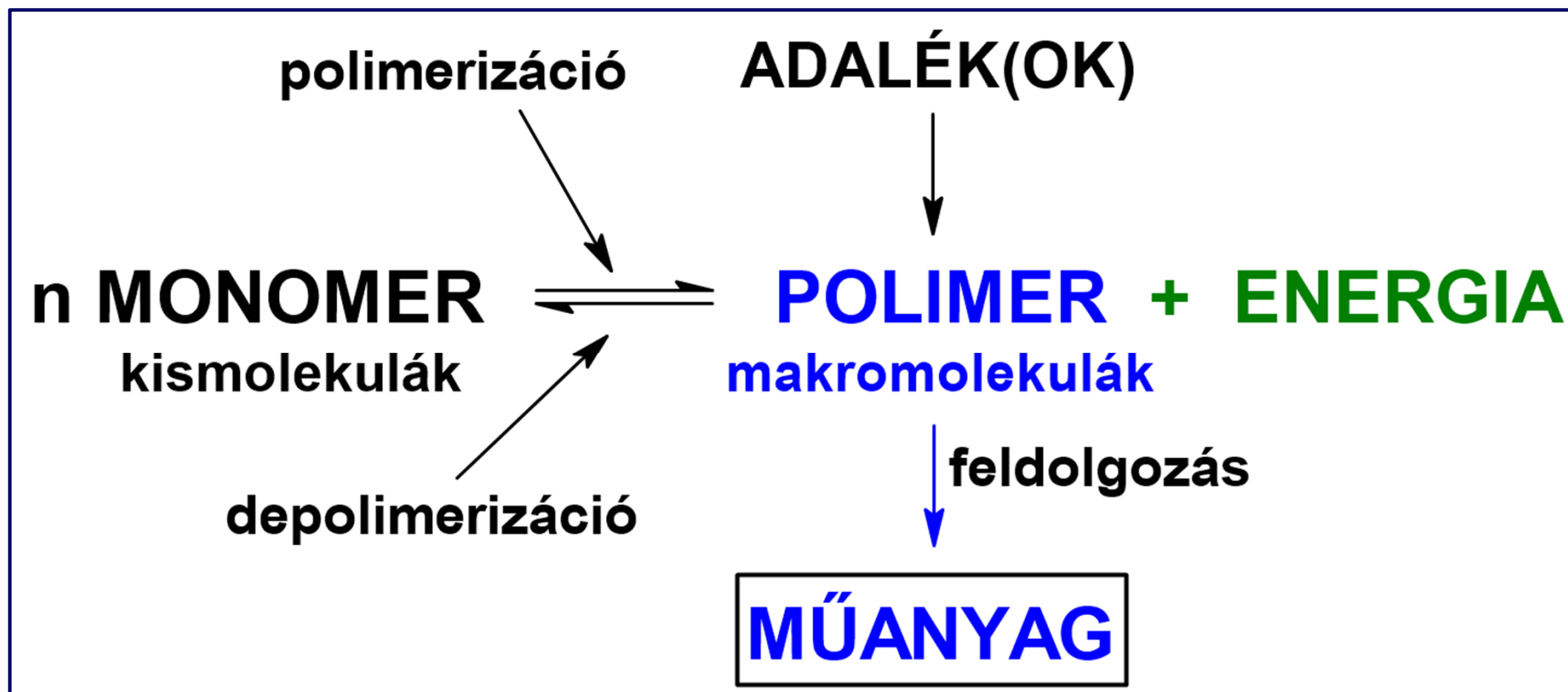


MONOMER - POLIMER - MŰANYAG POLIMERIZÁCIÓ - FELDOLGOZÁS



POLIMEREK TERMIKUS ÁTMENETEI

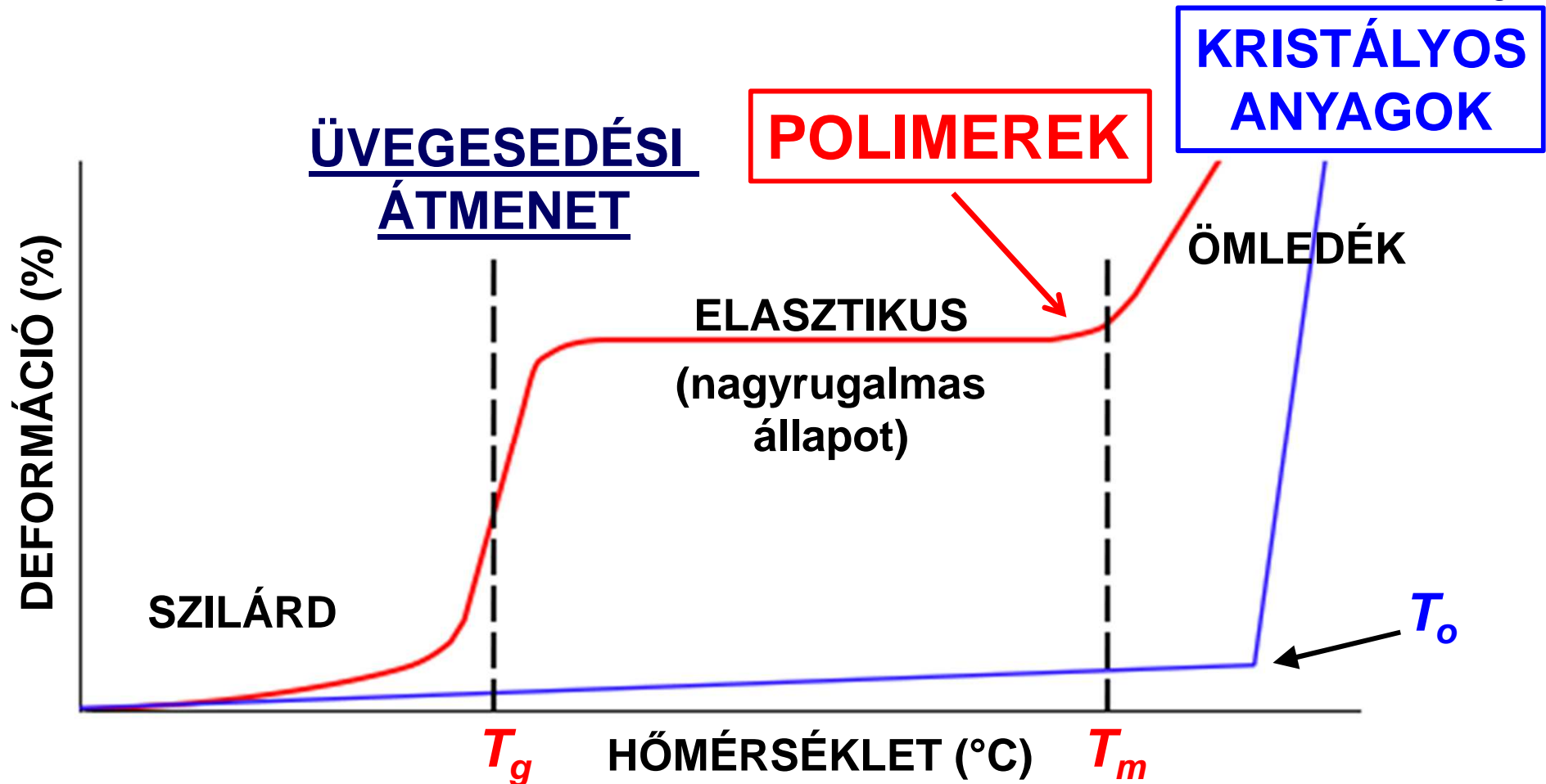
**A POLIMEREK TERMOMECHANIKAI
GÖRBÉJE**

**A FŐBB POLIMEREK
ÜVEGESEDÉSI HŐMÉRSÉKLETE**

POLIMEREK ÉS KRISTÁLYOS ANYAGOK TERMOMECHANIKAI GÖRBÉJE

(deformáció állandó nyújtóerő mellett a hőmérséklet függvényében)

POLIMEREK ÜVEGESEDÉSI ÁTMENETE, ÜVEGESEDÉSI HŐMÉRSÉKLETE (T_g)



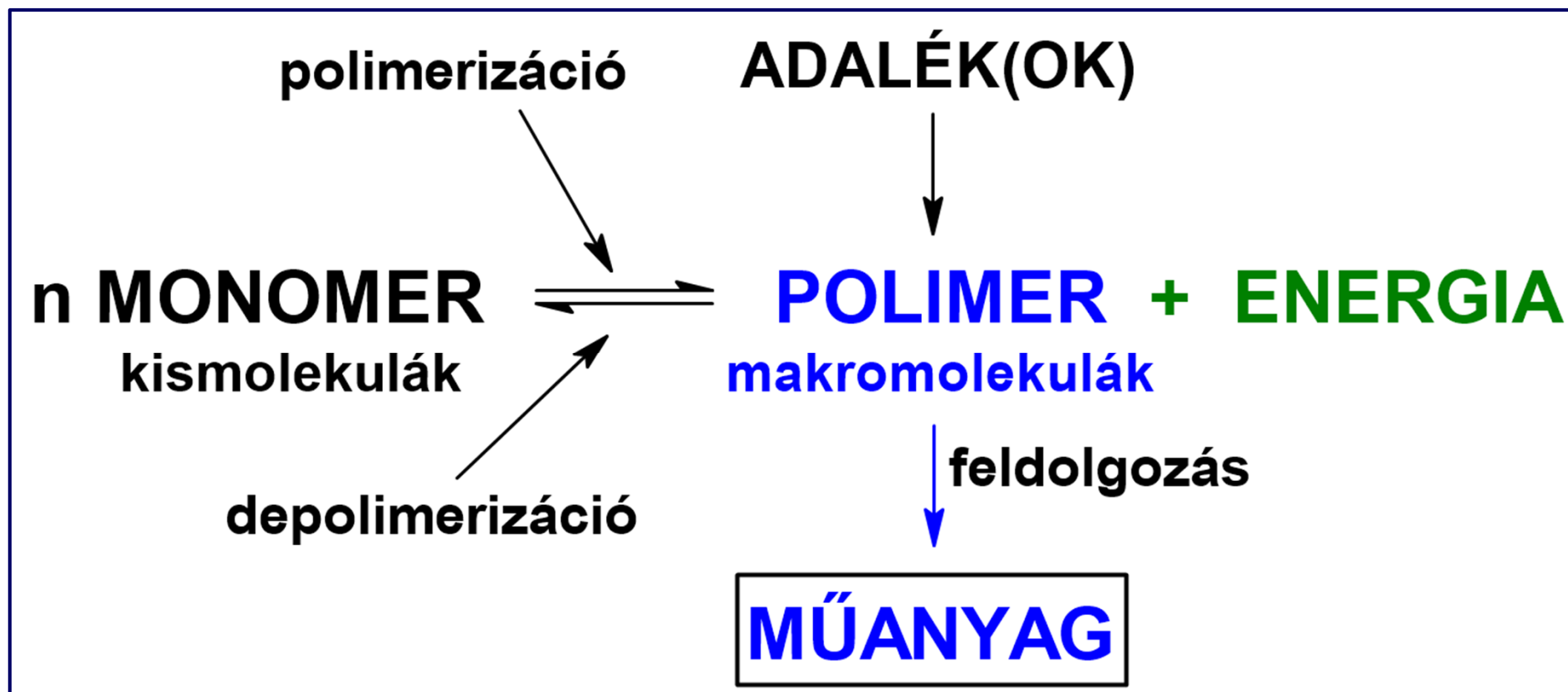
T_g : üvegesedési hőmérséklet; T_m : megömlési hőmérséklet; T_o : olvadáspont

PÉLDÁK POLIMEREK ÜVEGESEDÉSI (T_g) ÉS MEGÖMLÉSI (T_m) HŐMÉRSÉKLETÉRE

POLIMER	T_g (°C)	T_m (°C)
Poli(dimetilsziloxán)	-127	-40
Polietilén	-125	137
Poliizobutilén	-73	44
Poli(etilén-oxid)	-41	66
Polipropilén	-8	176
Poli(etilén-tereftalát)	61	270
Poli(vinil-klorid)	81	273
Polisztirol	100	250
Poli(metil-metakrilát)	105	200

Ref.: G. Odian: *Principles of Polymerization*, Fourth Edition,
John Wiley & Sons Inc., New Jersey (USA), 2004, p. 31

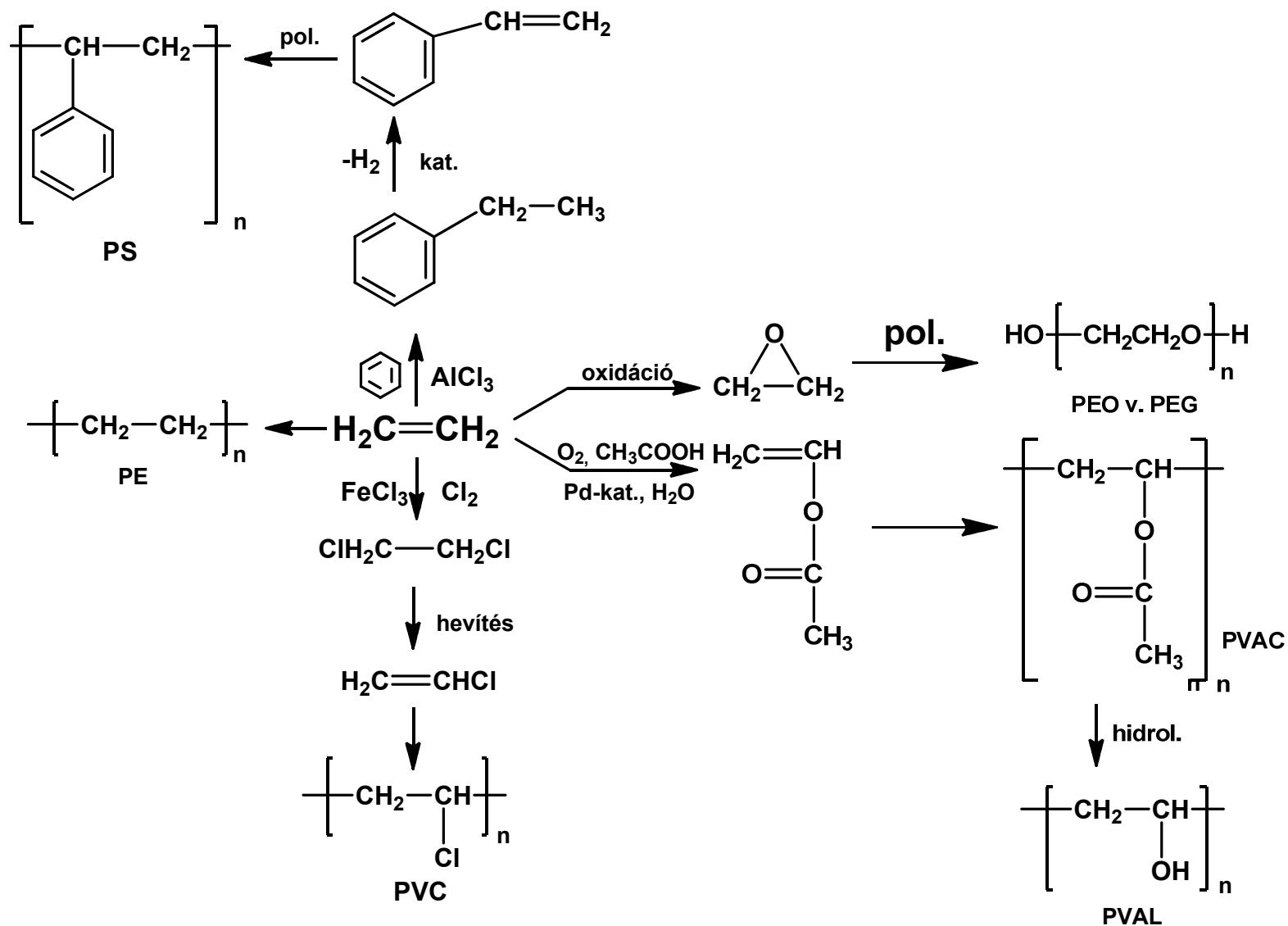
MONOMER - POLIMER - MŰANYAG POLIMERIZÁCIÓ - FELDOLGOZÁS



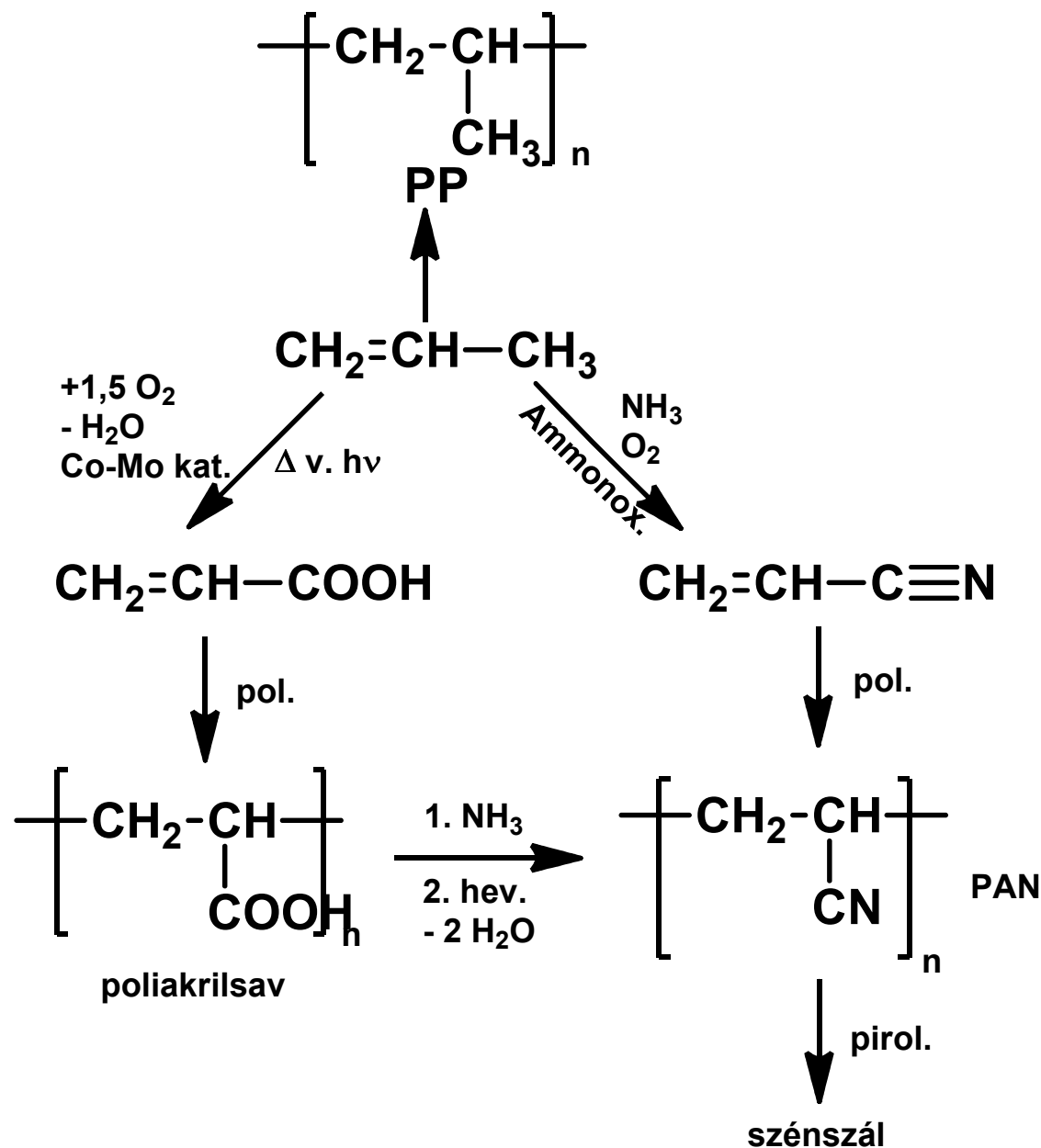
FŐBB MONOMEREK

IPARI ELŐÁLLÍTÁSA

Etilénből kiinduló monomer és polimer előállítás



Propilénből kiinduló monomer és polimer előállítás



POLIMERIZÁCIÓS
(IPARI ÉS LABORATÓRIUMI)
ELJÁRÁSOK

POLIMERIZÁCIÓK KIVITELEZÉSE

GÁZFÁZISÚ POLIMERIZÁCIÓ (pl. ETILÉN)

TÖMBPOLIMERIZÁCIÓ

OLDAT POLIMERIZÁCIÓ

(IONOS POLIMERIZÁCIÓK)

EMULZIÓS POLIMERIZÁCIÓ

SZUSZPENZIÓS POLIMERIZÁCIÓ

TÖMBPOLIMERIZÁCIÓ

CSAK MONOMER (ÉS INICIÁTOR) VAN JELEN

Polimerizáció megindítása

- csak melegítéssel (termopolimerizáció)
- vagy iniciátor + hőközlés

Kivitelezés

- szakaszos eljárás → formában (rúd, cső, lemez stb.)
- folyamatos eljárás → polimerizációs toronyban

Előnyök

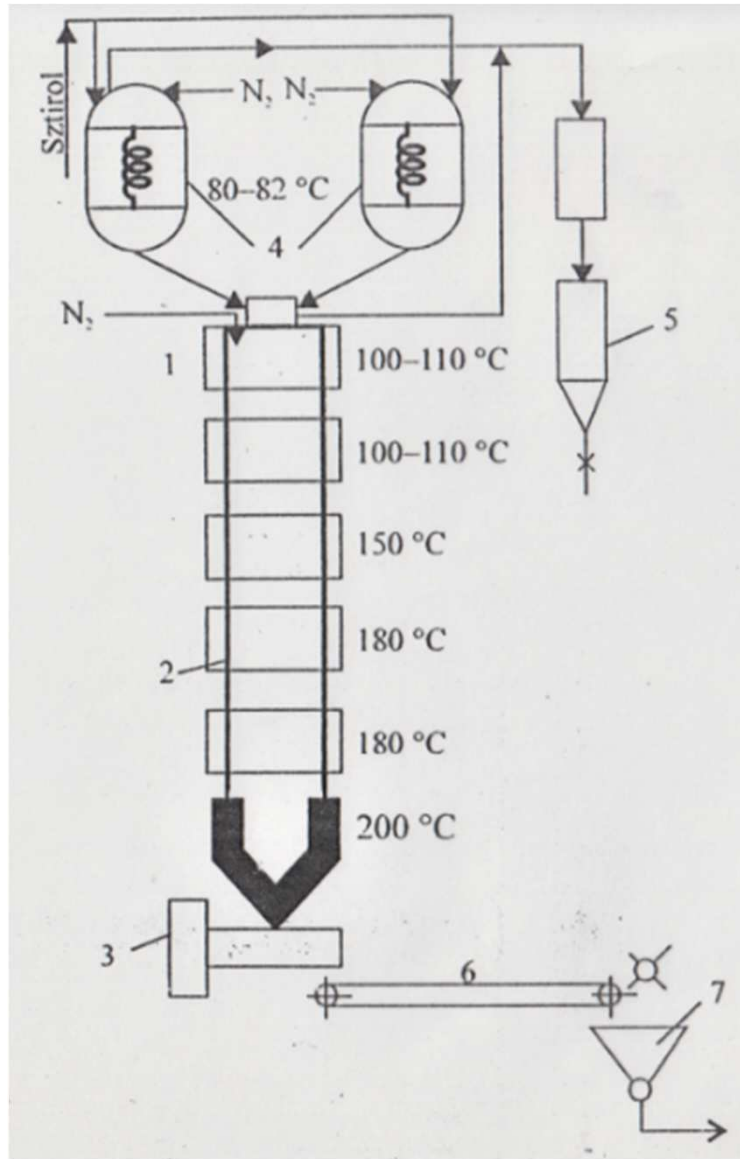
- tiszta termék
- kész formadarab nyerhető, ha a monomer oldja a saját polimerjét
pl. polisztirol (PSt), poli(metil-metakrilát) (PMMA)
- kicsapásos polimerizáció, ha a monomer nem oldja a saját polimerjét
pl. poli(akril-nitril) (PANI), poli(vinil-klorid) (PVC)

Hátrányok

hőelvezetési probléma

zsugorodás ($\rho_{\text{pol}} > \rho_{\text{mon}}$) → inhomogén termék feszültségekkel

POLISZTIROL IPARI ELŐÁLLÍTÁSA FOLYAMATOS TÖMBPOLIMERIZÁCIÓVAL



- 1 folyadékkal töltött fűtőköpeny
- 2 elektromos fűtés
- 3 polimer ömledék levétele (extruder)
- 4 előpolimerizáló reaktor
- 5 monomer-visszanyerő
- 6 szállítószalag
- 7 őrlőberendezés

OLDAT POLIMERIZÁCIÓ

Monomer-oldószer elegyből indulunk ki.

Körülmények

- ☐ polimer oldódik vagy kicsapódik
- ☐ reflux körülmények: polimerizációhő → oldószer elpárolgztatása

Jellegzetességek

- ☐ hígítás → reakciósebesség kicsi
- ☐ oldószer láncátadási reakciója → molekulatömeg kicsi
- ☐ kis polidiszperzitás (szűk molekulatömeg-eloszlás)
(kicsapásos változatnál M , PDI valamivel nagyobb)

Termék kinyerése

- ☐ kicsapás
 - ☐ elpárolgztatás
- } drága!
így inkább: közvetlen oldat felhasználása
(lakkok, festékek, ragasztók),
illetve további reakció polimerrel

EMULZIÓS POLIMERIZÁCIÓ (1)

cseppfolyós monomer
+ víz (hőátvevő közeg, nagy fajhőjű, inert) } víz/monomer arány =
70/30 – 60/40
+ gyökös iniciátor (vízben oldódó)
+ emulgeátor(ok) → felületaktív anyagok: szappanok (0,1-3 tömeg%)
(pl. zsírsavak, aromás szulfonsavak sói)

Jellegzetességek:

- ☐ monomer 1-10 μm átmérőjű cseppekben (~95%) és 2-10 nm átmérőjű micellákban (~5%)
- ☐ a polimerizáció a micellákban játszódik le, sebessége nagy
- ☐ viszonylag nagy polimerizációfok
- ☐ szűk molekulatömeg-eloszlású termék
- ☐ $c_{\text{emulg}} \sim R_p$
(eddig befoly. lehetőségek: inic. minősége, konc., mon. konc., polim. hőm.)

EMULZIÓS POLIMERIZÁCIÓ (2)

Ipari előnyök

könnyebben elvezethető polimerizációs hő
elegy könnyű továbbíthatósága
(nem tömb, hanem szemcsés termék)

Termék kinyerése

- ☐ koagulálás elektrolittal → szűrhető polimer csapadék maradék
monomer eltávolítása vízgőzdesztillálással
- ☐ víz eltávolítása porlasztó szárítóban
- ☐ *de:* emulgeálószer benne marad !
 - hátrány: elektromos szigetelőnek alkalmatlan
 - előny: műbőr, padlóburkolat (pl. PVC), ragasztók stb.

SZUSZPENZIÓS POLIMERIZÁCIÓ (GYÖNGYPOLIMERIZÁCIÓ)

Az emulziós polimerizáció alosete.

vízben nem oldódó monomer + víz

→ víz/monomer arány = 50/50 – 80/20

+ felületaktív anyag/védőkolloid (<0,1 tömeg%)

+ monomerben oldódó iniciátor

❑ durva emulzió ($d_{csepp}=1...10$ mm!)

→ polimer szuszpenzió: leülepszik

→ a termék *gyöngy*, ha a monomer oldja a polimert,
finom por ha nem oldja (pl. PVC)

❑ sokkal kevesebb segédanyag szükséges, olcsóbb termék, tisztább,
keményebb → szerkezeti anyagként alkalmasabb
(pl. PVC csövek, ablakkeretek stb.)

POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

GÁZFÁZISÚ POLIMERIZÁCIÓ (pl. etilén polimerizációja)

nagy nyomás (1500-1800 bar), magas hőmérséklet (180-250 °C), inic.: oxigén

TÖMBPOLIMERIZÁCIÓ

monomerben oldódó iniciátor, hőelvezetési problémák

→ polimer oldódik a monomerjében, pl. PMMA metil-metakrilátban (MMA)

→ polimer nem oldódik a monomerjében, pl. PVC vinil-kloridban (VC)

OLDAT POLIMERIZÁCIÓ

monomert oldószerrel hígítják

→ polimer oldódik az oldószerben (elválasztás nehéz)

→ polimer nem oldódik az oldószerben

EMULZIÓS POLIMERIZÁCIÓ

víz+monomer+felületaktív anyag+vízoldható iniciátor

monomer cseppekben és micellákban (polimerizáció helye)

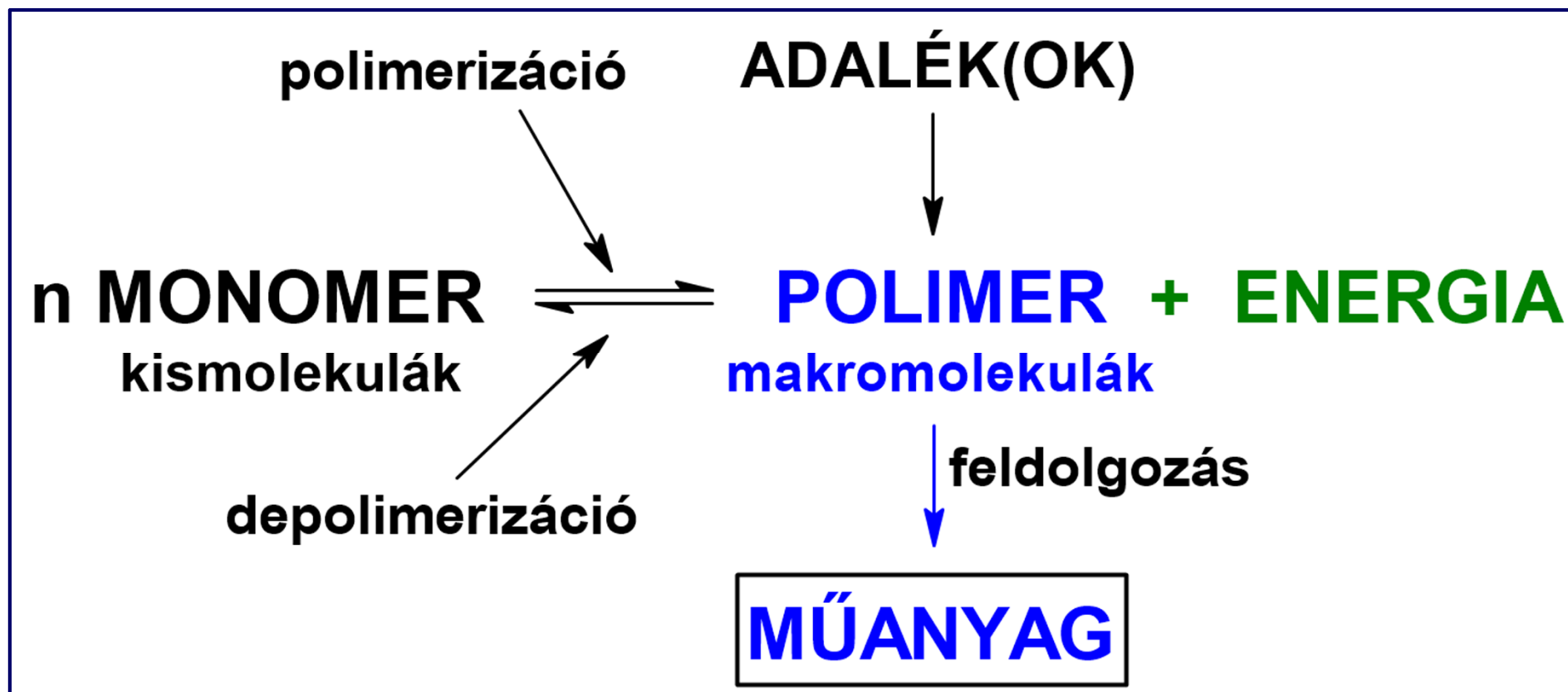
SZUSZPENZIÓS POLIMERIZÁCIÓ

az emulziós polimerizáció alege

víz+vízben nem oldódó monomer+felületaktív anyag

+vízoldható iniciátor

MONOMER - POLIMER - MŰANYAG POLIMERIZÁCIÓ - FELDOLGOZÁS



POLIMEREK
(MŰANYAGOK)
ADALÉKANYAGAI

ADALÉKANYAGOK MŰANYAGOKBAN

MŰANYAG = POLIMER + ADALÉKANYAG(OK)



SZEREPÜK

- ☐ tulajdonságmódosító
- ☐ feldolgozásjavító
- ☐ árcsökkentő

Adalékolás

általában a polimer feldolgozásakor,
ritkábban a monomerekhez

Típusaik: töltőanyagok, lágyítók, stabilizátorok,
éégésgátlók/lángmentesítők, csúsztatók/formaleválasztók,
antisztatikumok, színezőanyagok stb.

POLIMEREK FELDOLGOZÁSÁNAK ÉS ALKALMAZÁSÁNAK ADALÉKANYAGAI

STABILIZÁTOROK

HŐ, OXIGÉN, FÉNY, ÓZON, RADIOAKTÍV
SUGÁRZÁS, MIKROORGANIZMUSOK

SZÍNEZÉKEK

TÖLTŐANYAGOK

ERŐSÍTŐANYAGOK

LÁGYÍTÓK

CSÚSZTATÓK

**A POLIMER (MŰANYAG) TERMÉKEK TEHÁT
ÁLTALÁBAN NEM HOMOGÉN ÖSSZETÉTELŰ,
HANEM TÖBBKOMPONENSŰ ANYAGOK**

TÖLTŐANYAGOK

Szerepük: aktív töltőanyagok (pl. erősítés)
olcsóbbak, kiváltják a polimer egy részét,

Szálerősített kompozitok

szálas erősítőanyagok: vázanyagok + polimer mátrix
ÜVEGSZÁL, SZÉNSZÁL

Jellemző töltőanyagok:

- ☐ korom (gumi) → UV-stabilizátor, erősítés
- ☐ mészkőpor (kréta)
- ☐ szilikátörlemények (talkum, kvarcliszt)
- ☐ faliszt
- ☐ Al_2O_3 , BaSO_4 stb.

LÁGYÍTÓK

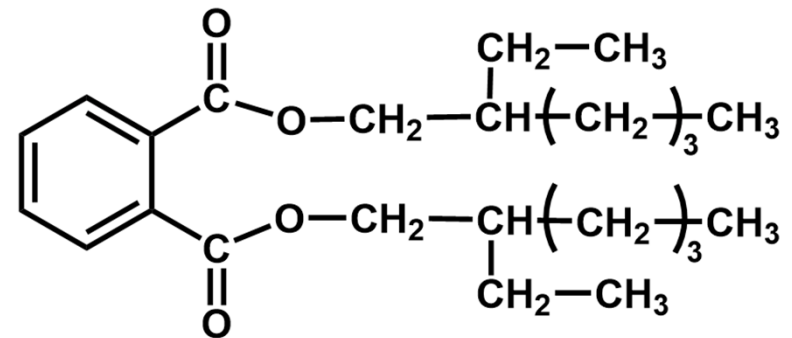
Szerepük: rideg termoplasztokhoz keverik

csökkentik a T_g -t és a keménységet

növelik a hajlíthatóságot,

nyújthatóságot, hidegtűrést

pl. lágyított PVC: műbőr, fóliák



DOP

Jellemző lágyítók

❑ dioktil-ftalát (DOP) (bisz(2-etil-hexil)-ftalát)

❑ ftálsav-, ciklohexándikarbonsav-, adipinsav-, foszforsavészterek

Működés: lágyító forráspontja $> 200\text{ °C}$

polimer-polimer kölcsönhatások egy része helyett

polimer-lágyító kölcsönhatás \rightarrow intermolekuláris erők

csökkennek, mikro-Brown mozgás könnyebb (külső lágyítás)

Más lehetőségek: kopolimerizáció (belső lágyítás)

keverés, ötvözés elasztomerrel

STABILIZÁTOROK

Szerepük: a műanyag öregedését (degradációját), azaz a polimer szerkezetének megváltozását megakadályozzák, késleltetik

Antioxidánsok

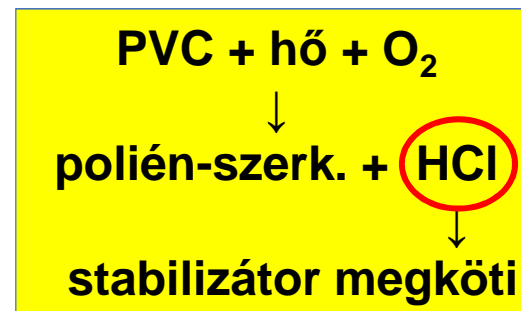
- a) *primer:* az oxidáció során képződött szabad gyököket köti meg (gyökfogó), pl. aromás szekunder aminok, szubsztituált fenolok
- b) *szekunder:* az oxidálódott lánc elágazását akadályozza meg (peroxidbontók), pl. foszfitok, tioéterek

Fotostabilizátorok (többnyire UV-fényelnyelők)

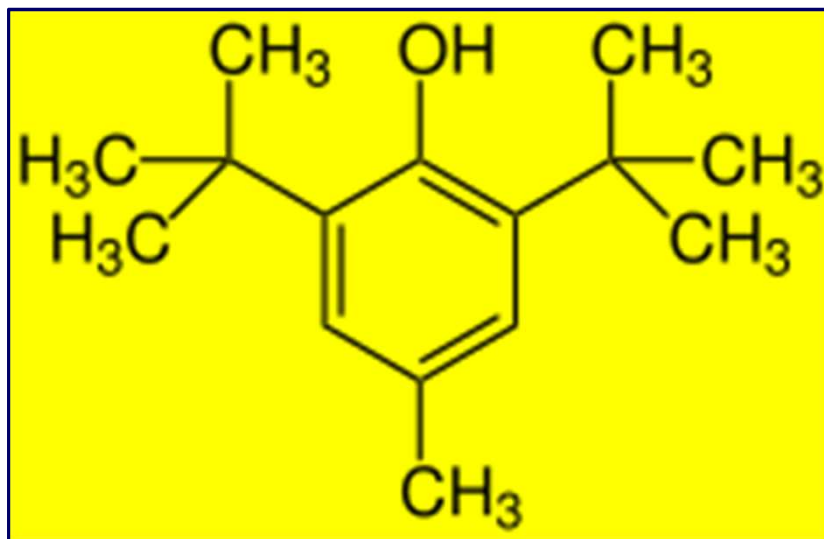
- ☐ korom (gumihoz)
- ☐ szalicilsav-, fahéjsav-, benzofenon-származékok

Hőstabilizátorok (főleg PVC): feldolgozás közbeni autokatalitikus bomlás megakadályozása (HCl-akceptorok)

- ☐ bázikus Pb-sók
- ☐ szerves Sn-vegyületek
- ☐ Ba-, Cd-, Ca-, Zn-szappanok (sztearátok)



BHT (Butylated HydroxyToluene)



3,5-di-*tercier*-butil-4-hidroxitoluol
2,6-di-*tercier*-butil-4-metilfenol

ZSÍROLDÉKONY ANTIOXIDÁNS (= E321)

TARTÓSÍTÓSZER ÉLELMISZEREKBEN, KOZMETIKUMOKBAN

GYÓGYSZER SEGÉDANYAG

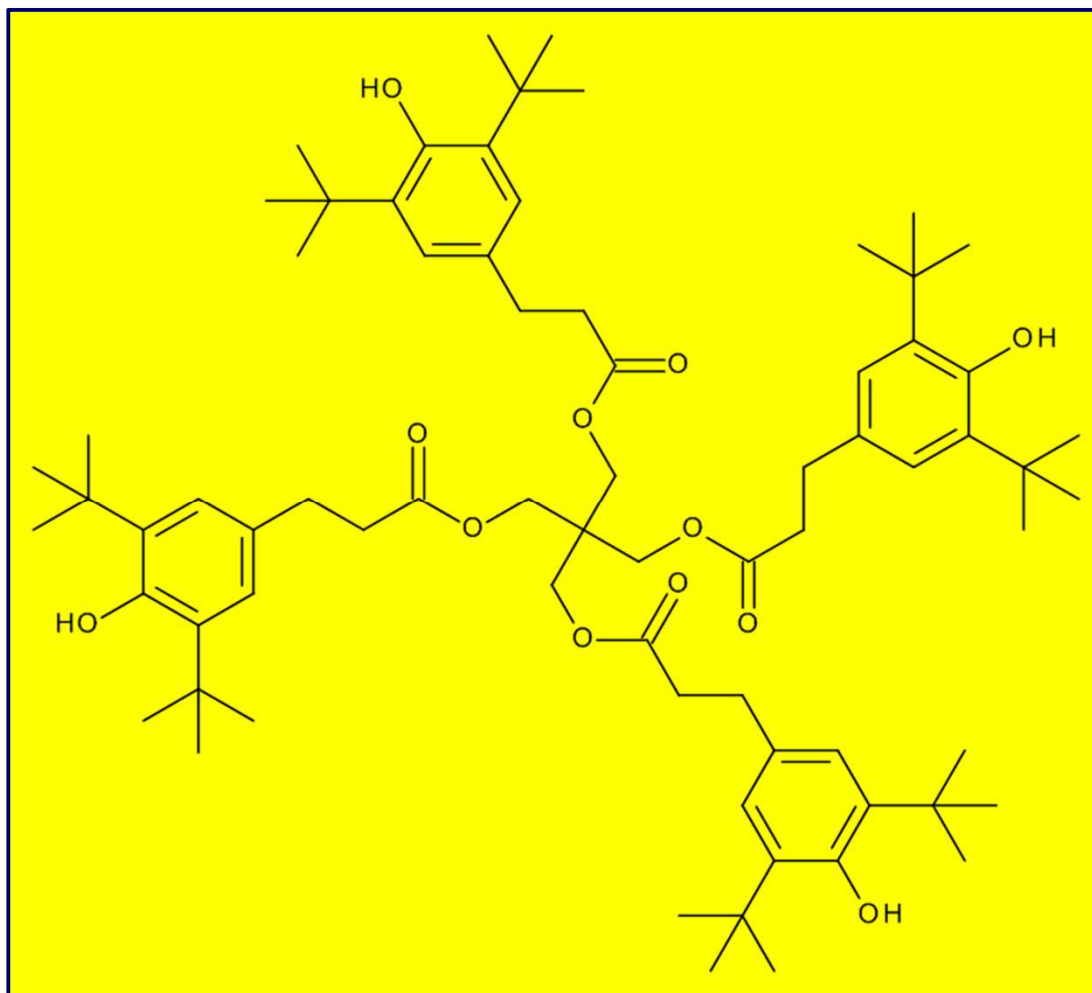
POLIMER IPAR

korlátozott alkalmazás, magas hőmérsékleten illékony, fp= 265 °C

IRGANOX 1010

(pentaeritritol észtere)

A LEGNAGYOBB MENNYISÉGBEN HASZNÁLT ANTIOXIDÁNS
NEM ILLÉKONY



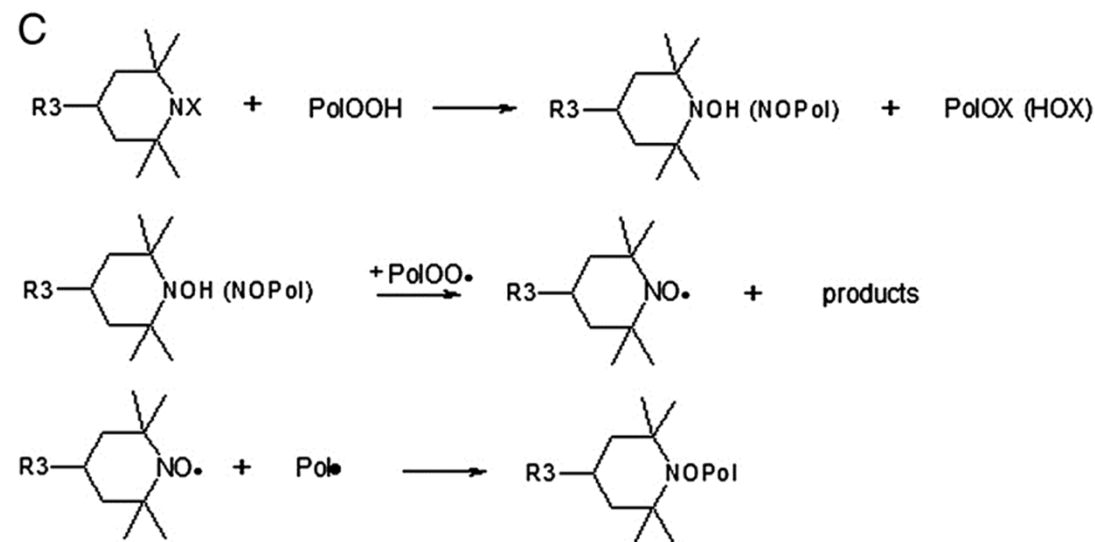
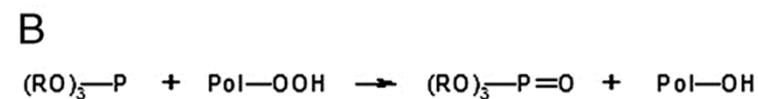
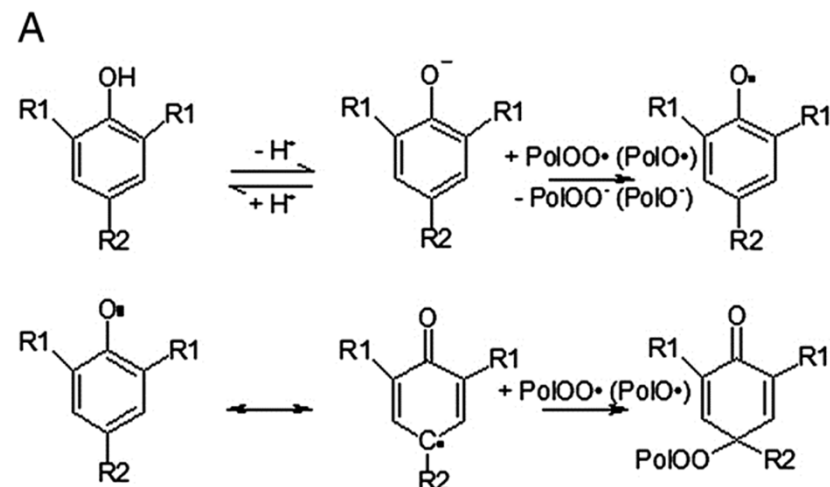
**pentaeritritol-
tetrakis(3,5-di-
tercier-butil-4-
hidrofahéjsav-
észter)**

ANTIOXIDÁNS

TIPUSOK

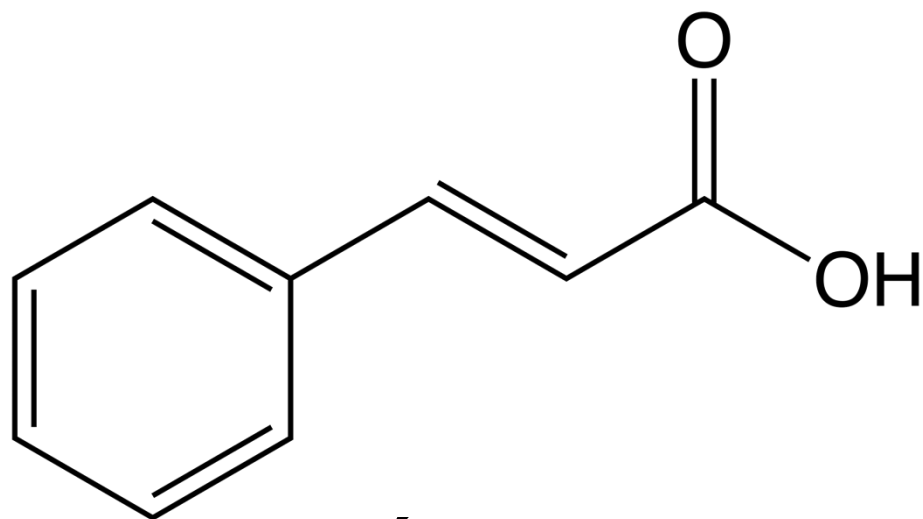
ÉS

HATÁS- MECHANIZMUSUK

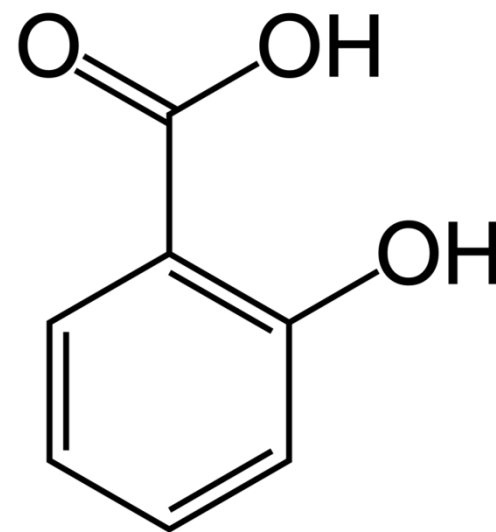


$\text{X} \dots \text{H, CH}_3, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, \text{O-alkyl, COCH}_3$
 $\text{Pol} \dots \text{polymeric chain}$

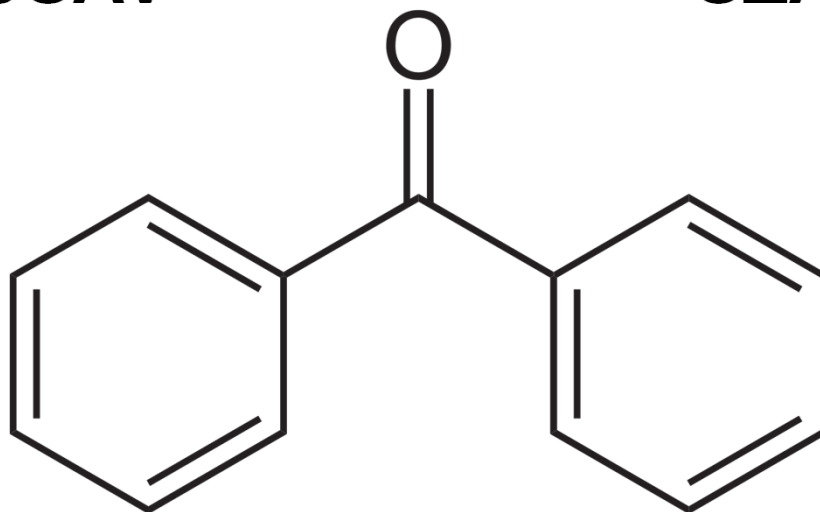
A FŐBB FOTOSTABILIZÁTOROK ALAPANYAGAI



FAHÉJSZAV



SZALICILSZAV



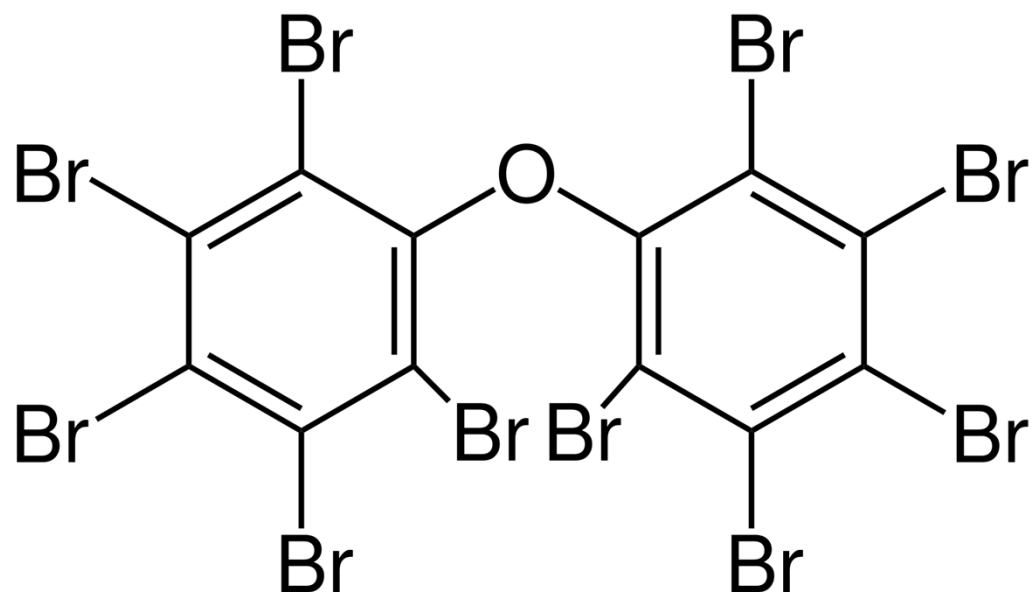
BENZOFENON

ÉGÉSGÁTLÓK, LÁNGMENTESÍTŐK

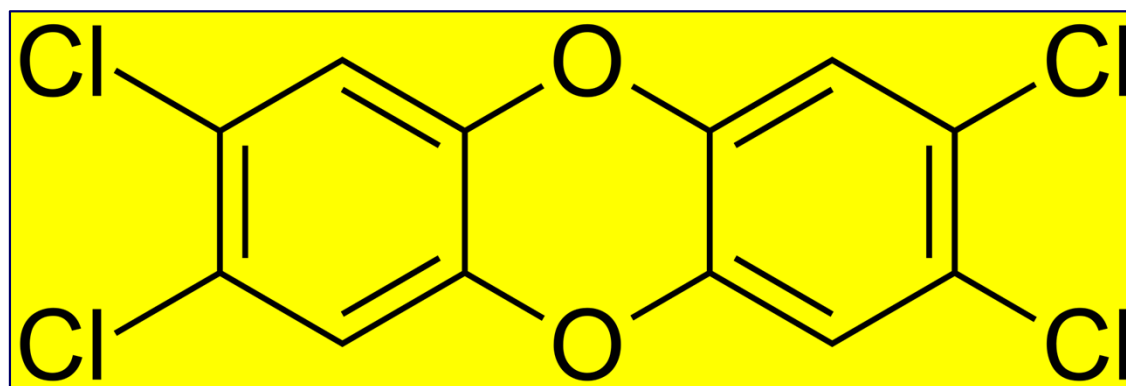
- ☐ szerves brómvegyületek (dekabró-m-difenil-éter, dioxinveszély!)
- ☐ klórozott paraffin: kevésbé bomlik
- ☐ trikrezil-foszfát
- ☐ szervetlen anyagok: Sb_2O_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$
felpuffadnak, felhabosodnak a keletkező vízgőztől → védőzóna
ún. intumeszcens égésgátlók

CSÚSZTATÓK, FORMALEVÁLASZTÓK

- ☐ feldolgozási segédanyagok
- ☐ ömledékviszkozitást csökkentik
- ☐ megkönnyítik a formadarab kivételét a szerszámból
- ☐ pl. fém-sztearátok (Ca-sztearát), zsírsavészterek, sziloxánok



DEKABRÓM-DIFENIL-ÉTER (DBDE)
1,1'-oxibisz(2,3,4,5,6-pentabromobenzol)



DIOXIN

2,3,7,8- tetraklórdibenzo-*p*-dioxin

ANTISZTATIKUMOK

Szerepük: elektrosztatikus feltöltődést csökkentő, töltéselvezetést meggyorsító anyagok

- ☐ felületaktív anyagok (kvaterner ammóniumsók, Na-alkil-szulfonátok, zsírsavészterek, gliceridek)
- ☐ műszálak, műanyag padlók esetén alkalmazzák őket

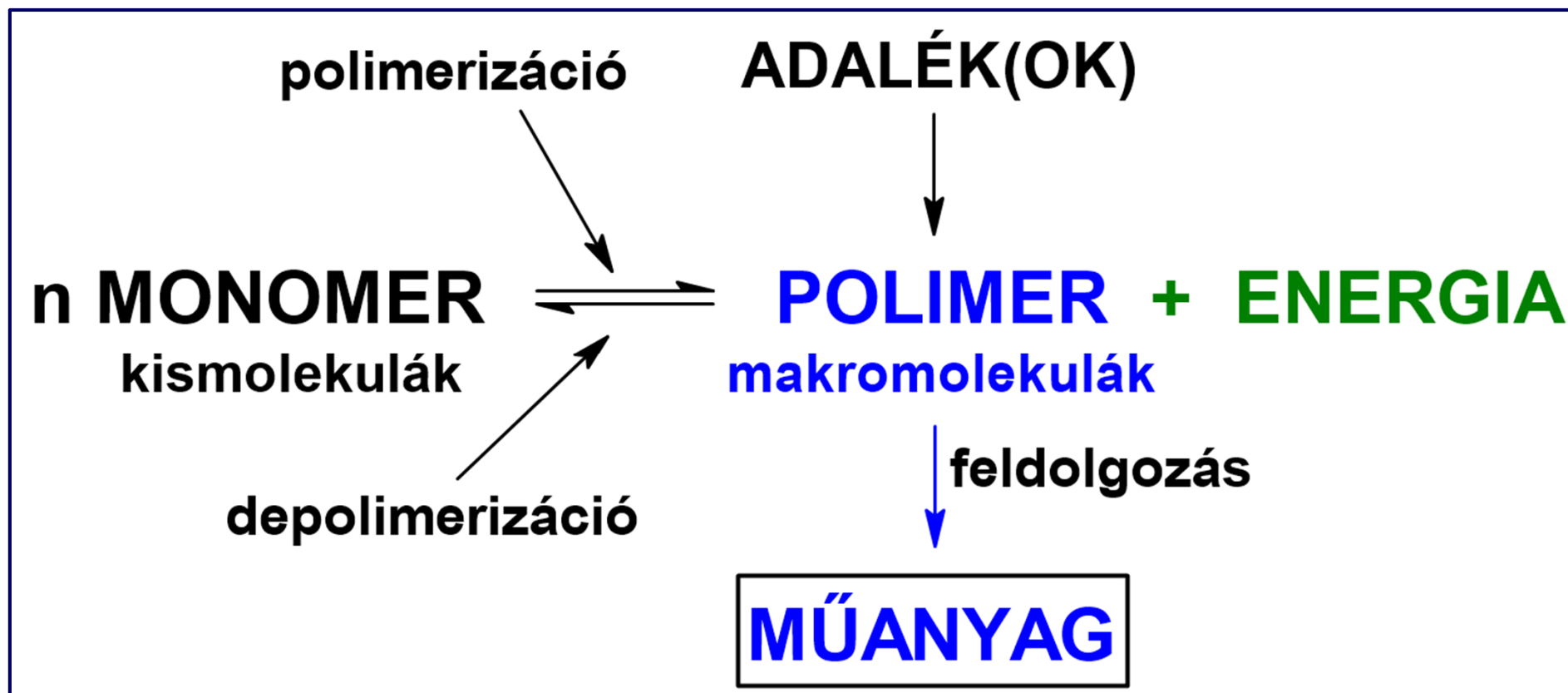
SZÍNEZŐANYAGOK

Szerepük: eladhatóság, esztétikum szempontok

- ☐ a polimerben oldható/oldhatatlan pigment
- ☐ *szervetlen pigmentek*, pl. TiO_2 (fehér), Fe_2O_3 (vörös)
- ☐ *szerves pigmentek*, pl. különböző azovegyületek
- ☐ *mesterkeverék:* nagy pigmenttartalmú (akár 50%) polimer-pigment keverék (színezendő polimer kis hányada), melyet színezéskor a polimer fő tömegéhez kevernek, így egyenletesebb lesz a pigmenteloszlás
- ☐ vagy szerves oldószerbe, illetve a megfelelő oligomerbe (kis átlag molekulatömegű polimer) keverik a színezőanyagot

MONOMER - POLIMER - MŰANYAG

polimerizáció - feldolgozás



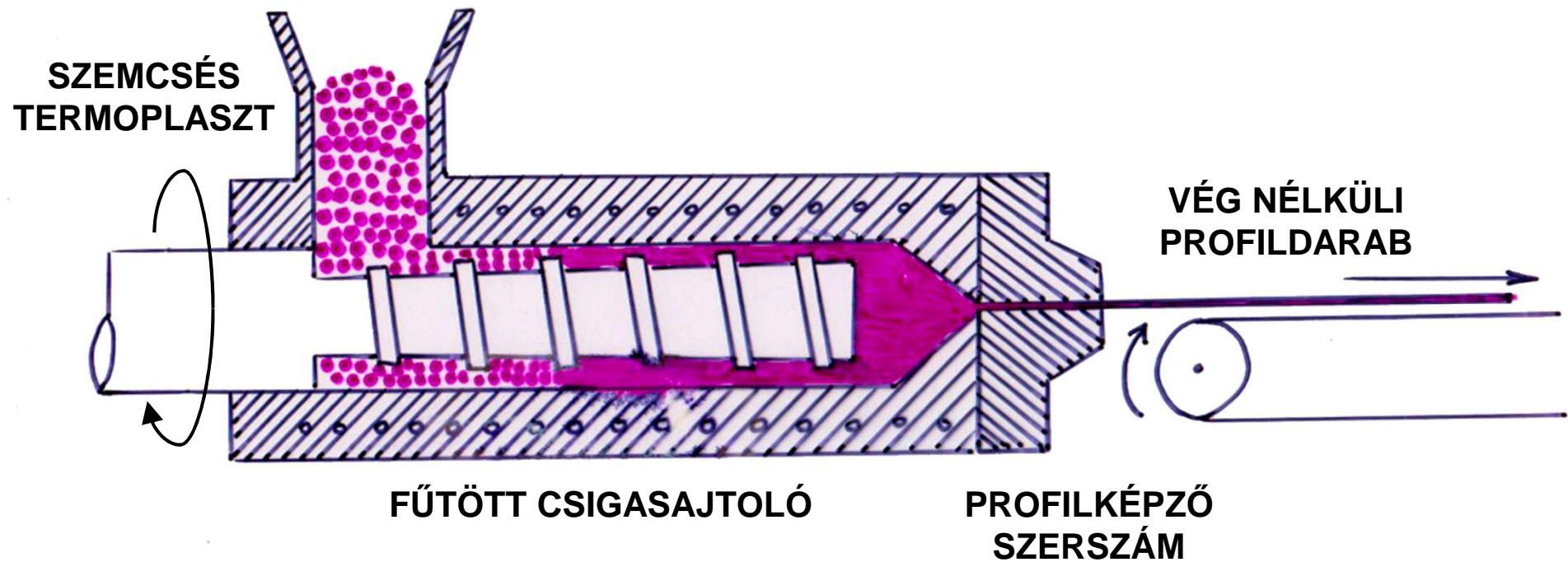
POLIMEREK FŐBB FELDOLGOZÁSI ELJÁRÁSAI

POLIMEREK FŐBB FELDOLGOZÁSI ELJÁRÁSAI

**MŰANYAGOK: A POLIMEREK FELDOLGOZÁSÁVAL
NYERT TERMÉKEK**

- EXTRUDÁLÁS
- FRÖCCSÖNTÉS
- KALENDEREZÉS
- FILM- ÉS FÓLIAKÉPZÉS
- SAJTOLÁS
- SZÁLKÉPZÉS

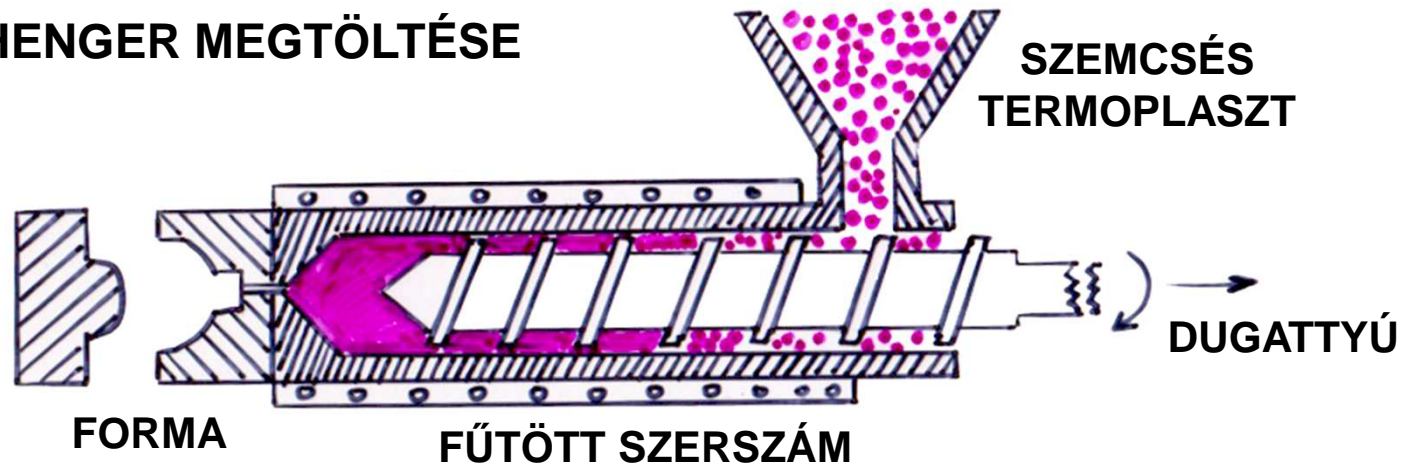
Extrudálás



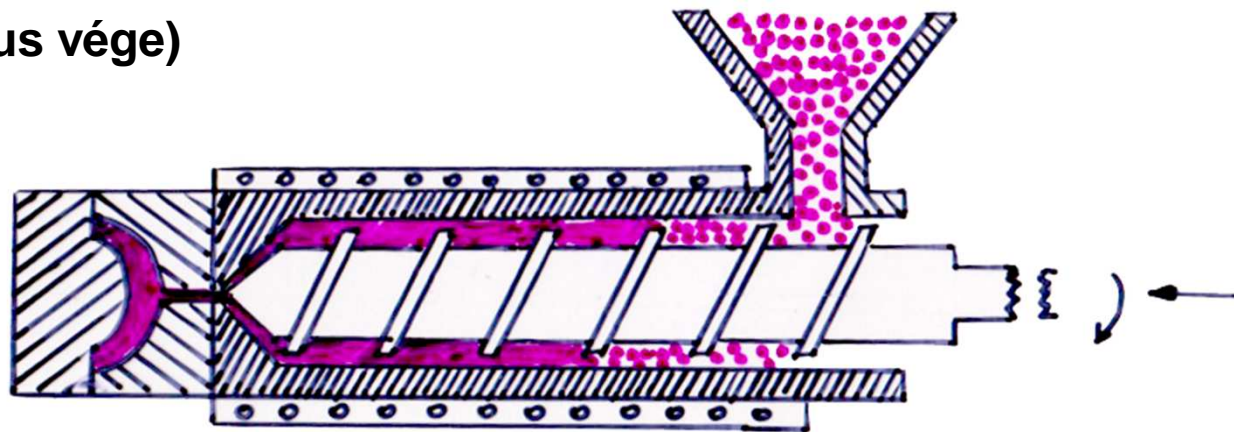
Fröccsöntés

CSIGADUGATTYÚS GÉPPEL

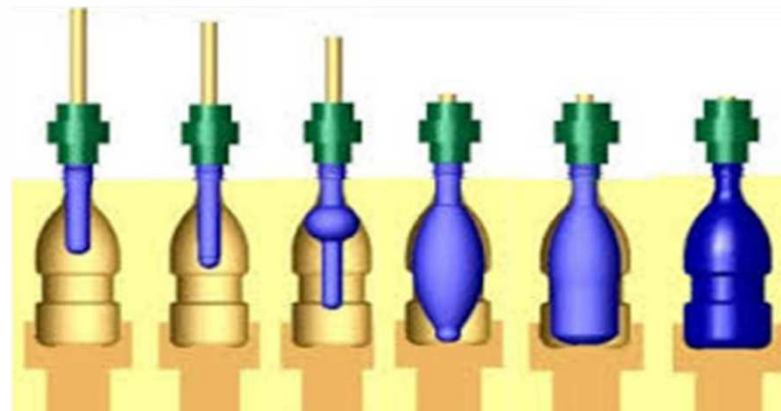
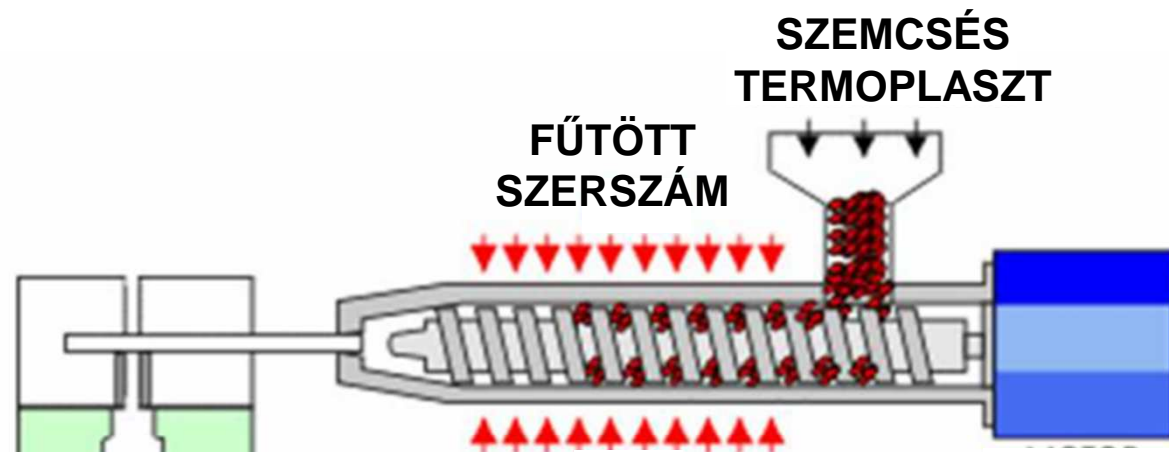
A/ TÖLTŐHENGER MEGTÖLTÉSE



B/ FORMA MEGTÖLTÉSE (a töltőperiódus vége)

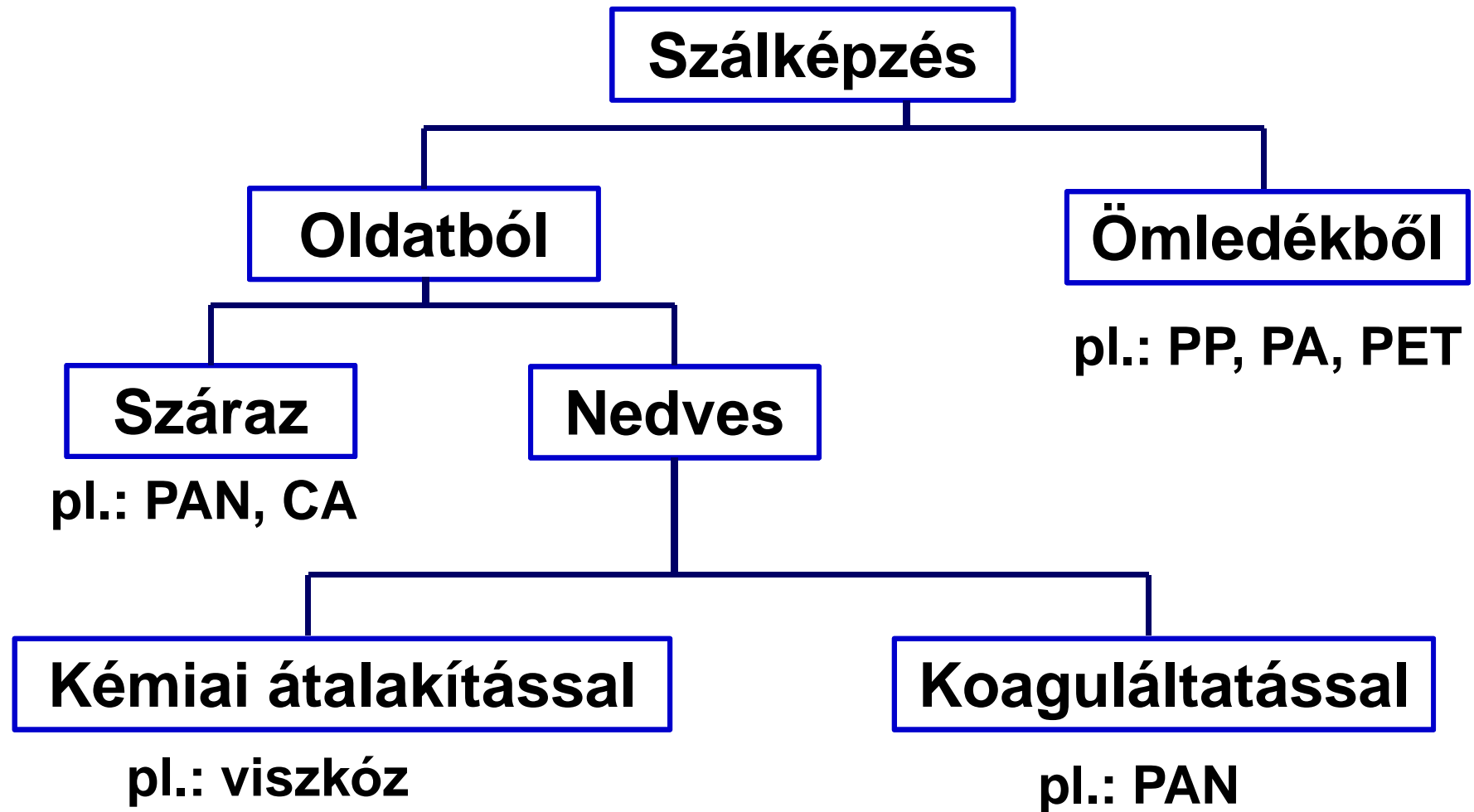


Extrúziós fúvás



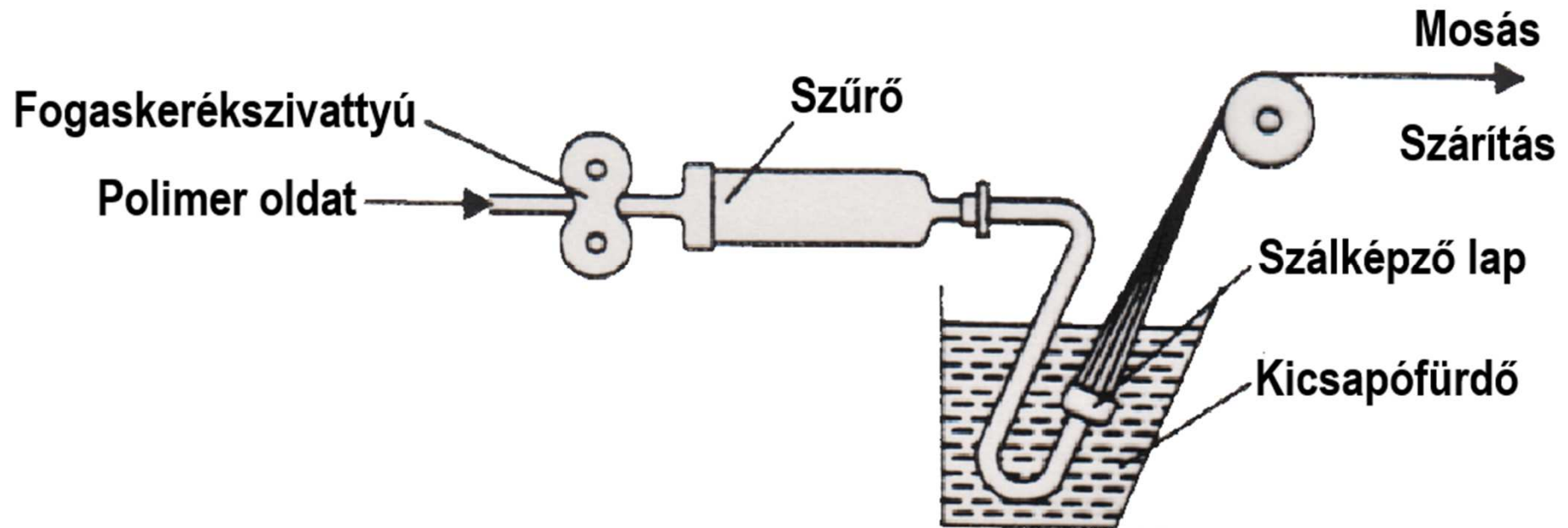
Szálképzés I.

Szálképzés módjai:



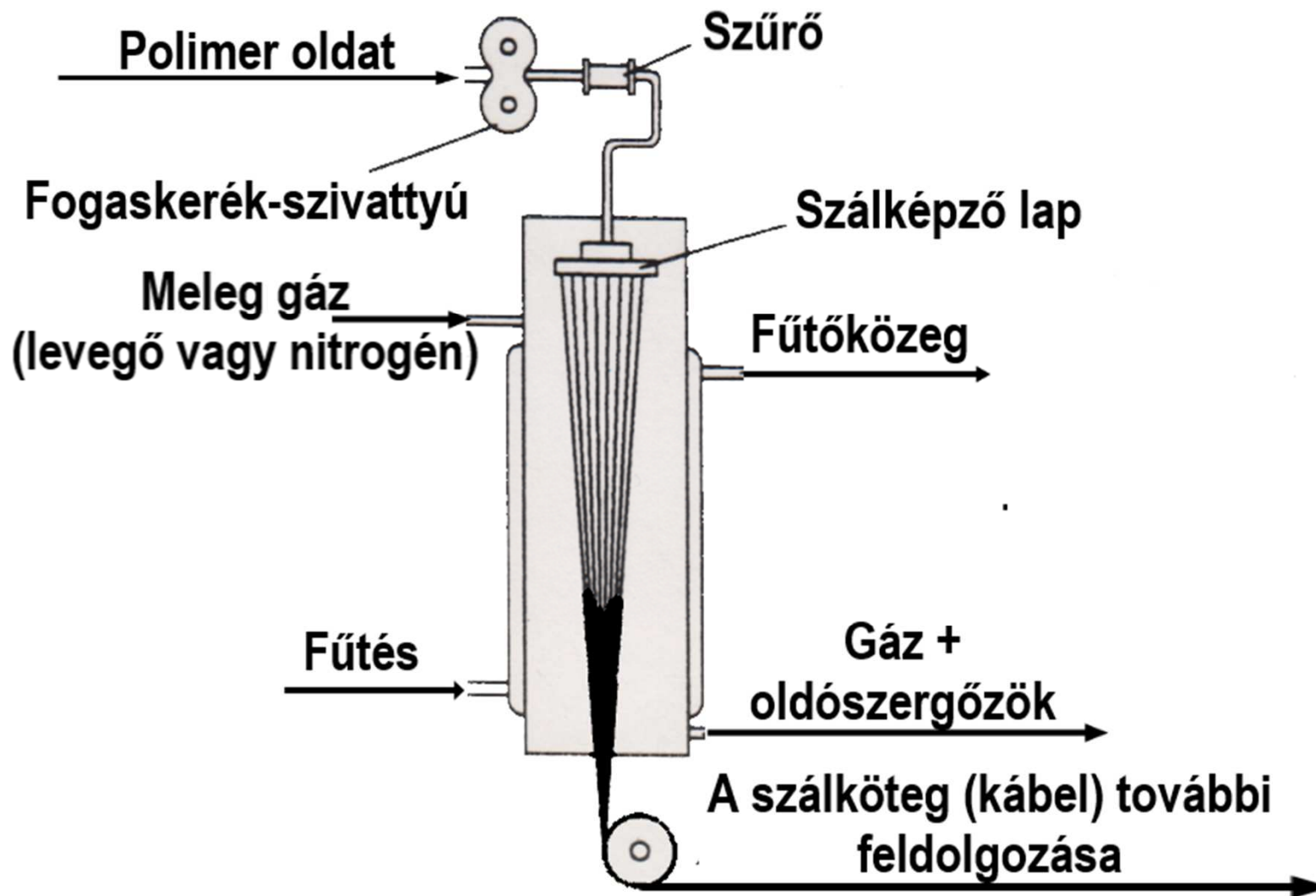
Szálképzés II.

Nedves szálképzés



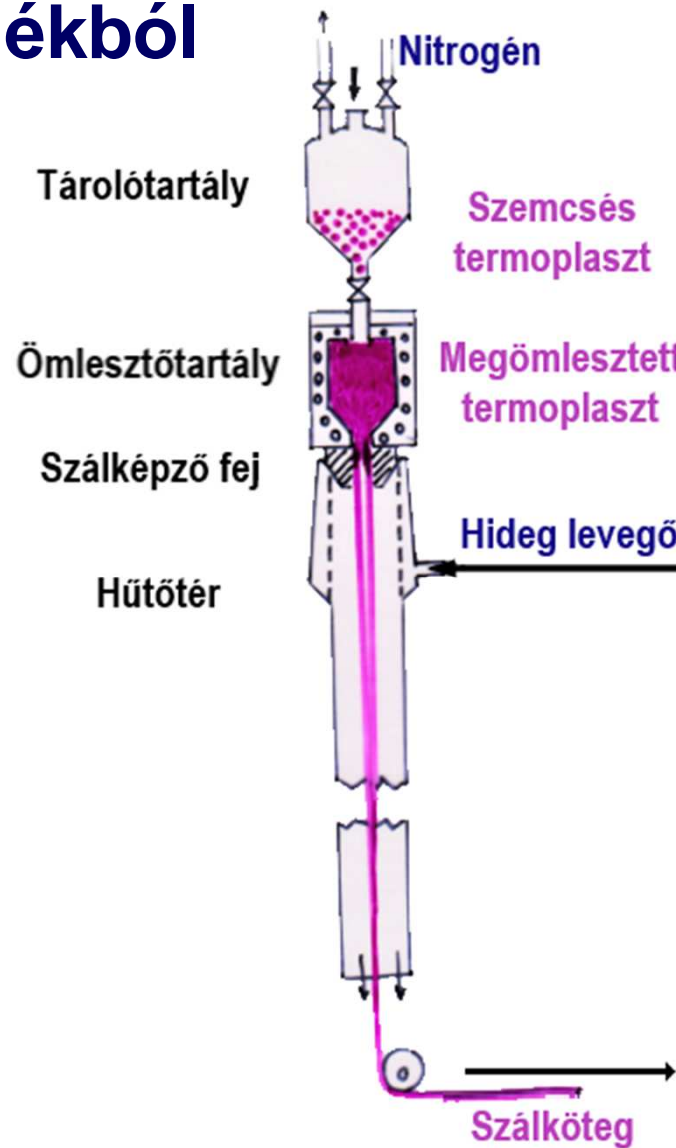
Szálképzés III.

Száraz szálképzés



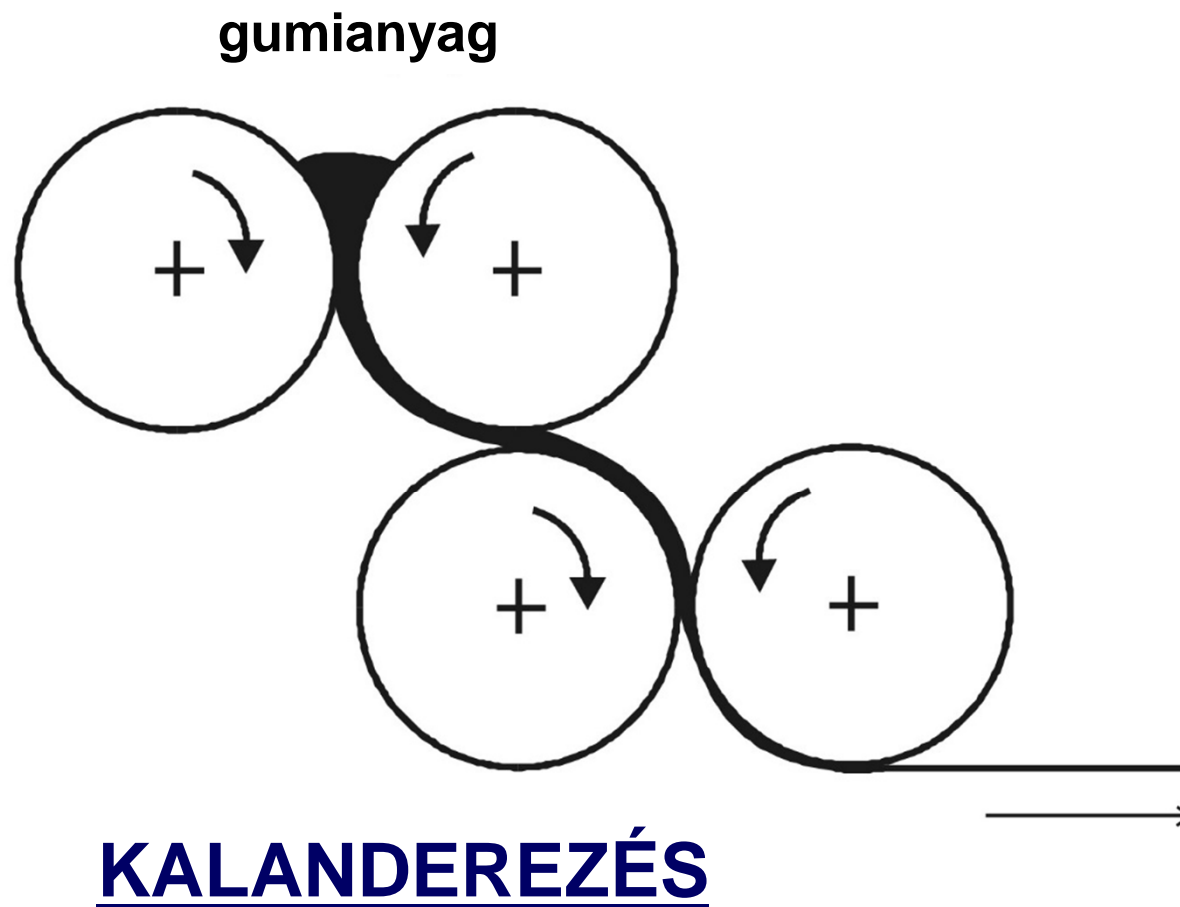
Szálképzés IV.

Szálképzés olvadékból



Film- és fóliagyártás I.

Ömledékből



Film- és fóliagyártás II.

Extrudálással

