



SZÉCHENYI ISTVÁN

EGYETEM

Anyagtudományi és Technológiai

Tanszék

MéRNÖKI ANYAGOK

NGB_AJ001_1

Polimerek



A nem fémes szerkezeti anyagokat két csoportba oszthatjuk.

Ezek:

- **szerves** (karbon bázisú) nem fémes szerkezeti anyagok vagy **polimerek**
- a **szervetlen** nem fémes szerkezeti anyagok vagy **kerámiák**



Szerves nem fémes szerkezeti anyagok vagy polimerek

A polimer olyan **hosszúlán-cú vegyület**, amelyben tipikusan **sok ezer elemi építőegység** (monomer) kötődik egymáshoz elsődleges kémiai kötéssel.

Lehetnek:

- **Természetes (fehérjék) és**
- **mesterséges polimerek azaz műanyagok**
 - Természetes alapú (gumi, bitumen, linóleum)
 - Mesterséges (kőolajból)



Laboratóriumi kísérletek 1838-tól

Victor Renault - PVC

Goodyear - gumit (vulkanizált kaucsuk),
linóleum és a műbőr

John Wesley Hyatt (1869) – modern műanyagipar kezdete

az elefántcsont biliárdgolyók kiváltására

cellulóz nitrát (celluloid) - üzemésítette és kereskedelmi forgalomba hozta

Az első szintetikus műanyag: 1907-ben Leo Bakeland (Bakelit),

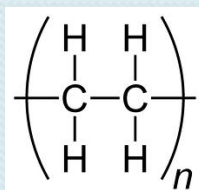
XX. század második felétől a műanyagfejlesztés, gyártás és alkalmazás **ugrásszerű növekedésnek** indult (II. világháború!).



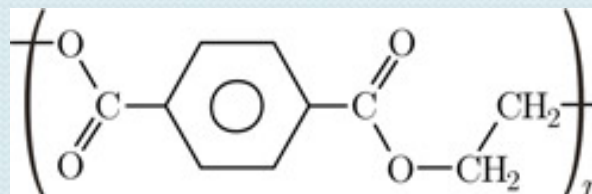
Polymer – poly meros („sok rész)

Dr. Hermann Staudinger (1922): szerves anyagok vázát hosszú molekulaláncok képezik – műanyagok: makromolekula

A **műanyagok** kisebb molekulákból, **monomerekből** felépített makromolekulák (ismétlődési szám több mint 1000) összessége.

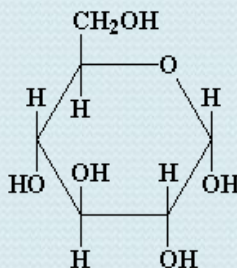


PE



PET

Monomer:
 $C_6H_{12}O_5$



$n=1$

$n=2$

$n \approx 100$

$n > 1000$



Hővel szembeni viselkedés alapján, feldolgozhatóság és alakíthatóság:

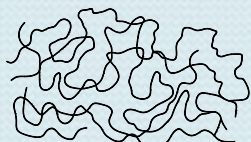
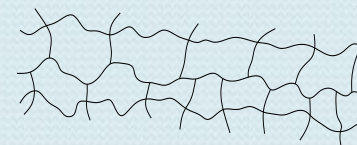
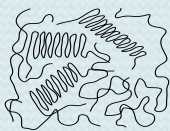
- Hőre lágyuló (85-90%-a a termelésnek)
- Hőre nem lágyuló

Tulajdonságok alapján:

- Tömegműanyagok
- Műszaki műanyagok
- Különleges tulajdonságú műanyagok



Hőre lágyuló műanyagok (amorf/részben kristályos)	Térhálósított hőre lágyuló műanyagok	Elasztomerek	Hőre nem lágyuló műanyagok (duromerek)
nem térhálós	ritkán térhálós		sűrűn térhálós
olvasztható oldódó	olvasztható oldódó	nem olvasztható nem oldódó	nem olvasztható nem oldódó
képlékenyen alakítható	gumi-elasztikus		képlékenyen nem alakítható
magas E-modulusz	alacsony E-modulusz		magas E-modulusz





- Ha **csak egy irányban a szál irányában van elsődleges, vegyérték kapcsolat** a szálak egymáshoz laza molekulák közötti erővel (Van der Waals) kapcsolódnak. Ezek a másodlagos kötések a hőmérséklet hatására felszakadnak, a műanyag meglágyul.

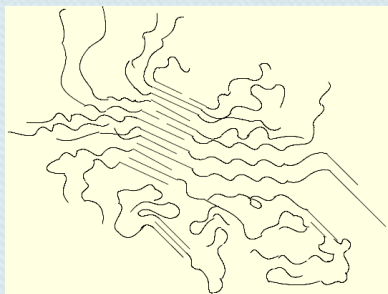
Fajtái:

- **Amorf**



PVC, PS, SAN, ABS, PMMA, PC

- **részben kristályos**

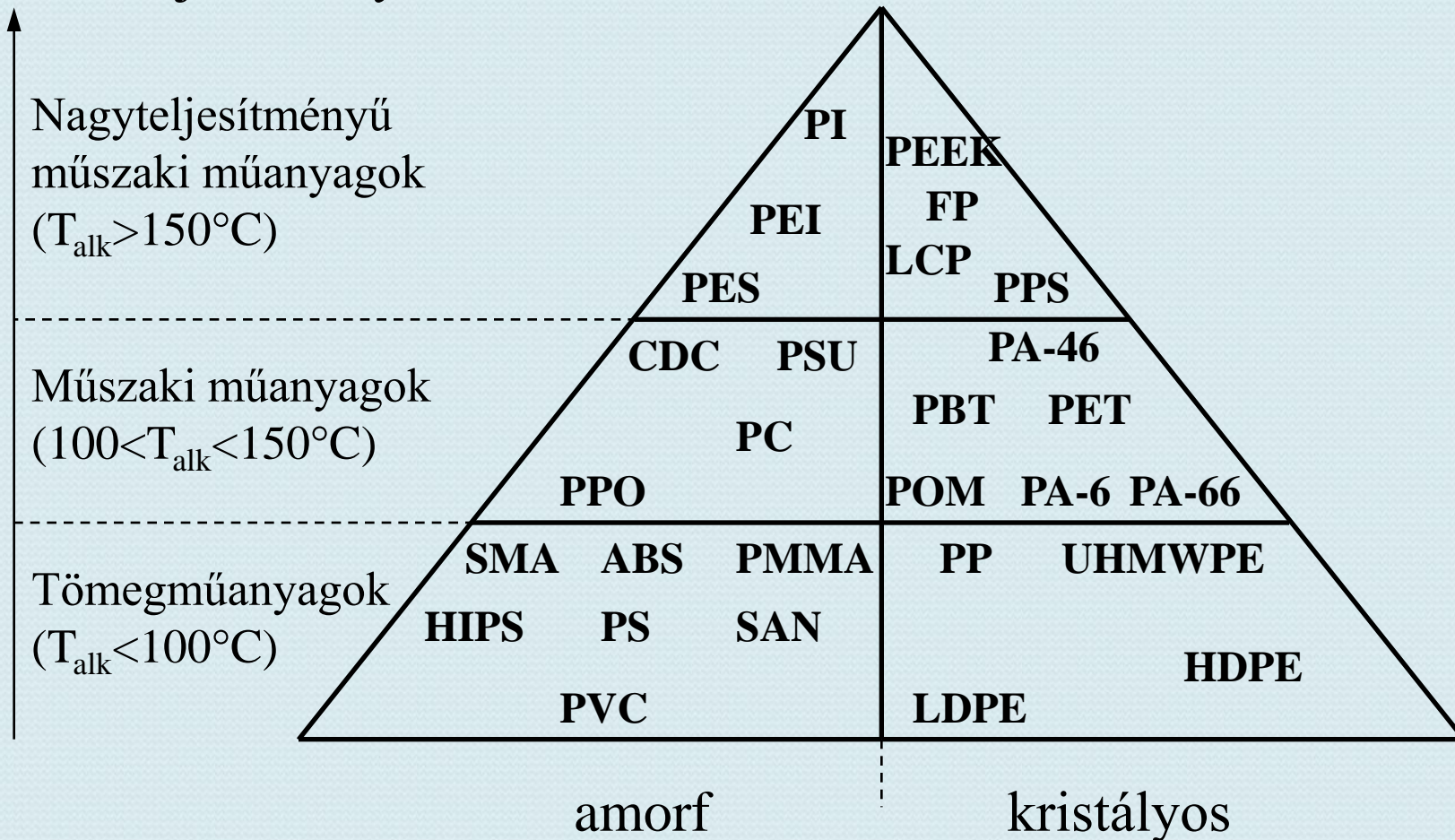


LDPE, HDPE, LLDPE, PP,
PA, POM, PET



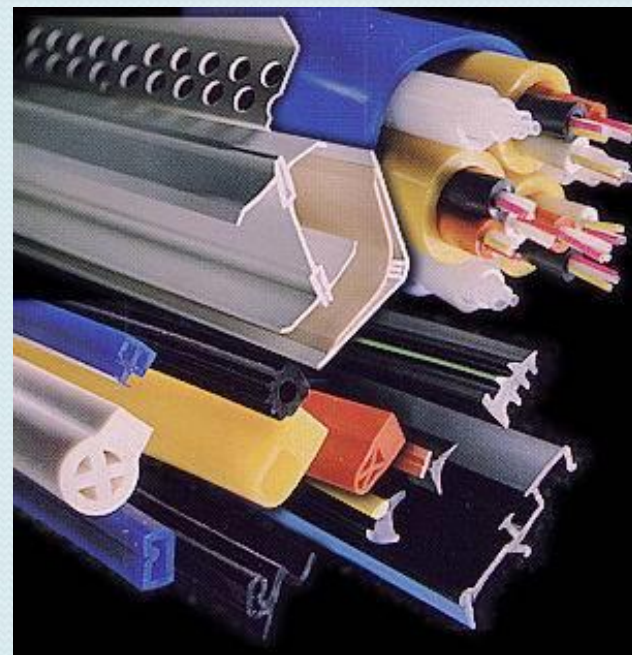
Polimer piramis

ár+teljesítmény





- A térben ritkán hálósodott polimereket rugalmas műanyagoknak, **elasztomereknek** nevezik. A főlánc néhány száz atomjára egy keresztkötés jut, így lehetővé válik az egész polimerháló mozgása. Ennek eredményeként a műanyag rugalmas. Pl. PUR, szilikon, sztirolbutadien gumi





Hőre nem lágyuló, duroplasztok

- Ha az óriásmolekulák minden irányban valódi vegyérték kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, a térben három dimenziós háló alakul ki. Ezt **térhálós szerkezetnek** nevezzük. Az ilyen anyagok hővel szembeni viselkedése irreverzibilis.





A polimerek fizikai állapotai

A **fizikai állapotok** kis molekulatömegű anyagok esetében nem léteznek, ezek a **polimerekre jellemzőek**:

azonos fázisállapotú, de fizikai szerkezetében és a molekulaláncok hőmozgásának típusában eltérő polimer állapotok jellemzése.

Egy részecske hőmozgása:

Mikro-Brown típusú, ha az a részecske rögzített tömegközéppontja körül történik.

Makro-Brown típusú, ha a részecske haladó mozgást is végez, vagyis elmozdul a tömegközéppontja.

Tehát az egyes fizikai állapotokat a belső energia nagysága, a hőmozgás mértéke határozza meg.



Négyféle polimer fizikai állapot van.

- Amorf polimer - három egyfázisú fizikai állapot
 - (1) **üvegszerű,**
 - (2) **nagyrugalmas,**
 - (3) **viszkózan folyós (ömledék).**
- A negyedik a kristályosodásra képes anyag
 - (4) **(részben) kristályos** fizikai állapota tekinthető, mely kétfázisú.



Üvegszerű f. állapot: A molekulaláncok és főágak befagytak, még mikro-Brown mozgást sem végeznek. Nagy merevség, szilárdság, külső erő hatására energiarugalmas deformáció dominál

Nagyrugalmas f. állapot: Mikro-Brown mozgás, molekulák tömegközéppontja rögzített, nagymértékű reverzibilis deformáció

Viszkózan folyós f. állapot: A molekulák egymáshoz képest elmozdulnak, Makro-Brown mozgás, rugalmas deformáció.

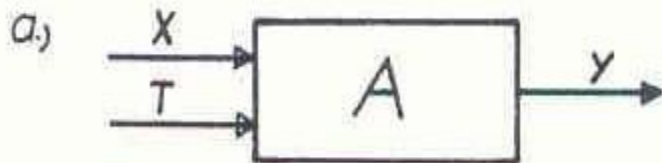
Az egyes állapotok közötti átmeneti hőmérsékletek jelentősége:

Meghatározzák a polimerek feldolgozhatóságát és alkalmazástechnikai jellemzőit.

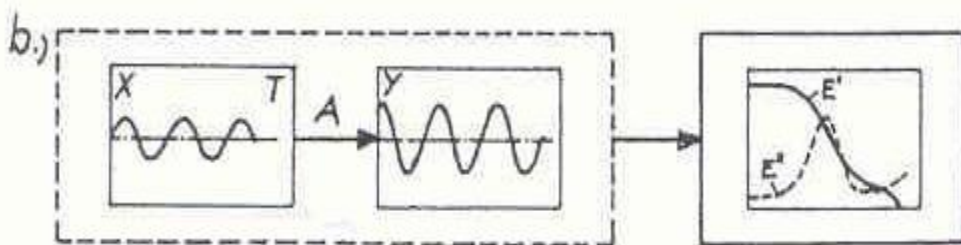
Az egyes állapotokban mutatott viselkedést, az átmeneteket a termomechanikai görbék írják le.

Termomechanikai görbék

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

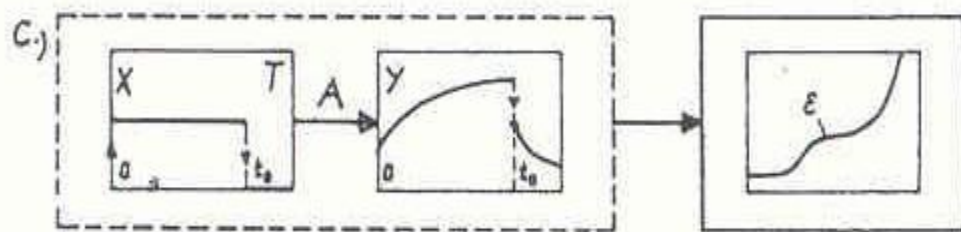


Adott terhelés, ill. terhelési sebesség által meghatározott gerjesztés mellett, különböző hőmérsékleten mérjük a polimer választ

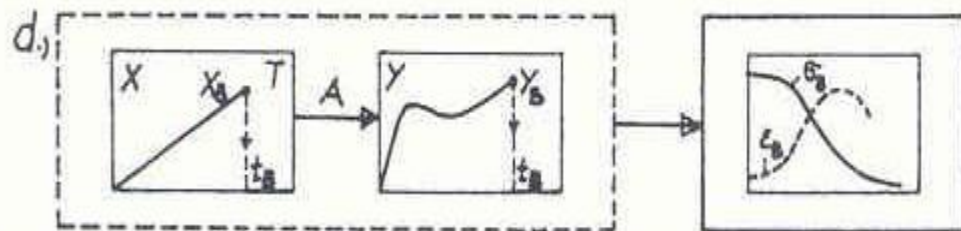


Meghatározási módok

- **Dinamikus mechanikai analizátor**
meghatározzák a dinamikus és a veszteségi moduluszt és a veszteségi tényezőt



- **Termomechanikai analizátor**
Húzó, v. hajlító igénybev, a fizikai állapotok átmeneteit jól megjeleníti.



- **Szilárdsági vizsgálat különböző hőmérsékleten**

Szakítóvizsgálatot hőkamrával ellátott szakítógépen

Amorf termoplasztikus polimerek DMA görbéje

Tanszék

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

az E^* komplex rugalmassági modulus vetület modulusai

E' : tárolási v. dinamikus mod.

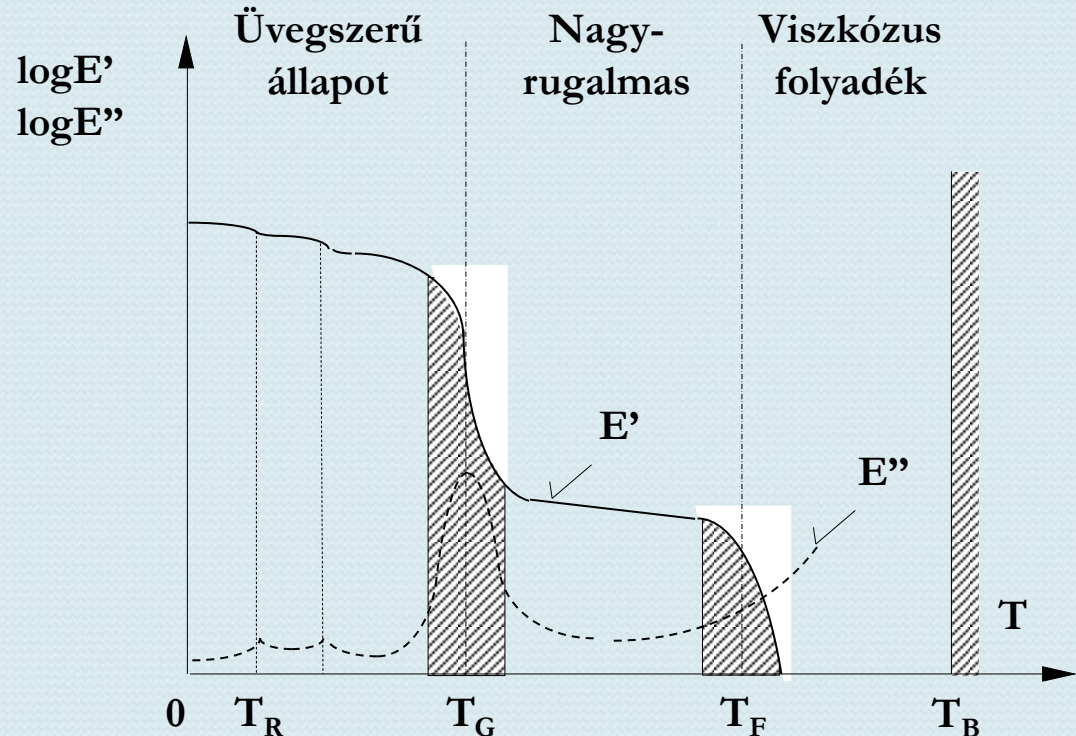
E'' : veszteségi mod.

T_R : ridegedési hőfok

T_G : üvegedési hőmérséklet

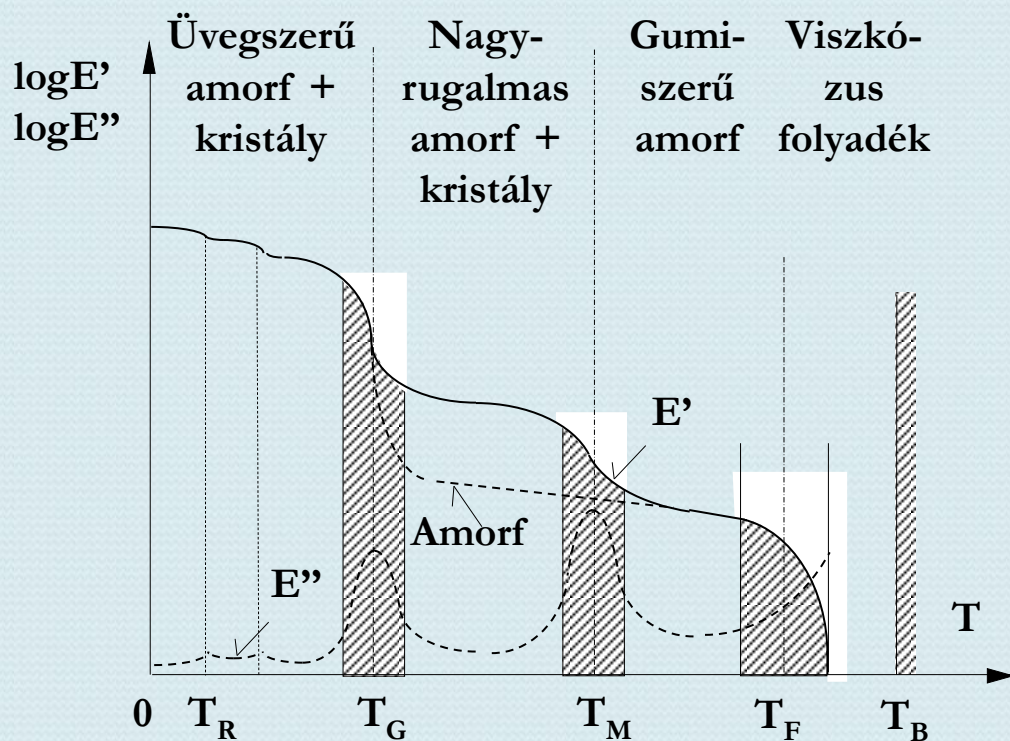
T_F : folyási hőmérséklet

T_B : bomlási hőmérséklet

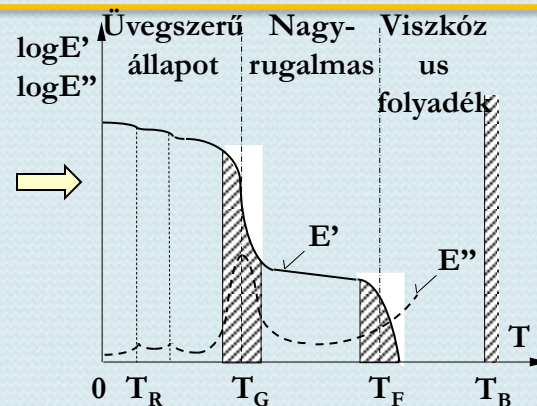


Részben kristályos anyagok DMA görbéi

$(T_M < T_F)$ Pl.: politrifluorklóretilén.



Amorf →



T_R: ridegedési hőfok

T_G: üvegedési hőmérséklet

T_M: kristályolvadási hőmérséklet

T_B: bomlási hőmérséklet

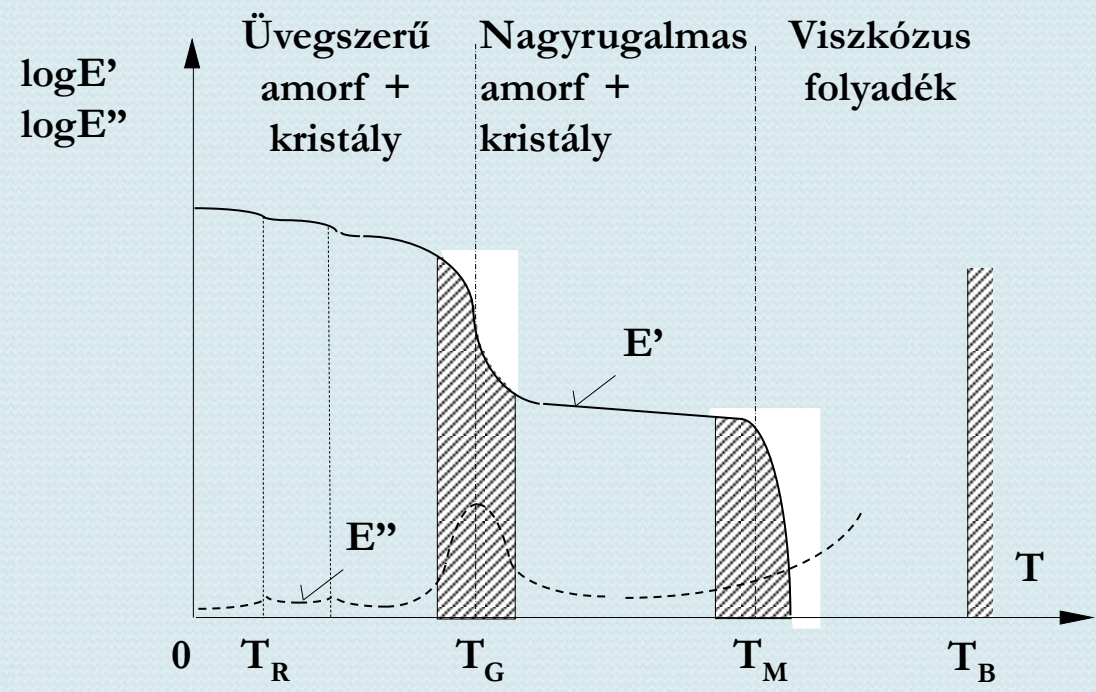


Részben kristályos anyagok DMA görbéi

Ianszék

$$(T_M > T_F)$$

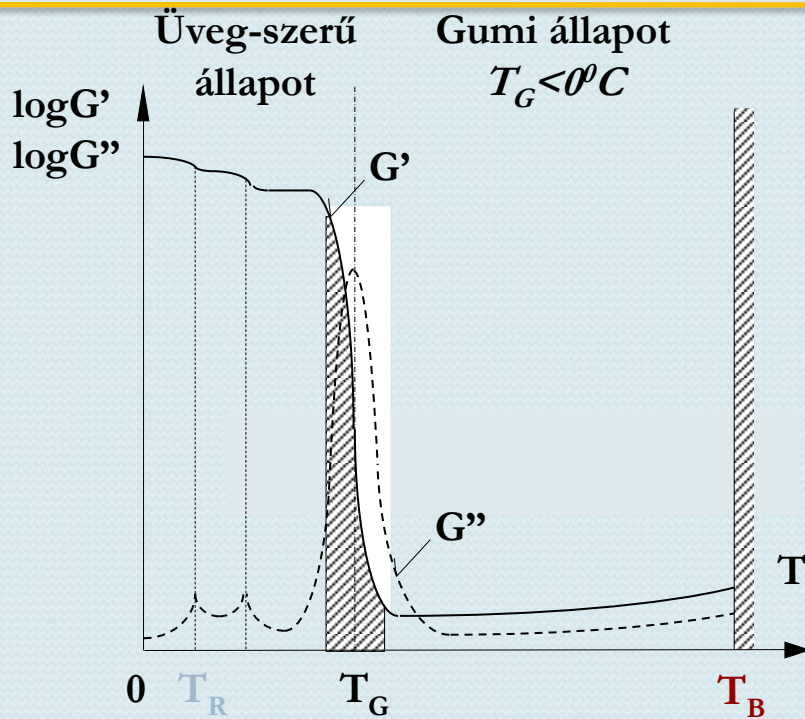
Pt.: poliolefinok (PE,PP), polamidok, poliészterek, poliformaldehidek.



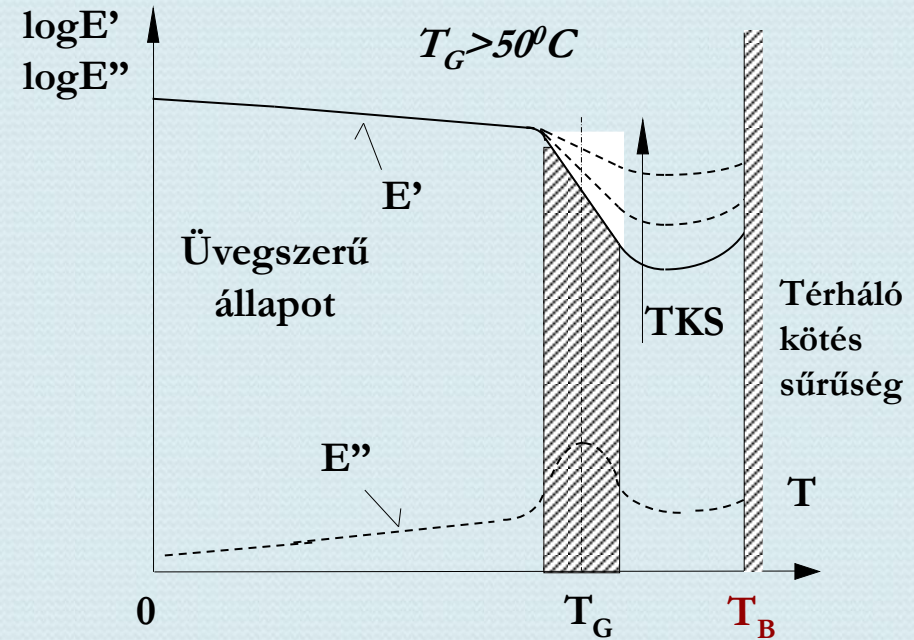
- T_R : ridegedési hőfok
- T_G : üvegedési hőmérséklet
- T_M : kristályolvadási hőmérséklet
- T_B : bomlási hőmérséklet

Gyengén és sűrűn térhálós polimerek DMA görbéi

Ianszék



Elastomer: 1-10% kéntartalmú kaucsuk, gyengén térhálós PU, szilikongumi



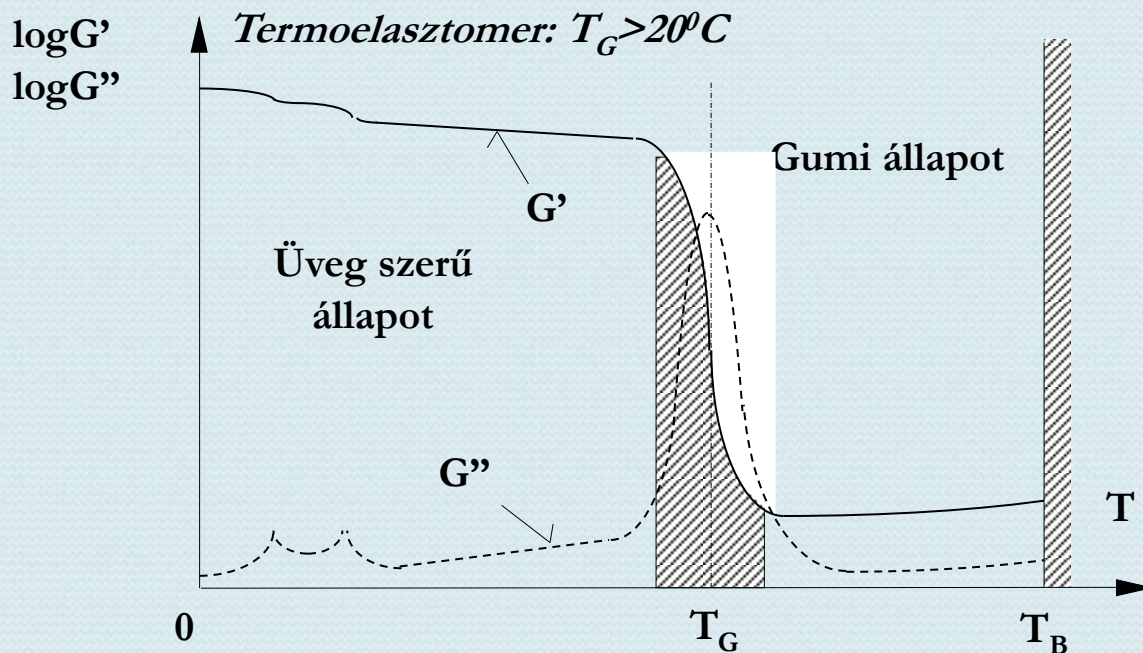
Duromer: poliészter-, epoxi-, fenol- és szilikongyanták.

T_R : ridegedési hőfok
 T_G : üvegedési hőm.
 T_B : bomlási hőm.



Termoplasztikus elasztomerek DMA görbéi

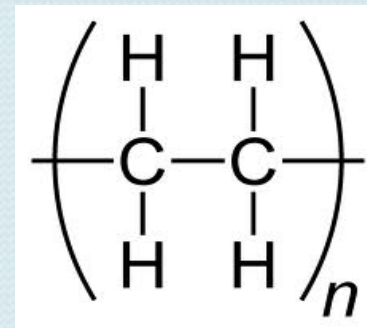
Pl.: >10% kéntartalmú kaucsuk, ritka térhálós PE.



T_G : üvegedési hőmérséklet.
 T_B : bomlási hőmérséklet.



- A **polimerizáció során** a monomer molekulák melléktermék keletkezése nélkül gyors láncreakcióban kapcsolódnak egymáshoz. pl. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ az etilén a polietilén PE alapanyaga.



A **polimerizációval láncmolekulás szerkezet alakul ki**. Így állítják elő pl. a polipropilént PP, a polivinilcloridot PVC, a polisztirolt PS. a politetrafluoretilent a PTFE stb.



- A **polikondenzáció** estében a monomerek melléktermék legtöbbször víz képződés mellett kapcsolódnak össze. pl. a poliamid PA, a polikarbonát PC, a polietiléntereftalát PET stb.



- A **poliaddícióban** a kapcsolódást funkciós csoportok hozzák létre. pl. poliuretán PUR, epoxigyanták stb.

A makromolekulák kémiaiilag különböző molekulákból (két- vagy többfunkciós alapvegyület) jönnek létre lassú, lépcsős reakcióval,



hőre lágyuló műanyagok:

- *por vagy granulátum formában*

hőre nem lágyuló műgyanták

- *por vagy folyékony félkész-termékként*

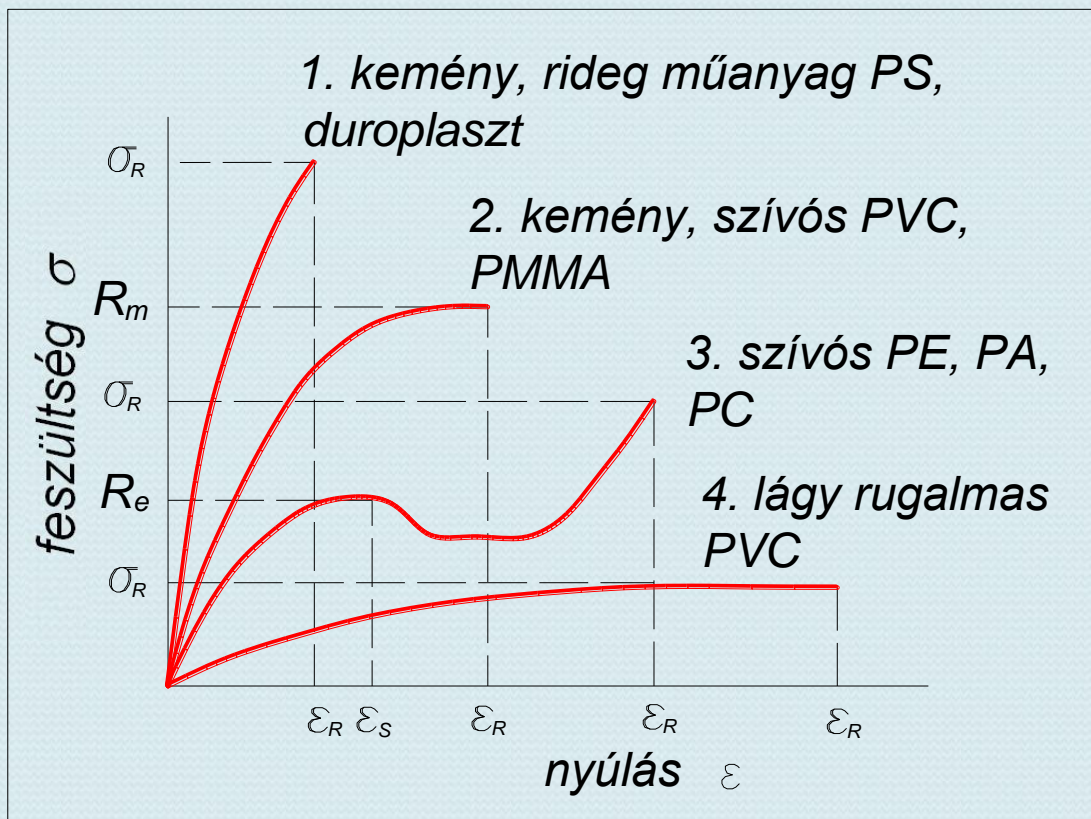


A feldolgozásra kerülő alapanyagok tulajdonságait különböző adalékokkal javítják.

- A **stabilizátorok** :növelik a mű-anyagok fény- és vízállóságát, késleltetik az öregedésüket.
- Az **antisztatizáló szerek** (fémpor, korom) csökkentik a műanyagfelületek elektrosztatikus feltöltődését.
- A **csúsztatószer**ek a műanyagok könnyebb alakíthatóságát segítik elő.
- **Színezék** adagolására kizárólag esztétikai szempontból kerül sor.



A műanyagok mechanikai tulajdonságai





A feszültség-deformáció kapcsolat eltér a fémekétől

Jellemzi:

a feszültség-nyúlás kapcsolata nem lineáris

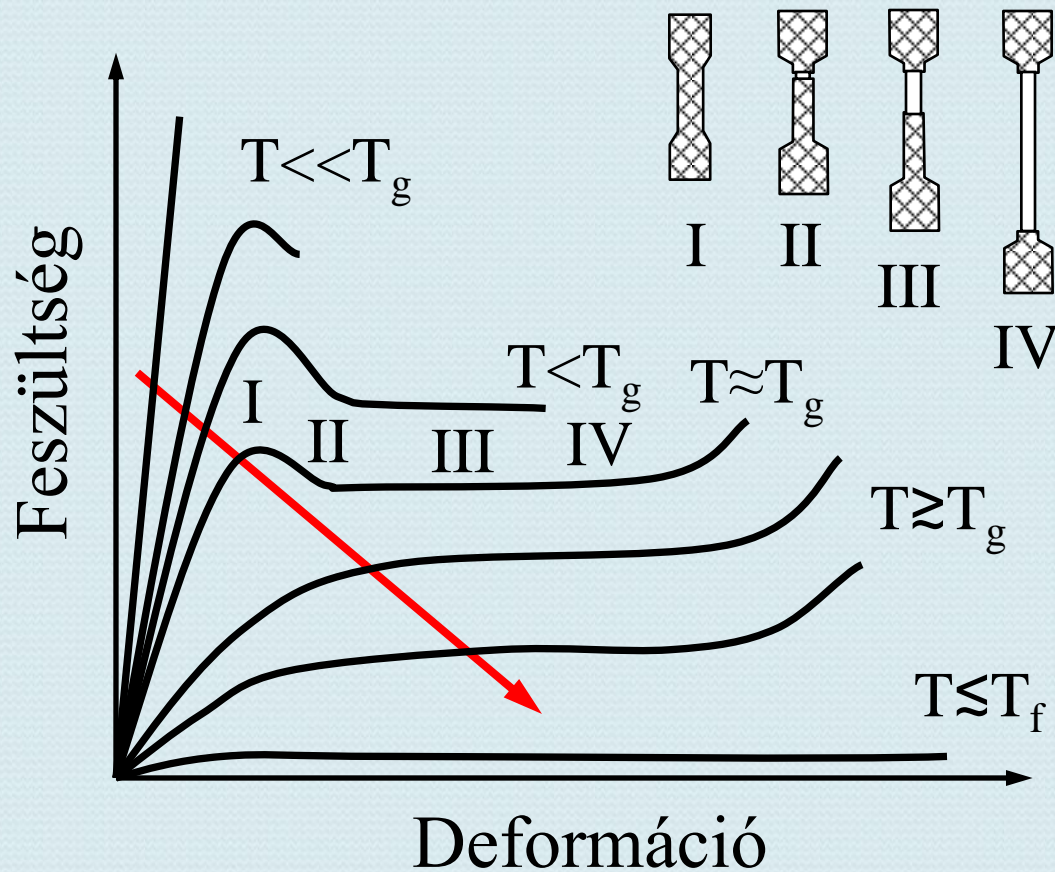
- függ a hőmérséklettől
- a terhelési szinttől
- az igénybevétel időtartamától



Amorf

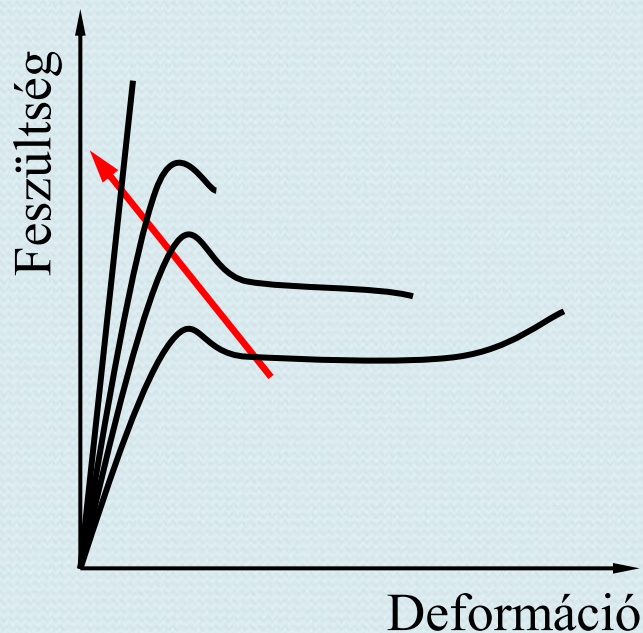
A meghatározott
értékeket befolyásolja

- a hőmérséklet



A meghatározott értékeket befolyásolja:

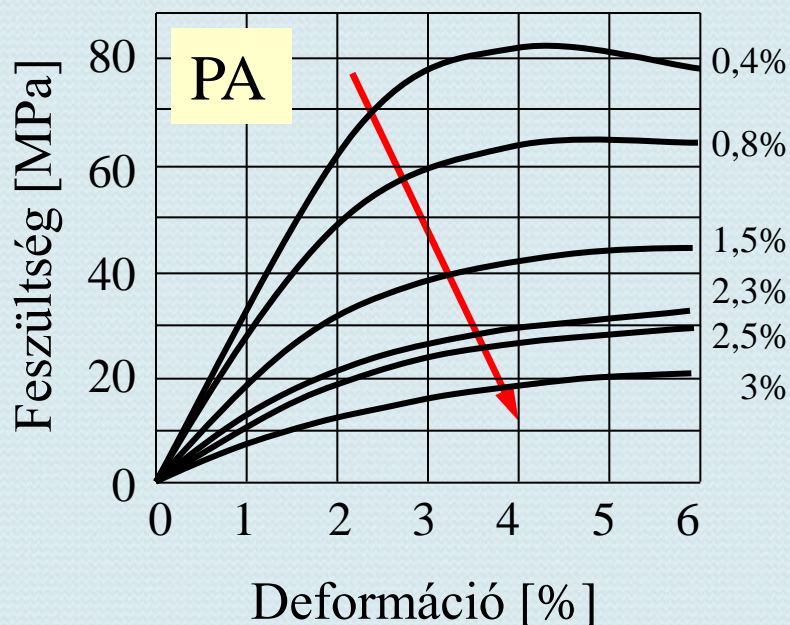
- az alakváltozás sebessége





A meghatározott értékeket befolyásolja:

- a nedvességtartalom





A nedvességtartalom hatása

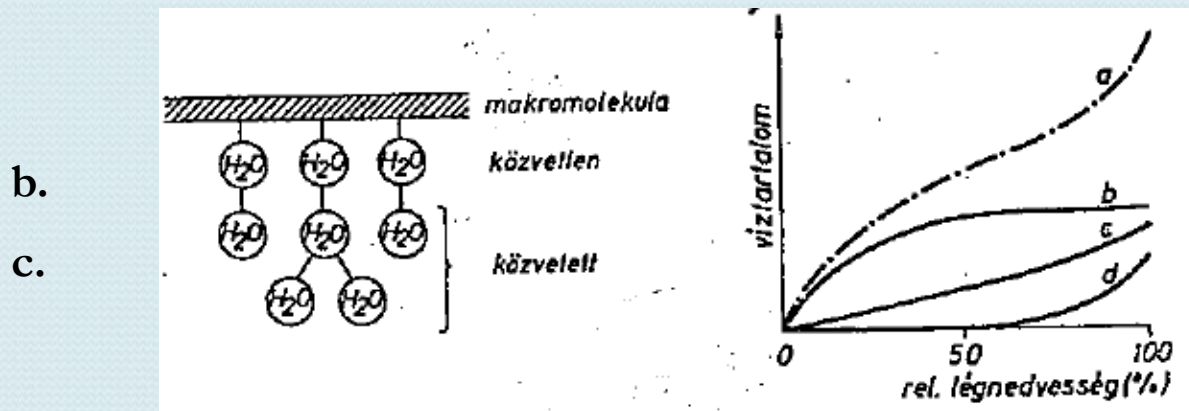
Egyes **polimerek** higroszkóposak (**nedvszívóak**), ez szorosan összefügg a szerkezeti felépítésükkel, molekuláikkal, azok geometriai elhelyezkedésével:

pl. cellulóz, PVA, PA

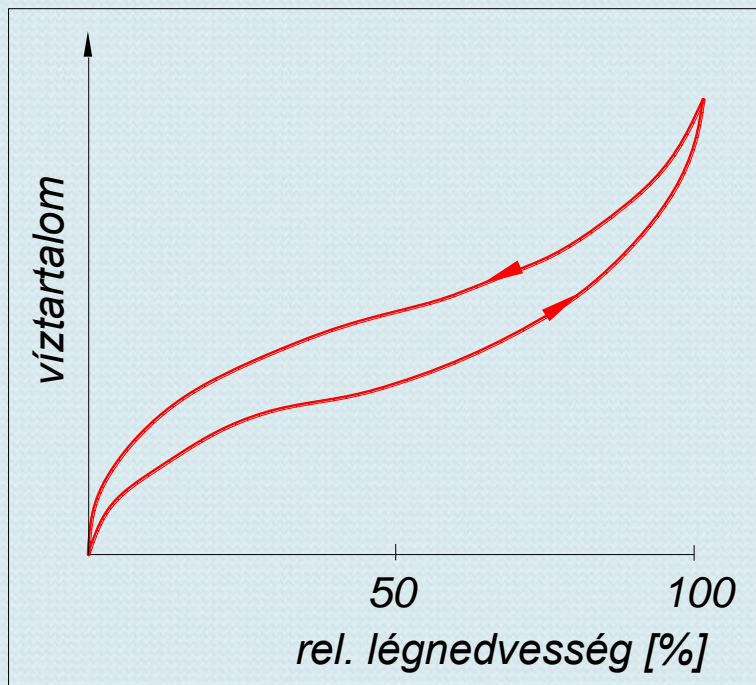
Hidrofil csoportjaik és a vízmolekulák között **intermolekuláris kötés**.

A **nedvességtartalom** elsősorban a **környezeti relatív légnedvesség** függvénye

a. Összegzett nedvességfelvétel

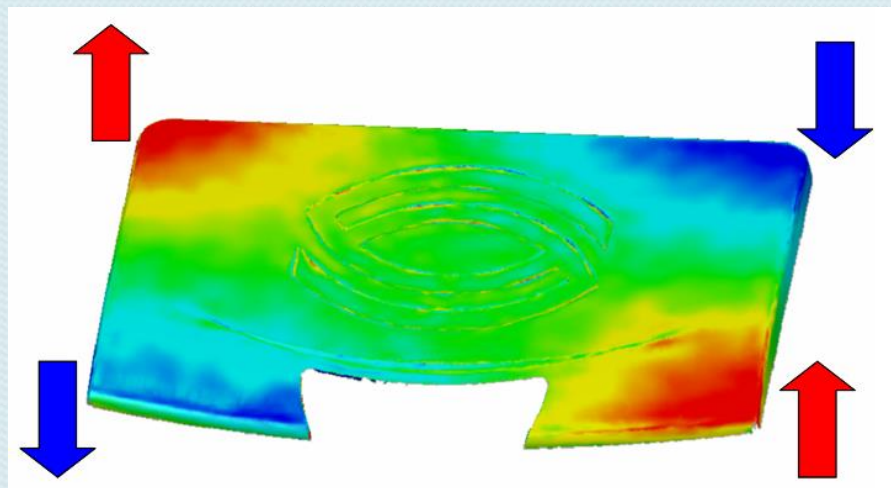


d. **Kapilláris vízfelvétel**, fizikai kötődés, kapilláris erők hatására a vízzel való közvetlen érintkezés alkalmával a szerkezet felszínén, majd a kapillárisokban (az anyag pórusain keresztül) történik a vízfelvétel.



ABS

alkatrész vetemedése H₂O felvétel miatt





A nedvszívó képességet befolyásoló tényezők

Meghatározó: **a polimer polárossága**

Apoláros polimerek: pl. PE, PP, PS...

Poláros polimerek: PA, PVA...

Nedvszívóképesség csökken:


- (i) molekulatömeg nő
- (ii) molekulák merevsége nő
- (iii) kristályos részarány nő
- (iv) amorf orientáció nő
- (v) vizsgálati hőmérséklet növekedésével

**Lágyító, szegmensmozgást
elősegítő hatás:**

- (i) Modulus csökken
- (ii) Deformabilitás nő
- (iii) Szilárdság csökken

Polimer anyag	Nedv.%
Üveg	0
PE	0
PP	0
PVC	0...0,5
PTFE	0
PAN	1...2,5
PVA	3,5...5
PES- lineáris	0,2...0,5
PA6, PA6.6	3,5...4,5
PU	1,5
Aramid-Kevlár	2...3
Nomex	4,5...5
PES- gyanta	> 3

20°C, 65% légnedvesség



A szárítás fontossága a műanyagfeldolgozásban

A műszaki műanyagokban visszamaradó nedvesség negatív hatásai:


- (i) Csökken a nyíróviszkozitás, fröccsöntéskor túltöltés vagy habosodás lehet
- (ii) Romlanak a termék mechanikai jellemzői és villamos átütési szilárdsága
- (iii) Felületi hibák, fóliafúvásnál nagyobb hibák is előfordulhatnak


Felületi nedvesség: könnyű eltávolítani, felületi csíkosodást okoz

Belső nedvesség: erős hatást gyakorol a mechanikai és villamos jellemzőkre, és mivel a diffúzió lassú folyamat, csak lassan távolítható el.

Műszaki műanyagok: PA, PES, PC.... (hidroxil-, karbonil-, amincsoportok....)

Poláros tömegműanyagok: PVA, EVA.....

Ismételt nedvesség-igénybevétele
(felvétel-leadás)  ridegedés **Pl. cipő bőr felsőrész
rugalmassága csökken,
bepedezik**

Faanyagok száraz helyen tárolása
+évszakokénti légned. Vált.  Felületi pórusok
bezáródnak **Vízszívóképesség
csökk. nemesedik,
tartóssága nő**

Jó nedvességelnyelés előnyös:

Polimer **(PA)siklócsapágyak**....Kenőanyagot tárol, és a kenés kimaradása esetén is normálisan üzemel.

Természetes polimerek jó duzzadása...Tűzoltó és egyéb tömlők vízhatlanságára



Nedvesség hatása a feldolgozásra

Hidroplasztikus viselkedés



nagyobb maradó alakváltozás jobb alakíthatóság

Pl. a term. polimerek, mint a gyapjú (hő+nedvesség)...alakrögzítés vasalással

Előnyös a PA6 és PA6.6 szálképzésénél:

Lágyító hatás miatt T_g csökken, 69-80°C helyett 20-25°C-on nyújtható (80 μ m-ről 6-10 μ m-re)



Adott igénybevétel hatására kialakuló alakváltozás:

$$\varepsilon_{\ddot{o}} = \varepsilon_r + \varepsilon_k + \varepsilon_m$$

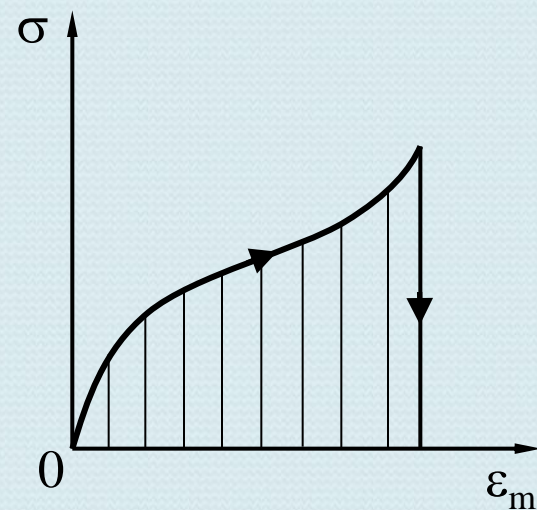
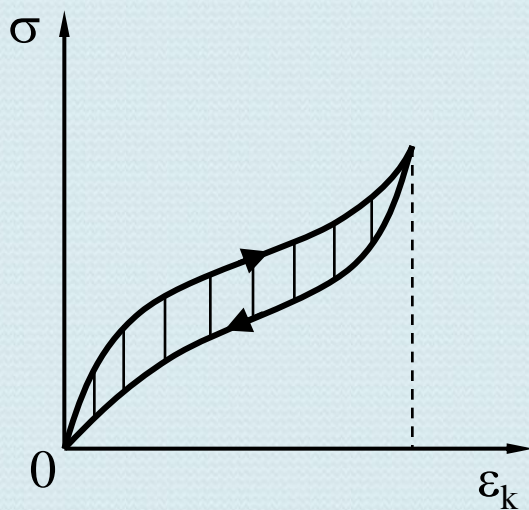
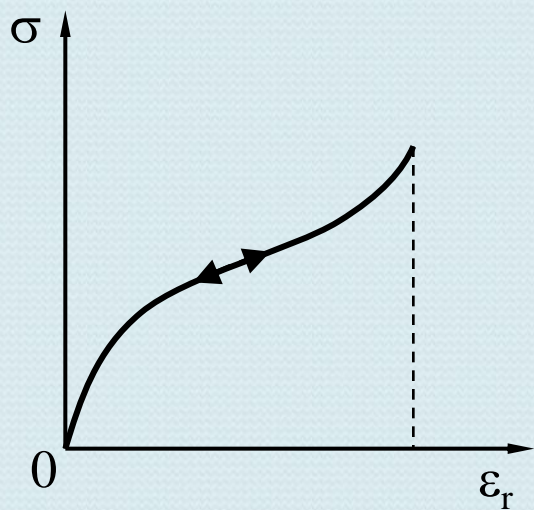
ε_r pillanatnyi rugalmas

ε_k késleltetett rugalmas


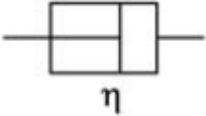
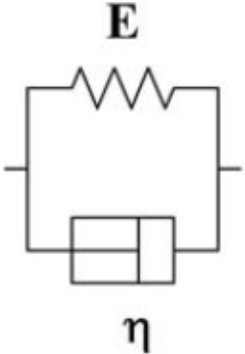
ε_m maradó alakváltozás



Összes alakváltozás az idő függvényében





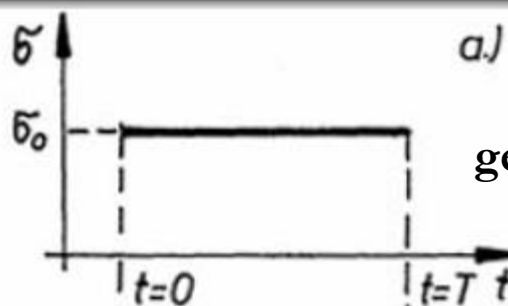
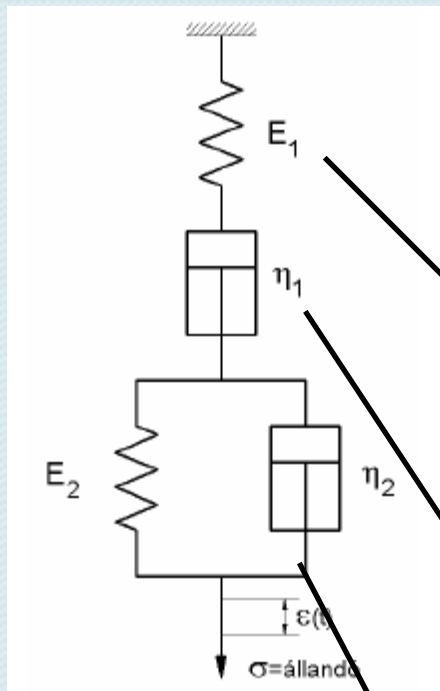
Deformáció komponens neve	Jele	Modell	Ábrázolás, paraméter(ek)
pillanatnyi rugalmas deformáció	ε_r	Hooke-törvényt követő rugó	
maradó deformáció	ε_m	Newton-törvényt követő viszkózus elem	
késleltetett rugalmas deformáció	ε_k	Kelvin-Voigt elem (rugó és viszkózus elem párhuzamosan kapcsolva)	



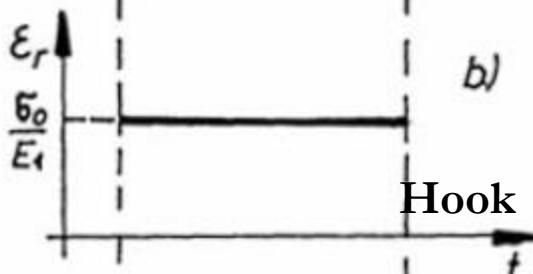
A **kúszás** állandó terhelés hatására bekövetkező időben növekvő alakváltozás.

A **relaxáció** az anyagban konstans deformáció hatására ébredő feszültség csökkenése az idő függvényében.

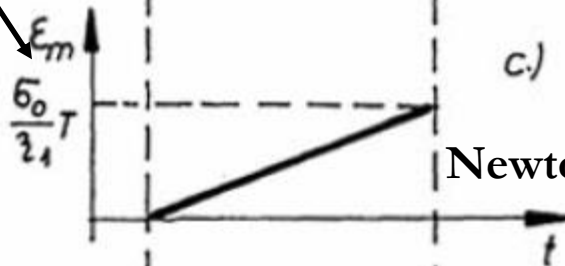
A tervezőknek tehát figyelembe kell venni a terhelés időtartamát is!



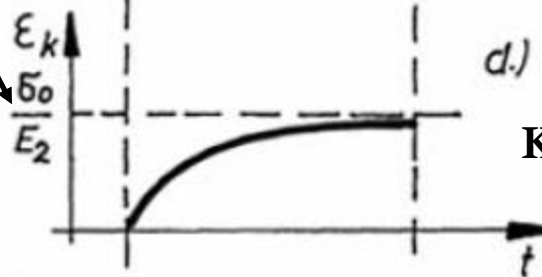
gerjesztés



Hook

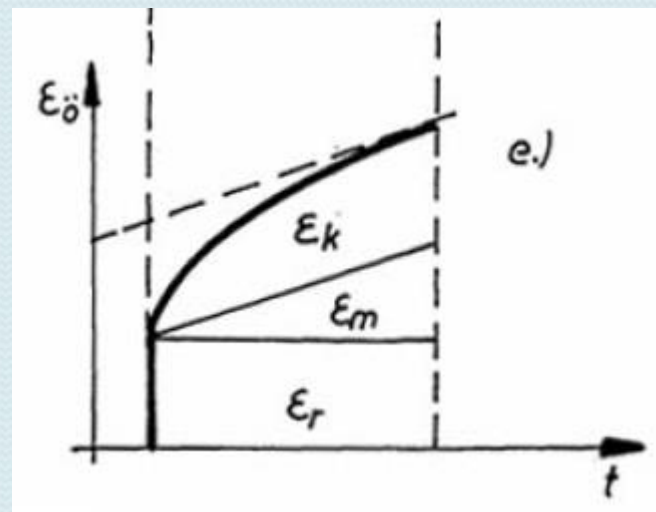


Newton



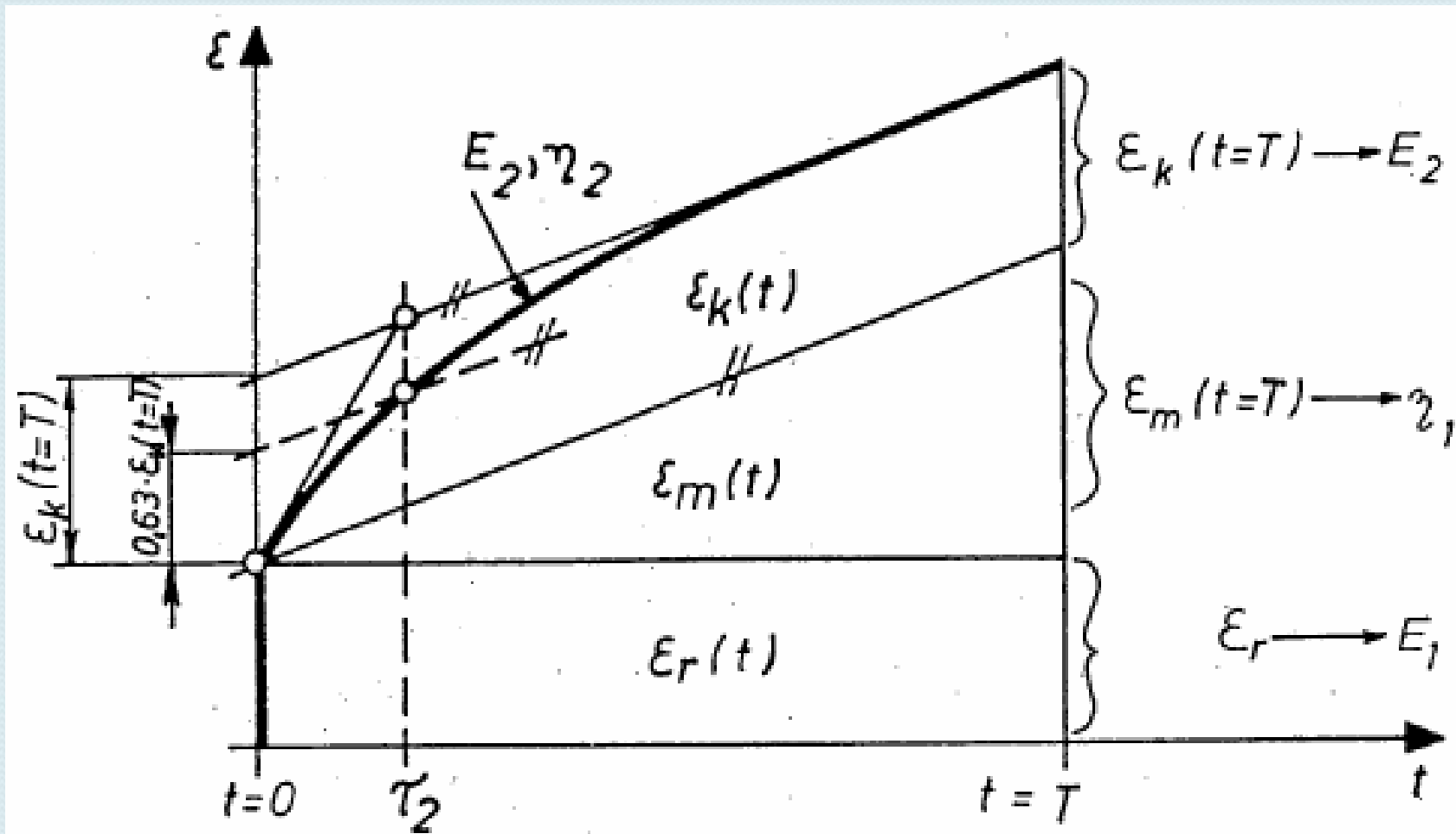
Kelvin-Voigt

Összetett modell
válaszfüggvénye





Felvett kúszásgörbe kiértékelése



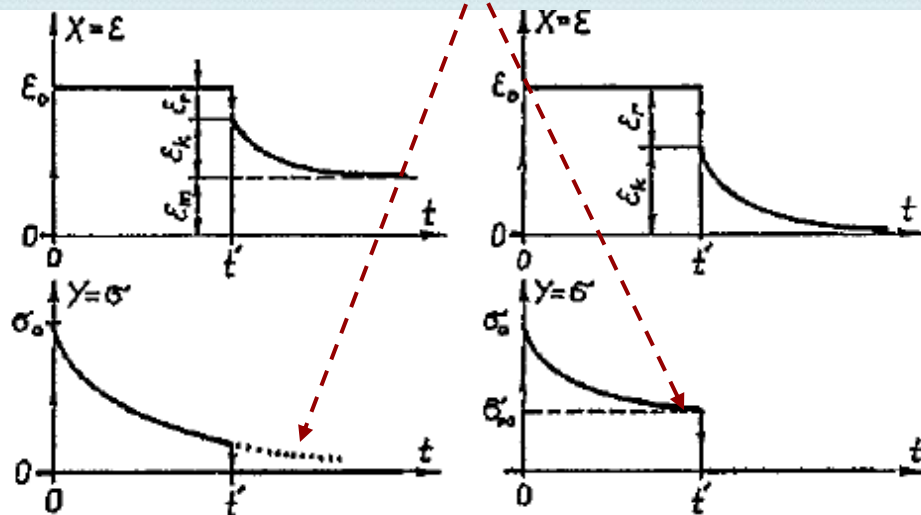


$$\varepsilon_{\delta}(t) = \varepsilon_r(t) + \varepsilon_m(t) + \varepsilon_k(t) \Rightarrow \varepsilon_{\delta}(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \right)$$

Egy viszonylag **rövid mérés** alapján nagyságrendekkel hosszabb időtartamú terhelés hatására bekövetkező **deformációkra következtethetünk, egy 2-3 perces mérésből akár napokra is.**

A valóságban egy mérés napokig-hetekig is eltarthat, ebből azonban már a polimer alkatrész kúszási viselkedését évekre előre (gyakorlatilag a teljes életciklusra) megbecsülhetjük.

Csökken, feloldódik az anyagban ébredő feszültség.



$t = 0$: a teljes ε_0 deformáció
pillanatnyi rugalmas jellegű,

$t > t'$: átalakul késleltetett
rugalmassá ill. maradóvá.

Relaxációs modulus:

$$E_R(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0.$$

Amorf hőrelágyuló polimer és gyengén térhálós elasztomer tipikus feszültségrelaxációs görbéi

Termoplasztikus polimer:

- a feszültség teljesen feloldódik a szegmensmozgás miatt (molekulaláncok feszítettsége csökk.)
- maradó def.

Elasztomer:

- keresztkötések gátló hatása miatt a feszültség egy határértékhez tart
- a def. A terhelés megszűnte után (tisztán késleltetett) zérushoz tart.



Példák a feszültségrelaxációra

Az egységugrás nyúlásgerjesztés, illetve nyúlássebesség gerjesztés gyakori a textiliparban



Szálak fonalba sodráskor

Fóliák a felcsévélési folyamatokban



Fonalak, kelmék szakítóvizsgálata

A hurkosodásra hajlamos magas sodratú fonalakat pihentetik és gőzölik, hogy a fonalban lévő csavaró feszültséget feloldják, a fonal hurkosodását csökkentsék, könnyítsék a feldolgozását.

A húros hangszerek elhangolódása

A turbina csavarok idővel történő lazulása. A jelenséget az acélok feszültségmentesítő hőkezelésénél tudatosan kihasználják

A feszültségrelaxáció meghatározásának szerepe növekszik

Vizsgálatát egyre több termékszabvány írja elő

pl. a csövekhez használt tömítőgyűrűknél.

Kezdeményező lépések az autóiparban

elsősorban a kritikus tömítőelemek vizsgálatára



PA	poliamid
PC	polikarbonát
HDPE	nagysűrűségű polietilén
LDPE	kissűrűségű polietilén
PMMA	polimetil-metakrilát
PP	polipropilén
PS	polisztirol

PTFE	politetrafluoretilén
PUR	poliuretán
PVC	polivinilklorid
UP	telítetlen poliészter
EP	epoxigyanta
EP-GF	üvegszállal erősített EP



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!