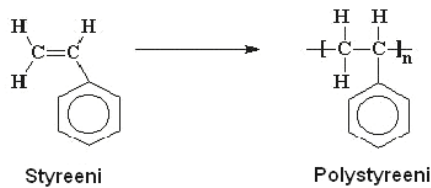


Polystyreeni (PS)

Technical University of Gabrovo – Milena Koleva

Kääntänyt Sanna Nykänen – Tampereen teknillinen yliopisto

Polystyreeni on aromaattinen polymeeri, jota valmistetaan aromaattisesta styreenimonomeerista (kuva 1.)



Kuva 1: Styreenin polymeroituminen polystyreeniksi.

Polystyreeni voidaan jaotella käyttötarkoituksensa perusteella eri luokkiin:

- Normaali polystyreeni (PS)
- Solupolystyreeni (EPS)
- Iskunkestävä polystyreeni (HIPS)
- Kopolymerit; esim. akrylonitriilin ja butadieenin kanssa (ABS)

Polystyreeni on amorfinen ja lasimainen polymeeri, joka on jäykkää ja melko edullista materiaalia. Täyttämätön polystyreeni on kiiltävää ja sitä kutsutaan usein kiteiseksi polystyreeniksi tai normaaliksi polystyreeniksi (PS). Iskunkestävää polystyreeniä valmistetaan lisäämällä kumia tai butadieenikopolymeeriä, jolloin polymeerin sitkeys ja iskulujuus kasvavat. Polystyreeniä valmistetaan suuria määriä solustettuna, jolloin valmistusprosessissa käytetään sopivaa solustajaa.

Normaalin polystyreenin lämmönkestävyyttä voidaan parantaa kopolymerisoimalla styreeniä muiden monomeerien, kuten α – metyylistyreenin, akrylonitriilin, metyyli-metakrylaatin tai metyyli-metakrylaatin ja akrylonitriilin, kanssa.

Valmistus

Syndiotaktista polystyreeniä valmistetaan polymeroimalla metalloseenikatalyytin avulla. Polymerisaatioprosessin kulusta riippuen saadaan joko kiinteää, suspensio- tai emulsiopolystyreeniä.

Puhdas polystyreeni on haurasta, joten tuotteiden vaatimukset täyttävää polystyreeniä valmistetaan kemiallisesti (kopolymerisaatiolla) tai sekoittamalla mekaanisesti muiden monomeerien tai kumin kanssa. Näin saadaan aikaiseksi mm. iskunkestävää polystyreeniä (HIPS), joka on styreenin ja polybutadieenin kopolymerisaation tulos. Jos polybutadieeniä lisätään polymerisaation aikana, sitoutuu se kemiallisesti polystyreeniin. Tällöin muodostuu oksaskopolymeeri, jolloin polybutadieenin lisääminen lopulliseen seokseen helpottuu ja saadaan aikaiseksi iskunkestävää polystyreeniä. Toinen iskunkestävän polystyreenin valmistuskeino on mekaanis-kemiallinen prosessi, jossa polystyreeniä ja polybutadieenikumia sekoitetaan sekoittimessa.

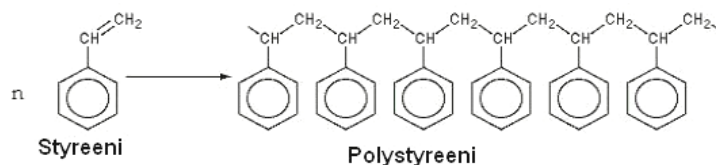
Näin muodostuu kuitenkin alemman iskulujuuden ja valonkestävyyden omaavaa iskunkestävää polystyreeniä, jonka käyttökohteet ovat rajoitetummat.

Toinen styreenin kopolymeeri, akrylonitriilibutadieenistyreeni (ABS), on oksaskopolymeeri. Polymerisaatiossa muodostuu styreeniakrylonitriilipolymeeri polybutadieenikumilateksin läsnä ollessa. Lopullinen tuote on styreeniakrylonitriilin kopolymeerin, styreeniakrylonitriilin ja polybutadieenin oksapolymeerin sekä normaalin polybutadieenikumin seos. Valmistusprosessi voidaan jakaa moneen eri vaiheeseen: polybutadieenikumi- tai polybutadieenikumistyreenilateksin valmistus, emulsion muodostaminen styreenistä tai yhdestä tai useammasta lateksista ja emulsiopolymeraatio akrylonitriilin kanssa. Lähtömateriaalien eri variaatioiden lisäksi valmistusprosessissa on useita eri muuttujia, joiden vuoksi on mahdollista valmistaa eri ominaisuuksia omaavia polymeerejä. Kuten HIPS:ä, myös ABS:ää voidaan valmistaa mekaanisesti sekoittamalla. Tällöin butadieeniakrylonitriilikumia sekoitetaan styreeniakrylonitriilihartsin kanssa sellaisissa olosuhteissa, että tapahtuu jonkinasteista oksastumista. Mekaanista sekoittamista käytetään kuitenkin suhteellisen vähän ABS:n valmistamisessa.

Solupolystyreeniä (EPS) valmistetaan lisäämällä polymeeriin solustusainetta. Solupolystyreenin valmistamiseksi on olemassa eri menetelmiä. Solustusaine voidaan lisätä polymeeriin joko polymeraatioprosessin lopussa tai alussa tai esim. monomeerin kanssa samaan aikaan, jolloin polymeraatio sekä solustusprosessi tapahtuvat samanaikaisesti.

Rakenne

Polystyreeni on pitkäketjuinen hiilivety, jossa joka toinen hiiliatomi on liittynyt styreenifenyyliiryhmään (kuva 2.).



Kuva 2: Polystyreenin rakenne.

Jos polystyreeniketjua mietitään kolmiulotteisesti, havaitaan, että jokainen ketjun kiraalinen hiili on tetraedrin keskipisteenä neljän sidoksen osoittaessa tetraedrin kärkipisteisiin. Fenyyliiryhmät voivat sijaita kahdessa eri kulmassa; jos ne kaikki sijaitsevat ketjun samalla puolella puhutaan *isotaktisesta* polystyreenistä ja niiden sijaitessa sattumanvaraisesti ketjun molemmilla puolilla puhutaan *ataktisesta* polystyreenistä. Ataktisen polystyreenin järjestyvätön rakenne estää kiteytymisen, joten ataktiselle polystyreenille ei voida määrittää sulamislämpötilaa. Metalloseenikatalysoidulla polymeraatiolla voidaan valmistaa *syndiotaktista* polystyreeniä, jolloin fenyyliiryhmät vuorottelevat säännöllisesti ketjun puolelta toiselle. Syndiotaktisella polystyreenillä on säännöllinen rakenne ja se pystyy siis kiteytymään. Sen sulamispiste on + 270 °C.

ABS on styreenin, akryylnitriilin ja polybutadieenin kopolymeeri. Polybutadieenin pitkät ketjut risteytyvät styreenin ja akryylnitriilin kopolymeerin lyhyempien ketjujen kanssa. Vierekkäisten molekyyliketjujen polaariset ntriiliryhmät vetävät toisiaan puoleensa ja näin sitovat ketjuja yhteen. Tämän vuoksi ABS on vahvempi materiaali kuin puhdas polystyreeni.

Fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet

Polystyreenin ominaisuudet riippuvat sen valmistusmenetelmästä:

- Normaali polystyreeni on haurasta. Sen pintaan syntyy herkästi lovia, jotka kasvavat kuormituksen alaisena.
- Iskunkestävällä polystyreenillä on parempi iskutkeys kuin normaalilla polystyreenillä. Sillä on hyvä jäykkyys ja kovuus, hyvä lujuus, iskulujuus ja lämmönkestävyys.
- Solupolystyreenin fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet riippuvat sen tiheydestä.

ABS:n ominaisuudet riippuvat sen muodostavien materiaalien keskinäisistä suhteista. Ne voivat vaihdella tapauskohtaisesti; akryylnitriili 15 – 35 %, butadieeni 5 – 30 % ja styreeni 40 – 60 %. ABS:ssä yhdistyvät akryylnitriilin ja styreenin lujuus ja jäykkyys sekä polybutadieenikumin sitkeys. Styreeni antaa ABS:lle sen kiiltävän, tiiviin pinnan. Polybutadieenikumin ansiosta ABS kestää kylmää aina – 25 °C asti. ABS:n tärkeimmät mekaaniset ominaisuudet ovat sen kestävyys ja sitkeys. Sillä on myös hyvät sähköiset ominaisuudet, jotka pysyvät melko vakioina taajuuden vaihdellessa.

Polystyreenin tyypillisiä fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia on esitetty taulukoissa 1. ja 2.

Taulukko 1. Polystyreenin fysikaalisia ominaisuuksia.

| Ominaisuus | PS |
|-------------------------------------|---------------|
| Tiheys (g/cm ³) | 1,04 – 1,07 |
| Veden absorptio (%) | 0 – 0,1 |
| Kosteuden absorptio (%) | 0,04 – 0,1 |
| Lineaarinen muottikutistuma (cm/cm) | 0,004 – 0,006 |
| Sulavirta (g/10min) | 1,2 - 28 |

Taulukko 2. Polystyreenin mekaanisia ominaisuuksia.

| Ominaisuus | PS |
|--------------------------------------|--------------|
| Kovuus, Rockwell M | 70 -74 |
| Kovuus, Rockwell R | 104 - 120 |
| Vetomurtolujuus (MPa) | 17,9 – 70 |
| Vetolujuus (MPa) | 25 – 69 |
| Murtovenymä (%) | 1 – 45 |
| Myötövenymä (%) | 1,5 – 2,2 |
| Vetokerroin (GPa) | 1,79 – 3,38 |
| Taivutuskerroin (GPa) | 2 – 3,3 |
| Taivutuslujuus (MPa) | 54 – 103,1 |
| Puristuslujuus (MPa) | 90 |
| Iskulujuus, Izod (lovettu) (J/cm) | 0,107 – 1,27 |
| Iskulujuus, Izod (loveamaton) (J/cm) | 1,1 |
| Virumiskerroin (1h) (MPa) | 2300 – 3300 |
| Virumiskerroin (1000h) (MPa) | 2200 - 2600 |

Termiset ominaisuudet

Polystyreenin termisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3

Taulukko 3. Polystyreenin termisiä ominaisuuksia.

| Ominaisuus | PS |
|--|--------------|
| Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin, 20 °C ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$) | 50 - 125 |
| Ominaislämpökapasiteetti (J/g°C) | 1,2 – 2,1 |
| Lämmönjohtavuus (W/mK) | 0,12 – 0,193 |
| Ylin käyttölämpötila (°C) | 69 - 91 |
| Taipumislämpötila (0,46 MPa) (°C) | 78 - 103 |
| Taipumislämpötila (1,8 MPa) (°C) | 69 - 99 |
| Vicat pehmenemispiste (°C) | 1,03 - 110 |
| Lasittumislämpötila (°C) | 83 - 100 |
| Happi- indeksi (%) | 18 - 19 |

Sähköiset ominaisuudet

Polystyreenin sähköisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Polystyreenin sähköisiä ominaisuuksia.

| Ominaisuus | PS |
|--------------------------------------|-----------------|
| Resistiivisyys (Ωcm) | 1015 – 1017 |
| Pintaresistanssi (Ω) | 1013 – 1015 |
| Dielektrinen vakio | 2 – 2,8 |
| Dielektrinen vakio, matala taajuus | 2 – 2,8 |
| Läpilyöntikestävyys (kV/mm) | 19,7 – 135 |
| Häviökerroin | 5.10-5 – 0,0004 |

Optiset ominaisuudet

Polystyreenin optisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Polystyreenin optisia ominaisuuksia

| Ominaisuus | PS |
|-----------------------|---------|
| Sameus (%) | 0,65 -1 |
| Valon läpäisevyys (%) | 80 - 90 |

Kemiallinen kestävyys

Normaali polystyreeni kestää mm. emäksiä, hydrohalogeeni-, epäorgaanisia ja orgaanisia happoja, muuntajaöljyä ja glyseriiniä. Se turpoaa 65 % typpihapossa ja jäätikassa. Polystyreeni ei liukene alifaattisiin hiilivetyihin, alkoholeihin, eettereihin, fenoliin, etikkahappoon tai veteen. Se kuitenkin liukenee aromaattisiin ja kloorattuihin hiilivetyihin, ketoneihin, pyridiiniin ja rikkihiileen. Sen turpoaminen bensiinissä on huomattavaa. Korkeissa lämpötiloissa (yli 220 °C) se hajoaa muodostaen styreeniä ja muita matalan moolimassan tuotteita.

Iskunkestävä polystyreeni liukenee aromaattisiin ja kloorattuihin hiilivetyihin. Se kestää suoloja ja mineraaleja. Iskunkestävän polystyreenin fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet heikkenevät bensiinin, ketonien ja etanolin vaikutuksesta.

ABS:llä on HIPS:ä parempi kemiallinen kestävyys. Styreenin muut kopolymeerit ovat myös kemiallisesti kestäviä:

- Styreenin kopolymeerit akryylinitriilin kanssa kestävät muuntajaöljyä, glyseriiniä, emäksisiä liuoksia. Niillä on parempi bensiinin ja hiilitetrakloridin kesto kuin normaalilla polystyreenillä. Ne kuitenkin liukenevat aromaattisiin ja kloorattuihin hiilivetyihin.
- Styreenin kopolymeerit α – metyylistyrolin kanssa eivät liukene alkoholeihin, eettereihin ja alifaattisiin hiilivetyihin. Ne kestävät muuntajaöljyä, glyseriiniä, emäksiä, orgaanisia ja mineraaliöljyjä. Ne liukenevat aromaattisiin ja kloorattuihin hiilivetyihin ja turpoavat bensiinissä.

Prosessointi

Polystyreeneillä on hyvä virtaavuus niiden hajoamispistettä alhaisimmassa lämpötiloissa ja niitä voidaan ruiskuvalaa, ekstrudoida tai ahtopuristaa. Normaalialia polystyreeniä on helppo koneistaa ja jälkikäsitellä lämpötilan ollessa + 200 – 218 °C. Valmistettaessa polystyreenituotteita, on niiden jäähditys oltava hidasta, jotta ei syntyisi sisäisiä jännityksiä, mittapysyvyys säilyisi hyvänä ja säröilyn mahdollisuus pieneneisi.

HIPS:iä voidaan ekstrudoida, ruiskuvalaa ja koneistaa (lämpötilaväli + 160 – 230 °C). ABS:ää voidaan prosessoida lämpötiloissa + 200 – 240 °C ja korkeissa paineissa ruiskuvalulla sekä ekstruusiolla. Styreenin kopolymeerejä voidaan ruiskuvalaa, ekstrudoida tai puristaa + 160 – 220 °C lämpötiloissa riippuen kopolymeerityypistä ja prosessointimenetelmästä.

Ruiskuvalu. Polystyreeneillä on pieni muottikutistuma (0,4 – 0,7 %) ja etenkin iskunkestävää polystyreeniä voidaan ruiskuvalaa käyttäen pieniä päästökulmia (0,1°) ilman, että kappale rikkoutuu. Muotin kaasunpoistokanavien syvyys on yleensä oltava 0,02 – 0,04 mm.

Ruiskuvallettaessa ABS:ia, on päästökulman oltava vähintään 0,5°. Jos kappaleessa on syviä ripoja, on muotin kiillotuksen oltava aukeamissuuntaan. Jos pinta on etsattu tai kipinätyöstetty, tulee päästöä lisätä 1° jokaista 0,025 mm:n profiilin syvyyttä kohti. Kaasunpoistokanavien koko voi olla melko suuri ja niiden syvyydeksi suositellaan 0,05 – 0,065 mm.

Käyttökohteita

Täyttämätön, kiinteä polystyreeni on väritöntä ja kovaa muovia. Siitä voidaan tehdä läpinäkyviä tuotteita tai sitä voidaan värjätä. Se on melko edullinen muovimateriaali ja sen tyypillisiä käyttökohteita ovat mm. cd-kotelot, muoviset ruokailuvälineet, lelut, putkien osat ja monet muut tuotteet, joissa tarvitaan värjätävissä olevaa, edullista ja melko jäykkää materiaalia.

Iskunkestävä polystyreeni on edullinen muovi, jota on helppo työstää ja jälkikäsitellä. Sitä käytetään usein käyttökohteissa, joissa ei tarvita niinkään lujuutta, vaan iskunkestävyyttä. Sillä on hyvä mittapysyvyys ja mekaaniset ominaisuudet, joten sitä käytetään monissa eri käyttökohteissa. HIPS:n käyttökohteita ovat mm. rakennusteollisuuden tarvikkeet, pakkaus- ja elintarviketeollisuuden tarvikkeet, urheiluvälineet, laboratoriotarvikkeet, toimistotarvikkeet, kosmetiikkatarvikkeet ja kotitaloustavarat. HIPS:llä on hyvä lämpilyöntikestävyys ja sitä käytetäänkin sähköisissä sovelluksissa kuten eristimissä.

Solupolystyreenistä (EPS) eroavalla ekstrudoidulla polystyreenillä (XPS) on matala lämmönjohtavuus. Tämän vuoksi sitä käytetäänkin eristelevyissä.

ABS:n valmistus on n. kaksi kertaa kalliimpaa kuin PS:n. Sitä käytetään mm. rakennusmateriaalina suurehkoissa koneenrakennuksen tarvikkeissa, laivanrakennuksessa ja tekstiiliteollisuudessa. Sitä voidaan myös metalloida, jolloin sitä voidaan käyttää radioelektronisissa komponenteissa ja korkeassa lämpötiloissa käytettävissä osissa.

Kauppanimiä

PS

- Styron (Dow Chemical Corp. , USA)
- Styrodur, Styropor (BASF, DE)

ABS

- Cycolac (General Electric Plastics, USA)
- Lustran (Lanxess, DE)
- Novodur (Lanxess, DE)

Lähteet

1. Harper, Charles A., Edward M. Petrie. *Plastics Materials and Processes*, John Wiley & Sons, 2003.
2. Scheirs, J., D. B. Priddy. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* John Wiley & Sons, 2003
3. Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, 2006
4. Järvelä P. et al., *Ruiskuvalu, Plastdata 2000*.