

Polyeteeni (PE)

Technical University of Gabrovo – Milena Kolev

Käännös: Sanna Nykänen – Tampereen teknillinen yliopisto

Polyeteeniä valmistetaan polymeroimalla eteeniä. Polyeteeni voidaan luokitella eri luokkiin perustuen pääasiassa sen tiheyteen ja haarautuneisuuteen. Yleensä jaottelu tehdään tiheyden perusteella:

- pientiheyspolyeteeni (LDPE)
- keskitiheyspolyeteeni (MDPE)
- suurtiheyspolyeteeni (HDPE)

Tämän jaottelun lisäksi polyeteenit voidaan jaotella seuraavasti:

- lineaarinen pientiheyspolyeteeni (LLDPE)
- hyvin pienen tiheydenpolyeteeni (VLDPE)
- silloittuva polyeteeni (PEX)
- suurtiheys silloittuvapolyeteeni (HDXLPE)
- korkean molekyylipainonpolyeteeni (HMWPE)
- erittäin korkean molekyylipainonpolyeteeni (UHMWPE)

Pientiheyspolyeteeni (LDPE)

Tiheydeltään $0,910 - 0,940 \text{ g/cm}^3$ LDPE:tä valmistetaan vapaaradikaalipolymeraatiolla paineen ollessa $140 - 250 \text{ MN/m}^2$ ja lämpötilan $+180 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$. Menetelmässä tapahtuu lyhyiden ja pitkien ketjujen haaroittumista, joten ketjujen pakkautuminen kiteiksi ei ole suurta (kiteisyys $50 - 65 \%$). Tämän vuoksi LDPE:llä on heikommat molekyylien väliset voimat, koska hetkittäiset dipoli – dipoli – vuorovaikutukset ovat pienemmät. Pitkien ketjujen korkea haarautuneisuuden aste aiheuttaa sulalle LDPE:lle ainutlaatuiset ja työstön kannalta toivottavat virtausominaisuudet.

Keskitiheyspolyeteeni (MDPE)

Tiheydeltään $0,926 - 0,940 \text{ g/cm}^3$ MDPE:tä valmistetaan suspensio- tai liuospolymeraatiolla, käyttäen kromi/silika katalyyttiä, Ziegler-Natta-katalyyttiä tai metallooseeni katalyyttiä (paine $3 - 4 \text{ MN/m}^2$, lämpötila $+60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ suspensiopolymeraatiossa ja $+160 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$ liuospolymeraatiossa). Molekyyliketjuilla on suuri järjestäytyneisyys ja sen kiteisyys onkin $80 - 90 \%$. MDPE:llä on hyvät isku- ja pudotuskestävyysominaisuudet. Se on myös vähemmän loviherkkä kuin HDPE ja sillä on parempi jännityssäröilynkesto kuin HDPE:llä.

Suurtiheyspolyeteeni (HDPE)

Tiheydeltään vähintään $0,941 \text{ g/cm}^3$ HDPE voidaan valmistaa kromi/silika-katalyytillä, Ziegler-Natta-katalyytillä tai metallooseenikatalyytillä (paine $0,3 - 0,5 \text{ MN/m}^2$, lämpötila $+70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$). HDPE:llä ketjujen haarautuminen on vähäistä ja täten voimakkaat molekyylien väliset voimat ja korkea vetolujuus (kiteisyys $75 - 85 \%$). Vähäinen haarautuminen saadaan aikaan sopivalla katalyytin valinnalla (esim. kromi- tai Ziegler-Natta-katalyytti) ja oikeilla reaktio-olosuhteilla.

Lineaarinen pientiheuspolyeteeni (LLDPE)

Tiheydeltään 0,915 – 0,925 g/cm³ lineaarinen pientiheuspolyeteeni omaa huomattavasti lyhyitä ketjuja. Se valmistetaan useimmiten eteenin kopolymerisaatiolla pitempiketjuisten olefiinien kanssa. LLDPE:llä on parempi veto-, isku- ja lävistyslujuus kuin LDPE:llä.

Hyvin pientiheudenpolyeteeni (VLDPE)

Tiheydeltään 0,880 – 0,915 g/cm³ VLDPE on lineaarinen polymeeri. Sillä esiintyy paljon lyhyiden ketjujen haarautuneisuutta. VLDPE valmistetaan eteenin kopolymerisaatiolla lyhytketjuisten α – olefiinien (esim. 1-buteeni, 1- hekseeni tai 1 – okteeni) kanssa. VLDPE:n valmistuksessa käytetään metalloseenikatalyyttiä, sillä näin saadaan valmistettua suuremmissa määrin komonomeeriä.

Silloitettu polyeteeni (PEX)

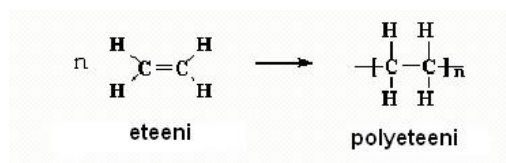
PEX on joko keski – tai suurtiheyksistä polyeteeniä, joka sisältää rakenteessaan ristosilloittuneita sidoksia, jotka muuttavat kestopuovin rakenteen elastomeeriseksi. Tämän vuoksi polymeerillä on paremmat korotetun lämpötilan ominaisuudet, heikentynyt virtaavuus ja parantuneet kemialliset ominaisuudet.

Erittäin korkean molekyylipainonpolyeteeni (UHMWPE)

UHMWPE:llä on erittäin pitkät molekyyliketjut ja moolimassa välillä 2 000 000 – 6 000 000 g/mol. Korkean moolimassan vuoksi ketjujen pakkautuminen kiteisiin on suurta. Jos UHMWPE:stä valmistetaan kuituja, voi polymeeriketjujen rinnakkainen orientaatio olla suurempi kuin 95 % ja kiteisyysaste jopa 85 %. UHMWPE:n valmistaminen tapahtuu yleisimmin Ziegler- tai metalloseenikatalyyttien avulla. Sitä käytetään hyvin monissa eri käyttökohteissa sen erinomaisen sitkeyden, leikkaus-, kulumis- ja kemiallisen kestävyuden vuoksi.

Valmistus

Polyeteeniä valmistetaan eteenin polymeraatiolla kuvassa 1. esitetyn reaktion mukaisesti.



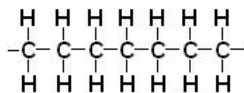
Kuva 1: Eteenin polymeraatio polyeteeniksi.

Polymeraatio voi olla radikaalipolymeraatio, anioninen additiopolymeraatio, ionikoordinaatiopolymeraatio, tai kationinen additiopolymeraatio. Vaihtoehtoja on useita, sillä eteenillä ei ole mitään sivuryhmiä, jotka vaikuttaisivat polymeerin etenemispään stabiilisuuteen. Erilaisilla polymeraatiomenetelmillä voidaan valmistaa erilaisia polyeteenejä.

Rakenne

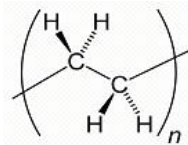
Polyeteenin moolimassa on riippuvainen valmistusmenetelmästä ja – olosuhteista ja voi vaihdella useista tuhansista useisiin miljooniin. Polyeteenin oksaskopolymeerejä saadaan modifioimalla polyeteeniä muiden polyeteenien kanssa. Eteeniä voidaan kopolymerisoida muiden monomeerien ja ionomeerien kanssa.

Polyeteeni on rakenteeltaan yksinkertaisin kaikista kaupallisista polymeereistä. Polyeteenimolekyyli on hiiliketju, jossa jokaiseen hiileen on sitoutunut kaksi vety-molekyyliä (kuva 2.)



Kuva 2: Polyeteeni

Polyeteeni on pääasiassa lineaarisen molekyyli­rakenteen omaava ke­stumuovi. Hiili – vety – sidosten kulma eteenimolekyyli­ssä on keskimäärin 110 °, sillä jokainen hiiliatomi on tetraedrimäinen (sp³ – hybridisaatio), kuten kuvasta 3. voidaan nähdä:



Kuva 3: Polyeteenin hiili- vety- sidokset..

Polyeteenillä on myös suhteellisen matala haarautumisaste. Haarautumisasteen pienentyminen on verrannollinen korkeampaan tiheyteen ja kiteisyysasteeseen. Polyeteeni on osittain kiteinen polymeeri; + 20 °C lämpötilassa polyeteenin kiteisyysaste vaihtelee 50 – 90 % välillä, riippuen valmistusmenetelmästä. Kiinteän tilan PE:n ominaisuudet (esim. tiheys, kovuus ja taivutuskerroin) määräytyvät materiaalin kiteisyyden mukaan, joka laskee lämpötilan kohotessa ja sulamispisteessään polyeteenistä tulee amorfista.

Fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet

Polyeteenin ominaisuudet vaihtelevat suuresti riippuen sen valmistusmenetelmästä ja niihin vaikuttavat mm. polymeerin moolimassa, tiheys, rakenne ja kiteisyys (kiteiden koko, levittyminen mittojen mukaan). Jälkimmäinen näistä ominaisuuksista on suoraan verrannollinen tiheyteen ja on tärkeä puhuttaessa erityyppisten polyeteenien fysikaalisista ja mekaanisista ominaisuuksista. Ominaisuudet, kuten myötölujuus, taivutuslujuus, Shore- kovuus, kimmomoduuli, leikkausmoduuli sekä termiset ominaisuudet, ovat suoraan riippuvaisia tiheydestä. Tiheyden kasvu nostaa huomattavasti myötörajaa, sitkeyttä, kimmomoduulia, kovuutta ja lämmönkestoa sekä vähentää liukoisuutta ja turpoamista, kaasujen läpäisevyyttä sekä laskee hieman iskulujuutta. Taulukossa 1. on esitetty polyeteenin tärkeimmän fysikaaliset ominaisuudet (+ 20 °C)

Taulukko 1. Polyeteenin fysikaalisia ominaisuuksia..

Ominaisuus	PE
Tiheys (g / cm ³)	0,918 – 1,4
Veden absorptio (%)	0,01 – 1,5
Kosteuden imeytyminen (%)	0,01 – 0,05
Jännityskorrosion kesto aika (h)	3 – 3000
Lineaarinen muottikutistuma (cm/cm)	0,003 – 0,02
Sulaviskositeetti (g/10min)	0,1 - 90

Polyeteenin moolimassa ja moolimassajakauma vaikuttavat sen ominaisuuksiin. Ne vaikuttavat suuresti jokaisen polyeteenityypin teknisiin ominaisuuksiin. Matalan moolimassan polyeteeneillä on paremmat viskositeettiominaisuudet sekä korkeampi sulaviskositeetti, kun taas korkeamman moolimassan omaavilla polyeteeneillä sulaviskositeetti on matalampi. Sulaviskositeetin kasvaessa iskulujuus, myötöraja, sitkeys, kimmomoduuli, kovuus sekä kylmän- ja säröilynkesto heikkenevät. Kapean moolimassajakauman polyeteeni muodostuu suunnilleen samanpituista ketjuista ja on sopiva materiaali ruiskuvalettavaksi. Leveän moolimassajakauman omaava polyeteeni on puolestaan sopiva materiaali työstettäväksi ekstruusiolla ja polyeteenit, joiden moolimassajakauma on näiden väliltä, sopivat puhallusmenetelmin työstettäväksi.

Polyeteenin mekaaniset ominaisuudet ovat hyvin riippuvaisia eri muuttujista, kuten haarautumisen asteesta ja tyypistä sekä kiteisyysasteesta.

Korkeamoolimassaiset ja -tiheysiset polyeteenit ovat alttiita muodonmuutokselle prosessoinnin aikana, sillä kiteytymisen aikana kappaleeseen syntyy sisäisiä jännityksiä. Mekaaniset kuormat sekä ympäristön vaikutus yhdessä voivat aiheuttaa polyeteenistä valmistettuihin kappaleisiin jännityssäröilyä. Samanlainen ilmiö havaitaan myös erilaisten termisten tekijöiden (terminen säröily) ja sähköisten vaikutusten (sähkömekaaninen säröily) aiheuttamana. Polyeteenin säröilyn kestävyys paranee sen moolimassan ja tiheyden kasvaessa. Polyeteenin tyypillisiä mekaanisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Polyeteenin tyypillisiä mekaanisia ominaisuuksia.

Ominaisuus	PE
Kovuus, Rockwell R	60 - 65
Kovuus, Shore D	55 -69
Vetomurtolujuus (MPa)	10 - 50
Vetolujuus (MPa)	2,4 – 31,7
Murtovenymä (%)	10 - 1500
Myötövenymä (%)	6,9 - 15
Vetokerroin (GPa)	0,18 – 1,6
Taivutuskerroin (GPa)	0,179 – 1,7
Taivutuslujuus (MPa)	14 - 25
Puristuslujuus (MPa)	4 - 25
Iskulujuus; Izod, lovettu (J/cm)	0,21 – 8,01
Iskulujuus; Charpy,lovettu (J/cm)	0,38 - 11
Virumiskerroin (1h) (MPa)	400 - 570
Virumiskerroin (1000h) (MPa)	270 - 400

Termiset ominaisuudet

Polyeteenin sulamislämpötila on riippuvainen tiheydestä; HDPE:llä on korkein sulamispiste kaikista polyeteenityypeistä. Muihin polymeereihin verrattaessa polyeteeni on termisesti melko stabiili materiaali; hapen puuttuessa polyeteenin hajoaminen alkaa yli + 290 °C lämpötiloissa ja hajoaminen kiihtyy yli + 370 °C lämpötiloissa.

Polyeteeni on palava materiaali, mutta siitä voidaan tehdä palonkestävämpää lisäämällä siihen tiettyjä lisäaineita. Polyeteenin tärkeimmät termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Polyeteenin tärkeimmät termiset ominaisuudet.

Ominaisuus	PE
Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	22 - 200
Lämpökapasiteetti ($\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$)	2,2
Lämmönjohtavuus (W/mK)	0,29 – 0,5
Ylin käyttölämpötila ($^\circ\text{C}$)	41 - 120
Alin käyttölämpötila ($^\circ\text{C}$)	- 200 ÷ - 60
Sulamispiste ($^\circ\text{C}$)	110 - 135
Taipumislämpötila 0,46 MPa ($^\circ\text{C}$)	60 - 104
Taipumislämpötila 1,8 MPa ($^\circ\text{C}$)	41 - 93
Vicat pehmenemispiste ($^\circ\text{C}$)	67 - 131
Haurastumislämpötila ($^\circ\text{C}$)	- 118 ÷ - 68
Happi-indeksi (%)	17 - 20

Sähköiset ominaisuudet

Polyeteeni on pooliton materiaali ja sillä on matala dielektrinen häviökerroin ($\tan \delta$) sekä matala dielektrisyysvakio (ϵ). Nämä ominaisuudet riippuvat jossain määrin lämpötilasta ja pysyvät melko vakioina eri taajuuksilla, jonka vuoksi polyeteeni on erinomainen eriste.

Polyeteenin korkean resistiivisyyden johdosta se voi sähköistyä. Antistaattiset aineet alentavat pinnan sähköisyyttä ja alentavat näin polyeteenin sähköistymistä. Polyeteenin sähköisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Polyeteenin sähköisiä ominaisuuksia.

Ominaisuus	PE
Resistiivisyys (Ωcm)	106 - 1016
Pintaresistanssi (Ω)	106 - 1015
Dielektrisyysvakio	1 - 3
Dielektrisyysvakio, matala taajuus	2 - 5
Läpilyöntikestävyys (kV/mm)	19 - 150
Häviökerroin	0,0001 – 0,01
Häviökerroin, matala taajuus	0,0002 – 0,0005

Kemialliset ominaisuudet

Polyeteenillä on melko hyvä kemiallinen kestävyys, minkä johdosta sitä voidaankin käyttää monissa eri sovelluksissa. Sen kaasujen ja nesteiden läpäisevyys riippuu lajikkeesta, tiheydestä, kiteisyysasteesta, kaasun rakenteesta sekä ulkoisista tekijöistä kuten lämpötilasta, osapaineista, ym.

LDPE:llä on erinomainen laimeiden ja väkevien happojen, emästen, alkoholien ja estereiden kestävyys. Sillä on hyvä orgaanisten hiiliyhdisteiden, kuten aldehydien ja ketonien, kestävyys. Alifaattisten ja aromaattisten hiilivetyjen ja mineraaliöljyjen kestävyys on kuitenkin rajattu ja hapettimien, kuten typpihapon, kesto on huono. Nestemäiset tai kaasumaiset halogeenit, kuten kloori tai fluori, voivat hajottaa LDPE:n, kun taas bromi ja jodi diffuntoituvat siihen. LDPE ei liukene + 20 °C lämpötilassa orgaanisiin liuottimiin, mutta turpoaa joissakin niistä. Yli + 80 °C lämpötilassa se liukenee alifaattisiin, aromaattisiin ja halogenoituihin hiilivetyihin. Polyeteenin turpoamisen määrä ja liukoisuus riippuvat liuotteen ominaisuuksista, altistusajasta, lämpötilasta ja kappaleen paksuudesta. Kaasut ja vesihöyry läpäisevät LDPE:n heikosti. Tiheyden ja kiteisyyden kasvaessa sen kaasujen ja vesihöyryn läpäisevyys laskee.

Mekaanisten kuormien ja kemikaalien yhteisvaikutuksesta polyeteeni säröilee, vaikkakin se kestää yksittäisiä iskuja. Säröilynopeus kiihtyy, jos polymeeriin pintaan adsorpoituu matala-viskoottista, poolista, alhaisen pintajännityksen omaavaa nestettä.

HDPE:llä on hyvä kestävyys useisiin kemiallisiin aineisiin, kuten happoihin, emäksiin, ja väkevöityyn suola- ja fluorihappoon. Se ei kuitenkaan kestä hapettimia. HDPE:n suuremman kiteisyyden vuoksi sillä on LDPE:tä parempi orgaanisten liuottimien kestävyys; se ei liukene huoneenlämpötilassa niihin. Kuitenkin + 115 °C lämpötilasta ylöspäin se liukenee alifaattisiin ja aromaattisiin hiilivetyihin ja niiden halogeenijohdannaisiin, kuten LDPE:kin. HDPE:llä on myös matala veden absorptio ja sekä matala kaasujen ja vesihöyryn läpäisevyys. Nämä ominaisuudet ovat riippuvaisia kaasun molekyylien koosta ja sen vaikutuksesta PE:hen. HDPE:n ollessa altistuneena joko alkoholeille, rasvahapoille tai saippuolle sekä samanaikaisesti jännitykselle, se on huomattavasti jännityssäröilyä kestävämpi kuin LDPE.

UHMWPE on myös erittäin kestävä vettä, kosteutta, useimpia kemikaaleja, UV – säteilyä sekä mikrobeja vastaan.

Käyttökohteet

Polyeteeni on yksi eniten käytetyistä polymeereistä.

LDPE:tä käytetään sekä säiliö- että muovikalvosovelluksissa, kuten muovikasseissa.

LLDPE:tä käytetään pakkauksissa, pääasiassa kalvoina ja filmeinä, kaapelien suojauksissa, leluissa, kansissa, ämpäreissä ja putkissa. Yleensä kuitenkin käyttökohteena ovat erilaiset kalvosovellukset LLDPE:n hyvän sitkeyden, venyvyyden ja melko hyvän läpinäkyvyyden vuoksi.

VLDPE:n käyttökohteita ovat mm. letkut ja putket, pakkaseen soveltuvat pakkaukset, sekä ruokapakkaukset.

MDPE:n tyypillisiä käyttökohteita ovat kaasuputket, säkit, kutiste- ja pakkauskalvot sekä muovikassit.

PEX:n käyttökohteina ovat mm. siirrettävät vesiputkistot, sillä siitä valmistetut putket saadaan laajenemaan metallisen liittimen ympärille. Materiaalin muodonmuutos palautuu pikkuhiljaa alkuperäiseen muotoon ja muodostaa näin pysyvän, vesitiiviin liitoksen.

HDPE:tä käytetään erilaisissa tuotteissa sekä pakkauksissa, kuten maitokannuissa, pesuainepulloissa ja roskapöntöissä.

UHMPE:n käyttökohteita on monia sen erinomaisen sitkeyden, leikkaus- ja kulumiskestävyyden sekä kemiallisen kestävyuden vuoksi. Esimerkkeinä sovelluksista ovat pullojen käsittelylaitteistojen osat, liikkuvat osat kudontakoneissa, laakereissa, hammaspyörissä, tekonivelissä, luistelukaukaloiden reunoissa sekä leikkuulaudoissa. Siitä valmistetut Spectra- tai Dyneema-kuidut kilpailevat aramidikuitujen kanssa luodinkestävien liivien materiaalina.

Prosessointi

Polyolefiinien yksi tärkeimmistä hyvistä ominaisuuksista on niiden prosessoinnin helppous. Polyeteeniä voidaan prosessoida mm. ruiskuvalulla, ekstruusiolla, tyhjiömuovauksella ja sitä voidaan esim. leikata ja hitsata. Työstöjäte on kierrätettävissä. Tärkeimpiä ruiskuvalun prosessiparametreja on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Polyeteenin ruiskuvalun prosessiparametreja.

Ominaisuus	PE
Prosessointilämpötila (°C)	190 – 274
Takasynterinin lämpötila (°C)	210
Keskisynterinin lämpötila (°C)	210
Etusynterinin lämpötila (°C)	210
Suuttimen lämpötila (°C)	210
Muottilämpötila (°C)	33
Kuivauslämpötila (°C)	77

Ruiskuvalu. Pienin suositeltava päästökulma polyeteenille on 0,7- 0,8 ° riippuen polyeteenilajista. Muotin kaasunpoisto on suunniteltava huolellisesti johtuen polyeteenin suhteellisen suuresta ruiskutusnopeudesta. Kaasunpoistourien syvyys tulisi olla 0,02 – 0,05 mm riippuen käytetyn polyeteenin moolimassasta.

Kauppanimiä

HDPE

- Hostalen (Basell, NL)
- Lupolen (Basell, NL)
- Paxon (Exxon Chemical, USA)
- Marlex (Chevron Phillips Companies, USA)
- Marflex (Chevron Phillips Companies, USA)

LDPE

- Lupolen (Basell, NL)
- Marlex (Chevron Phillips Companies, USA)
- Marflex (Chevron Phillips Companies, USA)

LLDPE

- Exxco (Exxon Chemical, USA)
- Marflex (Chevron Phillips Companies, USA)

MDPE

- Lupolen (Basell, NL)
- Marlex (Chevron Phillips Companies, USA)
- Marflex (Chevron Phillips Companies, USA)

Lähteet

1. White, J. L., D. D. Ghoi. Polyolefins: Processing, Structure Development and Properties, Hanser Gardner Publications, 2004.
2. Harper, Charles A., Edward M. Petrie. Plastics Materials and Processes, John Wiley & Sons, 2003.
3. Harper, Charles A., Handbook of Plastic Processes, John Wiley & Sons, 2005.
4. Van Krevelen, D.W. Properties of polymers, Elsevier, 2003.
5. Järvelä P. et al., Ruiskuvalu, Plastdata, 2000.