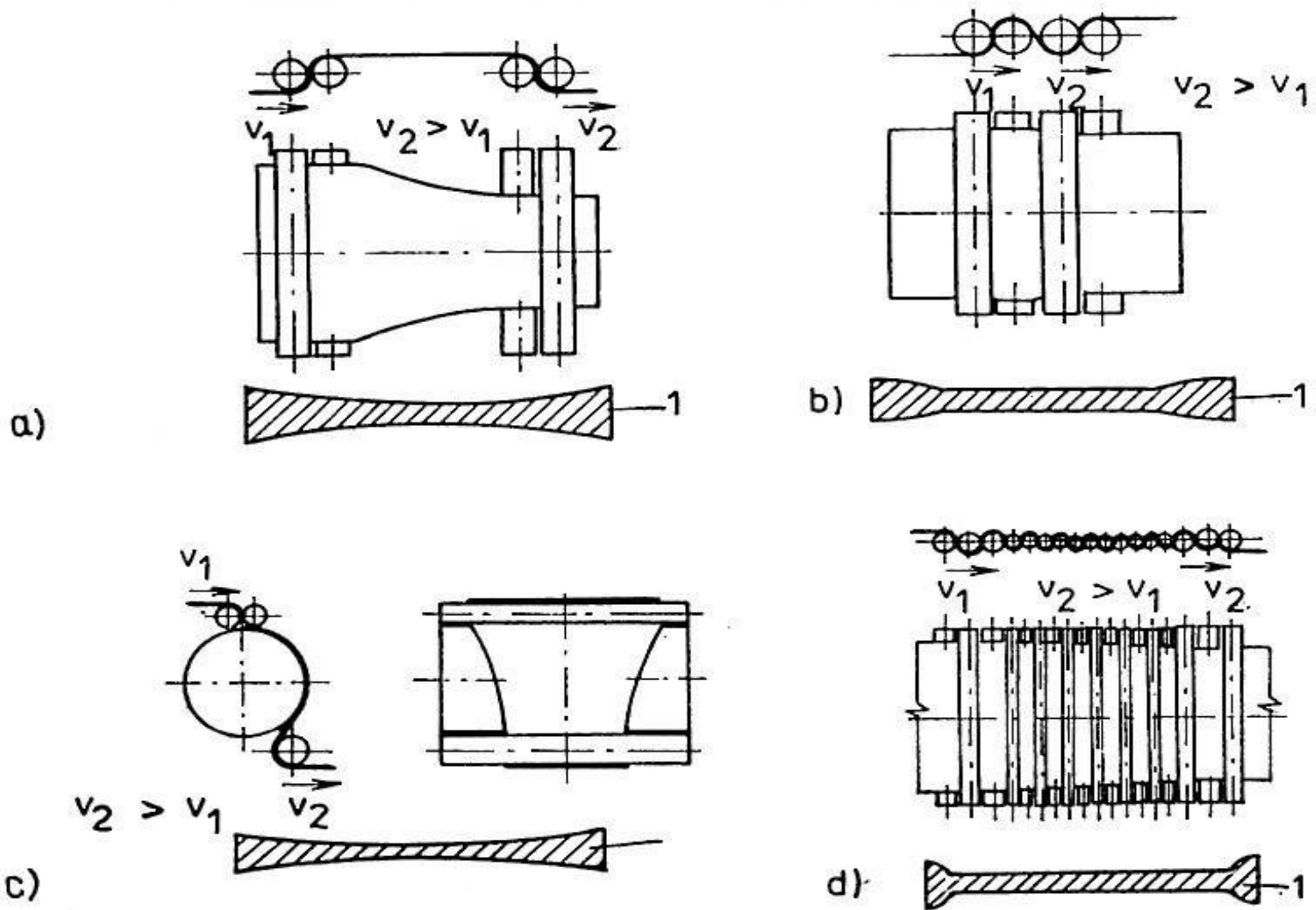
Chlazení vodním
prstencem – méně
běžné,

hlavně u PP >
PROČ?





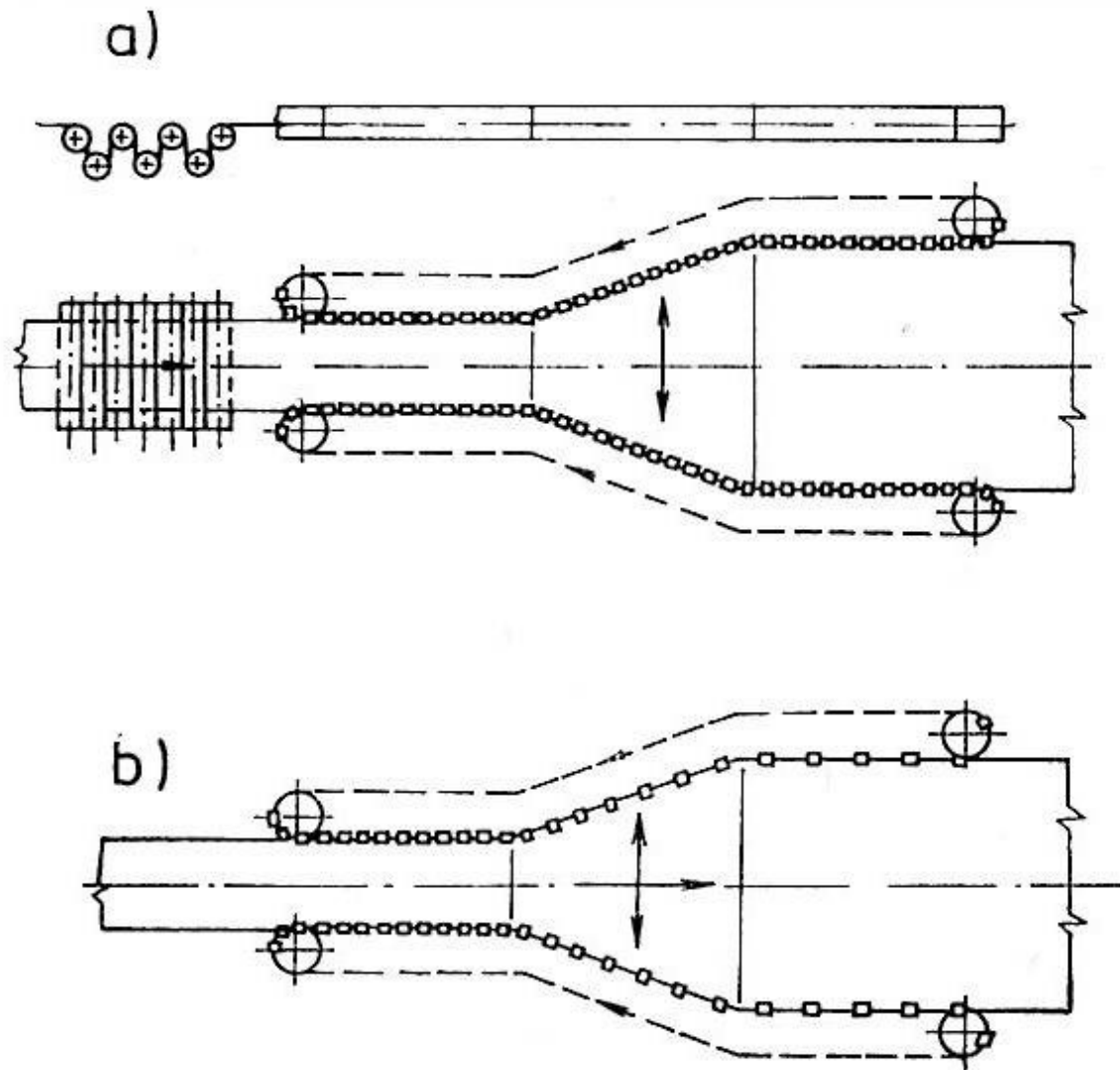
Obr. 7-162. Linka na vytlačování fólií
a — vytlačovací stroj,
b — širokoštěbinová vytlačovací hlava,
c — chladičí válec, *d* — měření tloušťky
 fólie, *e* — navíjecí zařízení okrajů,
f — navíjecí zařízení fólie



Obr. 7-163. Monoaxiální dloužení fólií [33]

a) dloužení na delší dráze, b) dloužení v krátké mezeře, c) dloužení na válci, d) dloužení ve více krátkých mezerách;

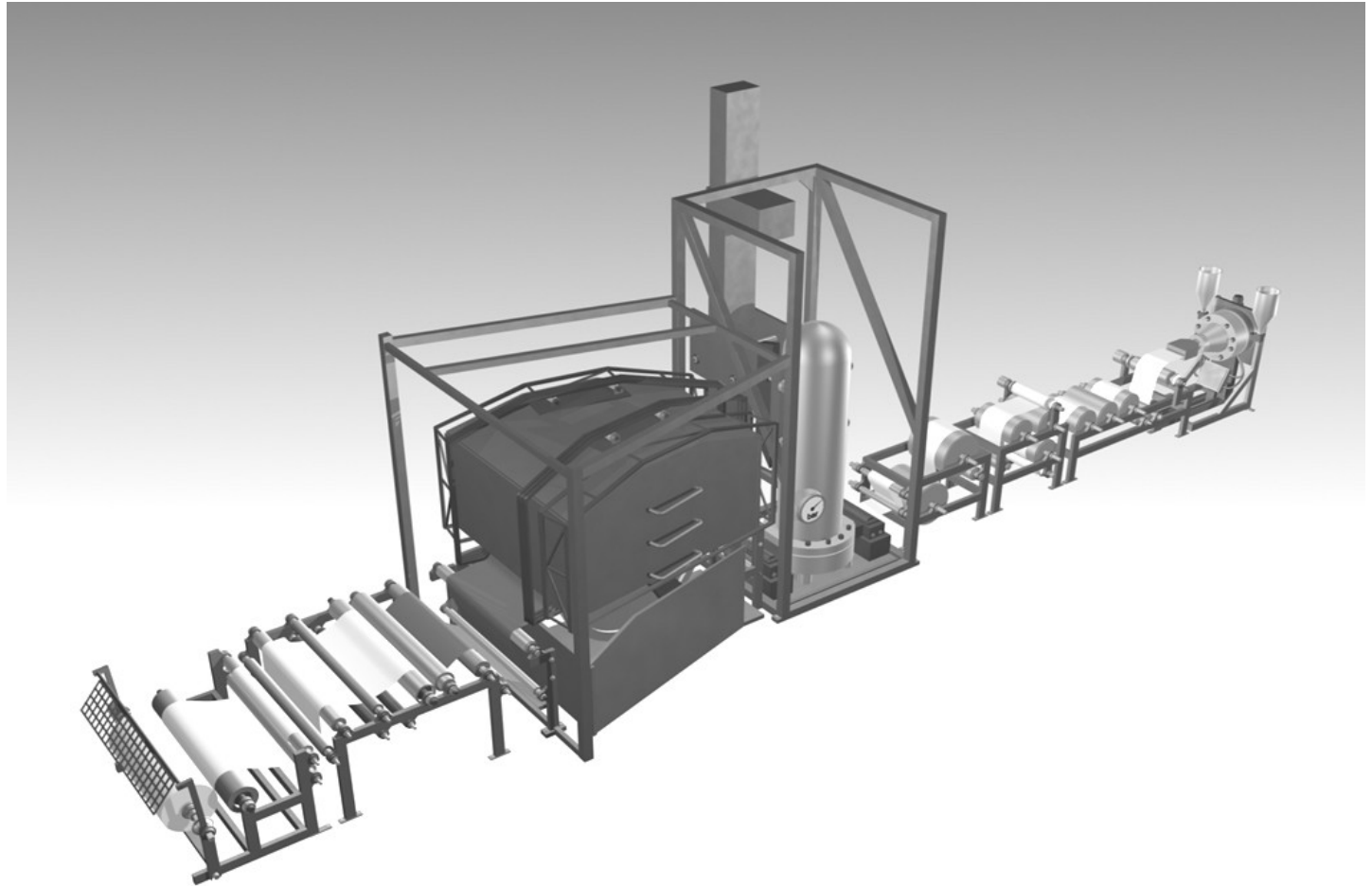
I — profil fólie po dloužení, v_1 , v_2 — vstupní a odtahová rychlost fólie



Obr. 7-164. Biaxiální dloužení fólií [33]
 a) dvoustupňový proces, b) jednostupňový proces

Technologie vytlačování biaxialně orientovaných folií (BOPP)

Velmi produktivní technologie (kg/hod), ale nákladná a proto málo výrobních linek.



Úpravy biaxialně orientovaných folií (BOPP)

Často jsou BOPP fólie ZUŠLECHŤOVÁNY

- Pokovování (vakuum, hliník)
- Lakování
- Spojování s jinou fólií
- Potiskování (po předchozí korónizaci > oxidované polárnější skupiny na povrchu)
- Nanášení lepidel (často PU)

POUŽITÍ biaxialně orientovaných folií (BOPP)

- Obaly na cigarety (nahradily celofán)
- **Obaly na potraviny (většinou po ZUŠLECHTĚNÍ) – asi největší rozsah**
- **KONDENZÁTOROVÉ FÓLIE** (nahradily papír), až jednotky μm (běžně 3 – 5 μm)
- **Obaly na technické zboží**
-

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 2/1 Fólie – srovnání PE a PP

PE

- Široká škála tuhostí
- Široká škála optických vlastností
- Odolnost proti protržení
- Odolnost proti UV záření
- *Vyšší hustota*
- *Menší tuhost*
- *Menší pevnost*

PP

- Široká škála tuhostí
- Široká škála optických vlastností (homo, impact, stat)
- *Nižší odolnost proti protržení*
- *Nižší odolnost proti UV záření*
- *Nižší hustota*
- *Vyšší tuhost*
- *Vyšší pevnost (BOPP)*

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 2/1

Vlákna a monofily

Snadné probarvování a široká škála jemností, profilované průřezy, hustota < 1 g/cm³ > plave na vodě

- **Netkané textilie** – Spun Bond a Melt Blown
- **Klasická vlákna** – stříž, kablík, hedvábí
- **Monofily (průměr > 0,5 m)** – hladké, tvárované

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 2/2

Jak se vyjadřuje jemnost vláken?

- **dtex (Evropa) nebo denier (GB & USA)**
 - dtex = hmotnost 10 km vlákna vyjádřená v gramech
 - Příklad: 1,3 dtex u PP je průměr vlákna s kruhovým průřezem cca. 12 μm
- **Netkané textilie** – plošná hmotnost & dtex elementárního vlákna
 - g/m² & dtex

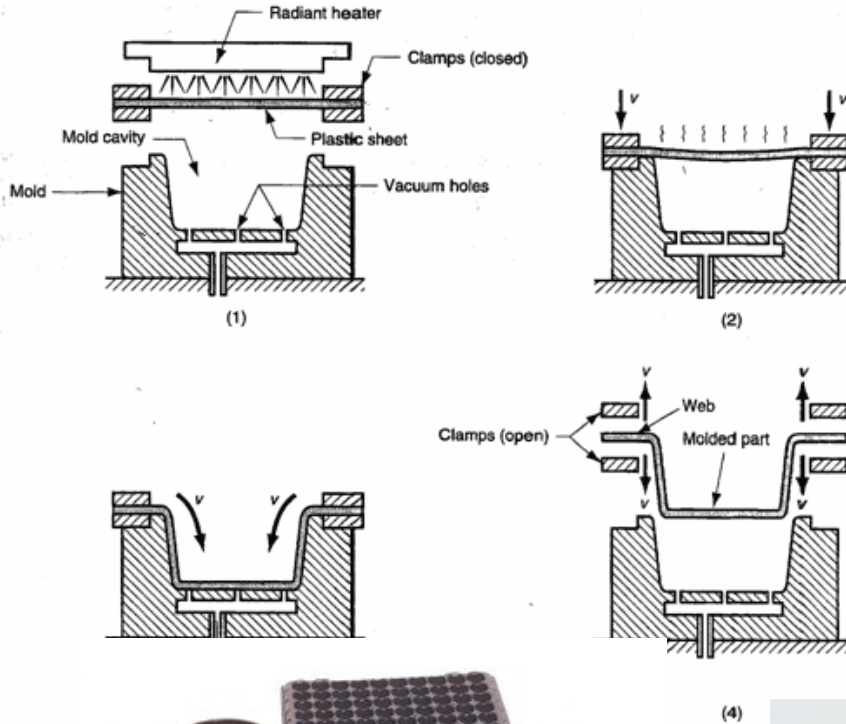
POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 2/3

- **Spun Bond** – jemná prodyšná ochrana předmětů
- **Melt Blown** – sorpce kapalin, např. olejů, filtrace plynů a kapalin
- **Klasická vlákna** – jednoduché barevné i tvarové imitace přírodních vláken
- **HLAVNÍ NEVÝHODA: SNADNÁ HOŘLAVOST**, pokud není použita FR aditivace

POLYPROPYLENOVÁ VLÁKNA - POUŽITÍ

- **Spun Bond** – jednorázové hygienické potřeby, často v kombinaci s MELT BLOWN
- **Melt Blown** – sorpce kapalin, např. olejů, filtrace plynů a kapalin,
- **Klasická vlákna** – ponožky a trička pro zátěžové sporty (KNOTOVÝ EFEKT), neberou vlhkost, popruhy, lana atd.
- **PP vlákna se neprosadila do směsí s vlnou a/nebo bavlnou na svrchní ošacení**
- Výzkum hlavně v Brně – VÝZKUMNÝ ÚSTAV PLETAŘSKÝ, VÝZKUMNÝ ÚSTAV VLNAŘSKÝ, **VÚMCH (PIB)**

Tvarování z fólie za tepla (termoforming)



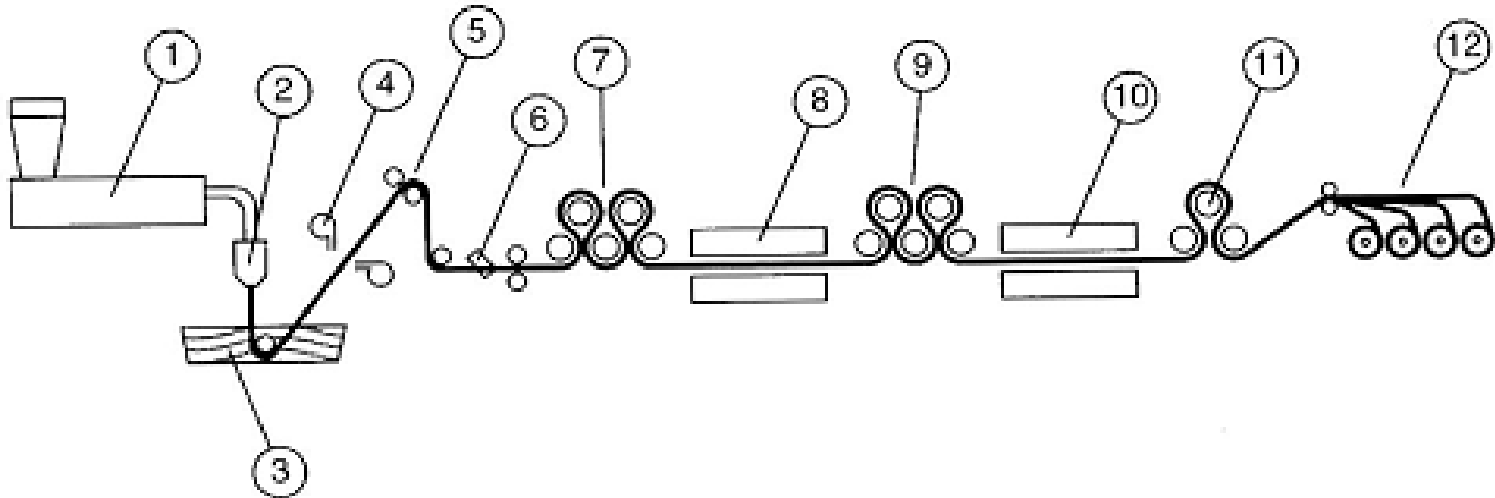
POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 3/1 TERMOFORMING

- **Jednorázové nádoby** na barvy, suspenze atd.
- **Plata** na uložení drobných sbírkových předmětů
- **Vytvoření forem** na odlévání
- **Svařovaný obal** ze dvou dutin
-

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 4/1 - DESKY

- **Svařované nádrže** na impregnační nebo čisticí roztoky (odrezování, pokovování atd.)
- **Podložné desky** pod předměty z kamene i kovů (stabilizace proti UV a oxidaci nutná)

Technologie výroby orientovaných pásků – jen jedna fixace či srážení



Výroba orientovaných pásků

1: *Extrudér; 2:* *Široká štěrbina; 3:* *Vodní chladičí lázeň; 4:* *Zařízení na odstraňování vody; 5:* *Odtahovací válce primární fólie; 6:* *Řezací nože; 7:* *Pomalé odtahovací válce; 8:* *Dloužicí pec; 9:* *Rychlé válce; 10:* *Fixační pec; 11:* *Odběr; 12:* *Navíjecí cívky*

POLYPROPYLEN & konzervátor a restaurátor 5/1 – VÁZACÍ PÁSKY

- **UPEVNĚNÍ PŘEDMĚTŮ PŘI DOPRAVĚ**
- **PROVIZORNÍ ZPEVNĚNÍ ROZPADÁVAJÍCÍCH SE OBJEKTŮ**

POLYPROPYLEN ve ZDRAVOTNICTVÍ

- VÁLCE INJEKČNÍCH STŘÍKAČEK
- Netkané textilie (roušky, jednorázové oblečení, jednorázové prádlo na operační sály atd.)
-