

Kapaciteti za proizvodnju polietilena niske gustine na svetskom nivou iznose oko 21 milion tona, sa najvećim udelom u Aziji (29,3%), Zapadnoj Evropi (26,3%) i Severnoj Americi (19,1%). I pored ranije najavljivanih zamena ovog materijala sa linearnim polietilenom niske gustine, to se nije u potpunosti ostvarilo, te PE-LD ostaje dominantan materijal na tržištu termoskupljajućeg filma i ekstruzionog prevlačenja.



MATERIJAL BROJA

Polietilen niske gustine (PE-LD)

Polietilen niske gustine (PE-LD) je termoplast koji se odlikuje svojstvima kao što su: prozirnost, hemijska inertnost, završljivost i lakoća prerade, što ga čini jednim od najviše korišćenih materijala u polimernoj industriji. (Za detaljnije informacije videti rad pod naslovom "Nova mladost polietilena niske gustine" u časopisu Svet polimera 2/07).

Svojstva

Polietilen niske gustine se, za razliku od linearnih polietilena, odlikuje razgranatom strukturom, što mu obezbeđuje prozirnost, fleksibilnost i lakoću prerade ekstrudiranjem. Primena PE-LD-a za različite aplikacije zavisi od balansiranja i kontrole molekulske mase (kojoj je obrnuto proporcionalan maseni protok rastopa – MFR), kristalnosti i raspodele (distribucije) molekulskih masa (MWD). MFR utiče na svojstva tečljivosti materijala i karakteristike finalnih proizvoda. Sa smanjenjem MFR-a, odnosno, sa povećanjem molekulske mase, povećava se čvrstoća, ali se smanjuje tečljivost materijala. **Stepen kristalnosti** PE-LD-a je u funkciji od broja kratkih bočnih grana u makromolekulskom lancu, i uobičajeno se kreće u opsegu 30-40%. Sa povećanjem kristalnosti PE-LD-a se povećavaju krutost, hemijska postojanost, barijerna svojstva, zatezna čvrstoća i toplotna otpornost, ali se smanjuju udarna žilavost, jačina na cepanje i otpornost na stvaranje pukotina usled naprezanja. Transparentnost PE-LD-a je bolja u odnosu na polietilen visoke gustine (PE-HD), iz razloga niže kristalnosti. Iz istih razloga (stepena kristalnosti), barijerna svojstva za vodu i gasove su lošija u odnosu na PE-HD. **Raspodela molekulskih masa** primarno utiče na svojstva tečljivosti. Pri istoj vrednosti srednje molekulske mase, materijali sa širom raspodelom molekulskih masa (13 i više) pokazuju bolja svojstva tečljivosti prilikom prerade u odnosu na materijale sa manjom vrednošću MWD.

Glavni konkurent polietilenu niske gustine je linearni polietilen niske gustine (PE-LLD), koji poseduje superiornu čvrstoću pri jednakim vrednostima gustine. Međutim, PE-LD je i dalje

neprikosnoven u primenama gde se zahteva visoka prozirnost, kao i za ekstruziono prevlačenje substrata.

Osnovna svojstva PE-LD-a su: gustina 910-925 kg/m³; T_g = -120 °C; T_m = 105-115 °C; zatezna čvrstoća 8,2-31,4 MPa; modul zatezanja 172-517 MPa; prekidno izduženje 100-965%; jačina na cepanje 200-300 g/25 μm; propustljivost vodene pare 375-500 g μm/m² dan na temperaturi od 37,8 °C i pri relativnoj vlažnosti od 90%; propustljivost kiseonika na 25 °C 163.000-213.000 cm³ μm/m² dan atm; propustljivost CO₂ na 25 °C 750.000-1.060.000 cm³ μm/m² dan atm; apsorpcija vode <0,01%. Polietilen niske gustine poseduje odličnu postojanost na razblažene i koncentrovane kiseline, alkohole, baze i estere. Ima dobru postojanost na aldehide, ketone i biljna ulja, dok je ograničeno postojan na dejstvo alifatičnih i aromatičnih ugljovodnika, mineralnih ulja i oksidacionih sredstava, odnosno, ove hemikalije ne izazivaju degradaciju u kraćem vremenskom periodu izlaganja PE-LD-a njihovom dejstvu. PE-LD nije postojan i ne preporučuje se njegova primena sa halogenim ugljovodonicima.

Prerada

Ekstrudiranje filma. Polietilen niske gustine se ekstrudiranjem dobija kao liveni ili tubularni (duvani) film. Temperature u cilindru za dobijanje **li-venog ravnog filma** su generalno više nego pri dobijanju duvanog filma i kreću se u opsegu 140-190 °C u regionu levka za doziranje, pa do 290 °C kod glave ekstrudera. Važno je da se održava uniformnost temperature rastopa duž glave ekstrudera. U svakoj



Glava za ekstrudiranje tubularnog PE-LD filma

zoni grejanja temperatura ne sme da varira više od 11 °C. Kod livenja ravnog filma se linija

zamrzavanja pojavljuje kod prvog "čil" valjka. Neujednačena linija zamrzavanja označava neuniformno hlađenje ili neujednačenu debljinu filma, što može da dovede do krivljenja ili nabiranja na valjku za namotavanje. Temperature cilindra kod **duvanog filma** su generalno niske, i kreću se u opsegu 140-190 °C u zoni levka za doziranje, odnosno, oko 220 °C u blizini pakovanja sita. Od velike važnosti je kontrola temperature svake grejne zone. Za dobijanje najboljih svojstava filma je potrebno koristiti najveće temperature ekstrudiranja, koje još uvek dozvoljavaju adekvatno hlađenje filma i dobro namotavanje, kao i održavanje uniformnosti balona ili ravnog filma. Generalno, što je veća brzina pužnog vijka, veći je kapacitet procesa i veća je količina interne toplote, odnosno, manja je potreba za eksternom toplotom u procesu. Sa aspekta odnosa duvanog, prečnik balona je uvek veći od prečnika alata. Veći odnos duvanja za rezultat ima tanji film i veću širinu filma, pri konstantnom kapacitetu (broj obrtaja pužnog vijka) i brzini izvlačenja. U pogledu linije zamrzavanja, povećanje ove linije omogućava filmu veće vreme za očvršćavanje. To za posledicu ima ujednačeniju površinu filma i, time, veću prozirnost i sjaj. Međutim, suviše visoka linija zamrzavanja može da prouzrokuje blokiranje filma na valjcima za namotavanje.

Duvanje šupljih tela. Temperatura rastopa PE-LD-a u glavi alata, gde se formira parison, u opsegu je 145-165 °C. Načelno, PE-LD namenjen tehnici duvanja šupljih tela treba da ima MFR ispod 2 g/10 min.



Primena

Polietilen niske gustine nalazi veliki broj primena u proizvodnji ambalaže, građevinarstvu, poljoprivredi, industriji i robi široke potrošnje.

Ekstrudirani film je najveće pojedinačno polje primene PE-LD-a. Filmovi od PE-LD-a se odlikuju dobrim optičkim svojstvima, čvrstoćom, fleksibilnošću, zavarljivošću, malim transferom mirisa i ukusa i hemijskom inertnošću. Pored velike primene u sektoru ambalaže, PE-LD filmovi se



takođe koriste i u drugim oblastima, kao što su: pe-lene, poljoprivredni film i termoskupljajući film.

Ekstruziono prevlačenje je još jedno važno tržište za PE-LD, jer njegova molekulska struktura ispunjava sve procesne zahteve ove tehnike. Prevlačenjem se obezbeđuje barijera, koja pomaže u zavarivanju gotove ambalaže, uz konzistentnost pokrivanja, sa tipičnim opsegom MFR-a od 3 do 15 g/10 min. PE-LD prevlake se nanose na mnogobrojne substrate, uključujući papir, karton, tkanine i druge polimerne materijale.

Kockstrudiranje se široko koristi za jednu od komponenata u visoko barijernim kockstrudiranim laminatima. Najvažniji zahtevi su barijera za vlagu i zavarljivost.

Presovanje je zbog konkurencije drugih materijala najmanje zastupljeno kod duvanja šupljih tela i injekcionog presovanja. PE-LD se koristi u slučaju potrebe fleksibilnosti i procesnih karakteristika, sa uobičajenim vrednostima MFR-a u opsegu 0,5-2 g/10 min. i varijacijama gustine 918-922 kg/m³.

Prevlačenje kablova je bila prva primena PE-LD-a, usled odličnih električnih svojstava i otpornosti na abraziju. Koriste se materijali sa MFR 0,25-2 g/10 min. i sa gustinama u opsegu 918-932 kg/m³.

Neki proizvođači PE-LD-a i komercijalni nazivi materijala

Dow; ExxonMobil; Sabic; Nova; Sinopec: "Sanren LDPE"
Equistar: "Petrothene"; Chevron Phillips; Basell: "Lupolen"
Borealis: "Borstar"
HIP-Petrohemija: "Hipten"
Dioki Organska Petrokemija: "Dinalen"; "Okiten"

Termoplastični elastomeri Fleksibilne alternative

Od svog uvođenja na tržište kasnih 50-ih godina, termoplastični elastomeri (TPE) su doživeli značajan rast primene, kao i razvoj velikog broja različitih tipova materijala. Rast obuhvata zamenu konvencionalnih termoreaktivnih kaučuka i tradicionalnih termoplasta u postojećim primenama, kao i razvoj novih konstrukcionih primena.

Termoplastični elastomeri omogućavaju proizvođačima gumenih proizvoda efikasno, ekonomično i brzo sredstvo za proizvodnju, uz brojne prednosti. S obzirom da se isporučuju u potpunosti pripremljeni, operacije kompaundiranja su nepotrebne. Uklonjen je i proces umrežavanja, čime se pojednostavljuje proizvodni proces, smanjuje potrošnja energije i skraćuju vremenski ciklusi. Otpadni materijal u proizvodnji se može reciklovati i vratiti u proces, a mogu se postići uže tolerancije finalnih proizvoda.

Međutim, postoji i određeni broj nedostataka. Najveće ograničenje sa aspekta perspektiva primene je termoplastična priroda TPE-a, što ograničava njihovu primenu na visokim temperaturama. Pored toga, postoji nedostatak tipova sa veoma niskom tvrdoćom, jer najveći broj tipova ima tvrdoću koja prelazi 70 Shore A. Što je još važnije, sa aspekta gumarske industrije, TPE se prerađuju kao i svi drugi termoplasti i zahtevaju drugačije metode prerade i opreme od one koja postoji u industriji prerade gume. Ovo predstavlja glavnu prepreku za primene TPE u gumarskoj industriji, ali omogućuje prerađivačima termoplasta, koji već poseduju odgovarajuću opremu i potreban nivo znanja, da uđu na tržište proizvoda od elastomera.

Najveći broj TPE se može prerađivati na konvencionalnoj opremi za termoplaste, uz dodatno znanje koje se može brzo steći. Jedan od veoma važnih faktora je potreba za prethodnim sušenjem materijala. Obično se termoplastični elastomeri suše na 60-90 °C u trajanju 1-4 sata. Duži periodi sušenja mogu da budu potrebni za veoma kritične primene, kao i kod klimatskih uslova sa visokom vlagom. Najveći broj ovih materijala je pogodan za preradu **injekcionim presovanjem**, jer spadaju u materijale visoko osetljive na smicanje. Uobičajena su vremena ciklusa od 10 do 40 sekundi, uz naj-



češće skupljanje u kalupu 1-2%. Opšte posmatrano, moguće je održati mnogo uže tolerancije dimenzija u odnosu na konvencionalne elastomere, a skoro u potpunosti eliminisati formiranje otpada. Ušća i ulivni kanali se mogu samleti i ponovo vratiti u proces, ili se mogu koristiti topli ulivni kanali.

Relativno visok viskozitet TPE-a pri malim brzinama smicanja omogućuje da se materijal može da preradjuje i tehnologijom **duvanja šupljih tela**, što je značajna prednost u odnosu na konvencionalne kaučuke. Ova tehnika se može vrlo ekonomično primenjivati za izradu različitih proizvoda, kao što su zaštitne čizme ili fleksibilne posude. TPE se mogu **ekstrudirati** za proizvodnju ploča, creva i drugih profila. Za ove namene može da se koristi oprema za preradu termoplasta, ali je generalno pravilo da ekstruder treba da ima odnos L/d 24:1 i kompresioni odnos 3:1. Konvencionalni ekstruderi za kaučuk imaju suviše kratak pužni vijak, koji ne omogućuje dovoljno umešavanje materijala.

Razvijeno je više tipova TPE, od kojih su karakteristične sledeće grupe:

- **Stirenski blok-kopolimeri (SBS, SEBS), odnosno, terpolimeri.** Prerađuju se na konvencionalnoj opremi i primenjuju se na temperaturama -70 do +100 °C;
- **Termoplastični olefini (TPO),** najčešće blende poliolefina i elastomera;
- **Termoplastični uretani (TPU),** odnosno, blok-kopolimeri na bazi uretana;
- **Termoplastični kopolijestri (COPE).** Kopolimeri kod kojih su uretanske veze zamenjene esterskim i eterskim vezama;
- **Termoplastični poliamidi (PEBA);**
- **Elastomerne blende (EBA).** Ova grupa sadrži termoplastične vulkanizate (TPV).



EPDM elastomeri

Etilen/propilen elastomeri – EPDM (EPM) nastavljaju da budu jedan od najšire korišćenih i najbrže rastućih segmenata u oblasti sintetičkih kaučuka, sa specijalnim i primenama opšte namene. Proces polimerizacije i tehnologije katalizatora omogućuju dobijanje polimera za specifične i zahtevne primene, kao i za potrebe prerade. Raznovrsnosti u okviru ovog polimera i svojstva su omogućili širok niz primena u automobilske industriji, za izradu različitih zaptivki, creva, kaiševa, elektro izolacije, gumeno-tehničke robe, modifikatora žilavosti za plastične materijale, termoplastičnih vulkanizata, itd.



Poprečni presek automobilske zaptivke od EPDM-a

EPDM elastomeri su vredan materijal, zbog njihove odlične otpornosti na toplotu, oksidaciju, ozon i starenje pod dejstvom atmosferilija, zahvaljujući stabilnoj strukturi zasićenog polimernog lanca. Uz odgovarajuće pigmente, crni i obojeni kompaundi imaju stabilno obojenje. Kao nepolarni elastomeri poseduju dobru električnu otpornost, kao i otpornost na polarne rastvarače, kao što su voda, kiseline, baze, fosfatni esteri i mnogi ketoni i alkoholi. Amorfni ili nisko kristalasti tipovi poseduju odličnu fleksibilnost na niskim temperaturama, sa temperaturom prelaska u staklasto stanje od oko -60°C .

Otpornost na starenje pod dejstvom toplote do 130°C se može postići odgovarajućim izborom sistema sumpornih ubrzivača, a toplotna otpornost na 160°C se postiže sa kompaundima umreženim sa peroksidima. Zaostala

pritisna deformacija je dobra, posebno na visokim temperaturama, u slučaju korišćenja sumpornog ili peroksidnog sistema za umrežavanje.

EPDM se dobro ponaša pri visokim udelima punila i plastifikatora, obezbeđujući time ekonomičnu izradu kompaunda. Kod EPDM-a se mogu razviti svojstva visoke zatezne čvrstoće i otpornosti na kidanje, odlična otpornost na abraziju, kao i poboljšana otpornost na bubrenje pod dejstvom ulja i otpornost na gorenje.

Opšta svojstva ovog materijala su data u narednoj tabeli.

Tabela 1. Svojstva EPDM elastomera

Svojstvo	Vrednost
Svojstva polimera	
Mooney viskozitet	5-200
Sadržaj etilena, % tež.	45-80
Sadržaj diena, % tež.	0-15
Specifična masa, g/ml	0,855-0,88
Svojstva vulkanizata	
Tvrdoća, Shore A	30-95
Zatezna čvrstoća, MPa	7-21
Izduženje, %	100-600
Pritisna deformacija, B, %	20-60
Temp. opseg primene, $^{\circ}\text{C}$	-50 do 160
Otpornost na kidanje	dobra
Otpornost na abraziju	odlična
Električna svojstva	odlična

Prerada, umrežavanje i fizička svojstva elastomera etilen/propilen se najvećim delom kontrolišu putem karakteristika, kao što su: sadržaj etilena, sadržaj diena, molekulska masa (ili Mooney viskozitet) i distribucija molekulskih masa. Na primer, smanjenje sadržaja etilena smanjuje kristalnost i vezana svojstva, kao što su tvrdoća i moduli.

Versify plastomeri i elastomeri

Seriju plastomera i elastomera "Versify" kompanije Dow čine specijalni kopolimeri propilena i etilena, proizvedeni sa novim katalizatorom po tehnologiji "Insite". Ovi polimeri su projektovani tako da poseduju mnoga poboljšana svojstva, kao što su: optička svojstva, karakteristike zavarivanja, elastičnost, fleksibilnost i mekoća, i služe za proizvodnju fleksibilne i krute ambalaže, kao i za izradu termoplastičnih elastomera. Molekulska struktura ovih polimera daje materijal koji poseduje niske module, dobru toplotnu otpornost i odlična optička svojstva. Takođe, materijal je mek na dodir i elastičan, ima nisku temperaturu toplotnog zavarivanja i širok radni opseg pri ovoj operaciji. Isto tako, materijal može da primi visok udeo punila u kombinaciji sa dobrom preradljivošću, a može da se koristi u različitim tehnikama prerade.

Uska distribucija molekulskih masa i široka distribucija kristalnosti daju kao rezultat poboljšana temperaturna svojstva u odnosu na poliolefine na bazi metalocenskih katalizatora. Novi polimer se može primenjivati za izradu filma, vlakana, ploča i injeksiono presovanih artikala. Plastomeri i elastomeri "Versify" se karakterišu sledećim opsegom svojstava: raspodela molekulskih masa (MWD) 2-3; MFR 2-25 g/10 min.; gustina 858-888 kg/m³; sadržaj komonomera 5-15% tež.; temperatura prelaska u staklasto stanje -15 do -35°C ; temperatura topljenja $T_m = 50-135^{\circ}\text{C}$; tvrdoća Shore A 60-100 i modul elastičnosti 10-400 MPa.

Tabela 2. Svojstva EPDM elastomera u funkciji od različitih parametara

Karakteristike	Visoka vrednost	Niska vrednost
Sadržaj etilena	- Dobra čvrstoća - Tečljivost pri visokim temperaturama ekstrudiranja - Visoka zatezna čvrstoća i moduli - Visok nivo punila	- Brzo umešavanje - Fleksibilnost na niskim temperaturama - Mala tvrdoća i moduli - Kalandriranje
Sadržaj diena	- Brzo umrežavanje - Raznovrsnost ubrzivača - Mala zaostala pritisna deformacija - Visoki moduli	- Otpornost na prerano umrežavanje - Visoka termička stabilnost - Niska tvrdoća i moduli
Molekulska masa	- Dobra mehanička svojstva - Visok nivo punila - Dobra čvrstoća - Postojanost na razaranje	- Brzo umešavanje - Visoka brzina ekstruzije - Dobro kalandriranje - Nizak viskozitet, otpornost na prerano umrežavanje
MWD	- Dobra preradljivost - Glatkoća - Postojanost na razaranje - Dobro kalandriranje	- Malo bubrenje ekstrudata - Brzo ekstrudiranje - Visok nivo umrežavanja - Dobra fizička svojstva