

Polymery a plasty v praxi

POLYETYLEN

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

Tabulka 2. Kapacity výroby komoditních plastů v ČR

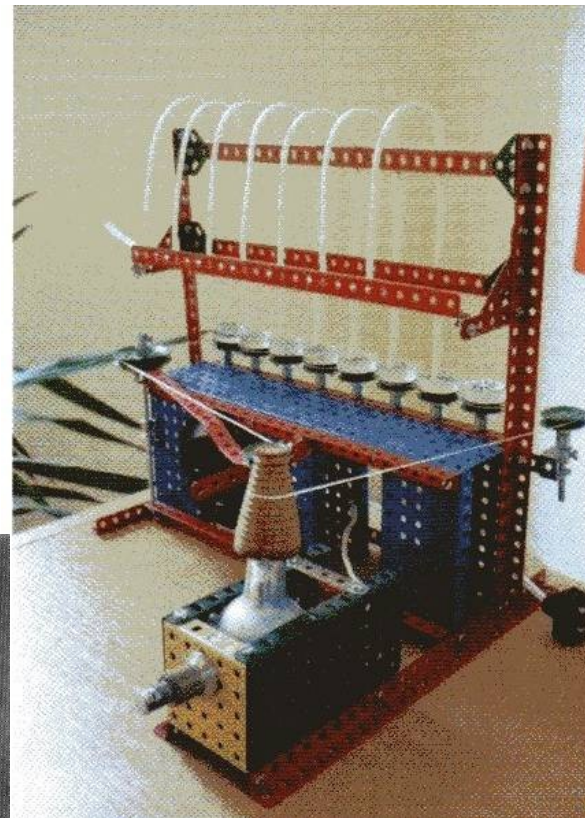
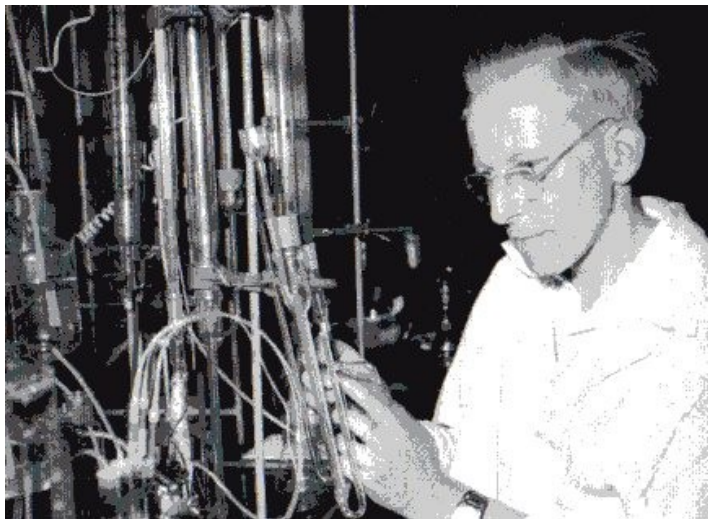
| Název firmy | Produkt | Kapacita (t/r) |
|--------------------|---------|----------------|
| RPA Unipetrol | HDPE | 330 000 |
| | PP | 275 000 |
| Synthos Kralupy | EPS | 100 000 |
| | GPPS | 30 000 |
| | HIPS | 48 000 |
| Spolana Neratovice | PVC | 130 000 |
| Celkem | | 913 000 |

Z údajů EUROMAP vyplývá, že v roce 2010 se v EU zpracovalo 48,5 mil. t plastů následujícími technologiemi:

- vytlačování, včetně kompaundování 48,1%;
- vstřikování 27,6 %;
- vyfukování 14,6 %;
- ostatní 9,7 %.

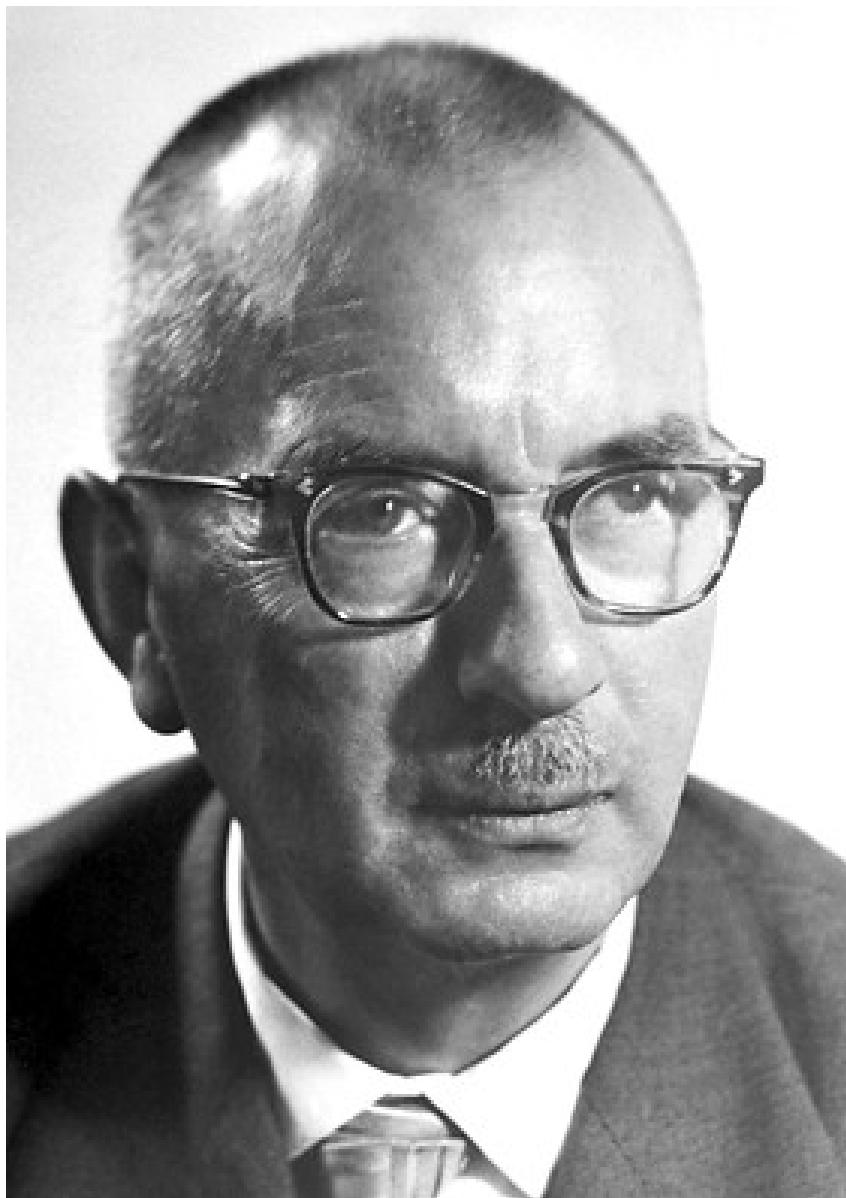
Zatímco první technologie se využívá převážně v obalovém průmyslu, vstřikované výrobky hrají důležitou roli v automobilových aplikacích.

Otto Wichterle – 103 let



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016



Narozen 26. listopadu 1898
Helsa poblíž Kasselu, Německo
Zemřel 12. srpna 1973 (ve věku
74 let)

Mülheim an der Ruhr, Německo
Německá Alma mater
Univerzita v Marburgu

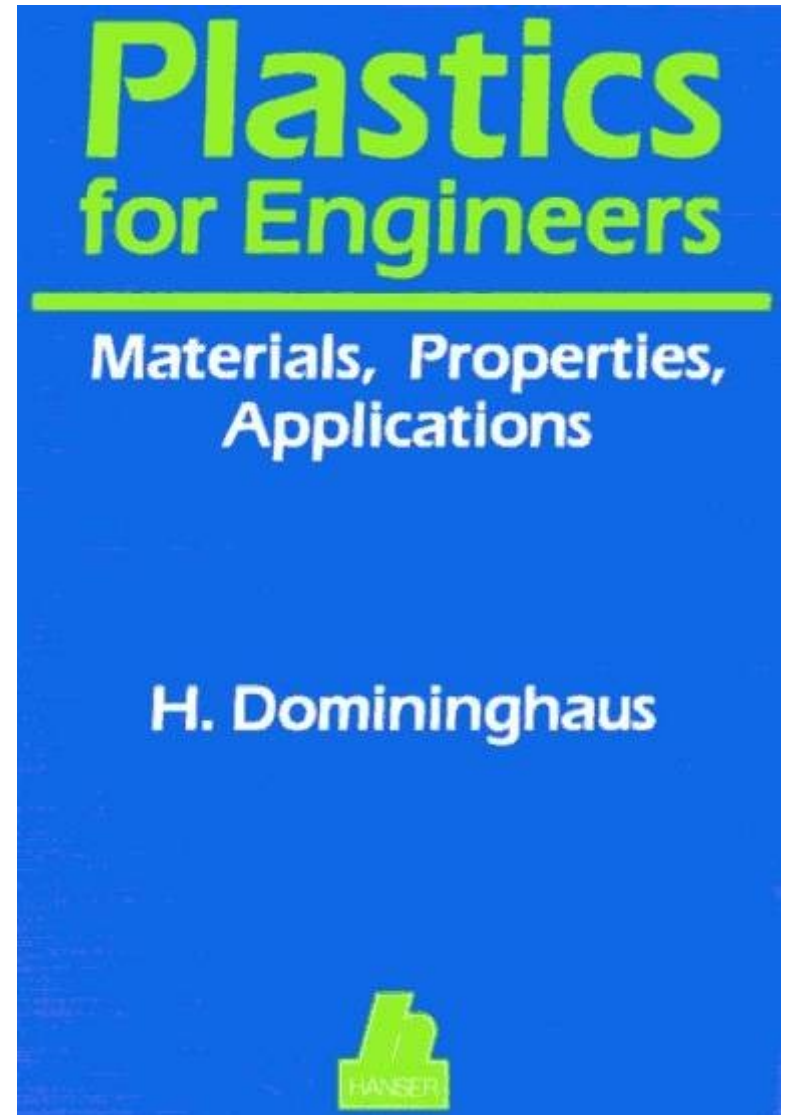
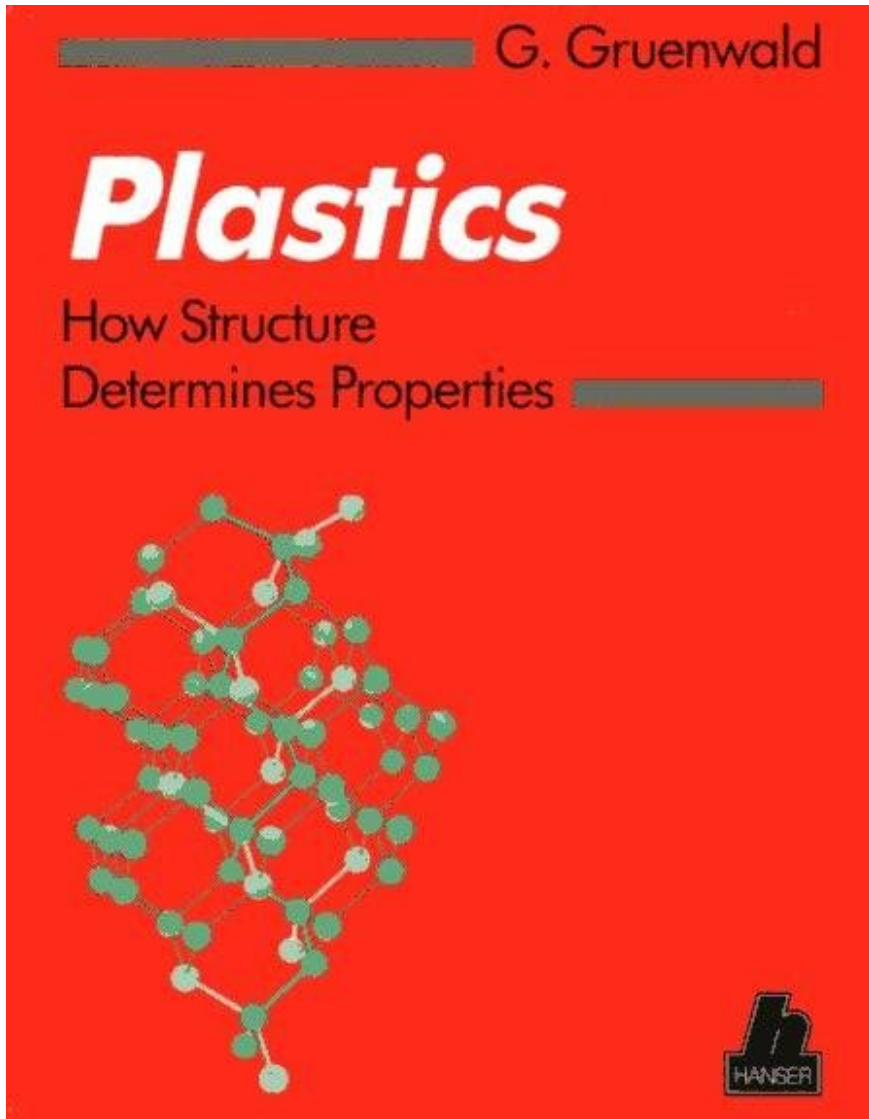
Pracoviště RWTH Aachen
Institut Maxe Plancka pro
výzkum uhlí

Obor organická chemie

Získaná **ocenění:** Nobelova
cena za chemii (1963)

1952 - combination of
TiCl₄ and Al(C₂H₅)₂Cl

Literatura



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016

5

Od monomeru k výrobku HDPE

- **Ropa** > destilace > **pyrolýzní BENZIN**
- Štěpení na kratší uhlovodíky > dělení produktů > **ethylen**
- **Ethylen + katalytický systém** > **polyethylénový prášek HDPE** > granulace s aditivy > **PLAST ve formě granulátu**
- Roztavení plastu ve **ZPRACOVATELSKÉM STROJI** > nástroj > **VÝROBEK**
- **POUŽÍVÁNÍ** > skončení životnosti > **RECYKLACE**

Od monomeru k výrobku LDPE

- **Ropa** > destilace > **pyrolýzní BENZIN**
- Štěpení na kratší uhlovodíky > dělení produktů > **ethylen**
- **Ethylen + INICIÁTOR** > **TAVENINA**
LDPE > granulace s aditivy > **PLAST ve formě granulátu**
- Roztavení plastu ve **ZPRACOVATELSKÉM STROJI** > nástroj > **VÝROBEK**
- **POUŽÍVÁNÍ** > skončení životnosti > **RECYKLACE**

Od monomeru k výrobku – další typy PE

- **LLDPE, VLDPE, UHMWPE,**
- **Podobné spíše HDPE postupu výroby**
- **Kopolymery s polárními komonomery**
- **Spíše podobné LDPE**

ALTERNATIVNÍ SUROVINY PRO PE

- **GREEN PE** > cukrová třtina > sacharóza > ethanol > dehydratace > **ETHYLEN**
- **NEJDŮLEŽITĚJŠÍ STÁT S TÍMTO POSTUPEM je BRAZÍLIE**
- **??? Co deštné pralesy Amazonie ?**
- **PODOBNÉ SNAHY V TUZEMSKU**
 - **SPOLEČNOST PRO ZPENĚŽENÍ LIHU už okolo roku 1920 > surovina brambory > zánik kvůli daňovým podvodům**
- **Nyní sacharóza > ethanol do benzínu**

SUROVINY PRO PE - shrnutí

- **Zatím dominuje ropa**
- **Snahy o využití
břidličného plynu
(methan) v USA**
- **Výroba ethanu přes
ethanol je zatím
minoritní**

Zopakovat a postoupit dál

Může se to lišit v různých knihách!

Tab. 2.2. Třídění PE podle hustoty

| Typ | Zkratka | Hustota (g/cm ³) |
|---|--|---|
| PE s velmi nízkou hustotou | ULDPE (Ultra-Low Density) | 0,888–0,915 |
| PE s nízkou hustotou | LDPE (Low Density) | 0,910–0,955 |
| Lineární PE s nízkou hustotou | LLDPE (Linear Low Density) | 0,918–0,955 |
| PE se střední hustotou | MDPE (Medium Density) | 0,925–0,940 |
| PE s vysokou hustotou | HDPE (High Density) | 0,941–0,954 |
| PE s vysokou molekulovou hmotností | HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE) | 0,944–0,954 MH = 200 000–500 000 |
| PE s ultravysokou molekulovou hmotností | UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE) | 0,955–0,957 MH = 3 000 000–6 000 000 |

Typický semikrystalický plast

HDPE Liten – příklady hustot a IT

| Typ | Hustota (kg/m ³) | Index toku taveniny (190 °C, 2.16 kg) | Homo - kopo | POUŽITÍ |
|-------|------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------|
| MB 71 | 963 | 16 | Homo | vstřikování |
| MS 57 | 950 | 4,2 | Kopo | vstřikování |
| BB 29 | 950 | 0,15 | Kopo | vyfukování nádob |
| FB 20 | 938 | 0,20 | Kopo | vyfukování fólií |
| PL 10 | 952 | 0,08 | Kopo | Trubky |
| TB 38 | 952 | 0,50 | Kopo | Desky |

LDPE Bralen– příklady hustot a IT (část 1)

| Product | Applications | Examples for applications | Density kg/m³ (23 C) | Melt Flow Rate (MFR) g/10min, 190 C, 2,16 kg |
|----------------|---|---|--|---|
| RB 03-23 | Extrusion (sheet, profile, pipe), Blown film, Blow moulding | Shrink films, heavy duty packaging films, blow moulded items, extrusion of pipes, sheets, profiles, toys | 919 | 0,35 |
| FB 03-53 | Blown film | Films for greenhouses (lifetime 2 years by thickness 0.12 mm - in Middle Europe climate conditions) shrink and packaging films | 919 | 0,35 |
| FB 08-64 | Blown film | Shrink and technical films | 918 | 0,80 |
| FB 2-17 | Blown film | Packaging and technical films, bubble films, foamed sheets and profiles | 918 | 2,0 |
| FB 2-30 | Blown film | Thin slip packaging films, carrier bags, bags and pouches for general purpose, films for food and hygienic packaging, laminated and co-extruded films | 918 | 2,0 |

LDPE Bralen– příklady hustot a IT (část 1)

| Product | Applications | Examples for applications | Density kg/m³ (23 C) | Melt Flow Rate (MFR) g/10min, 190 C, 2,16 kg |
|----------------|--|---|--|---|
| RB 2-62 | Extrusion (sheet, profile, pipe), Injection moulding | Extrusion of pipes, sheets, profiles, injection moulding, toys, foamed sheets and profiles, blow moulded items | 918 | 2,0 |
| FB 3-33 | Blown film | Thin slip packaging films, carrier bags, bags and pouches for general purpose, films for food and hygienic packaging, laminated and co-extruded films | 919 | 2,9 |
| NA 7-25 | Coating, Injection moulding | Coating of paper, aluminium and textile, extrusion of sheets, injection moulding of technical articles, toys | 914 | 8,0 |
| VA 20-60 | Injection moulding | Injection moulding of household goods, large sized technical items, toys | 914 | 20,0 |

TIPELIN

Tipelin is a registered trade mark for medium and high density polyethylene grades manufactured by MOL Petrochemicals Co. Ltd.

MOL Petrochemicals unimodal medium and high density TIPELIN grades (MDPE and HDPE) are produced by continuous suspension polymerization using low pressure catalytic process under licence of Phillips Petroleum Co. The **density range** of homopolymers and **co-polymers produced with hexene-1 co-monomer** grades **is 934 - 961 kg/m³**.

PE-UHMW a co s ním 1?

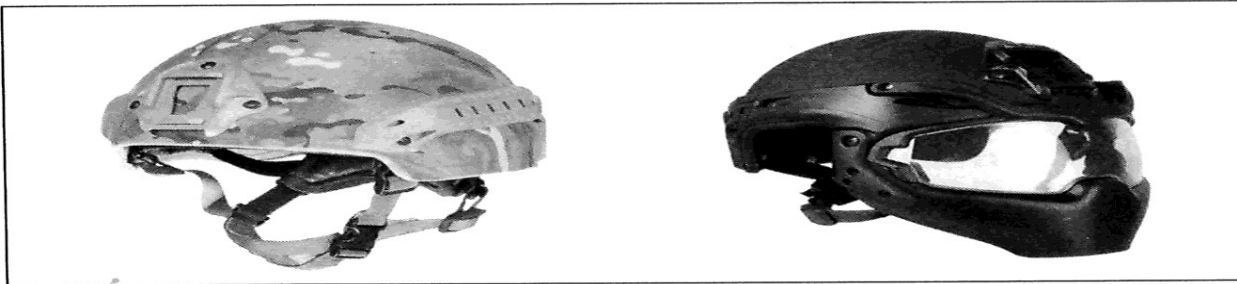
Ultra lehká vojenská přilba

Nizozemská firma DSM Dyneema, výrobce vláken z ultra vysokomolekulárního polyetyleny (PE-UHMW) a světový lídr v oblasti vývoje vláken a materiálů pro ochranu lidských životů oznámila, že po úspěšné spolupráci s firmou

Morgan Advanced Materials uvedla na trh nový druh ultra lehkých vojenských přileb.

Firma Morgan vyhrála soutěž, jejímž zadáním byla výroba ultra lehké vojenské přilby pro kanadskou armádu. Nová přilba má označení LASA a konkurenční přilby předčí důležitými výkonovými požadavky, jako jsou např.

nehořlavost, dynamická deformace a velmi nízká hmotnost.



Vojenské přilby LASA

Série přileb LASA se skládá ze dvou druhů. LASA AC914 je určena pro bojové operace a LASA AC915 pro speciální bojové operace, které umožňují větší sebevědomí. Obě přilby jsou kompatibilní s řadou speciálního odpružení, aby byl zajištěn komfort vojáka. Navíc, jejich hmotnost je o 30 % nižší, než u klasických přileb. Lehčí přilba tak kompenzuje další zatížení vojáků, kteří musí nést např. brýle pro noční vidění, obličejové clony, ochranu čelistí, komunikační systémy a kamery.

**Asi aditiva,
jinak každý PE
krásně hoří
páchne po
svíčkách!**

**Vlákna z PE-
UHMW
GELOVÉ
SPŘÁDÁNÍ**

POHLCENÍ HYBNOSTI (m.v) > absorbující výplň

PE-UHMW a co s ním 2?

- **Otěruvzdorné obložení**
 - **Výsypky v lomech atd.**
 - **Obložení dráhy výrobků, např. láhve v pivovarech**
- **Kluzná ložiska**
 - **Nemusí se mazat > není znečištění vod u turbín**
 - **Snížení koeficientu tření aditivy, např. grafit**



PE-UHMW a co s ním 3?

Ochranné vesty pro policisty

Nizozemská firma DSM Dyneema, výrobce vláken z PE-UHMW (polyetylen s ultra vysokou molekulovou hmotností) a speciálních ochranných vláken, začala pod označením DYNEEMA dodávat na trh speciální patentovaný vláknový materiál, z něhož se dají vyrábět vysoce účinné vesty pro policisty.

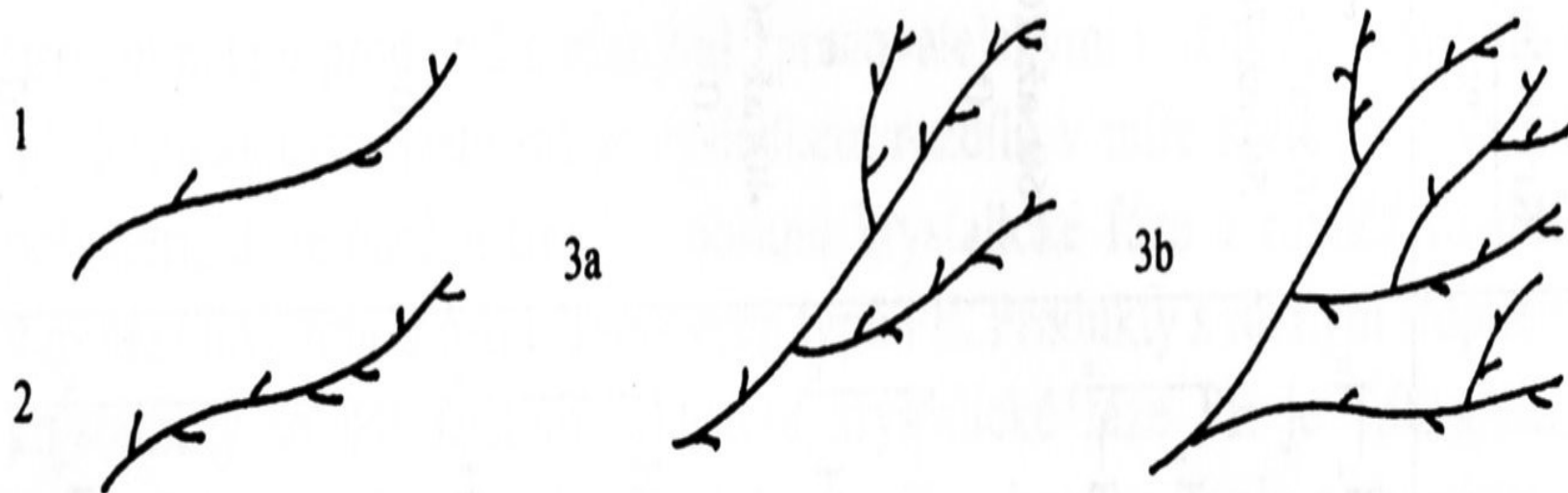
Vesty vyrobené z materiálu ANTI STAB kombinují bezvadnou ochranu uživatele proti útočníkům s noži a jinými ostrými bodnými zbraněmi s velkou pružností, nízkou hmotností a komfortem. Firma DSM Dyneema při vývoji nových vest spolupracovala se společností Aegis Engineering Ltd.

Jakmile vesty obdrží mezinárodní certifikát, budou se ve velkém vyrábět pro britské policisty.

(tisková zpráva)

-mt-

Zopakovat a postoupit dál - PE



Obr. 2.1. Struktura makromolekul různých typů PE: 1 – HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení, *a* – trubkový reaktor, *b* – autokláv)

Typický semikrystalický plast

Když začneme hledat na Internetu www.unipetrol.cz

LITEN FB 29

Charakteristika

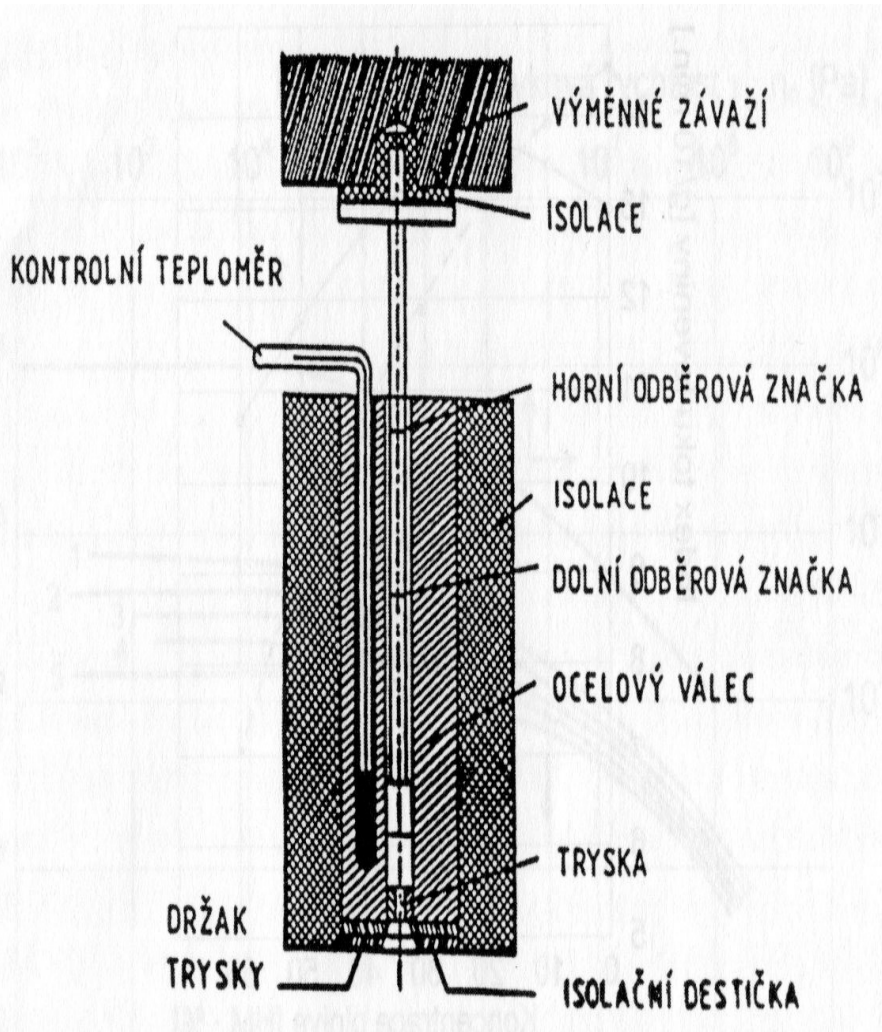
LITEN FB 29 je kopolymer s širokou distribucí molekulových hmotností a základní aditivací, vhodný pro výrobu „papírových fólií“ pro obalovou techniku o doporučené tloušťce nad 15 µm.

| Vlastnost | Jednotka | Typická hodnota |
|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| INDEX TOKU TAVENINY (190/2,16) | g/10 min | 0.15 |
| INDEX TOKU TAVENINY (190/5) | g/10 min | 0.70 |
| INDEX TOKU TAVENINY (190/21,6) | g/10 min | 16.00 |
| HUSTOTA | kg/m³ | 950 |
| NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU | MPa | 24 |
| TAŽNOST NA MEZI KLUZU | % | 10.0 |
| OHYBOVÝ MODUL | MPa | 1050 |
| VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY 23°C | kJ/m ² | 12.0 |
| VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY -30°C | kJ/m ² | 5.0 |
| TEPLOTA MĚKNUTÍ DLE VICATA | °C | 125 |
| TVRDOST SHORE D | - | 60 |
| ESCR F50; 50°C; 100% DETERGENT | h | 250 |
| OBSAH SAZÍ | % | - |

Jak v praxi charakterizujeme molekulovou hmotnost plastů?

- **VĚDECKÉ HODNOCENÍ** – \bar{M}_w , \bar{M}_n , \bar{M}_z , $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$
- **TECHNICKÉ HODNOCENÍ**
 - Index toku taveniny (polyolefiny, styrenové plasty,
 - Viskozitní číslo (PETP, PA,) ROZTOK
 - K hodnota (obdoba viskozitního čísla - PVC) ROZTOK

Index toku taveniny POLYETYLENU



**INDEX
TOKU
TAVENINY
(190/2,16)**

g/10 min

0.15

**INDEX
TOKU
TAVENINY
(190/5)**

g/10 min

0.70

**INDEX
TOKU
TAVENINY
(190/21,6)**

g/10 min

16.00

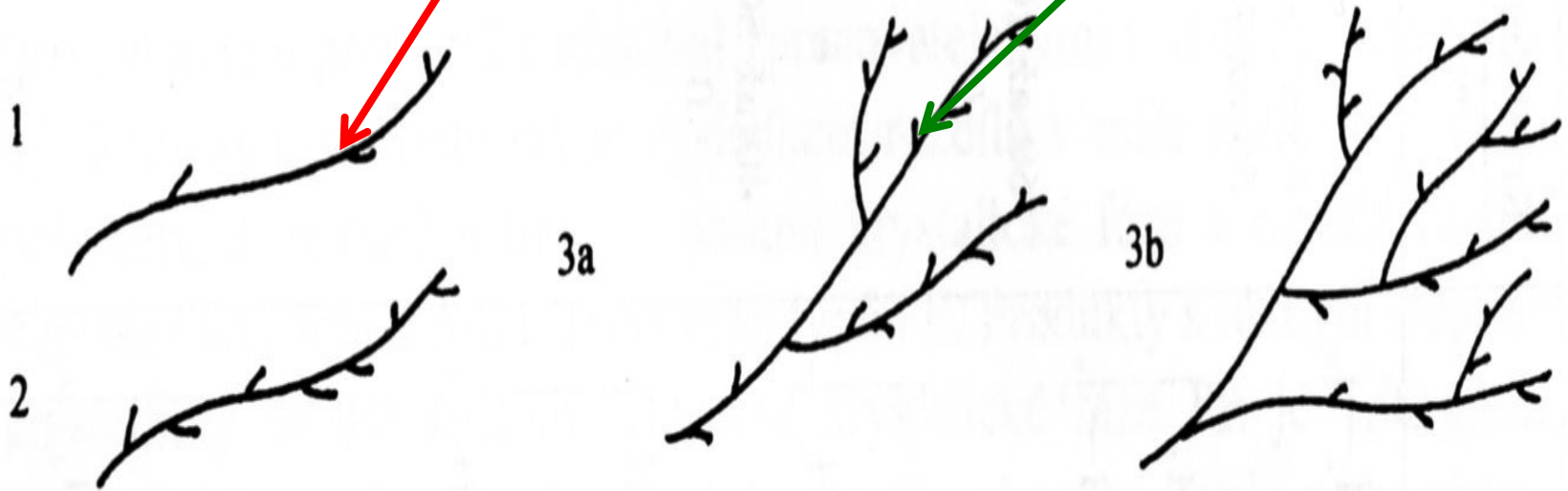
Index toku taveniny POLYETYLENU

- **VĚDECKÉ
HODNOCENÍ** – M_w ,
 M_n , M_z ,
- **$D = M_w/M_n$**
- **TECHNICKÉ
HODNOCENÍ**
- **IT, ITT – ČESKY**
- **MRF, MFI – anglicky**
- **IT (190/21,6)/ IT
(190/2,16)**
- **Toto má u PE
podobný význam
jako $D = M_w/M_n$**

Typy POLYETYLENU podle použití

- **Vstřikovací**
- **Vytlačovací**
 - **Fóliové,**
 - **Deskové,**
 - **Trubkové,**
 - **Vláknářské (Liten LS 87)**
- **Vyfukovací**
- **Páskové**
- **Jiné a různé (Bralen SA 200-22 atd.)**

HDPE Liten X LDPE Bralen



Obr. 2.1. Struktura makromolekul různých typů PE: 1 – HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení, a – trubkový reaktor, b – autokláv)

Typické semikrystalické plasty

HD POLYETHYLEN Liten – ITT a použití

- **Vstřikovací – 3 – 25 g/10 minut**
- **Vytlačovací**
 - Fóliové, – 0,1 – 0,20 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 – cca. 0,50 g/10 minut**
- **Vláknářské (Liten LS 87) - 25 g/10 minut**

LD POLYETYLEN Bralen – ITT a použití www.slovnaft.sk

- **Vstřikovací – 2 – 20 g/10 minut**
- **Vytlačovací**
 - Fóliové, – 0,3 – 3 g/10 minut
 - Deskové, – 0,3 – 2 g/10 minut
- **Vyfukovací – 0,3 g/10 minut**
- **Speciální – 7 – 200 g/10 minut (7-25, 70-21, 200-22)**

HDPE Liten X LDPE Bralen

Liten MB 71

Bralen NA 7-25

| | |
|------------|----------------|
| ITT | 7 – 8,5 |
|------------|----------------|

| | |
|------------|--------------|
| ITT | 7 – 8 |
|------------|--------------|

Vstřikovací typ

Vstřikovací typ

| | |
|------------------------------------|---------------|
| Napětí na mezi kluzu v tahu | 26 MPa |
|------------------------------------|---------------|

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| Napětí na mezi pevnosti v tahu | 17 MPa |
|---------------------------------------|---------------|

| | |
|-------------------------------------|---------------|
| Teplota měknutí podle Vicata | 126 °C |
|-------------------------------------|---------------|

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| Teplota měknutí podle Vicata | 88 °C |
|-------------------------------------|--------------|

| | |
|------------------------|-----------|
| Tvrdost Shore D | 58 |
|------------------------|-----------|

| | |
|------------------------|-----------|
| Tvrdost Shore D | 42 |
|------------------------|-----------|

POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 1

Nopková fólie

- **Vytlačení silné černé (PROČ?) fólie**
- **Vytvarování komolých kuželů (PROČ?)**
- **Přiložení k vlhké vnější stěně (JAK ORIENTOVAT?)**
- **MECHANISMUS ÚČINKU**

POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 2

Korugovaná perforovaná trubka

- **Proč právě PE?**
- **Co to je ?**
- **Perforace (PROČ?)**
- **Kde přiložíme k vlhké vnější stěně ?**
- **Čím obalíme trubku a proč?**
- **Jak a proč uděláme vývod?**
- **MECHANISMUS ÚČINKU**

POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 3

Bublinková fólie

- **Co to je ?**
- **Proč právě PE a jaký?**
- **Kde se používá?**
- **MECHANISMUS ÚČINKU**
- **Jak zlepšit její vlastnosti a proč?**

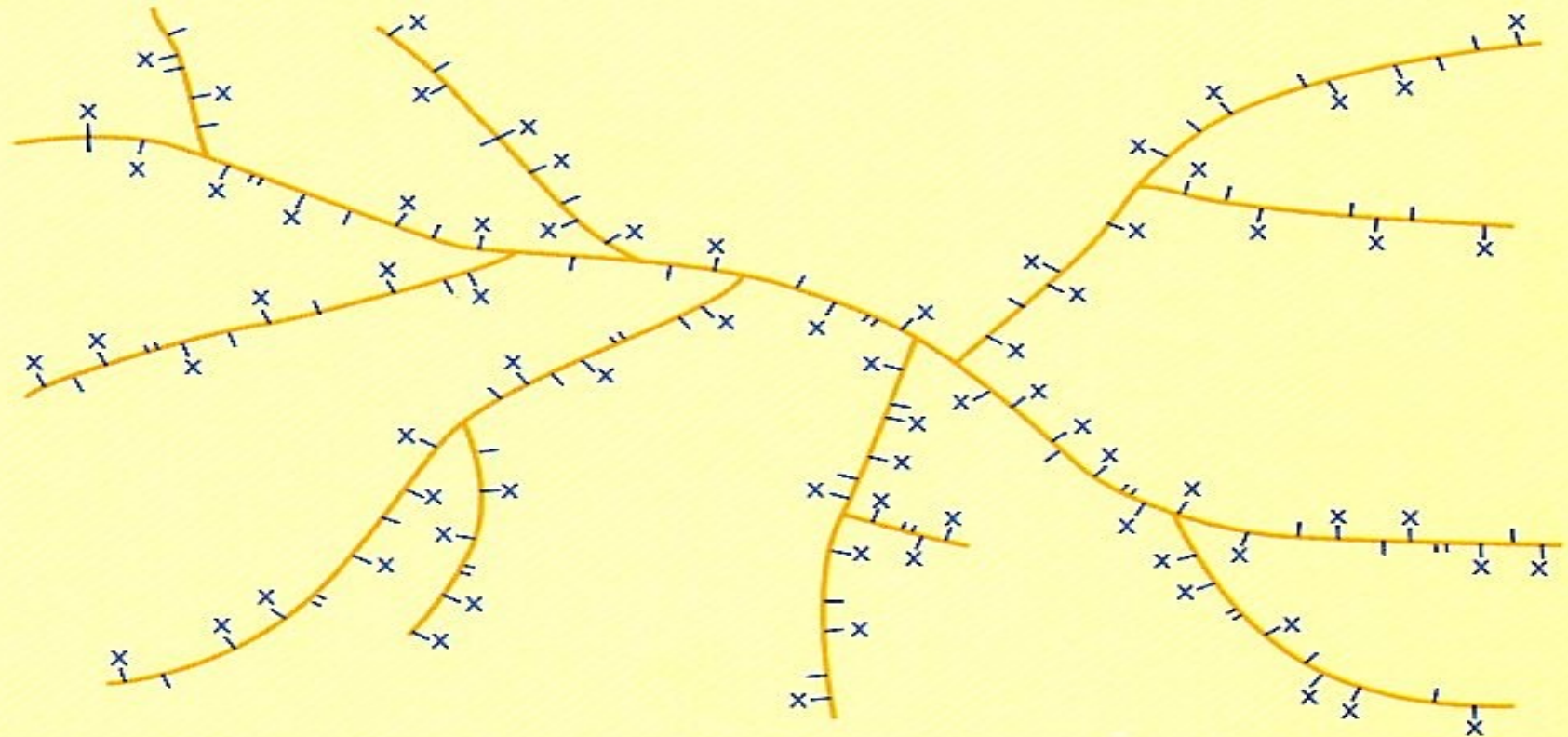
POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 4

Průtažná fólie (angl. Stretch film, *slangově „strečka“*)

- Co to je ?
- Proč právě PE a jaký?
- Příspěvky a proč (EVA, polyizobutylén)?
- Kde se používá?
 - Průtažná fólie (obvykle už trochu vydloužená fólie)
 - Tavná lepidla
 - Fólie na skleníky (má vyšší UV odolnost než LDPE)
 - Nánosy na papír, Al fólii a lepenku (lepší adheze polárních skupin)
- **MECHANISMUS ÚČINKU**

Kopolymer ETYLEN – vinylacetát (EVA)

Fig. 1 - Formation of an EVA copolymer



X = acetate

Fig. 3 - Relation of density to vinyl acetate content

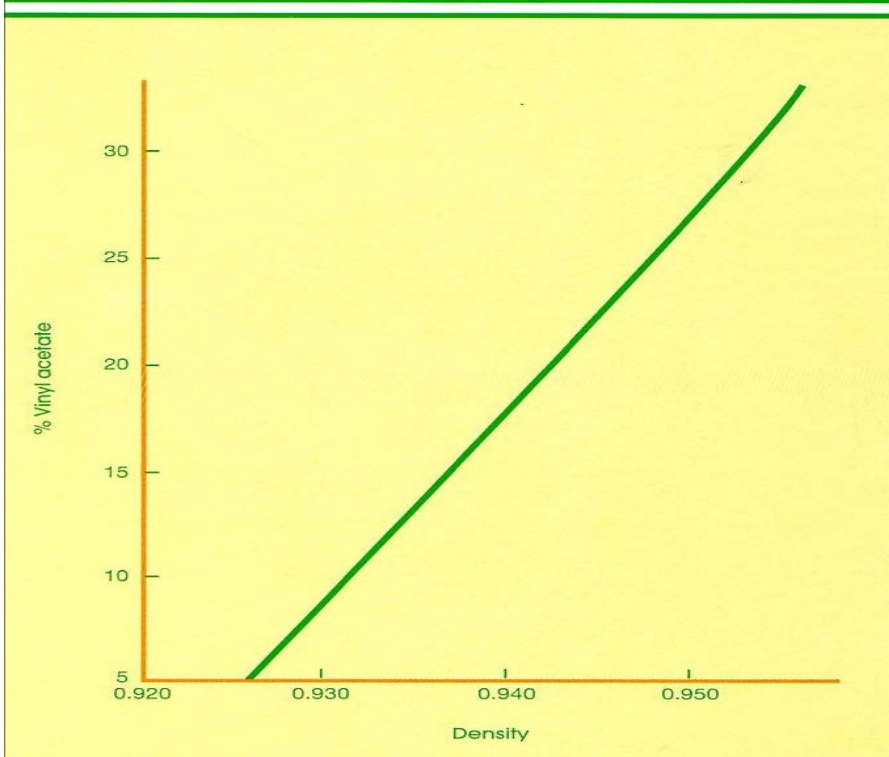
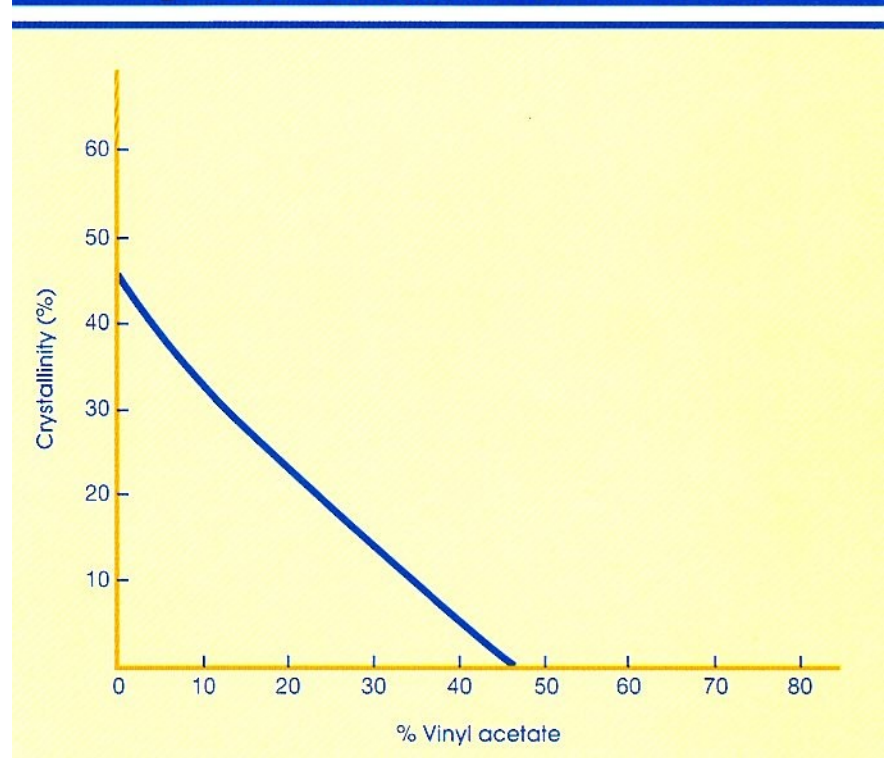


Fig. 2 - Crystallinity (%) versus vinyl acetate addition



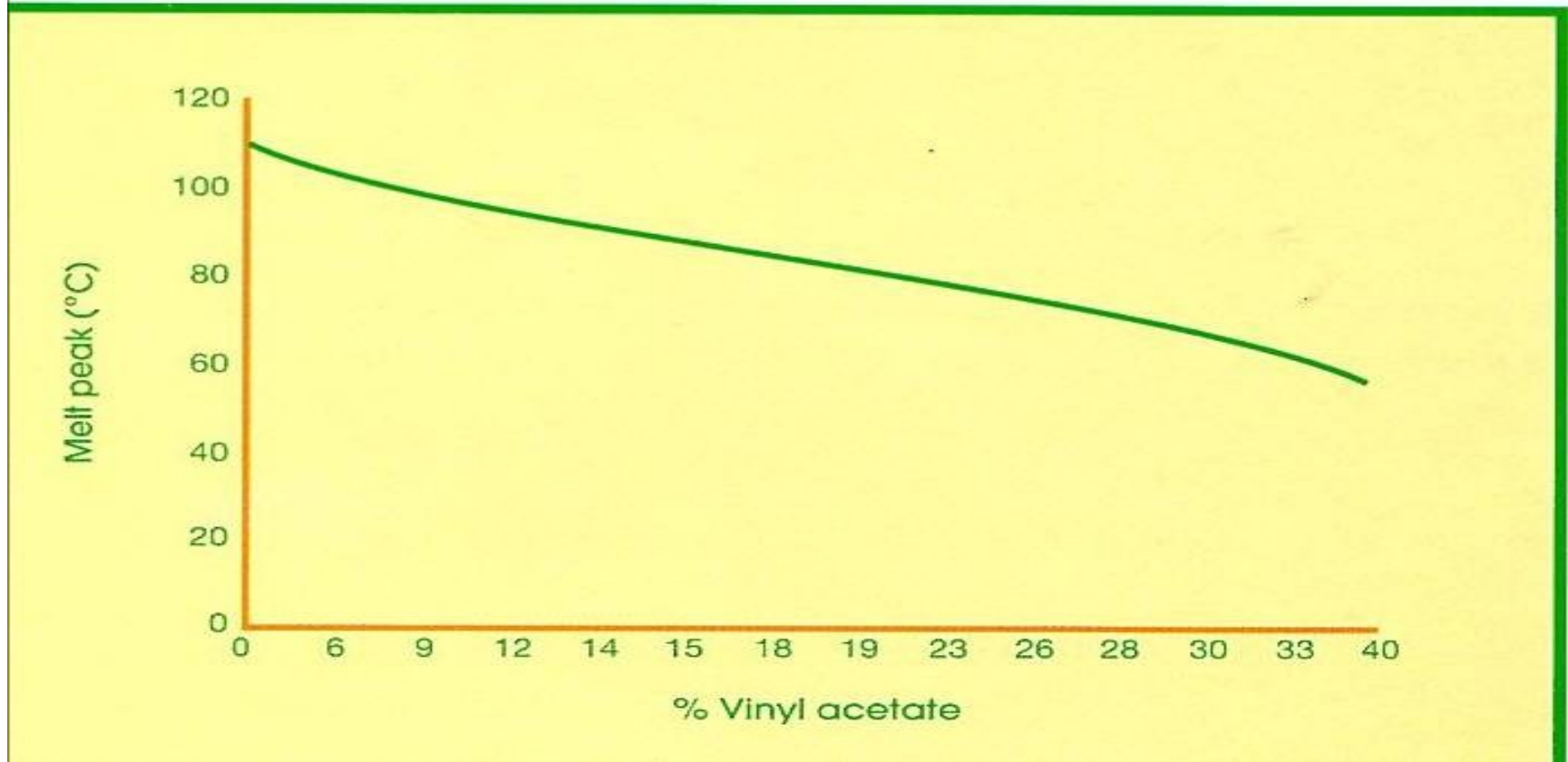
S obsahem VAC (vinylacetát) vzrůstá HUSTOTA, ale klesá KRYSTALINITA.

To je s ohledem na vztah těchto vlastností u HDPE versus LDPE ZVLÁŠTNÍ.

VAC totiž obsahuje HETEROATOMY KYSLÍKU, což HUSTOTU ZVYŠUJE.

Proti tomu ale působí PORUCHY NA HLAVNÍM ŘETĚZCI, což KRYSTALINITU SNIŽUJE.

Fig. 8 - Influence of VA Content of an EVA copolymer on the Melt Peak Temperature (for resins with melt index less than 10)



S obsahem VAC (vinylacetát) KLESÁ MAXIMUM na DSC křivce tání (MELT PEAK).

Standardní LDPE má tento MELT PEAK cca. 109 °C (v grafu bod pro nulový obsah VAC)

POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 5

Antikorozní fólie

- **Co to je ?**
- **Proč právě PE a jaký?**
- **Přísady (vypařovací inhibitory koroze) a proč?**
- **Kde se používá?**
- **MECHANISMUS ÚČINKU (železné X neželezné kovy)**

POLYETYLEN & konzervátor a restaurátor 6

Vícevrstvé fólie

- **Co to je ?**
- **Proč právě PE a jaký?**
- **Další vrstvy a proč?**
- **MECHANISMUS ÚČINKU**
- **Kde se používá?**
-



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016

38



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016

39



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016

40



29.2.2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
Polyetylen 2-2016

41