

Primena jonomera datira od šezdesetih godina prošlog veka kada su ovi materijali pronađeni i dobili komercijalne primene. Same primene su veoma raznovrsne i kreću se od ambalaže za prehrambenu industriju, pa do visoko specijalizovanih, kao što su kombinacije materijala otporne na projekte, itd. Jedna od novijih specijalnih primena koje su u istraživanju je i vojna, za oblaganje rezervoara za gorivo kod letilica, jer se otvor od proboja usled prolaska metka sam zatvara nakon kratkog vremena.



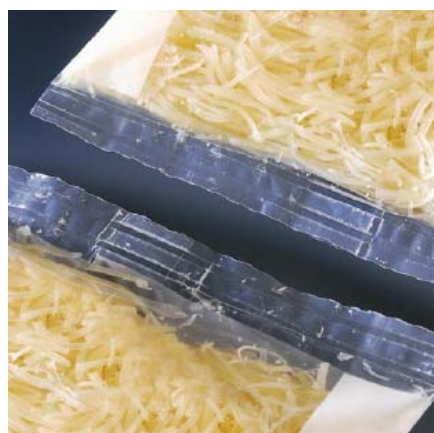
MATERIJAL BROJA

Jonomeri

Jonomeri su žilavi, izdržljivi, transparentni termoplasti, koji se koriste za proizvodnju filma, presovanih artikala, ekstrudiranih proizvoda, kao i penastih proizvoda za ambalažu.

Svojstva

Jonomeri su generički naziv za polimere koji sadrže jonske veze između molekularskih lanaca. Ta jonska umrežavanja se odvijaju nasumično između dugih lanaca polimernih molekula uz dobijanje svojstava u krutom stanju koja su obično povezana sa velikom molekularskom masom. Međutim, zagrevanje jonomera na uobičajenim temperaturama za preradu termoplasta umanjuje jonske sile, što omogućava njihovu preradu na konvencionalnoj opremi. Komercijalni jonomeri su obično na bazi metalnih soli kopolimera etilena i metakrilne kiseline i odlikuju se dugim lancima i kristalastom strukturom. Postoji više desetina komercijalno raspoloživih tipova jonomera sa širokim opsegom svojstava.



Primene jonomera u višeslojnim strukturama

Svojstva jonomera veoma zavise od tipa i količine metalnih katjona, molekulske mase, sastava bazne plastične mase (npr. sadržaja grupa etilena i metakrilne kiseline), kao i od dodatnih aditiva i sredstava za ojačavanje. U principu, svojstva jonomera su slič-



Primene kod prehrambene ambalaže

na svojstvima poliolefina, kao što su: dobra hemijska inertnost, termička stabilnost i mala propustljivost za vodenu paru. U pogledu mehaničkih svojstava, jonomeri se odlikuju izvanrednom otpornošću na udar i proboj. Otpornost na abraziju je u opsegu od odlične do dobre, u zavisnosti od tipa.

Na niskim temperaturama jonomeri zadržavaju odličnu žilavost. Gornje temperature primene većine neojačanih jonomera su oko 50-80 °C. Staklom ojačani materijali i laminirane strukture se mogu koristiti i na mnogo većim temperaturama.

Većina jonomera je otporna na dejstvo organskih rastvarača i jestivog ulja na sobnoj temperaturi.

Jonomeri imaju i dobra dielektrična svojstva u širokom opsegu frekvenci.

Optička providnost ovih materijala je dobra. Tipovi manje kristalnosti se naročito odlikuju dobrom transparentnošću u presovanim i ekstrudiranim strukturama.

Većina komercijalnih tipova jonomera sadrži soli natrijuma ili cinka. Noviji tipovi sadrže katjone litijuma i magnezijuma i odlikuju se boljom krutošću i tvrdoćom.

Prerada

Jonomeri se prerađuju različitim tehnikama presovanja i ekstrudiranja

na standardnoj opremi i pod uslovima koji su slični uslovima prerade drugih olefinskih polimera, kao što su polietilen niske gustine ili etilen/vinil-acetat. Ekstrudiranjem se može dobiti duvani ili liveni film, a može se primenjivati i ekstruziono prevlačenje, ekstrudiranje penastih artikala, kao i dobijanje profila. Takođe, ove materijale je moguće prerađivati i injekcionim presovanjem ili duvanjem šupljih tela.

Primena

Ključne primene jonomera su u oblasti ambalaže, ali i sportskih rekvizita, obuće, automobilske industrije i opštih industrijskih primena.

Film za pakovanje hrane je najveće tržište primene jonomera. Široko se primenjuje kao toplotno zavarljivi sloj kod različitih fleksibilnih struktura, dobijenih koekstrudiranjem, ekstruzionim prevlačenjem, laminiranjem ili kombinacijom ovih tehnika. Pogodan je za laminiranje na aluminijumsku foliju i daje odličnu otpornost na probijanje i pucanje usled savijanja. Najčešće se koristi kod ambalaže za meso, sir, grickalice, ali i kod farmaceutske ambalaže. Filmovi od jonomera veće debljine se upotrebljavaju za "skin" pakovanje elektronskih uređaja, dobijene termoformiranjem.

Sportske primene su vrlo specifične i odnose na obloge za loptice za golf i prevlačenje drvenih čunjeva kod kuglanja. U automobilske industrije se primenjuje kod različitih unutrašnjih i spoljnih delova. Odlična svojstva čine ga važnom komponentom nekih proizvoda, kao što su jedan od slojeva kod stakla otpornog na metak. Naime, kao unutrašnji sloj u kombinaciji materijala tanak sloj jonomera može da zaustavi projektil velike brzine. Isto tako, često se koristi za izradu zatvarača za kozmetičku ambalažu.

Među poznatije proizvođače jonomera spadaju američke multinacionalne kompanije DuPont, sa različitim tipovima pod komercijalnim nazivom Surlyn i Exxon sa proizvodnim kapacitetima u Evropi.

EVAL filmovi

Japanska kompanija Kuraray na tržište plasira svoj etilen/vinil-alkohol pod komercijalnim nazivom EVAL. Mogu da budu deo kombinovane strukture različitih rešenja višeslojnih filmova, posebno za primene u okviru ambalaže za prehrambene proizvode i piće.



Odlikuju se odličnim barijernim svojstvima za kiseonik i druge gasove. Njihova površina se može uspešno štampati, bez potrebe za dodatnom primenom. Omogućuju potpuno zadržavanje mirisa i ukusa upakovanog sadržaja, a otporni su na ulja i organske rastvarače. Materijal poseduje odobrenje FDA za primene u kontaktu sa hranom.



Uskoro K 2010

Kompanije iz oblasti plastike i gume se užurbano pripremaju za nastup na ovogodišnjem najvećem svetskom događaju u oblasti polimera, sajmu K 2010 u Diseldorfu. Bez obzira na ekonomsku krizu, kompanije veruju da će ovaj događaj svetskih razmera biti veoma značajan za dalji razvoj tržišta i bolje poslovanje. Naime, svih 19 raspoloživih hala je popunjeno i sva velika imena će biti prisutna na sajmu. Oko 3.000 izlagača će prezentovati novosti iz oblasti plastike i gume u periodu 27. oktobar – 3. novembar ove godine.

Ulaznice za jednodnevnu posetu sajmu će koštati 55 EUR (sa popustom za studente po ceni od 15 EUR), dok će trodnevna ulaznica biti 120 EUR. Detaljnije informacije o sajmu se mogu naći na www.k-online.de.

Termoskupljajući višeslojni barijerni filmovi za ambalažu (2. Deo)

Termoskupljajući orijentisani višeslojni filmovi se sastoje od strukturnog sloja, toplotno zavarljivog sloja i sloja sa barijerom za gasove. Strukturni sloj može da bude na bazi kopolimera etilena i C_3-C_8 olefina, jononera kopolimera, poliestera i njihovih blendi. Toplotno zavarljivi sloj je obično na bazi kopolimera etilen/vinil-acetata, etilen/alkil-akrilatnih kopolimera, kopolimera etilen/alkil-meta-krilata, PE i blendi. Barijerni sloj, koji se nalazi između ova dva navedena sloja, sastoji se od najmanje jednog kopolimera EVOH-a, koji ima 2-8% mol. 1,2-glikolnih strukturnih jedinica. Inkorporirani u glavnom kopolimernom lancu, ovi sistemi su naročito podnesni za proizvodnju termoskupljajućih vrećica.

Postoji i kombinacija filma sa dva srednja sloja koji sadrže termoplastični jononera, unutrašnjeg barijernog sloja na bazi EVOH kopolimera sa kristalnom strukturom i adhezivnih slojeva koji se nalaze između barijernog sloja i svakog od spoljnih slojeva. Adhezivni slojevi su na bazi kopolimera etilen/vinil-acetata.

Višeslojni, biaksijalno orijentisani i biaksijalno termoskupljajući film sa gasnom barijerom ima prvi spoljašnji sloj od homopolimera ili kopolimera etilena; središnji sloj sa barijerom za gasove na bazi EVOH-a i drugi spoljni sloj i unutrašnji sloj na bazi terpolimera propilena, etilena i C_4-C_8 α -olefina.

Istezljivi višeslojni film sa propustljivošću gasova ispod $50 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/24 \text{ h/m}^2/\text{atm}$ se sastoji od barijernog sloja (npr. na bazi EVOH-a sa 1-20% tež. modifikatora krutosti); istezljivog sloja ili slojeva (na bazi kopolimera etilena sa vinil-acetatom, metil-akrilatom ili butil-akrilatom) i opciono od najmanje jednog termozavarljivog sloja (npr. na bazi jononera ili EVA kopolimera).

Jedna od kombinacija je i višeslojni film koji ima prvi središnji sloj na bazi PE veoma niske gustine ili

linearnog PE niske gustine i dva spoljašnja sloja koja su oba na bazi jononera. Mogući su i dodatni unutrašnji slojevi i/ili barijerni sloj za O_2 (na bazi npr. EVOH-a), a film se može i orijentisati radi dobijanja termoskupljajućeg filma.

Višeslojni filmovi na bazi EVOH-a, inače, imaju odlična barijerna svojstva. Međutim, postoje neki problemi vezani za orijentaciju u višeslojnim strukturama. Teškoće u istezanju EVOH-a us povezane sa mehaničkim svojstvima materijala. Sa povećanjem temperature orijentacije, brzina kristalizacije koja je indukovana naponima se drastično povećava. Kao posledica toga, dolazi do pojave većih nivoa kristalnosti kada se EVOH orijentiše na temperaturama od oko 70°C do 160°C , u poređenju sa EVOH-om koji se greje, ali ne orijentiše do tih temperatura. Pri tome se dešava prekid postojećeg morfologije kristala kada se EVOH filmovi orijentišu na tim temperaturama, što dalje dovodi do suženja sloja EVOH-a i tačnosti u smislu postojanja uniformnog istezanja ovih filmova. Drugi aspekt vezan za istezanje EVOH-a je oštra granica razvlačenja na dijagramu napon-deformacija, što dovodi do propagacije suženja tokom orijentacije. S tim u vezi, kada se izvlačenje odvija na temperaturi od 80°C , deformacija je homogena, ali postaje mnogo više heterogena na temperaturama izvlačenja od 120°C . Dalji problemi su kada se EVOH kockstrudira sa drugim polimerima u višeslojnoj strukturi. Opseg temperatura omekšavanja polimera u drugim slojevima u višeslojnom filmu često se ne preklapa dobro sa optimalnim opsegom temperatura EVOH-a, što za posledicu ima da istezanje kombinovane strukture nije optimalno.

Razvijeni su različiti prilazi za poboljšanje istezljivosti EVOH-a. Većina njih uključuje blendovanje drugih polimera sa EVOH-om. Na primer, koristi se blenda EVOH kopolimera sa 5-95% tež. amornog poliamida. Takva blenda obezbeđuje poboljšanu termičku i oksidativnu stabilnost, uz željenu preradljivost. Jedan od postojećih termoskupljajućih filmova sadrži najmanje dva sloja na bazi blendi (65-85% tež. poliamida i 15-35% tež. saponifikovanog etilen/vinil-acetata) i sloj koji sadrži najmanje 55% tež. saponifikovanog EVA kopolimera. Takav laminat se može biaksijalno istezati do temperature od 75°C , ali ne preko 100°C . Jedno od rešenja je i blenda EVOH





kopolimera sa 5-95% tež. amorfno kopolimera poliamida, koji ima T_g u opsegu 30-100 °C, sa poboljšanim svojstvima simultane orijentacije. Razvijena je i višeslojna struktura gde se EVOH kopolimer blenduje sa 5-50% tež. termoplastičnog poliestera, koji se sastoji od najmanje 50 mol. % izoftalne kiseline na bazi ukupnih molova karboksilne kiseline i 0,1-30 mol. % 1,3-bis(beta-hidroksietoksi)benzena i/ili dietilen-glikola, na bazi ukupnih molova diolne komponente. Svaka od ovih višeslojnih struktura sprečava formiranje pukotina ili šupljina za vreme toplotnog istezanja pri velikim brzinama.

Drugi pristup za povećanje istezljivosti uključuje primenu modifikovanog EVOH kopolimera i smeša EVOH-a sa tim svojstvima. Na primer, laminat može da sadrži modifikovani EVOH kopolimer sa 0,1-5% mol. pirolidona. Razvijen je i višeslojni film od polipropilena sa dva EVOH kopolimera različitih i delimično preklapajućih opsega temperature topljenja. Svaki od ovih elemenata obezbeđuje dobru istezljivost i odlična barijerna svojstva za gasove.

Derivati melamina kao usporivači gorenja

Komercijalni polimeri poseduju svojstvo zapaljivosti zahvaljujući visokom sadržaju ugljenika, ali je njihova primena u svakodnevnom životu velika. U najvećem broju slučajeva, pokazuju male probleme gorenja, osim kada se koriste u zatvorenim prostorima ili u blizini izvora zapaljenja. U takvim slučajevima je neophodno da polimeri ispune zahteve u vezi zapaljivosti precizirane različitim standardizovanim testovima. Aditivi za usporavanje gorenja se dodaju u polimere kod upotreba za građevinarstvo, transportna sredstva, rudarstvo i elektro i elektronsku industriju. Specifične primene su isuviše velike da bi bile nabrajane, ali je značajnost njihove upotrebe na tržištu okarakterisana količinom od preko milion tona. Tri najšire

korišćena tipa sistema aditiva za usporavanje gorenja su bazirana na halogenima/antimonu, organo-fosforim jedinjenjima i metalnim (aluminijum i magnezijum) hidratima. Produkti na bazi bora se koriste ili samostalno ili u kombinaciji sa drugim usporivačima gorenja ili prigušivačima dima. Još jedan tip jedinjenja se krajem prošlog veka pojavio u ovoj oblasti, a to su jedinjenja bazirana na azotu, kao što je melamin i njegove kombinacije sa fosforom.

Melamin je prvi put otkriven 1834. godine (Leibig), ali je tek 30-ih godina prošlog veka njegova hemija u potpunosti shvaćena i istražena. Melamin se dobija iz uree, koja nastaje od ugljen-dioksida i amonijaka. On je vrlo stabilno jedinjenje i u čistoj formi. Jedna od njegovih primena je svima dobro poznata, a to je primena u izradi laminata koji se koriste npr. kod nameštaja. Ostale primene uključuju kompaunde za otpreske, adhezivne premaze, primene kod tretmana vode, za papir, kožu i farmaceutsku industriju. U najvećem broju slučajeva, melamin se koristi kao intermedijar za druga jedinjenja.

Njegov hemijski naziv je 2,4,6-triamino - 1,3,5 triazin. Ima izgled belog kristalnog praha sa tačkom topljenja na oko 354 °C i sa gustinom od 1,573 g/cm³. Melamin je poznat kao supstanca koja isparava (sublimiše) i ne prolazi kroz tradicionalne promene faza agregatnog stanja. Pri razlaganju apsorbuje značajnu količinu toplote (oko 470 kcal/mol) čime se ponaša kao apsorber toplotne energije u situacijama gorenja i iz ovog razloga je pogodan kao usporivač gorenja. Ostala svojstva uključuju veoma nisku rastvorljivost u vodi i drugim rastvaračima, odličnu UV-apsorpciju na oko 250 nm i pH od 8,1. Zahvaljujući odgovarajućem profilu fizičkih svojstava, melamin se koristi kao usporivač gorenja kod uretanskih pena, a u ovom slučaju ima takođe i ulogu aditiva za ekspaniranje.

Najčešće reakcije melamina se dešavaju na amino-grupama koje spadaju po reaktivnosti između konvencionalnih amino-grupa i amidnih grupa. Melamin ima pH od 8,1 što ga čini slabo baznim i time daje mogućnost formiranja stabilnih soli sa većinom organskih i neorganskih kiselina. Mnoge od ovih soli, kao što su one sa bornom kiselinom, fosforom i ortofosforom kiselinom, polifosforom i sumpornom kiselinom, imaju komercijalni značaj ili potencijalno mogu biti aditivi za usporavanje gorenja.

Melamin-cijanurat i melamin-fosfati su dobro poznati po svojoj upotrebi kao usporivači gorenja kod polimera. Melamin-cijanurat se koristi kod različitih polimernih sistema, kao što



su termoplastični poliuretani, neojačani poliamidi, epoksidi i poliesteri. Melamin-fosfat se koristi u kombinaciji sa drugim organofosforim jedinjenjima kod olefina i termoplastičnih uretana. Melamin-polifosfat je u novije vreme postao komercijalno dostupan i može se koristiti kod ojačanih poliamida i poliestera, epoksida i termoplastičnih uretana.

Već više decenija naučnici proučavaju mehanizam degradacije polimera u situaciji gorenja. Dok su reakcije mehanizama specifičnih hemikalija predmet mnogih istraživanja, osnovni mehanizam usporavanja gorenja je dobro razjašnjen. Dovod energije u obliku plamena do polimera prouzrokuje rast temperature, a polimer dostiže svoju tačku dekompozicije na kojoj ugljovodoni pirolizom prelaze u vodonik i ugljen monoksid. Ovi pirolitički gasovi se mešaju sa okružujućim kiseonikom i nastavljaju dalju reakciju. Inicijalna reakcija degradacije je endotermna, međutim, dodatne reakcije pirolitičkih gasova sa kiseonikom su po prirodi egzotermne i u prisustvu dovoljno kiseonika uzrokuju širenje inicijalnog plamena.

Aditiv za usporavanje gorenja može sprečiti ili smanjiti proces sagorevanja na više različitih načina, kao što su ometanje, bilo za vreme faze grejanja putem apsorpcije toplotne energije, bilo za vreme gorenja ili širenja plamena putem stvaranja sloja na pirolizovanom polimeru ili formiranjem ugljenisanog sloja oko polimera. Aditiv se takođe može umešati u gasovitoj fazi kada inertni gasovi ometaju kiseonik kao izvor gorenja ili kada uklanjaju radikale koji prouzrokuju degradaciju. Idealni aditiv usporivač gorenja bi trebalo da doprinosi u svim fazama ovog procesa efikasno, zaustavljajući plamen u svim tragovima što većina usporivača gorenja i čini.