

## POLIMERTECHNIKA

NGB\_AJ050\_1

# Polimerek fizikai, mechanikai, termikus tulajdonságai

DR Hargitai Hajnalka

2011.10.05.

**AZ ELSAJÁTÍTANDÓ ISMERETEK BEMUTATÁSA TÁBLÁN  
TÖRTÉNT, KÉSZÜLÉS AZ ÓRAI JEGYZET ALAPJÁN**



# Folyóképesség vizsgálat, reológia

**AZ ELSAJÁTÍTANDÓ ISMERETEK BEMUTATÁSA TÁBLÁN  
TÖRTÉNT, KÉSZÜLÉS AZ ÓRAI JEGYZET ALAPJÁN**

# Termogravimetriás módszerek

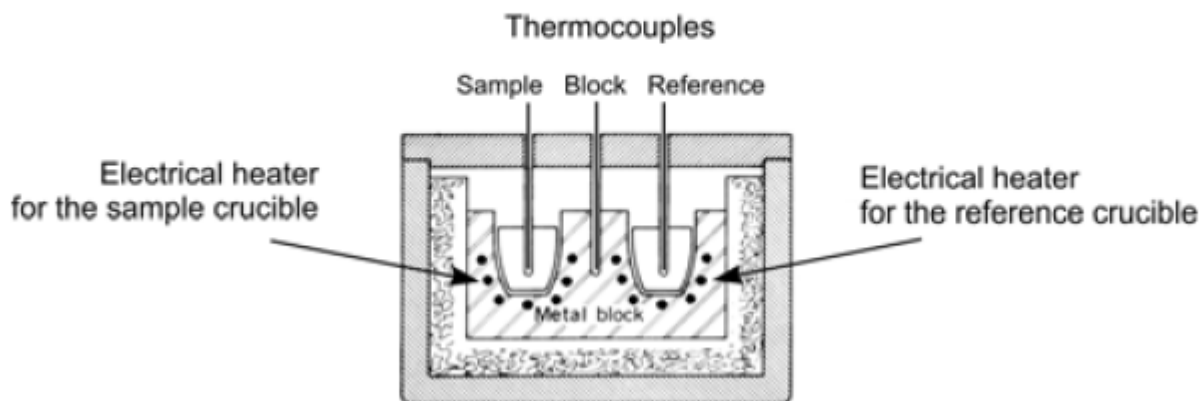
A termoanalitikai módszerek csoportjába azon módszerek tartoznak, amelyek a minta valamely jellemzőjének megváltozását követik a hőmérséklet és az idő függvényében. A minta hőmérséklete mindeközben programozottan változik és a mintát körülvevő gázatmoszféra is szabályozható.

- **Termogravimetria**, TG/TGA/DTG (tömegváltozás T függvényében)
- **Differenciális termoanalízis**, DTA/DSC (hőáram T függvényében)
- **Evolved gas analysis** (illékony komponensek távozása T függvényében)
- *stb.*

Alapvetően tehát a termoanalitikai módszerek mindazokat a kémiai folyamatok/változások tanulmányozását teszik lehetővé, amelyek melegítéssel/hűtéssel függenek össze. Ezekből pedig számos ismeretes: pl. hőbomlás, pirolízis, égés, fázisváltozások, kalorimetria, etc. A termoanalitikai műszerek ezek tanulmányozását teszik lehetővé kis mennyiségű mintán és ráadásul nagymértékben automatizált módon.

**DTA:** a módszer a minta és a referencia anyag közötti hőmérséklet különbséget követi a felfűtés/hűtés hatására. Endoterm reakciók hatására a mintahőmérséklet nyilván el fog maradni a referencia anyagétól, míg exoterm reakció esetében a helyzet fordított. Az alábbi rajzon DTA esetén a két fűtőszál közös áramkörbe van kötve.

**DSC:** ez a módszer azt az elektromos teljesítményt méri, ami ahhoz szükséges, hogy a mintát és a referencia anyagot azonos hőmérsékleten tarthassuk. Méréstechnikai okokból ez a pontosabb módszer. Az alábbi ábrán DSC esetén a fűtőszálak külön vezérlést kapnak.



## ALKALMAZÁS:

Polimerek és gumik előállítása, kezelése:

- Az előállítási paraméterek optimalizálása.
- Az anyag termo-mechanikai előélete.
- Anyagok azonosítása.

### Mit mérünk?

- A DSC módszerrel a minta és a referencia (üres tégely) közötti hőáram-különbséget mérjük a hőmérsékletprogram során (fűtés, hűtés, izoterm mérések)
- A hőáram-különbségeket okoz:
  1. A minta hőkapacitása a hőmérséklet növelésével növekszik.
  2. Átalakulások játszódnak le a mintában.

A polimerek jellemzésében igen fontosak

- az **elsőrendű fázisátmenetek** (olvadás, kristályosodás) mellett a
- szerkezet **másodrendű átalakulásai** (üvegesedési hőmérséklet,  $T_g$ )

Nyomon követhető:

- a térhálósodás folyamata,
- a térhálósság foka,
- Kristályosság mértéke.



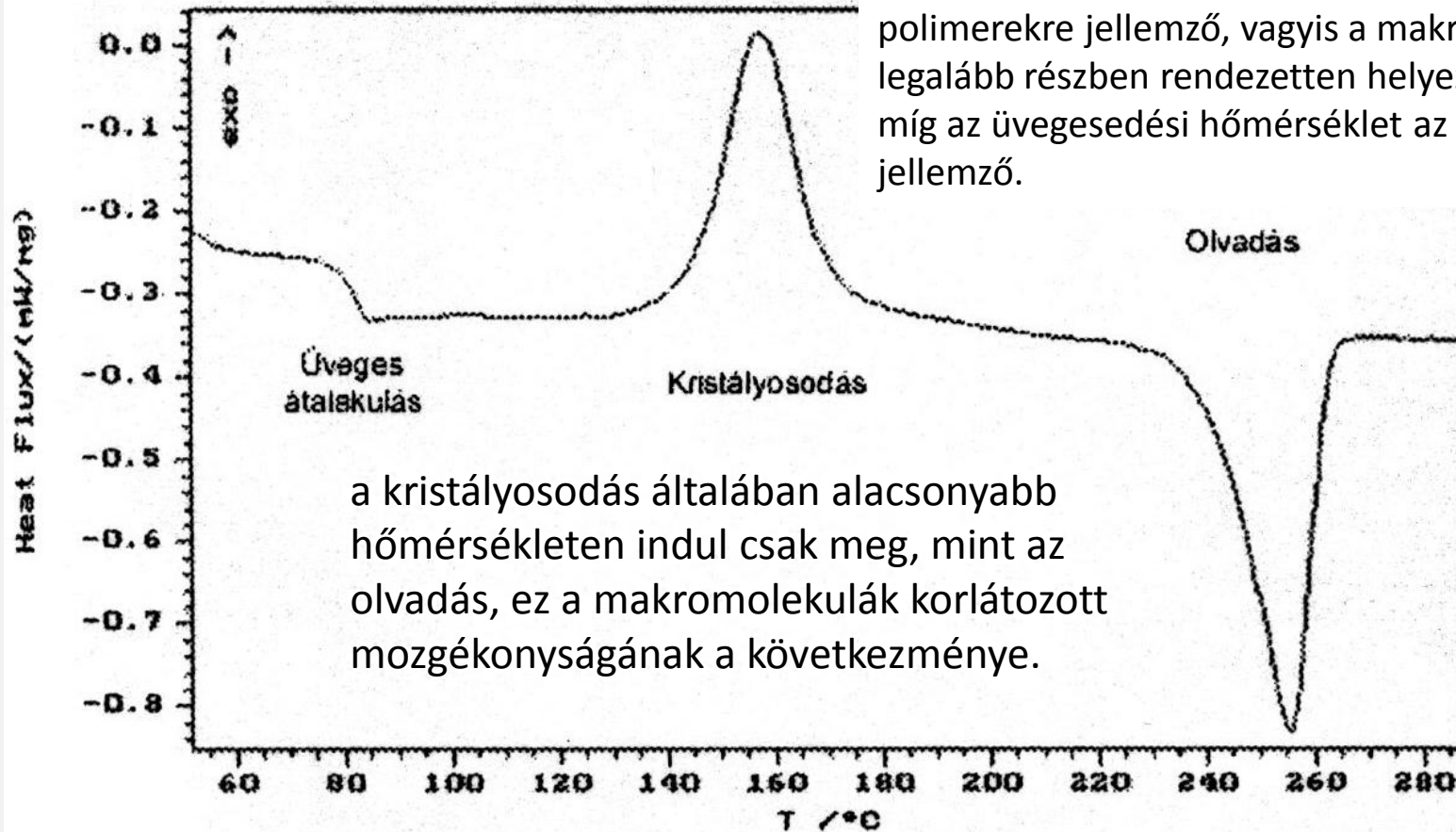
# DSC berendezés





# Olvadék állapotban befagyasztott PET

Az olvadáspont ( $T_m$ ) a részlegesen kristályos polimerekre jellemző, vagyis a makromolekulák legalább részben rendezetten helyezkednek el bennük, míg az üvegesedési hőmérséklet az amorf polimerekre jellemző.



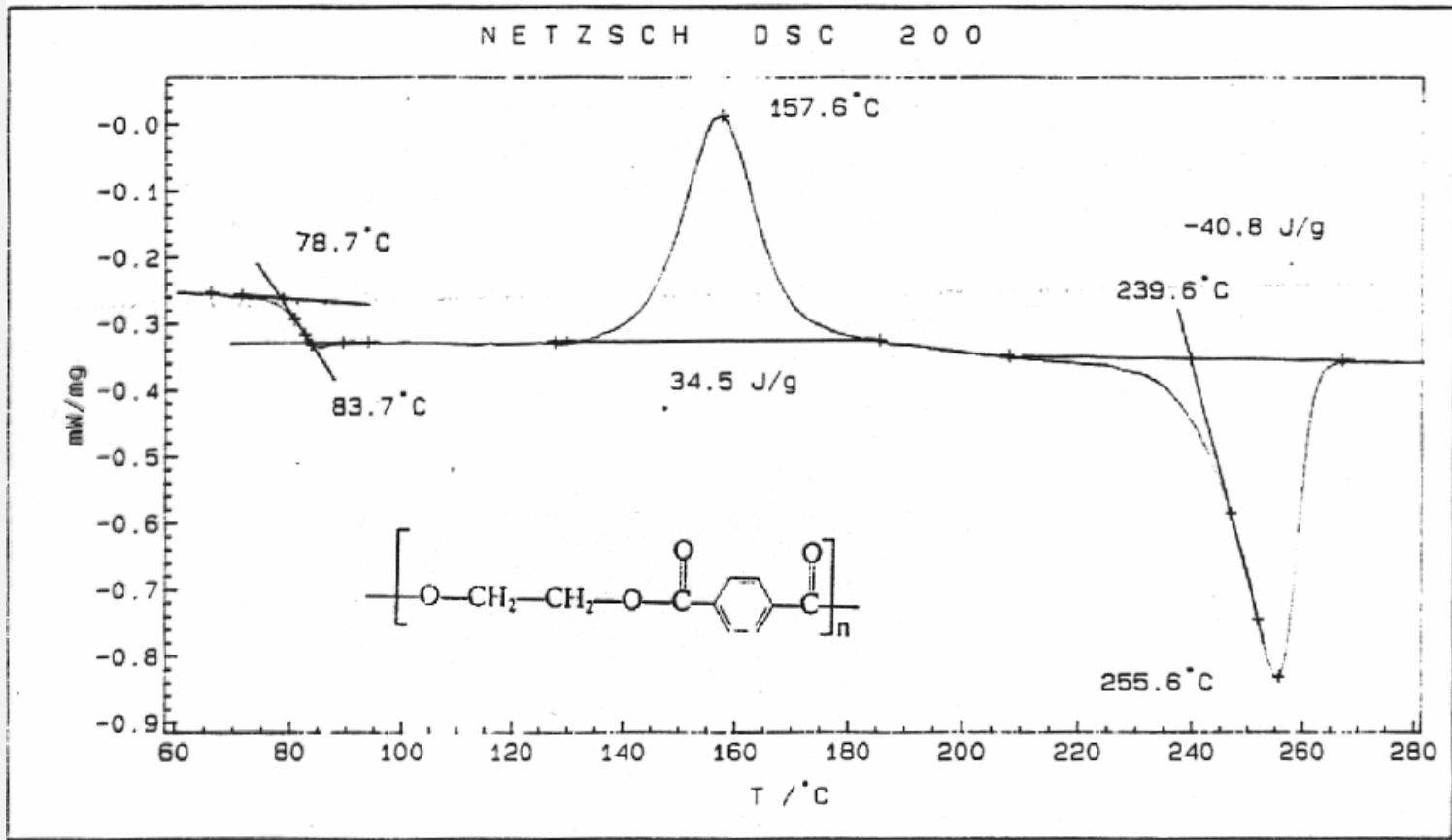
a kristályosodás általában alacsonyabb hőmérsékleten indul csak meg, mint az olvadás, ez a makromolekulák korlátozott mozgékonyágának a következménye.

$T_g$  függ a fűtési sebességtől

# DSC görbe értelmezése

Olvadáskor endoterm, kristályosodáskor exoterm csúcsot kapunk, és hagyományosan a **csúcshőmérsékletet tekintjük az átmenet hőmérsékletének.**

Az üvegesedés nem elsőrendű fázisátmenet, ott a hőkapacitás változik meg a hőmérséklet függvényében, és egy lépcsőt látunk a görbén.



Poli-(etilén-tereftalát) (PET) DSC görbéje

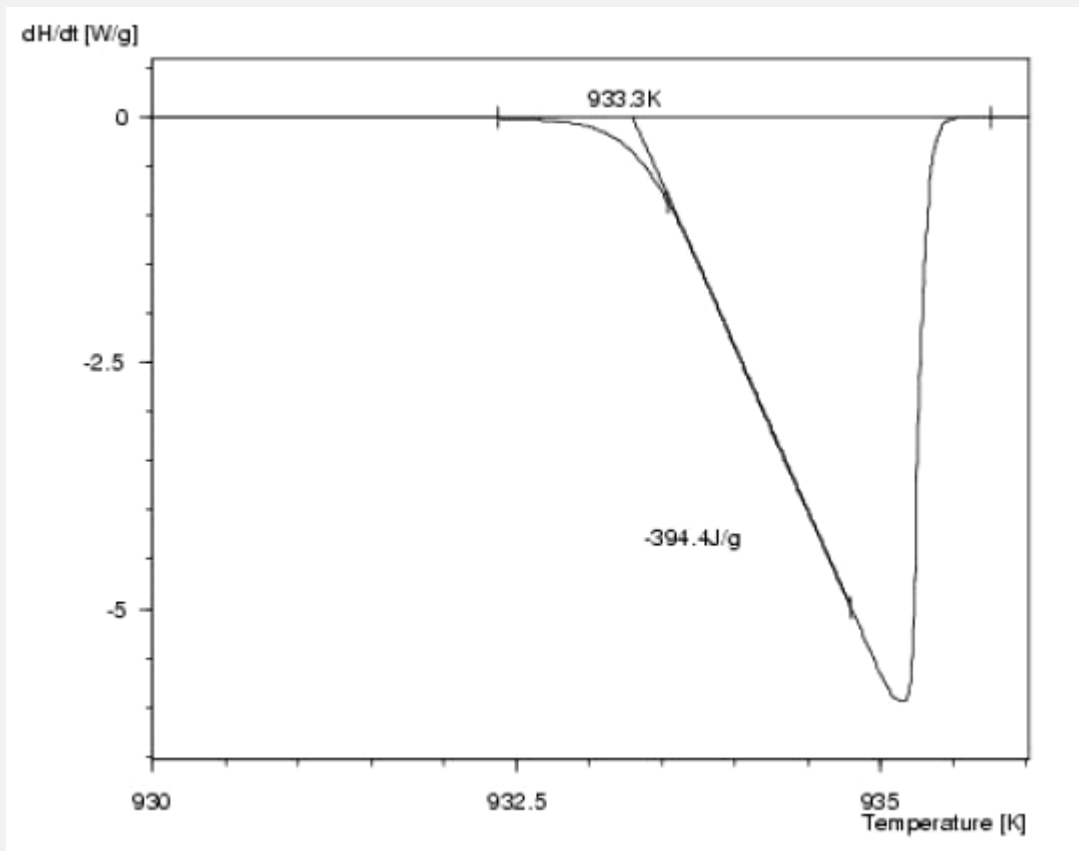
A csúcsok helyzetéből és alakjából következtetni lehet

- a lezajlott átalakulások jellegére,
- Meghatározhatók pl. átalakulási hőmérsékletek, az átalakuláshoz szükséges hő, az átalakulás aktiválási energiája..

A módszer ELŐNYE:

- Kis anyagmennyiséget (*10-100 mg*) igényel,
- gyorsan, széles hőmérséklettartományban ad információt a lejátszódó folyamatokról.

# Olvadáspont meghatározás



Az **olvadáspont** a csúcs felfutó részének állandó meredekségű szakaszára illesztett egyenesnek az alapvonallal való metszete

Az olvadáshő a  $w(t)$  görbe idő szerint integrálja a minta tömegével normálva. A fajhőt ismerve a vizsgált **minta kristályossága kiszámítható.**

# Olvadási folyamat, kristályossági fok meghatározás

Az endoterm olvadási csúcs alakja, hőmérséklettartománya, nagysága a polimer rendezettségének, kristályosodási fokának függvénye. Ismerve a 100%-osan kristályos polimer olvadási entalpiáját, megmérve a minta olvadási entalpiáját, a kristályosodási fok számolható:

$$X = \frac{\Delta H_{\text{mért}}}{\Delta H_{100\%}} * 100$$

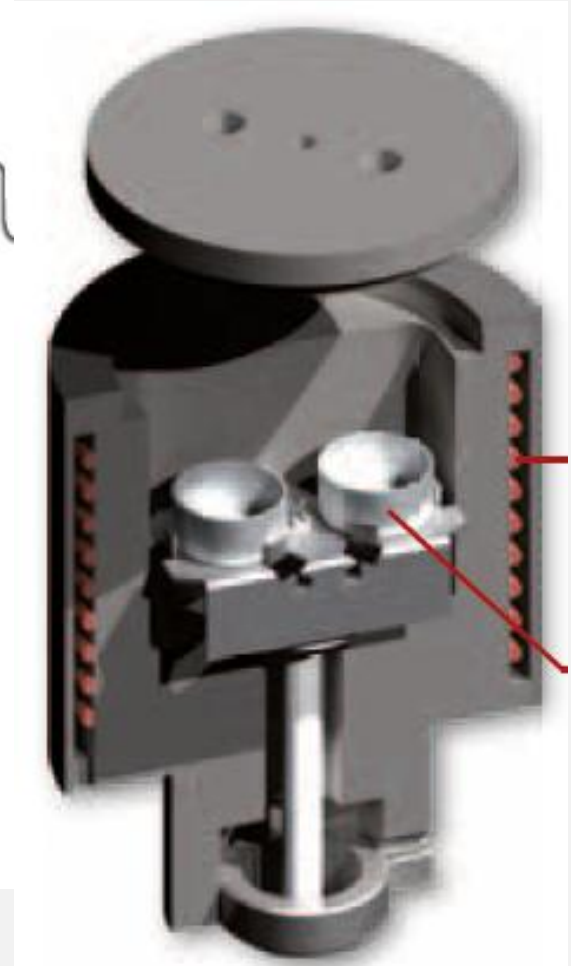
Ahol:

x [%] a vizsgált minta kristályossága,

$\Delta H^m$  a bemért anyag fajlagos olvadáshője [J/g],

$\Delta H^{100\%}$  pedig a *teljesen* (100 %) kristályos polimer fajlagos olvadáshője.

# DSC berendezés





# DSC berendezés műszaki adatai

## Specifications

Temperature range	Ambient to 700 °C
With cooling accessories	-170 °C to 500 °C (Liquid Nitrogen Accessory) -70 °C to 400 °C (Cryothermostat)
Programmable temperature scanning rate (heating and cooling)	0.01 to 100 °C.min <sup>-1</sup>
Cooling time	12 min (500 °C to 100 °C) Air 5 min (100 °C to 0 °C) Cryothermostat 6 min (200 °C to 25 °C) Liquid Nitrogen Accessory 12 min (25 °C to -100 °C) Liquid Nitrogen Accessory
RMS Noise (200°C)	1.5 µW
Resolution	0.8 µW
Time constant	3 s
Gases	Included gas switch from gas A to gas B
Crucibles	30 µl, 100 µl aluminum, alumina, Incoloy, etc.
Pressure (non controlled)	High pressure crucible (up to 500 bars / 7255 psi at 600 °C)
Weight	37.4 kg (82.5 lbs)
Dimensions (Height / Width / Depth)	40 / 53 / 58 cm (15.7 / 20.9 / 22.8 in)
Power requirements	230 V - 50/60 Hz

# Jellemző átmeneti hőmérsékletek

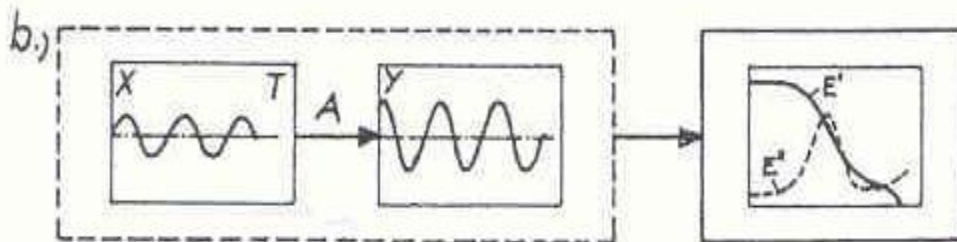
		T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
Poli(dimetil-sziloxán)	PDMSI	- 122	- 98	- 40
Polietilén (kis sűrűségű)	PE-LD	- 125		118
Polietilén (nagy sűrűségű)	PE-HD			134
Polipropilén	PP	- 10		170
Poli(vinil-acetát)	PVAc	28		
Nylon 66	PA66	45		264
Nylon 6	PA 6	54		225
Poli(etilén-tereftalát)	PET	79	158	260
Poli(vinil-klorid)	PVC	81		
Poli(vinil-alkohol)	PVA	85		
Poli(fenilén-szulfid)	PPS	85	122	278
Polisztirol	PS	95		
Poli(metil-metakrilát)	PMMA	105		

# Termomechanikai görbék

Egy, vagy több mechanikai anyagjellemző a hőmérséklet fgv-ben.



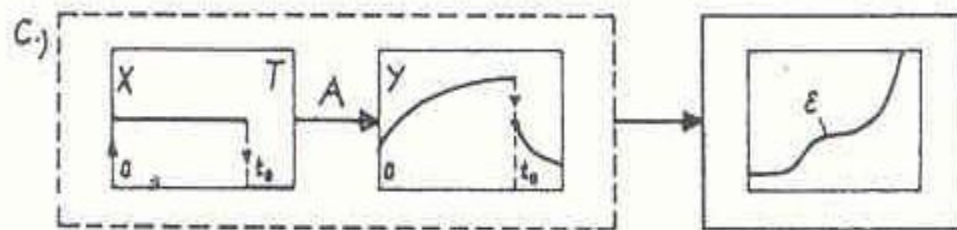
Adott terhelés, ill. terhelési sebesség által meghatározott gerjesztés mellett, különböző hőmérsékleten méri a polimer választ



Meghatározási módok

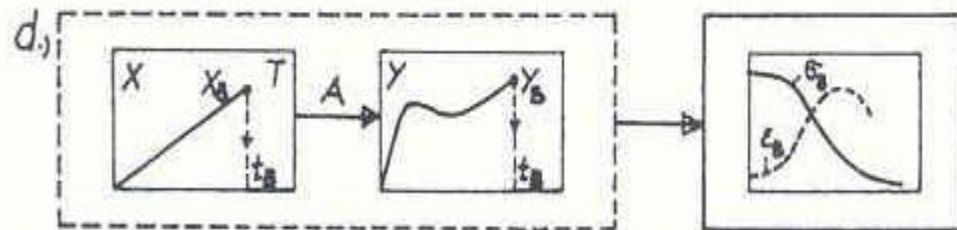
- **Dinamikus mechanikai analízátor (DMA)**

meghatározzák a dinamikus és a veszteségi modulust és a veszteségi tényezőt



- **Termomechanikai analízátor (TMA)**

Húzó, v. hajlító igénybev, a fizikai állapotok átmeneteit jól megjeleníti.



- **Szilárdsági vizsgálat különböző hőmérsékleten**

Szakítóvizsgálatot hőkamrával ellátott szakítógépen

**A polimerek mechanikai tulajdonságait öt alapvető tényező befolyásolja:**

- a terhelés időtartama,
- hőmérséklete,
- frekvenciája,
- feszültség és a
- deformáció.

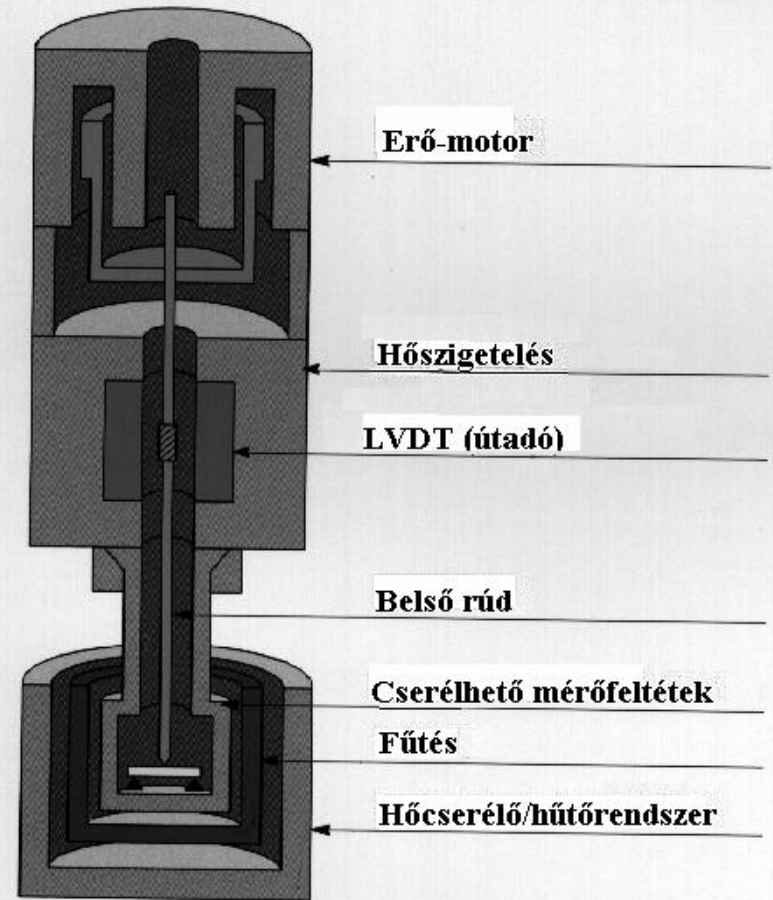
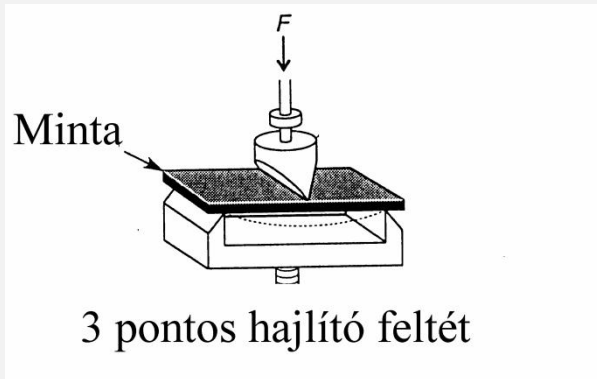
## **DMA vizsgálat:**

1. A mintára ható feszültséget és annak frekvenciáját konstans értéken tartjuk a vizsgálat időtartama alatt.
2. A minta hőmérsékletét meghatározott módon (általában az időben egyenletesen) változtatjuk, és mérjük a kialakuló deformációt.
3. Ezekből és a minta geometriai adatiból (a készülékállandók ismeretében) a polimer mechanikai jellemzői számíthatók.

A korszerű, számítógéppel összekapcsolt DMA készülékek a vizsgálati körülmények szabályozásán (terhelőerő, frekvencia, hőmérséklet) kívül elvégzik saját maguk kalibrálását (készülékállandók meghatározása), és nyers mérési adatok helyett azonnal (un. real time) a kiszámított mechanikai jellemzőket jelenítik meg.

# DMA berendezés fő egységei

1. belső rúd a hozzá kapcsolható mérőrendszerekkel (próbatest tartók)
2. a minta deformációját érzékelő út-távadó (LVDT, Linear Variable Differential Transformer)
3. a mintára ható erőt előállító lineáris motor (un. erő-motor),
4. a fűtő-hűtő egység.



A próbatestre a készülék **egy időben állandó (statikus) és egy változó (dinamikus) terhelést ad.**

Mind a statikus, mind a dinamikus **terhelés lehet:**

- **erőhatás jellegű** - pl. a próbatestben ébredőfeszültség - , vagy
- **deformáció jellegű** – a próbatest lehajlása/megnyúlása.

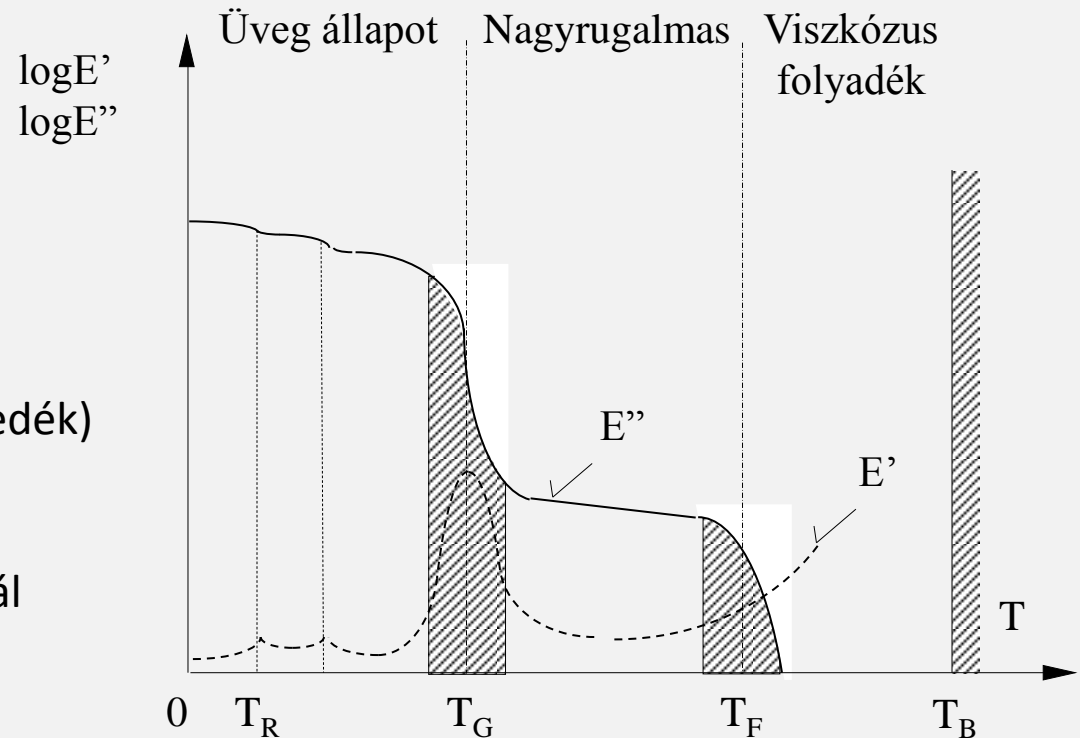
A kiválasztott statikus és dinamikus erőt vagy feszültséget, illetve a próbatest deformációjának amplitúdóját a DMA készülék a mérés során állandó értéken tartja.

Pl.: sztirol származékok (PS, BS, ABS), PVC, plexiüveg (PMMA)

az  $E^*$  komplex  
rugalmassági modulus  
vetületmodulusai.

$T_f$ : folyási hőmérséklet (üvegből ömledék)

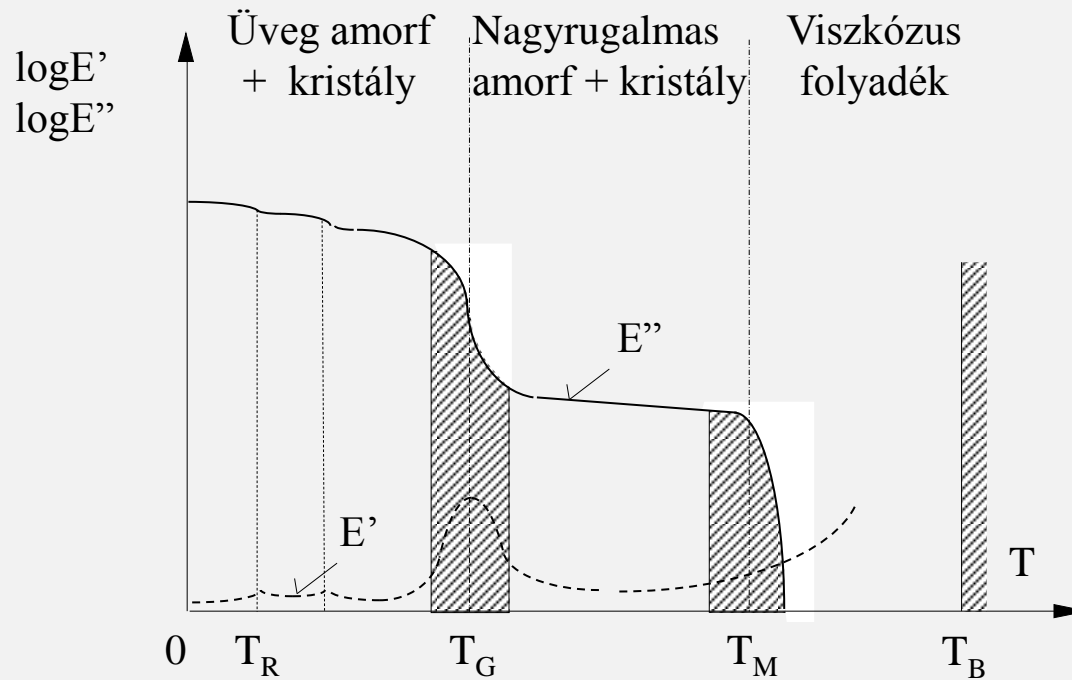
- $T < T_g$  : csak „rezgés”
- $T_g < T < T_f$ : mikro Brown mozgás
- $T > T_f$ : makro Brown mozgás dominál



**Tg definíciója:** az a molekulaszervezettől függő  $T$ , amely felett szegmensmozgás lehetséges.



# Kristályos anyag DMA görbéje



**$T_m$  olvadáspont:** (általában széles)  $T$  tartomány, amelyben a kristályosság megszűnik.