

POLIMERTECHNIKA

NGB_AJ050_1

Polimerek fizikai, mechanikai, termikus tulajdonságai

DR Hargitai Hajnalka

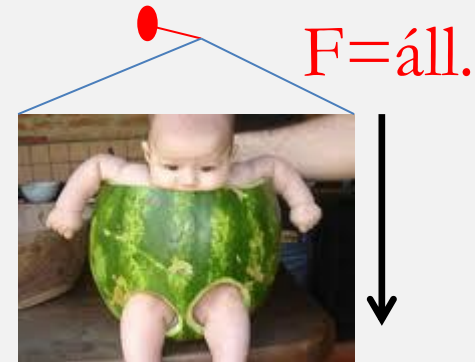
2011.10.05.

- monomer egységekből, makromolekulákból épül fel,
- nagy molekulatömeg,
- Polidiszperz rendszerek, molekulatömeg eloszlás,
($PDI = M_w / M_n$)
- viszkoelasztikus viselkedés (egyidejűleg többfajta deformáció),
- kis rendezettség, kristályosság
- nagy viszkozitás (struktúrviszkózus anyag) ($f(\tau, T)$)
- orientáció

Tulajdonságok időfüggése

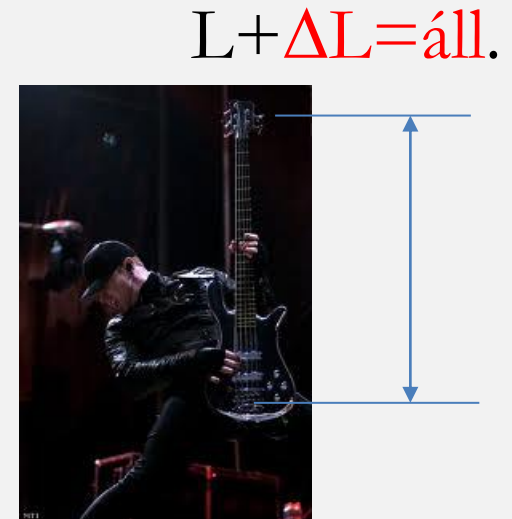
Kúszás:

állandó (konstans) feszültség mellett a deformáció idővel növekszik. Ez a molekulaláncok átrendeződésével magyarázható, azaz a szilárd műanyagok „erő hatásra folynak”.



Feszültség relaxáció:

állandó értéken tartott deformáció mellett idővel az anyagban csökken, feloldódik az anyagban ébredő feszültség.



1. Halmazállapot: gáz, folyadék, szilárd
2. Fázisállapot (rendezettség): kristályos, amorf
3. Fizikai állapot

Fázisállapot: **Amorf állapotok**

- **Ömledék:** szabad rotáció, a makromolekulák folytonos mozgása lehetséges
- **Üveg:** nincs rotáció, a kötések körüli rotációhoz szükséges energia (alacsony hőmérsékleten) nem áll rendelkezésre.

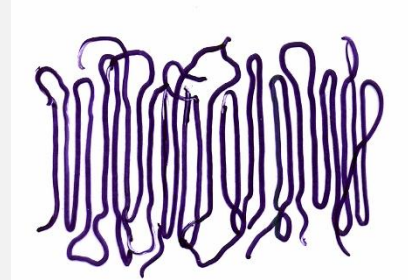
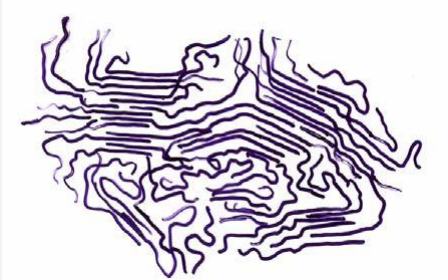
A polimerek kristályossága

- A polimerkristály elemi cellájának rácspontjaiban nem egyes atomok, hanem a polimerlánc nagyobb egységei találhatóak.
- Egy makromolekula több kristályos és amorf tartomány része lehet.
- A polimerek kristályossága (soha) nem teljes, a hosszútávú rendezettség nem terjed ki az anyag egészére; a „kristályos” polimerek kétfázisú rendszerek (amorf + kristályos fázis)



A kristályossági fok függ:

- A lánc szabályosságától;
- a kristályosodás körülményeitől (pl.: oldatból v. olvadékból képződő); szerkezeti modellek:
„rojtzott micella” olvadékból, „hajtogatott micella” oldatból



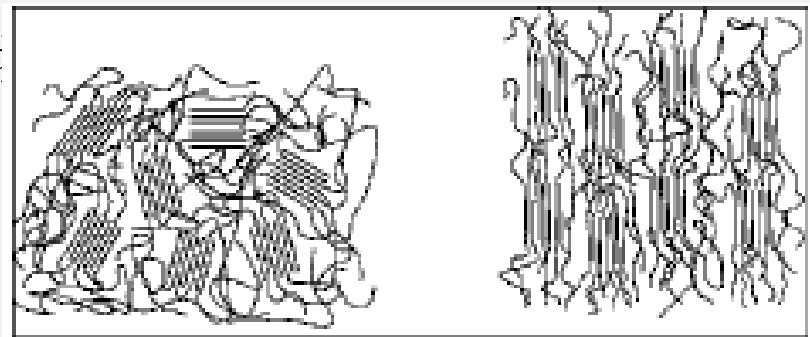
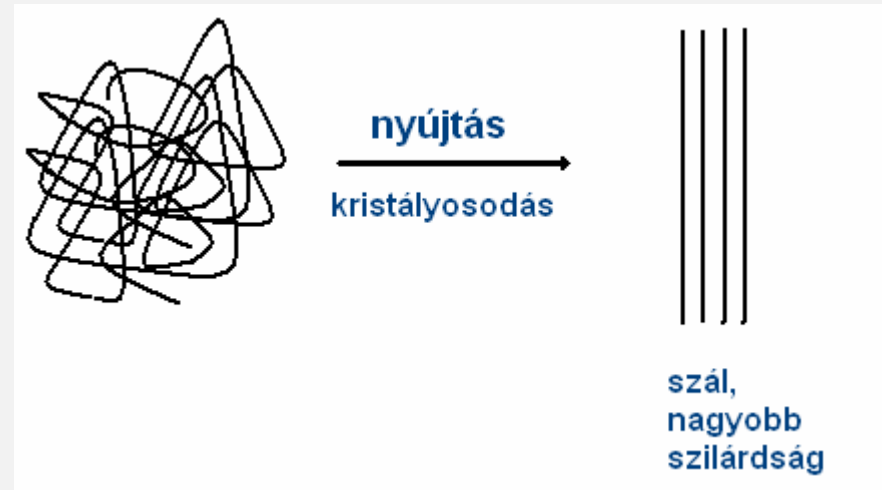
- a polimer termikus előéletétől (pl.: lassú v. gyors hűtés). (Gyors hűtés az üveg (amorf), a lassú hűtés a kristályos állapot kialakulásának kedvez.)

A kristályossági fok függ:

- A kristályos polimerek nyújtás hatására átkristályosodnak.

HOPE:

- Extrém nagy móltömeg
- Maximális kristályosság
- Közel acél szilárdaságú
- Pl. Dyneema (gélállapotú polimerből húzott)
- Öntartó súlya **340 km (acélé 50 km)**
- Pl. golyóálló mellény alapanyaga



A részlegesen kristályos polimerek kristályossági foka általában: 30 .. 60% .

Növekvő kristályossági fok:

- növekvő szakítószilárdság és merevség (modulus),
- kisebb duzzadás oldószerekben,
- jobb gáz- és gőzzáró képesség,
- csökkenő ütésállóság, szakadási nyúlás és átlátszóság,
- növekvő hajlam a vetemedésre.

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.**

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.

Nagymolekulájú polimerek egyik jellegzetessége:

Az **atomok és oldalgökök emelkedő hőmérséklettel** egyre erőteljesebb hőmozgás hatására a főlánc egyes részei, a *szegmensek* lánctagok módjára csuklósan átbillenő, a vegyértékkúpok mentén **rotációs hőmozgásba** kezdenek az **üvegedési hőmérséklet felett**. Egyes láncszakaszok kiegyenesednek, mások összegombolyodnak, és a molekulalánc komformációja véletlenszerűen, de folyamatosan változik.

A szegmensmozgás csak akkor jön létre, ha a molekula termikus energiája fedezi a gátolt rotáció energiaigényét.

A szegmensek átlagos mérete anyagtól függ és hőmérséklet növekedésével nő.

Üveges állapot: A makromolekula és egyes részei csak rezgő mozgásra képesek. Nagy merevség, szilárdság, külső erő hatására energiarugalmas def.

Nagy rugalmas állapot: Mikro-Brown mozgás, molekulák tömegközéppontja rögzített, nagymértékű reverzibilis deformáció

Ömledékállapot: A molekulák egymáshoz képest elmozdulnak, Mikro-Brown mozgás, rugalmas deformáció.

http://www.youtube.com/watch?v=UDj7BXA1CHU&feature=grec_index

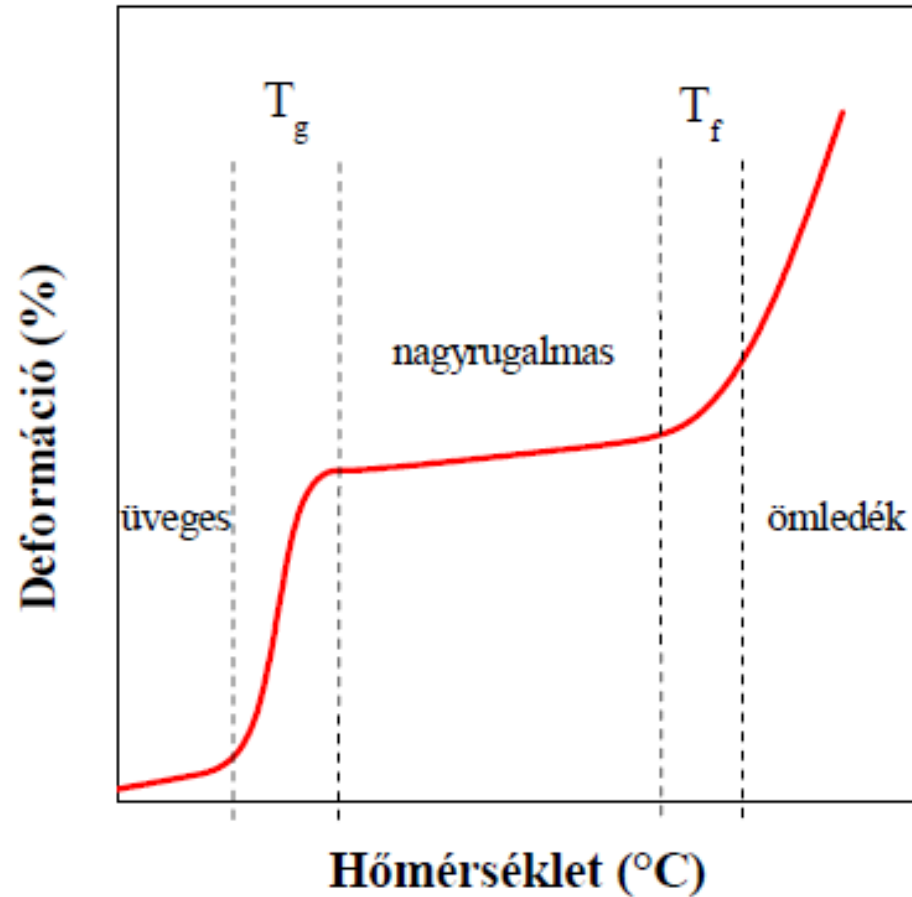
Az egyes állapotok közötti átmeneti hőmérsékletek jelentősége:

Meghatározzák a polimerek feldolgozhatóságát és alkalmazástechnikai jellemzőit.

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

Fizikai állapotok:

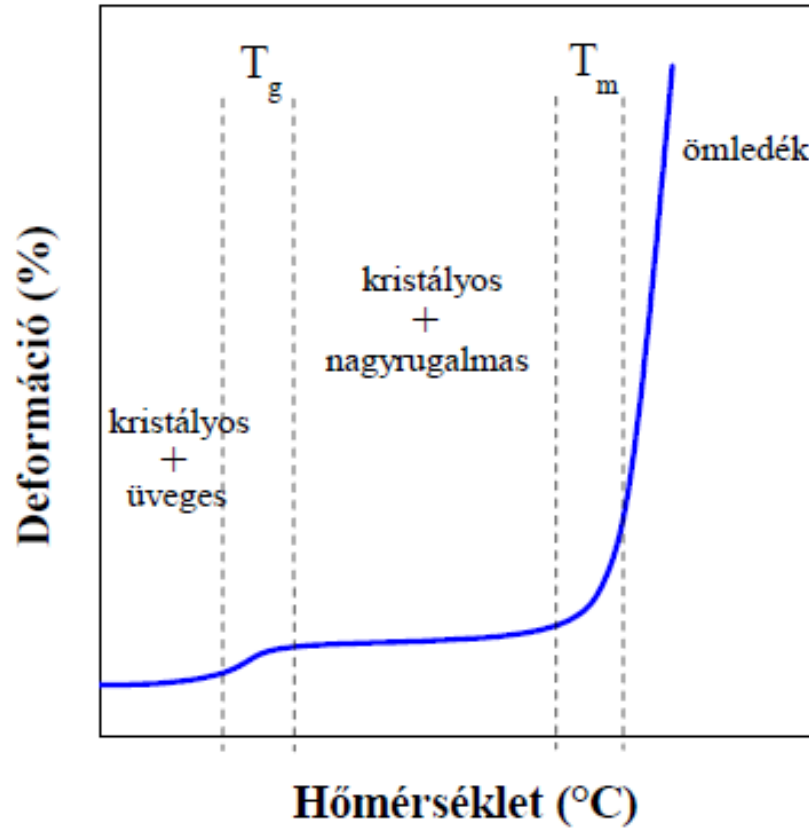
- üveges
- nagyrugalmas
- ömledék



Amorf polimer – jellemző hőmérséklet: T_g

Forrás: Dr. Pukánszky Béla előadásanyaga

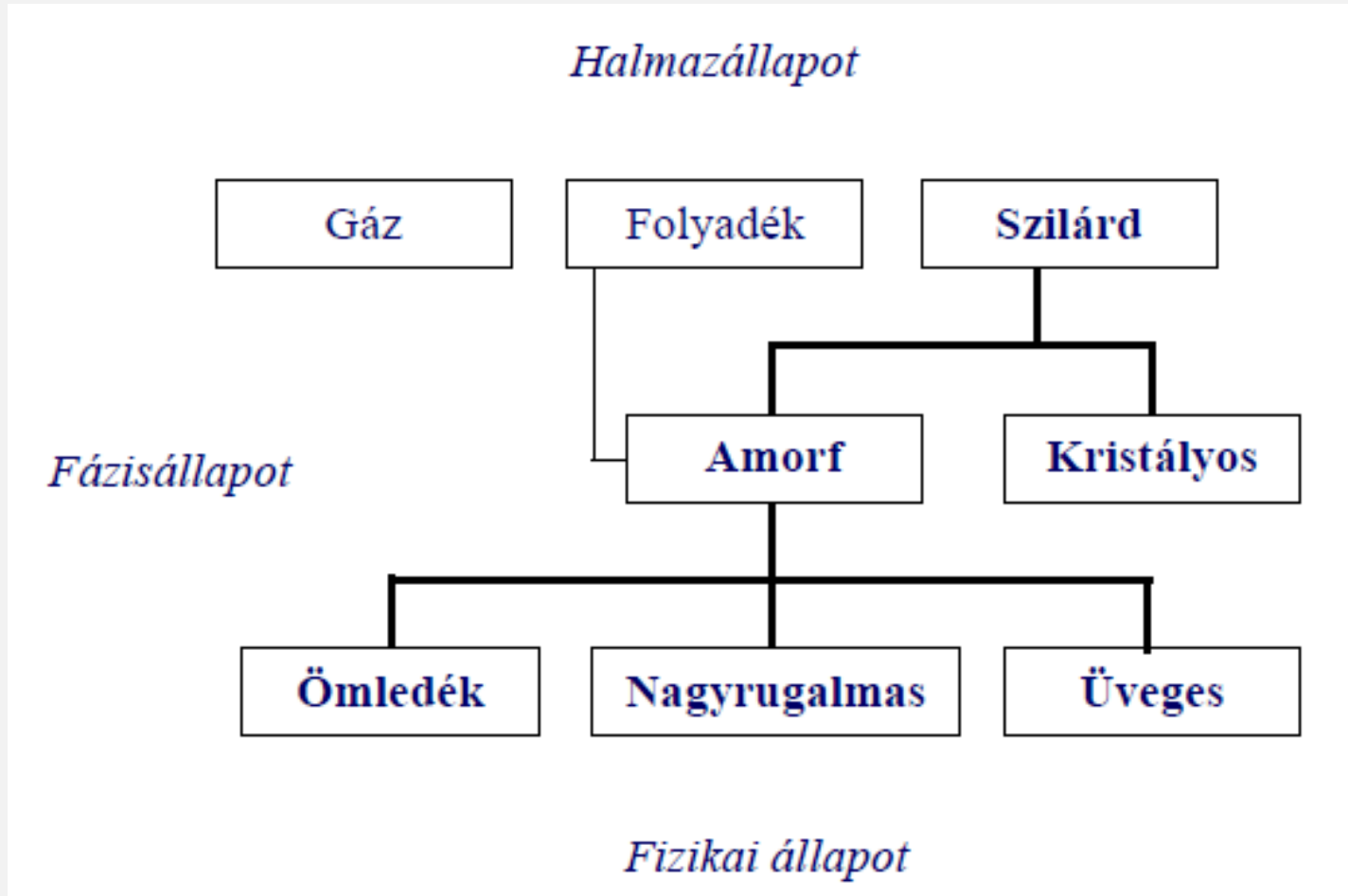
Hőmérséklet hatása



Kristályos polimer – jellemző hőmérséklet: T_m

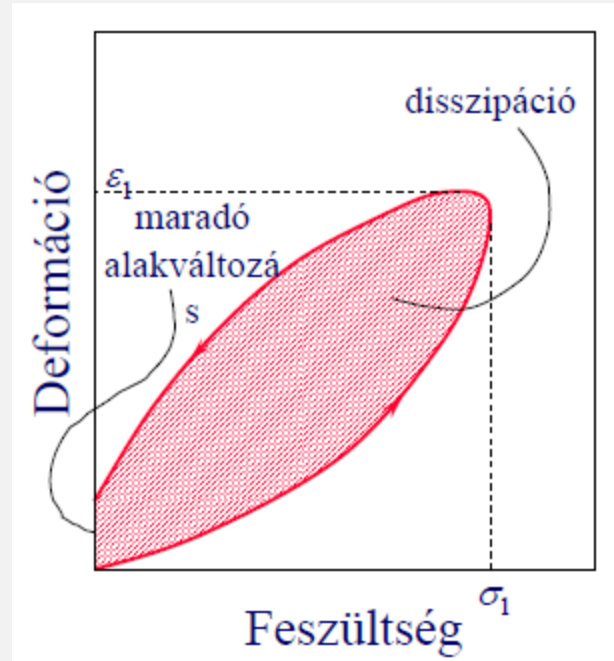
Forrás: Dr. Pukánszky Béla előadásanyaga

Összefoglaló ábra



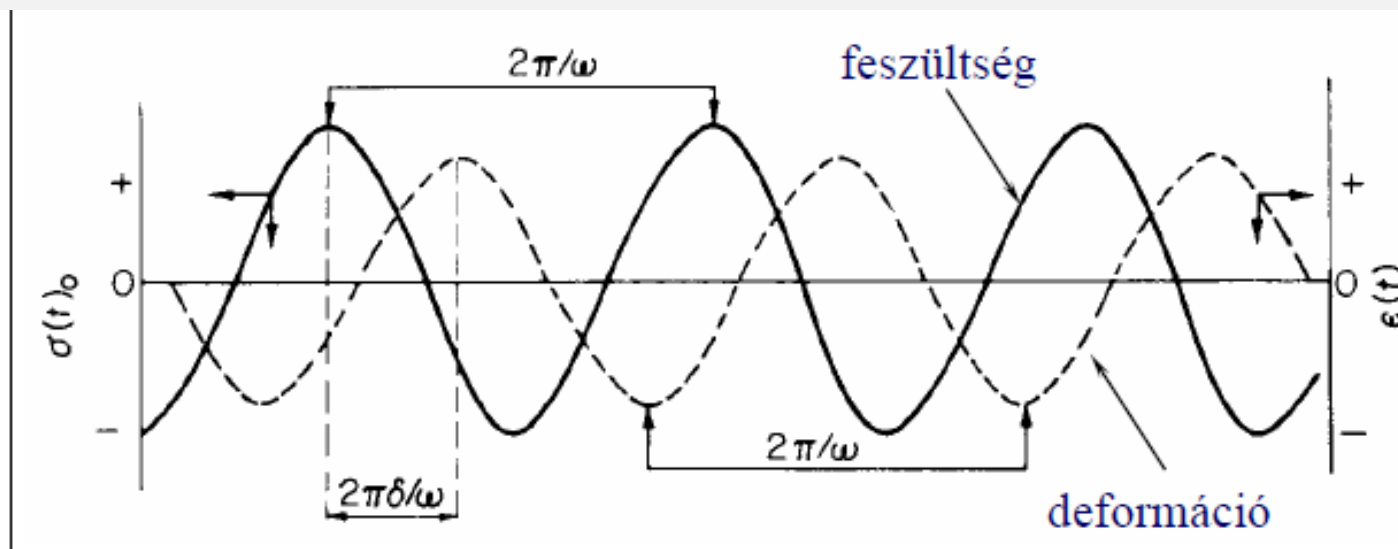
Forrás: Dr. Pukánszky Béla előadásanyaga

Elasztikus deformáció



Abroncok melegedése, élettartamot meghatározza és a polimerek ütésállóságát

Periodikus igénybevétel (fáziskésés)



$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

Komplex modulus

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'}$$

...olyan technikák csoportja, melyekkel a minta valamely fizikai-kémiai sajátosságának változását mérjük a hőmérséklet függvényében...

...miközben a minta hőmérsékletét szabályozott hőmérséklet program szerint változtatjuk

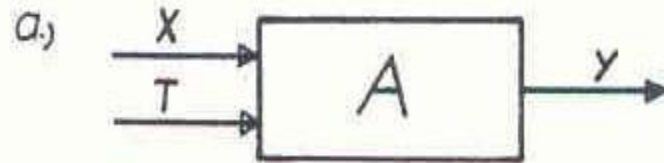
- Polimerek olvadási hőmérsékletének (hőmérséklet tartományának) meghatározása;
- fázisátalakulásainak tanulmányozása;
- fajhő (c_p) meghatározása;
- kristályossági fok meghatározása (x_c);
- kristályosodási és térhálósodási kinetikai vizsgálatok; stb.

Mit mérünk???

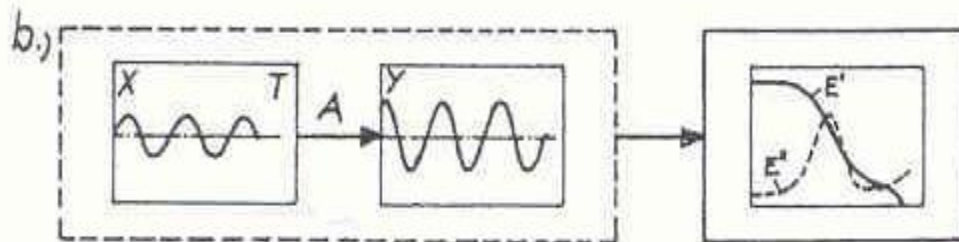
...tömegváltozás	TG
...hőmérséklet különbség, átalakuláshő, reakcióhő	DTA, DSC
...dimenzióváltozások, viszkozitás változás	TMA
...rugalmassági modulusz, viszkoelasztikus viselkedés	DMA
...fejlődött gáz komponensek mennyisége, összetétele	EGA

Termomechanikai görbék

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



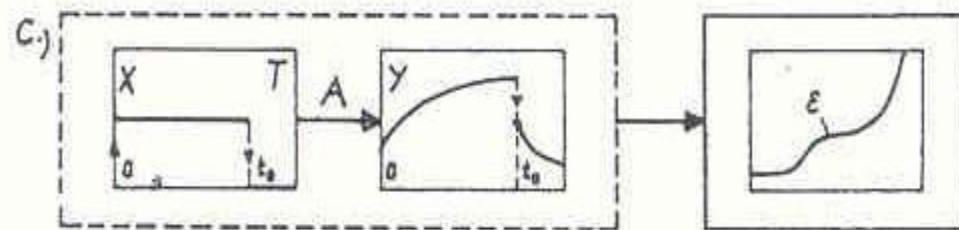
Adott terhelés, ill. terhelési sebesség által meghatározott gerjesztés mellett, különböző hőmérsékleten méri a polimer választ



Meghatározási módok

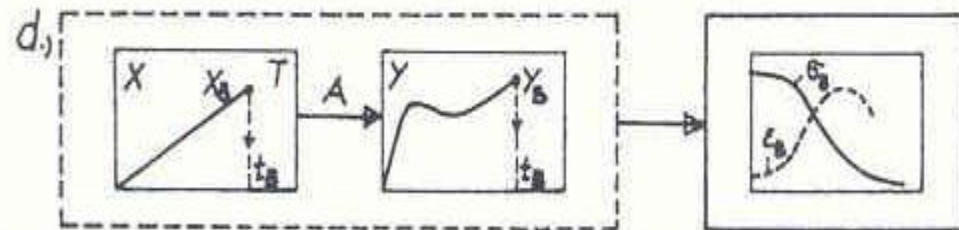
- **Dinamikus mechanikai analizátor (DMA)**

meghatározzák a dinamikus és a veszteségi modulust és a veszteségi tényezőt



- **Termomechanikai analizátor (TMA)**

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



- **Szilárdsági vizsgálat különböző hőmérsékleten**

Szakítóvizsgálatot hőkamrával ellátott szakítógépen

Amorf termoplasztikus polimerek DMA görbéje

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

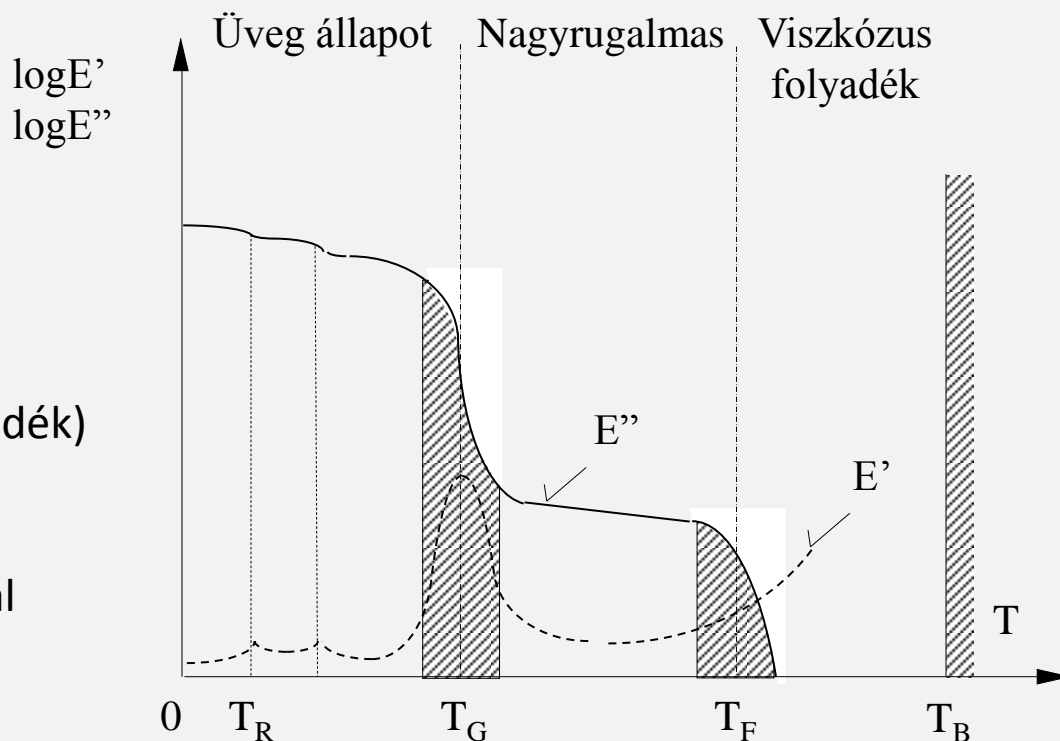
az E^* komplex rugalmassági modulus vetületmodulusai.

T_f : folyási hőmérséklet (üvegből ömledék)

- $T < T_g$: csak „rezgés”

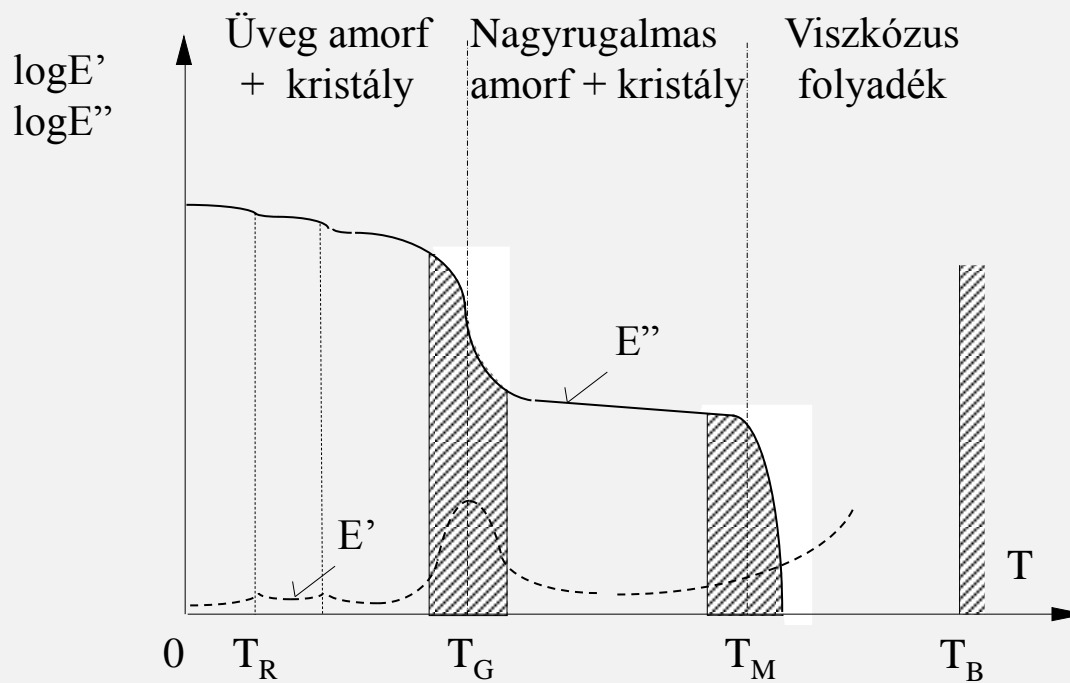
- $T_g < T < T_f$: mikro Brown mozgás

- $T > T_f$: makro Brown mozgás dominál



T_g definíciója: az a molekulaszervezettől függő T , amely felett szegmensmozgás lehetséges.

Kristályos anyag DMA görbéje

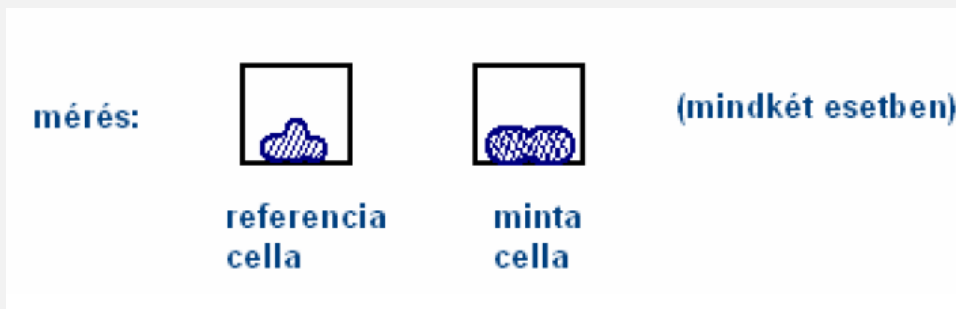


T_m olvadáspont: (általában széles) T tartomány, amelyben a kristályosság megszűnik.

Polimerek jellemző hőmérsékletei

		T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°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		

Termoanalízis: DTA (adiabatikus), DSC (izoterm)



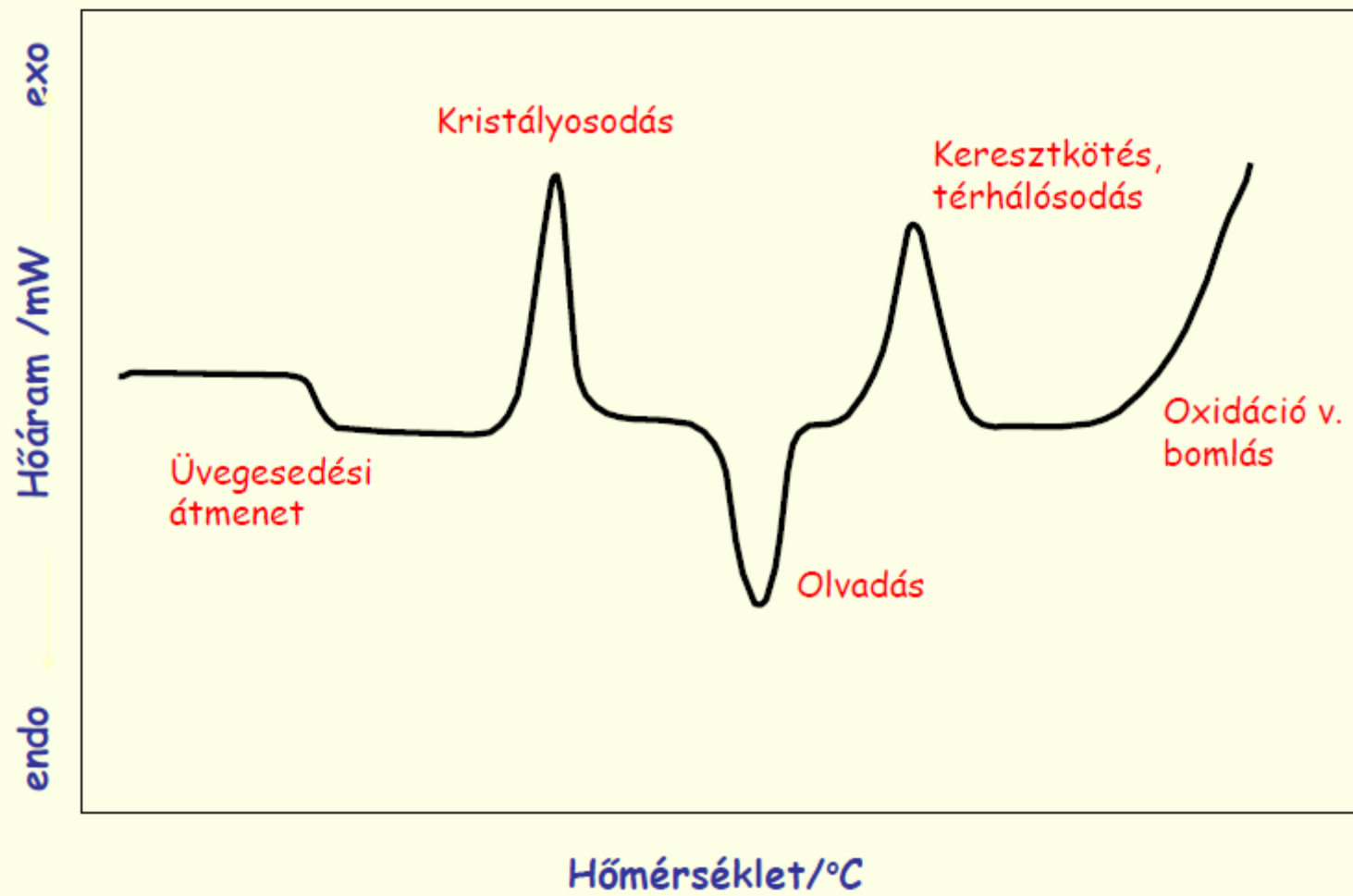
- **Termoanalízis:**

- $\frac{dT}{dt}$: 0,1 – 1000 °C/min, tipikusan 1-2 °C/min

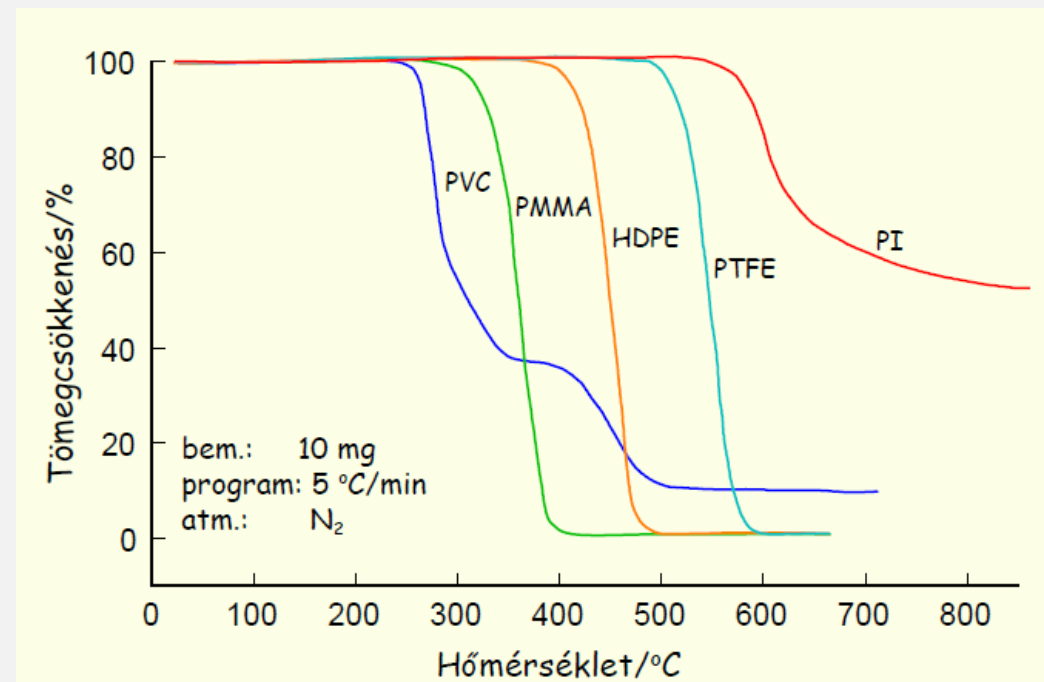
- **DTA:** méri a minta és a referenciaanyag közötti ΔT hőmérsékletkülönbséget, T (vagy t) függvényében

- **DSC:** méri az időegység alatt bevitt hőt, $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ amely a minta és a referenciaanyag azonos hőmérsékletének fenntartásához szükséges.

Átalakulások a DSC görbén...



- Anyagok hőstabilitása
- Oxidatív stabilitás
- Tömegszázalékos összetétel meghatározása
- Termékek élettartamának (life-time) becslése
- Bomlásreakciók kinetikájának meghatározása
- Reaktív vagy korrozív atmoszféra hatásának vizsgálata
- Anyagok nedvesség-és illóanyag-tartalmának meghatározása



Polipropilén meghatározó tulajdonságai

Tulajdonságok	Egység	PP _{homo}	E-PP _{kopol.}	PP-GF(30%)
Fizikai tulajdonságok				
Sűrűség	g/cm ³	0,90	0,91	1,15
Kristályosság	%	70	60	-
Tellítettségi vízfelvétel	%	-	-	0,05
Mechanikai tulajdonságok				
Szakító szilárdság	MPa	30	25	90
Szakadási nyúlás	%	150	500	3
Húzó rug. modul	GPa	1,6	0,6	7
Hajlító szilárdság	MPa	37	-	-
Hajlító modulus	GPa	1,4	-	-
Ütőmunka 23°, hornyolatlan	kJ/m ³	>40	N:T	35
Ütőmunka 23° hornyolt	KJ/m ²	10	15	12
		N.T= nem	törik	
Termikus tulajdonságok				
Olvadási hőmérséklet	°C	165	162	165
Üvegesedési Hőmérséklet	°C	0	<-10	+10
HDT hőállóság (1.8 MPa)	°C	55	5	148
Tartós hő-terhelhetőség	°C	90	70	105
Lineáris hőtágulás T _g alatt	10 ⁻⁴ K ⁻¹	1,4	1,6	0,6
T _g felett	10 ⁻⁴ K ⁻¹	1.8	2,2	0,3

Polietilén jellemző tulajdonságai

Tulajdonság		LDPE	HDPE	UHMWPE
Sűrűség	(g/cm ³)	0,91-0,925	0,941-0,965	0,94 – 0,99
Moltömeg	(g/mol)	20000-6000000	<450000	2-10M
Kristályosság	(%)	40-55	60-80	50-90
Húzószilárdság	(MPa)	10	27	41
Nyúlás	(%)	500	>550	≈450
Rug.Modulusz	(GPa)	0.21	1,4	0, 8-2,7
Vízfelvétel *	(%)	<0,1	>0,1	<0,1
Olv. tartomány	(°C)	105-110	130-135	135-155
Felhasználási tartománv.	(°C)	60-75	70-80	100

Bizonyos műszaki alkalmazásokban (pl. az autógyártásban) egyre fontosabbak a hőálló polimerek (pl. PEEK, stb.).

Anyagkiválasztás, minőségellenőrzés:

- Vicat vagy
- HDT módszer.

A hőálló polimerekkel sokszor lehetővé válik fémek vagy kerámiák helyettesítését egyes szerkezeti elemekben.

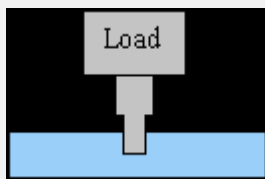
HEAT DEFLECTION TEMPERATURE

Az a hőmérsékletet, ahol egy mechanikailag terhelt, viszonylag magas hőmérséklet hatásának kitett minta nagy valószínűséggel meghajlik – ami valós alkalmazásban a tartó-funkció elvesztését jelenti.

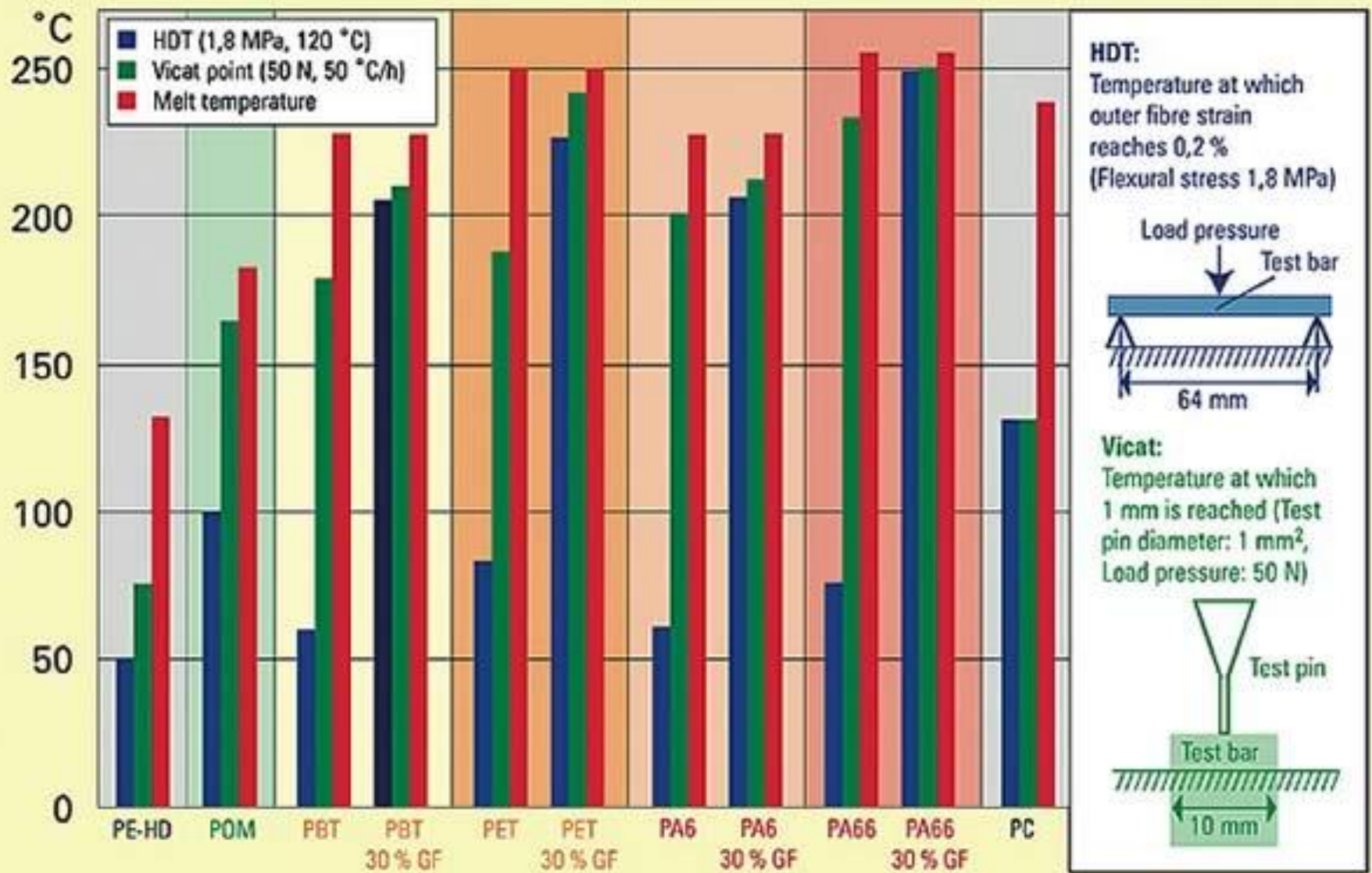
A merőleges felületekkel határolt próbatestet egy-mástól 100 mm távolságban levő alátámasztások között középen terhelik (0,45 vagy 1,82 MPa nyomással) és azt mérik, hogy milyen hőmérsékleten éri el a behajlás a 0,25 mm (vagy egyéb, a szabványban rögzített) értéket. A HDT vizsgálatban a termosztáló folyadék fűtési sebessége 120 °C/h, és szobahőmérséklettől indul.

Vicat-féle lágyuláspont

- Határhőmérséklet,
- ameddig az anyag rövid ideig terhelhető,
- nem alkalmas a tartós terhelési határ előrejelzésére.
- Az a hőmérséklet, amelyen egy 1 mm felületű, hengeres fémcsúcs 1 vagy 5 kg terheléssel 1 mm mélységig hatol be az anyagba.

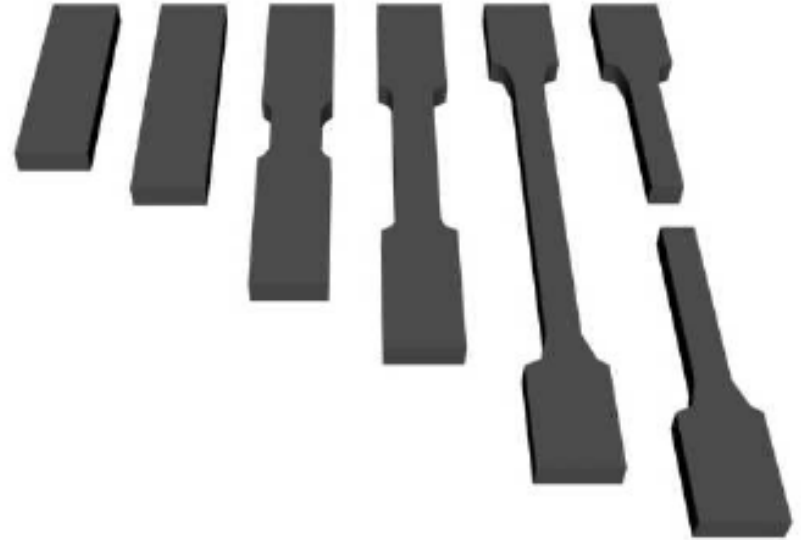


Eljárás	Terhelés(N)	Fűtési seb. (°C/hr)
A50	10	50
B50	50	50
A120	10	120
B120	50	120



- Vicat lágyulási pont és a HDT nő az olvadási hőmérséklettel, de függ az adott anyag tulajdonságaitól. Pl. Az üvegszálás erősítést mindkét jellemzőt jelentősen megnöveli.

- Különböző mechanizmus
- Amorf: molekulakötegek elcsúszása.
- Kristályos: a szerkezet átalakulása.
- Kémiai szerkezet és hőmérséklet hatása.

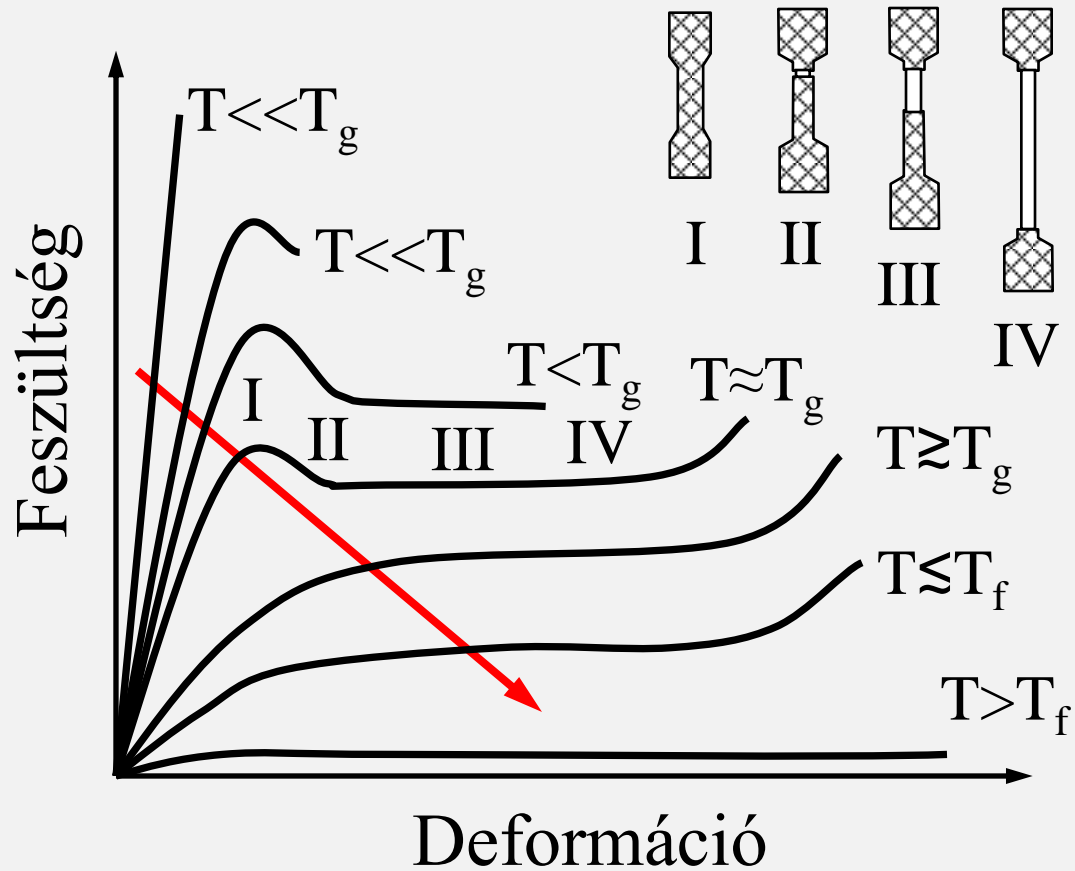


Eltérések a fémek és a műanyagok között (kényszerelasztikus deformáció)

Amorf

A meghatározott értékeket befolyásolja

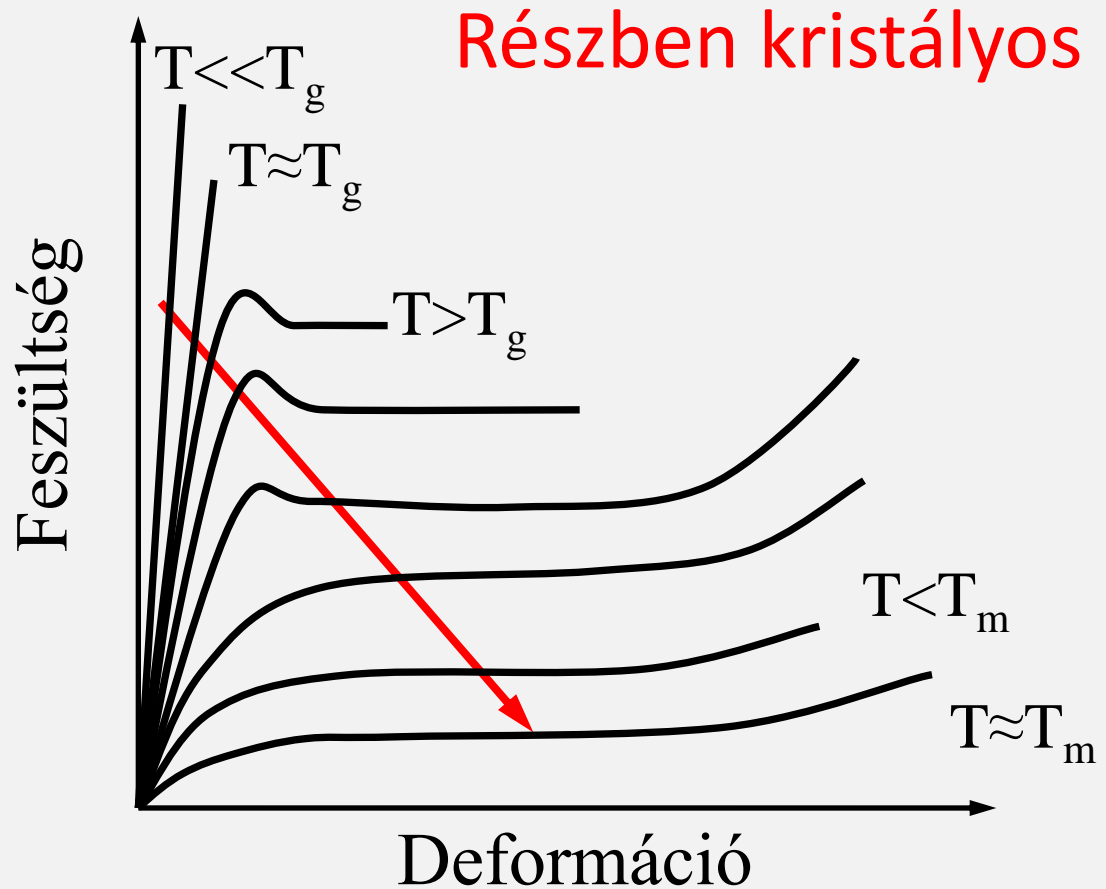
- a hőmérséklet



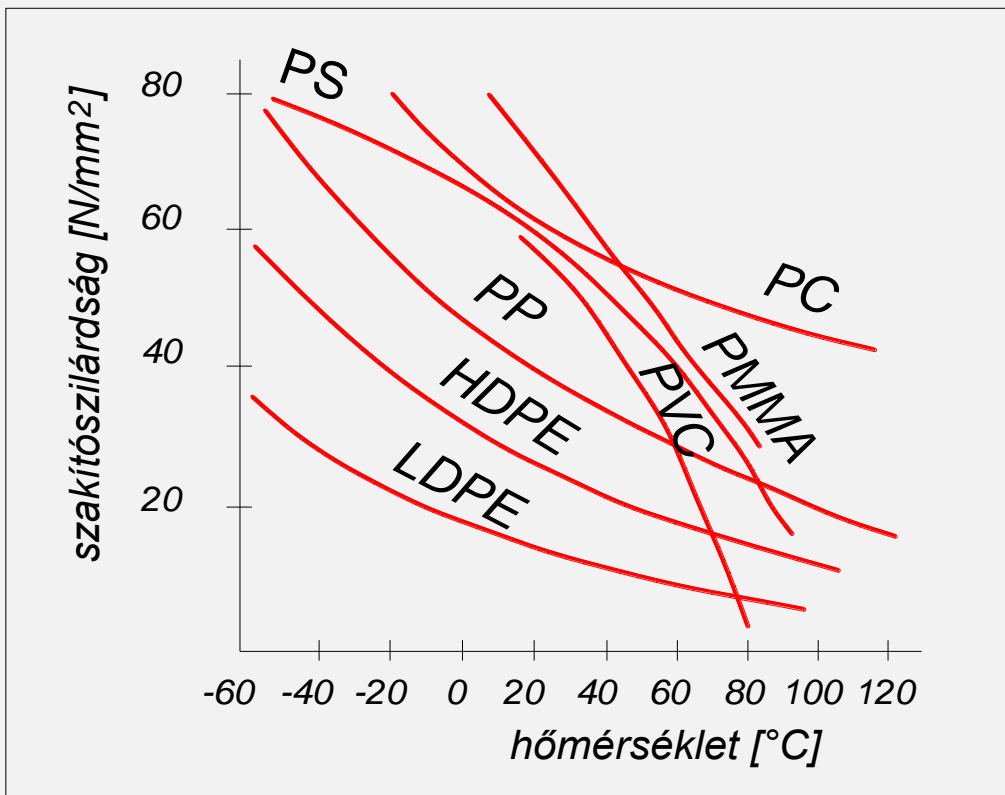
Eltérések a fémek és a műanyagok között (kényszerelasztikus deformáció)

A meghatározott értékeket befolyásolja

- a hőmérséklet



Műanyagok szakítószilárdsága a hőmérséklet függvényében

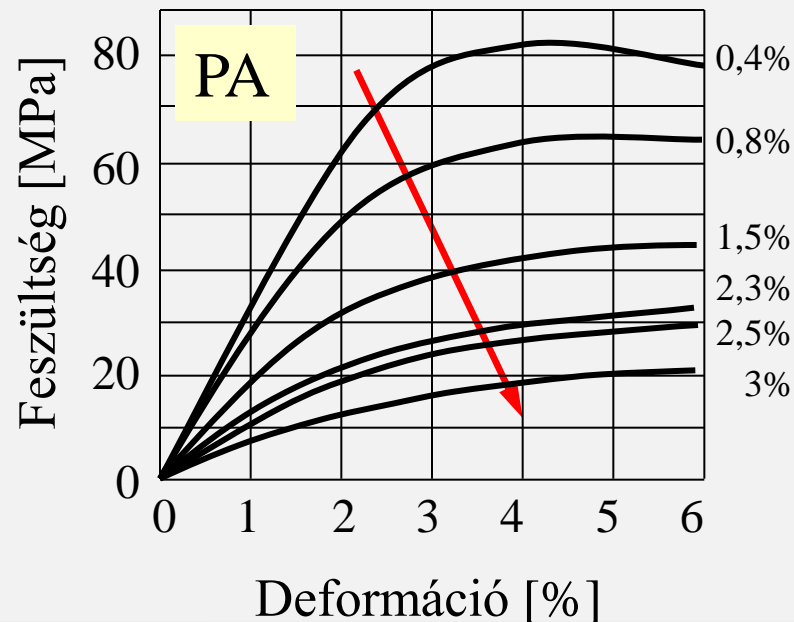


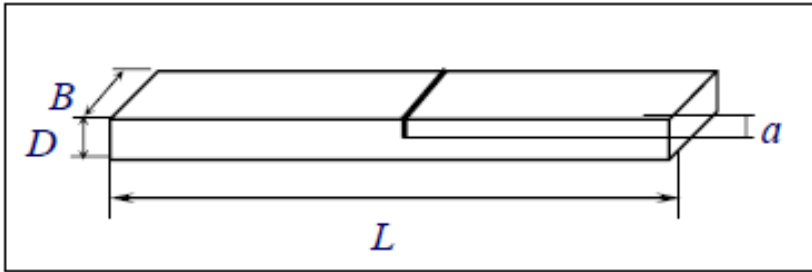
T max.100°C: PVC,PE,PP,PS,POM,
 T= 100-150 °C:PC, PF, PUR, PA
 T>200°C PTFE, PI

Nedvességtartalom hatása

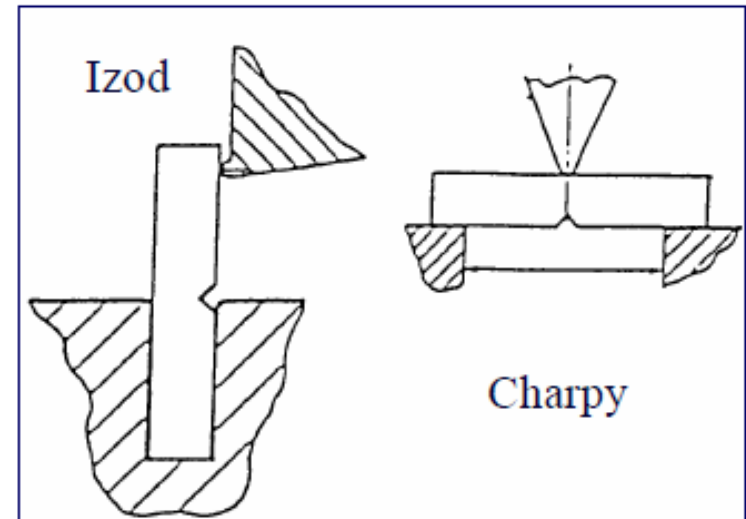
A meghatározott értékeket befolyásolja:

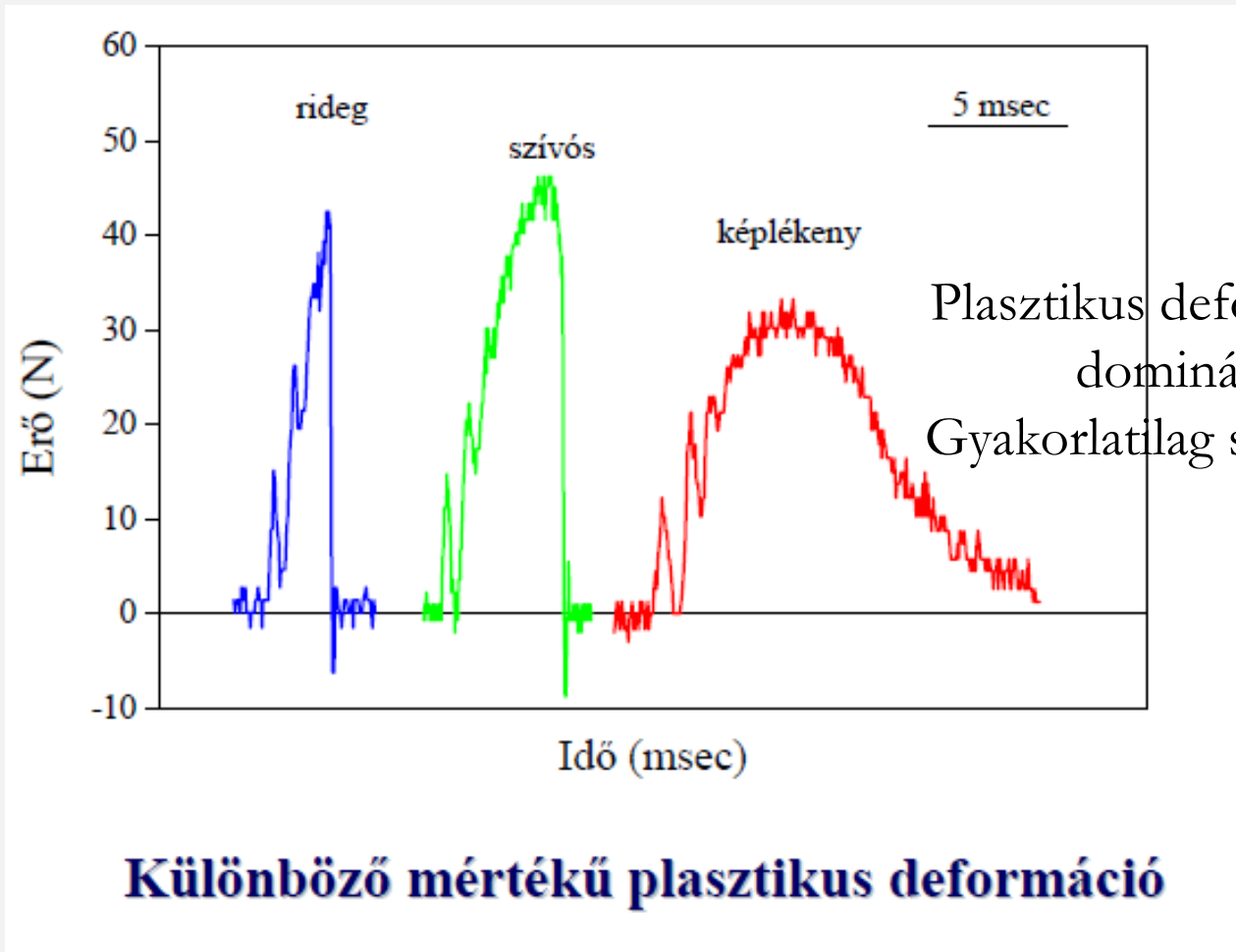
- a nedvességtartalom





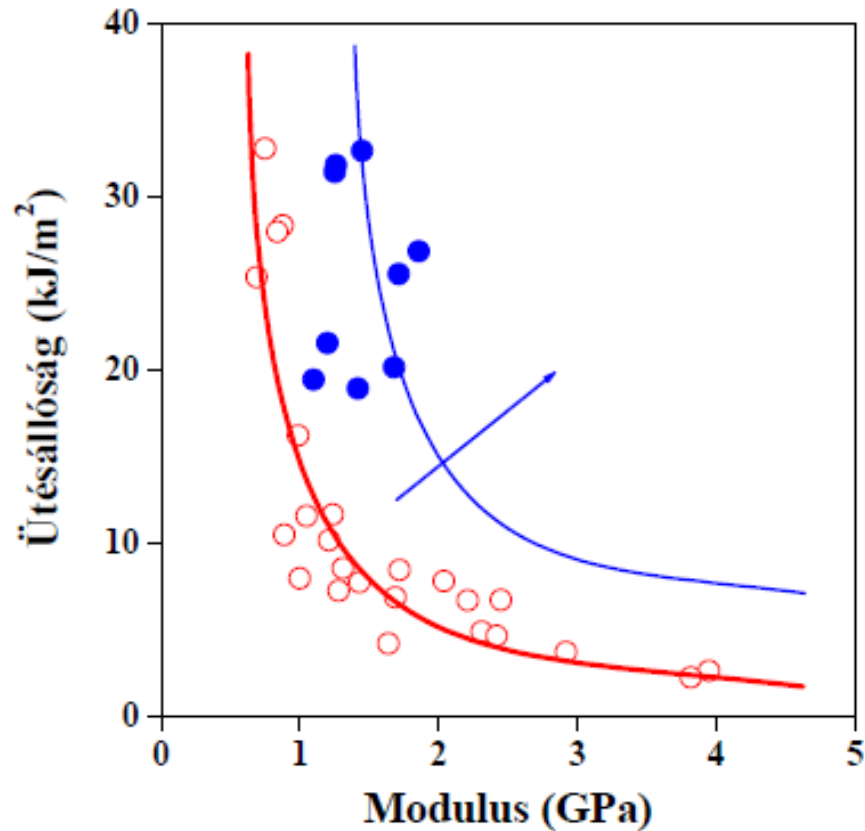
- Hibahely
- Feszültségkoncentráció
- Modellezés: bemetszés
- Szabványos módszerek
- Méretfüggő értékek





Törés, ütésállóság

Gyakorlati szempontok, fejlesztés



Ellentétes szempontok, optimalizálás - szerkezet

Hárompontos hajlító vizsgálat

MSZ EN ISO 178 szabvány

Határhajlító feszültség

4 mm vastag próbatest esetén 6 mm lehajlásnál, ha nem törik, alámasztási távolság 64 mm, a hajlítás sebessége pl. 2 mm/perc.

Rugalmissági modulus

A hajlítógörbe kezdeti szakaszának meredeksége

Polimerek tulajdonságai

- ✓ kis sűrűség → acélokénak 15-25%-a → járműszerkezet, csomagolás stb.
- ✓ kedvező kopási és siklási tulajdonságok → siklócsapágyak
- ❖ szakítószilárdságuk a fémeknél kisebb
- ❖ nagy a kúszásuk → deformáció tartós terhelésre
- ❖ jelentős a feszültség relaxáció → csavarkötés oldódása
- ✓ rugalmas- és maradó alakváltozás
- ✓ rugalmassági tényezőjük kicsi → szerelést megkönnyíti pontatlanság esetén
- ✓ kedvező rezgéscsillapító hatás
- ✓ kiváló elektromos- és jó hőszigetelő képesség
- ❖ hővel szemben érzékenyek → hőre lágyuló 100 °C-ig, nem lágyuló 200 °C-ig
- ✓ jó vegyszer és korrózió állóság
- ❖ öregedésre hajlamosak → pl. UV sugárzás.



POLIMERTECHNIKA

NGB_AJ050_1

Köszönöm a figyelmet!

hargitai@sze.hu

DR Hargitai Hajnalka

2011.10.05.