

# Plast Teknologi

Udvalgt sektion

## Polyolefiner

Polyolefiner er fællesbetegnelse for de polymerer, der dannes ved polymerisation af olefiner. Olefiner er navnet på den række af hydrocarboner, som indeholder en dobbeltbinding mellem to carbonatomer. De mest betydningsfulde polyolefiner er polyethylen (PE), polypropylen (PP) og polymethylpenten (PMP), men gruppen omfatter også polybutylen og polyisobutylen.

Polyethylen udgør i sig selv to store familier: low density-polyethylen (PELD) og high density-polyethylen (PEHD) (low density = lav massefylde; high density = høj massefylde). En gruppe med middelhøj massefylde benævnes PEMD (medium density-polyethylen). De senere år har flere og flere specialtyper fået selvstændig betydning, det gælder fx PELLD (linear low density-polyethylen) og PE-UHMW (ultra high molecular weight-polyethylen).

De enkelte familier adskiller sig tydeligst fra hinanden ved deres massefyldeintervaller og de krystallinske smeltepunkter. Polyolefiner indgår ofte i copolymerisater; fx er termoplasten EVA en copolymer af ethylen og vinylacetat.

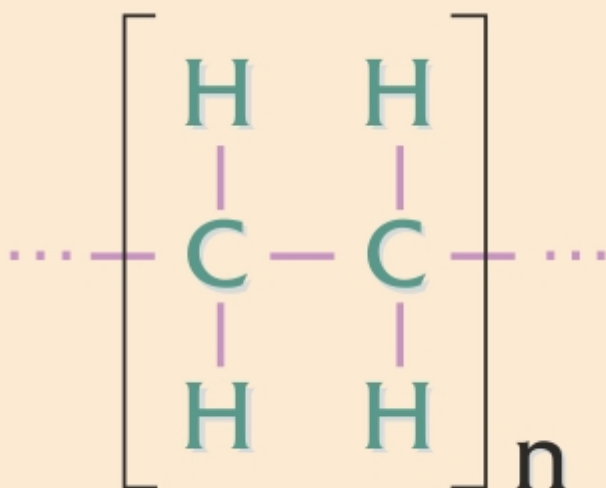
### Massefyldeintervaller og krystallinske smeltepunkter hos polyolefinerne

I praksis er overgangene mellem de enkelte PE-familier ret flydende.

Materialefamilie	Massefyldeintervaln[kg/m <sup>3</sup> ]	Krystallinsk smeltepunkt n[°C]
PMP	835-840	235
PP	900-910	160-165
PELD	910-925	105-115
PEMD	925-940	115-125
PEHD	940-965	125-135
PE-UHMW	~ 930	–

## Polyethylen

Polyetylener er delkrystallinske termoplast, der fremstilles ved højtryks- og lavtryksprocesser under medvirken af mange forskellige, specielle katalysatorsystemer. De forskellige processer resulterer i de forskellige polyethylen-familier. Hver familie har sin særlige egenskabsprofil. Generelt besidder alle polyetylener fremragende elektriske isolationsegenskaber, fremragende bestandighed over for vand og fugt og god bestandighed over for næsten alle organiske opløsningsmidler og kemikalier. De er ugenomsigtige, lette, seje og fleksible materialer.



**Kemisk grundformel for -polyethylen**

## Egenskaber

Med massefylde varierende mellem 915 og 960 kg/m<sup>3</sup> er PE lettere end vand og hører dermed til de letteste plast.

De forskellige kvaliteter adskiller sig fra hinanden ved smelteindeks, massefylde, middelmolekylmasse, molekulmassefordeling og molekulær forgreningsgrad. Til en konkret anvendelse kræves disse egenskaber nøje afstemt efter hinanden. For at karakterisere en materialekvalitet tilstrækkeligt skal i hvert fald smelteindeks, massefylde og molekulmassefordeling kendes.

Strukturanalyser har vist, at PE-familiernes egenskabsforskelle i væsentlig grad skyldes variationer i molekulstrukturen. HD-polyethylen består næsten udelukkende af lineære molekyler. LD-polyethylen har en del forgreninger både af første, anden og undertiden højere orden. PELLD-molekylerne har derimod mange, men ganske korte første-ordensforgreninger.

Strukturforskellene gør, at molekylerne i PEHD kan pakkes tættere sammen end i PELD. Det afspejler sig i PEHD's højere massefylde og i en lang række andre egenskaber. PEHD er således stærkere og stivere end PELD, men ikke så sej. Kærslagsejheden efter Izod er 30-160 J/m for forskellige PEHD-kvaliteter, mens PELD slet ikke brydes ved denne metode.

Tg er for PE af alle typer langt under 0 °C, så materialerne befinder sig ved almindelig temperatur i deres viskoelastiske tilstand, hvilket forklarer deres bløde og bøjelige karakter. De er desuden mere eller mindre krystallitiske afhængigt af molekylernes forgreningsgrad og tæthed (= masse-fylden).

















**A**



**B**



**C**

Til karakterisering af polyetylen er benyttet man sig blandt andet af begrebet smelteindeks (engelsk: melt flow index, MFI). Lidt materiale opvarmes til en bestemt temperatur og udsættes for en bestemt mekanisk belastning i en cylinder med veldefineret dyse. Smelteindekset er da den mængde af platen – målt i gram – der forlader dysen i løbet af 10 minutter.

Det ses, at et højt smelteindeks er ensbetydende med lav viskositet og omvendt. Smelteindekset er et mål for materialets middelmolekylmasse, som altså er omvendt proportional med smelteindekset. To materialekvaliteter med samme middelmolekylmasse behøver imidlertid ikke at have ens flydeegenskaber; man må også kende molekulmassefordelingen. Den bestemmes fx ved størrelseskromatografi, GPC (= gel permeation chromatography).

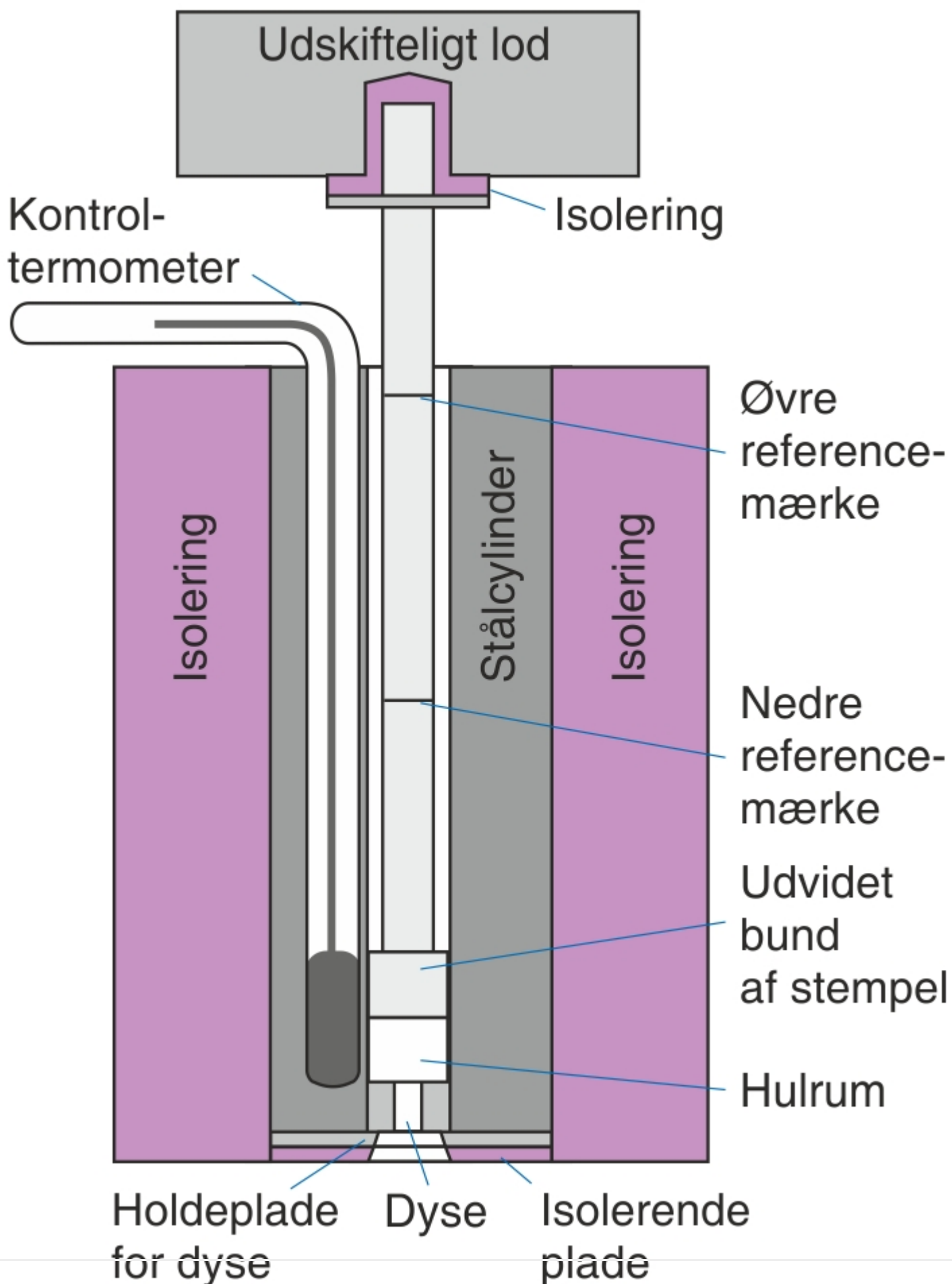












Apparat til bestemmelse af smelteindeks efter ISO 1133:1991

Massefylden er som før nævnt også en væsentlig egenskab hos poly-etylener. Den bestemmes med fire betydende cifre fx i en massefylde-kolonne, som er et vidt, lodretstående glasrør med en passende blanding af vand og ethylalkohol, således at blandingsforholdet og dermed massefylden ændres kontinuerligt.

I fast tilstand indvirker hovedsageligt middelmolekylmassen og massefylden, men også molekulmassefordelingen, på de mekaniske egenskaber. Imidlertid har smelteindeks og massefylde ofte modsat indflydelse på egenskaberne, så i praksis må der søges kompromiser.

PE har en glansløs, voksagtig overflade. Lystransmissionen afhænger af krystalliniteten, men kun hos PELD i tynde folier fås normalt gennemskinnelighed af betydning.

Ingen af polyetylenerne er bestandige over for ultraviolet lys. Vejrbestandigheden kan dog forbedres ved tilsætning af UV-absorbere. Imidlertid er det kun kønrøg, der har en egentlig langtidseffekt, men derved må man acceptere den sorte farve.

Massefylden af PEHD-homopolymer er 940-965 kg/m<sup>3</sup> afhængigt af polymerisationsprocessen. Ved copolymerisation af ethylen med propylen, butylen, hexen eller octen reduceres massefylden helt ned til 940 kg/m<sup>3</sup>. PEHD er delkrystallinsk. Krystalliniteten af en given PEHD kan påvirkes ved afkølingshastigheden fra smeltet tilstand. Normalt svinger den mellem 50 og 80 %.

Egenskaber som trækflydespænding, stivhed, krybemodstand, modstand mod gennemtrængning af gasser og væsker, slidbestandighed, skrumpning ved forarbejdning (støbesvind) og hårdhed stiger med stigende massefylde. Modsat falder slagsejhed, tøjning og modstand mod spændingsrevne-dannelse med stigende massefylde.

Slagsejhed, trækstyrke, tøjning og modstand mod spændingsrevnedannelse forbedres med faldende smelteindeks (= stigende middelmolekylmasse). Forarbejdelighed og optiske egenskaber forværres ved faldende smelteindeks.

Af det ovenstående ses, at det ikke er muligt at maksimere alle egenskaber i én PEHD-kvalitet. Der må altid indgås kompromiser ved design med PEHD. Det er baggrunden for det overordentligt store udvalg af PEHD-kvaliteter, som de fleste producenter tilbyder.

Som tidligere nævnt, befinder PEHD sig ved almindelig temperatur i den viskoelastiske tilstand, hvorfor den ved konstant mekanisk belastning vil give efter (krybe). Af denne grund kan almindelige korttidsdata som bøj- og trækstyrke og -modul ikke bruges ved konstruktive beregninger. Man benytter sig i stedet af krybedata. Heraf kan findes en krybemodul, som passer til den forudsatte funktionsperiode ved den forudsatte last. Krybemodstanden af PEHD forøges med stigende massefylde og stigende middelmolekylmasse. Herudover kan krybemodstanden forbedres ved tværbinding, som kan etableres ved bestråling eller ad kemisk vej.

PELLD er et overordentligt alsidigt og prisbilligt materiale. Det er sejt og kemisk bestandigt med gode dielektriske egenskaber og gode barriereegenskaber. PELLD kan indfarves og UV-stabiliseres på sædvanlig vis.

PELLD blev udbredt i slutningen af 1970'erne som en ny generation PE med fremragende styrkeegenskaber i forhold til PELD's. Desuden er molekulmassefordelingen smallere end hos PELD, hvilket dog gør materialet sværere at ekstrudere. Emner med samme styrkeegenskaber kan fremstilles i PELLD med mindre materialeforbrug end i PELD.

Som følge af det højere krystallinske smeltepunkt (125 °C) kan der fremstilles emner, som kan tåle maskinopvask.

Desuden anvendes ofte blandinger af PELD og PELLD.

## Forarbejdningsmetoder

PE forarbejdes let ved alle de sædvanlige metoder til termoplast. Af sær-lig betydning er foliefremstilling. En meget stor del af PE-produktionen anvendes til fremstilling af folier af alle slags ved blæsning, ekstrudering eller ekstruderingsbelægning (extrusion coating).

## Anvendelser

Over 55 % af produktionen af PELD anvendes til folier, især til emballage (herunder fødevareemballage), affaldsposer og -sække, til byggeriet, land-bruget og industrien. Ved ekstrudering belægges fx papir og pap, tek-stiler og andre plast med PE-folie, eksempelvis til mælkekartoner.

Rør, slanger og profiler fremstilles ved ekstrudering.

En speciel kvalitet PEMD anvendes til naturgasrør.

En særlig anvendelse er kabelisolering.

Ved rotationsstøbning fremstilles hullegemer, fx tromler, transporttanke, lastepaller og havemøbler. Af tværbundet PE (PEX) rotationsstøbes særligt modstandsdygtige kemikalietransporttanke.

For at opnå særlige barriereegenskaber coekstruderes PELD med andre plast.

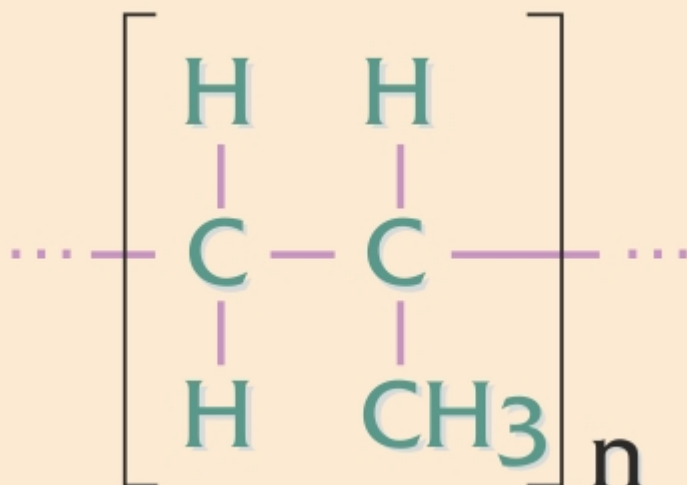
### Eksempler på handelsnavne på PE

Paxon (Allied Chemical), Hostalen (Hoechst), AMOCO (Amoco), Eraclene og Riblene (Polimeri Europa), Dylan (ARCO/ Polymer), Lupolen (BASF), Baylon (Bayer), Lotrène (CdF), Vestolen A (SABIC), Dow PE (Dow), SABIC LDPE, SABIC LLDPE, SABIC HDPE (SABIC), Alathon (Du Pont), Tenite (East-man), Exxon LD (Exxon), Alka-thene (ICI), Novatec (Mitsubishi), Hi-zex (Mitsui), Marlex (Phillips), Natene (Rhône Poulenc), Caro-Iona (Shell), Eltex (Solvay & Cie), Bakelit (Union Carbide), TOTAL Petrochemicals Polyethylene (TOTAL).

## Polypropylen (PP)

Polypropylen er en alsidig gruppe af termoplast med en attraktiv balance mellem termisk og kemisk bestandighed, gode mekaniske og elektriske egenskaber og let forarbejdelighed. Der er tale om et ganske bredt spektrum af kvaliteter, hvis egenskaber kan bestemmes ved:

- Type af polymer: Homopolymer eller copolymer med ethylen
- Middelmolekylmasse og molekulmassefordeling
- Morfologi og krystallinsk struktur
- Additiver
- Fyldstoffer og forstærkningsmaterialer
- Fremstillingsteknik



**Kemisk grundopbygning af polypropylen**

## Egenskaber

Polypropylen har høj stivhed, god trækbrudstyrke og bestandighed mod syrer, baser og opløsningsmidler. Imidlertid oxideres PP let, hvorfor antioxidant er nødvendige additiver i alle kommercielle kvaliteter.

PP er som følge af den høje krystallinitet uigennemsigtig med hvid egen-farve. PP kan indfarves efter ønske. PP besidder fremragende udmattelses-egenskaber, hvilket udnyttes i en hængeeffekt, der forekommer naturligt. PP-folie har lav gennemtrængelighed for vand og fugt, er upåvirkelig af bakterier og svampe og har gode elektrisk isolerende egenskaber.

Med en massefylde på 900-910 kg/m<sup>3</sup> er PP den letteste af volumen-plas-tene. Omkring 20 % af PP-produktionen sælges som copolymer med 2-5 % ethylen. Copolymererne har større klarhed i folietykkelse, større sejhed og fleksibilitet samt et lavere krystallinsk smeltepunkt.

## Forarbejdningstekniker

PP kan forarbejdes ved alle de sædvanlige metoder til termoplast. PP anvendes dog i udstrakt grad til fremstilling af fibre, ekstruderet folie og sprøjttestøbte emner.

## Anvendelseksemples

Blæsestøbte emner: Medicinske beholdere, forbrugeremballage.

Ekstruderede produkter: Belægning, fibre og filamenter, folie, rør, plader, sugerør, kabelisolering.

Sprøjttestøbte produkter: Møbler, husholdningsartikler, kufferter, medicinske artikler, låg, beholdere, legetøj, batterikasser.

### Eksempler på handelsnavne på PP

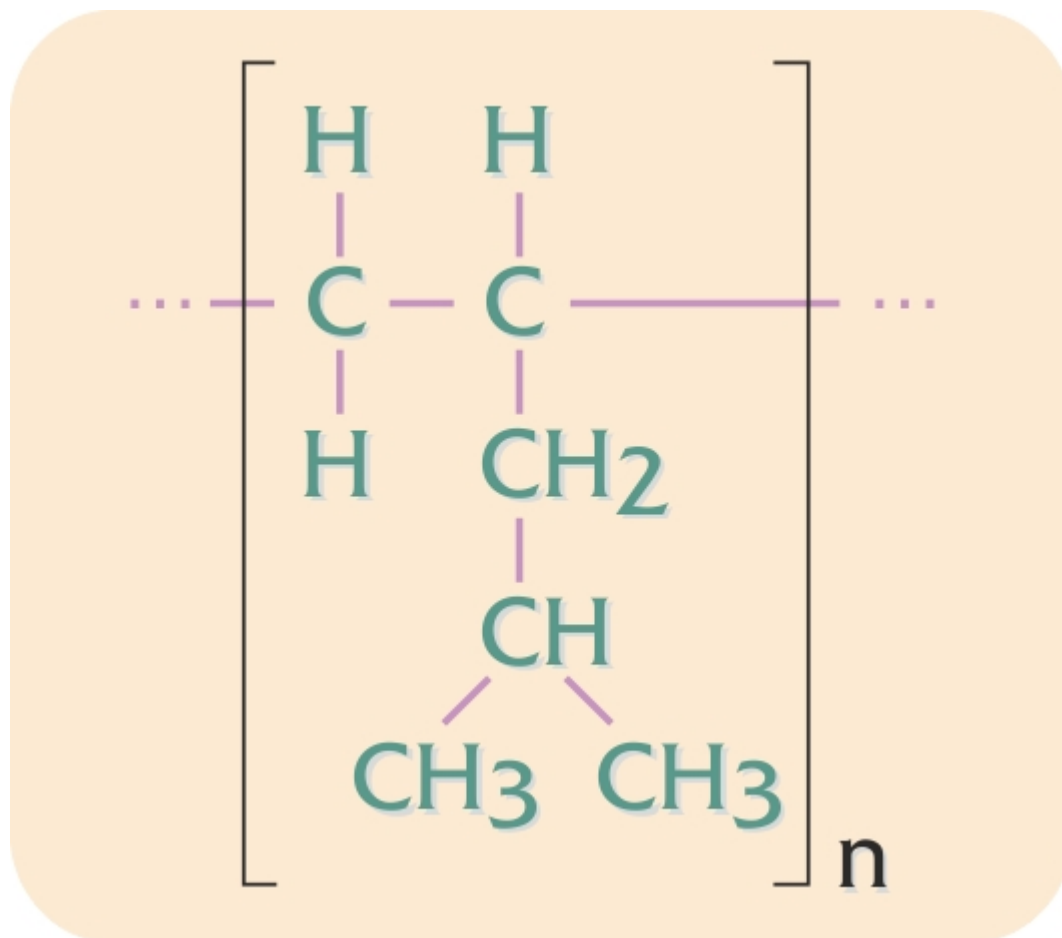
Plaskon (Allied), Hostalen PP (Hoechst), AMOCO PP (Amoco), Novolen (BASF), Vestolen P (SABIC), Pro-fax (Hercules), SABIC PP (SABIC), Tenite (Eastman), Propathene (ICI), Novatec-P (Mitsubishi), Polypro (Mitsui), Moplen (Shell), Marlex (Phillips), Napryl (Rhône Poulenc), Shell PP (Shell), Eltex P (Solvay & Cie), TOTAL Petrochemicals Polypropylene (TOTAL).

## Polymethylpenten

Polymethylpenten er en højtydende termoplast med fremragende elektriske egenskaber og varmebestandighed. PMP er bestandig mod olie og mange kemikalier, transparent og let at forarbejde.

Monomeren til PMP er

4-methylpenten-1, som fremstilles ud fra propylen.



Kemisk formel for polymethyl- penten

## Egenskaber

PMP er den letteste af alle plast med massefylde 840 kg/m<sup>3</sup>. PMP er delkrystallinsk, men transparent og med en glasovergangstemperatur på ca. 50 °C og et krystallinsk smeltepunkt på ca. 230 °C. PMP er imidlertid omkring ti gange så dyr som PE.

PMP's egenskabsprofil placerer plasten mellem transparente materialer som polycarbonat, polysulfon, polyester, styren-acrylnitril-copolymer og acrylplast og ugenomsigtige materialer som polyethylen, polypropylen, polyamid og modificeret polyphenylenoxid.

For eksempel er PMP varmebestandig og transparent med en lystransmission på mindst 90 %. I PMP kombineres således positive egenskaber som transparens og varmebestandighed med gode elektrisk isolerende egenskaber og en forarbejdelighed, som er karakteristisk for delkrystallinske polyolefiner.

## Forarbejdningsmetoder

PMP forarbejdes bedst ved sprøjtstøbning og ekstrudering; men materialet kan også termoformes – dog med noget besvær. Derimod udføres celle-plastfremstilling, rotationsstøbning, trykstøbning og

mekanisk formgivning kun under særlige betingelser.

## Anvendelseksemppler

Omkring en tredjedel af al PMP anvendes inden for den medicinske sektor, fx til injektionssprøjter, blodprøveglasser, laboratorieudstyr og dyrebure. Her er det især kombinationen af høj slagsejhed, transparens og steriliserbarhed, der udnyttes.

I kontakt med fødevarer anvendes PMP til emner, hvoraf der kræves bestandighed over for varme, olie og damp, eksempelvis bakker til mikrobølgeovne (en meget stor anvendelse), komponenter til kaffemaskiner, automatiske vaskemaskiner, æggekogere, sutteflasker og skænkepropper til spiritus.

I industrien anvendes PMP-folie fx ved hærdeprocesser ved hærdeplast som polyurethan, epoxyplast, phenolplast, melaminplast og carbamidplast. Som slipmiddel konkurrerer PMP med fluorplast.

I apparat- og elektronikindustrien finder PMP anvendelse i kopmaskiner, til akustiske komponenter og spoler.

### Eksempler på handelsnavne på PMP

TPX (Mitsui), Crystalor (Phillips 66).