

Romhány Gábor

Anyagismeret – Polimerek

Jegyzet a műszaki menedzser hallgatók Anyagismeret című
tantárgyuk polimeres témaköréhez

2018

Szerzői jogok: Dr. Romhány Gábor

A jegyzet tartalmának felhasználása a forrás megjelölésével engedélyezett.

Előszó

Jelen jegyzet szerzőjének célja a BME BSc alapképzésen műszaki menedzser szakon levő hallgatóinak megkönnyíteni a felkészülést az Anyagismeret című tantárgy vizsgájának a polimeres részéből. Kimondott célom csak annyi ismeretet leírni a témából ebben a jegyzetben, amennyi a tárgy polimeres részének sikeres teljesítéséhez minimálisan szükséges, ugyanis a témát jóval meghaladó szakirodalmak már léteznek.

A megértés érdekében bizonyos részek egyszerűsítéseket tartalmaznak!

Tartalomjegyzék

JELÖLÉS ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK.....	5
1. Bevezetés.....	7
2. Polimerek anyagszerkezete	8
2.1. A polimer anyagok felépítése.....	8
2.2. Polimer anyagok előállítási technológiái.....	14
2.2.1. Polimerizációs láncreakció	14
2.2.2. Lépcsős polimerizációs gyártástechnológiák	17
2.3. A polimer anyagok finomszerkezete	21
2.4. Homopolimer, kopolimer, polimer keverék.....	26
2.5. Polimerek adalékanyagai.....	28
2.6. Polimerek öregedése.....	29
2.7. Összefoglalás	30
3. Szilárd polimerek mechanikai viselkedése, a polimerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők.....	33
3.1. Polimerek mechanikai tulajdonságai különböző időlefutású mechanikai terhelések esetén ...	36
3.1.1. Időben állandó mechanikai igénybevétel (kúszás és feszültségrelaxáció jelensége)	38
3.1.2. Időben folyamatosan növekvő nagyságú igénybevétel és ütésszerű igénybevétel	46
3.1.3. Periodikus, ismétlődő igénybevétel.....	47
3.2. A hőmérséklet hatása a polimerek mechanikai viselkedésére	48
3.3. A nedvességtartalom hatása a polimerek mechanikai viselkedésére.....	54
3.4 Összefoglalás	55
4. Polimerek feldolgozástechnológiái	57
4.1. Lineáris polimerek feldolgozástechnológiái	57
4.1.1. Extruder berendezés.....	58
4.1.2. Profilextrudálás (profile extrusion).....	60
4.1.3. Fóliafúvás (blown film extrusion).....	61
4.1.4. Extrúziós fúvás (extrusion blow molding).....	62
4.1.5. Fröccsfúvás (injection blow molding)	64
4.1.6. Rotációs öntés (rotational molding)	64
4.1.7. Vákuumformázás (vacuum forming)	66
4.1.8. Fröccsöntés (injection molding).....	69

4.1.9. Gazdaságossági szempontok	72
8. Hivatkozások.....	74
Felhasznált Irodalom	74

JELÖLÉS ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

A jegyzetben használt jelölések

A	[mm ²]	keresztmetszet területe
c _p	[J/(kg K)]	fajhő
d	[mm]	átmérő
F	[N]	erő
F _{max}	[N]	maximális terhelőerő
l	[mm]	próbatest pillanatnyi hossza
l ₀	[mm]	szakító próbatest kezdeti hossza
Δl	[mm]	szakító próbatest megnyúlása
m	[kg]	tömeg
Q	[J]	hő
T _f	[°C]	folyási hőmérséklet
T _b	[°C]	bojlási hőmérséklet
T _g	[°C]	üvegesedési hőmérséklet
T _m	[°C]	kristályolvadási hőmérséklet
ΔT	[°C]	hőmérséklet-változás
v	[mm/s]	terhelési sebessége
ε	[-]	nyúlás
σ	[MPa]	próbatestben ébredő mechanikai feszültség
σ _M	[MPa]	húzószilárdság

A jegyzetben használt anyagok rövidítései

ABS	akrilnitril-butadién-sztirol kopolimer
NBR	akrilnitril-butadién gumi
EP	epoxi
HDPE	nagysűrűségű polietilén
LDPE	kissűrűségű polietilén
PA	poliamid
PBT	poli(butilén-tereftalát)
PC	polikarbonát
PE	polietilén
PET	poli(etilén-tereftalát)
PF	fenol-formaldehid
PMMA	poli(metilmetakrilát)
POM	polioximetilén
PP	polipropilén
PS	polisztirol
PUR	poliuretán
PVC	poli(vinil-klorid)
SAN	sztirol-akrilnitril
SBR	sztirol-butadién gumi
UP	telítetlen poliészter

1. Bevezetés

A műszaki menedzsereknek egy termék életciklusának valamely szakaszát kell menedzselniük. Ennek az életciklusnak az eleje a termék kifejlesztése, majd ha már megvannak a legyártandó termék tervei, akkor anyagot kell választani, amiből majd legyártják az adott alkatrészt. A megfelelő anyag kiválasztásához számításba kell venni a termék anyagával szembeni követelményeket, és ez alapján ki lehet választani, mely anyagok jöhetnek egyáltalán szóba. Ha műanyagból akarjuk a terméket legyártani, akkor a konkrét műanyag kiválasztásakor nem elég csak az anyagtulajdonságokat figyelembe venni, hanem ezzel együtt kell számításba venni azt, hogy az adott műanyagból milyen termékgyártási technológiákkal lehet az adott terméket legyártani, ugyanis bizonyos műanyag fajtákból csak bizonyos gyártástechnológiákkal lehet terméket legyártani, más fajtájú polimerek esetén más gyártástechnológiák jöhetnek szóba. Emiatt egyszerre kell a végleges anyag kiválasztása során az anyag-gyártástechnológia párosokat összehasonlítani egymással, és bizonyos célfüggvény alapján a legmegfelelőbbet kiválasztani. Mi is az a célfüggvény? Napjaink pénzközpontú beállítottságának megfelelően a célfüggvény a maximális haszon elérése, jó esetben legalább a minimális törvényi előírások betartása mellett. Ritkább esetben ezek mellett még az anyag-gyártástechnológia páros kiválasztását egyéb szempontok is befolyásolják, pl. a termék tartóssága, ember- és környezetvédelmi megfontolások, a termék életciklusa végén levő ártalmatlanítási vagy újrahasznosíthatósági lehetőségek.

A jegyzet célja, hogy bemutassa, a polimerek többi szerkezeti anyagcsaládhoz (azaz a fémekhez és a kerámiákhoz) képesti jelentősen eltérő tulajdonságait alapvetően mi okozza, ezeket a tulajdonságokat mi és hogyan befolyásolja, valamint milyen alapvető gyártástechnológiákkal lehet belőlük termékeket készíteni. A tulajdonságok közül a mechanikai tulajdonságokat fogjuk vizsgálni, mivel minden terméket, legyen bármi is a funkciója, valamilyen mechanikai igénybevétel éri (ha más nem is de az önsúly mindig), amit ki kell bírjon mindazon körülmények között, amik a felhasználása során érhetik, mert különben a funkcióját (pl. hő vagy hangszigetelés, elektromos szigetelés, dekoráció, burkolat, optikai feladat - pl. szemüveg/fényképező lencseként fénytörés - stb.) sem bírná teljesíteni.

A fenti szövegben említésre került a polimer és a műanyag szót is. Mi a különbség? A „minden bogár rovar, de nem minden rovar bogár” mondathoz hasonlóan lehetne azt mondani, hogy „minden műanyag polimer, de nem minden polimer műanyag”. A polimer tehát egy tágabb fogalom. A polimer ismétlődő egységekből álló molekulát jelent, és maga a növény és állatvilág, azaz az élővilág jórészt polimerekből épül fel. Az aminosavakból felépülő fehérjemolekulák polimerek, így polimer molekula maga a DNS is. A növényeket felépítő polimerek közül a legismertebb a cellulóz, amely a növények merevségéért és szilárdságáért felelős. A hétköznapi használatban a műanyag szót a természetben magától nem létező, hanem mesterségesen előállított polimerekre használjuk. A műanyag a szerves polimer makromolekulák mellett adalékokat (stabilizátor, színezék, csúsztató stb.) is tartalmaz. A jegyzetben végig a polimer kifejezést fogjuk használni, mivel mind a természetes, mind a mesterségesen előállított polimerek ugyan úgy viselkednek.

2. Polimerek anyagszerkezete

Ebben a fejezetben bemutatjuk a polimerek szerkezeti felépítését, ennek ismerete ugyanis elengedhetetlen ahhoz, hogy megértsük, mi okozza sajátos felhasználási (3. fejezet), valamint feldolgozási (4. fejezet) tulajdonságaikat.

2.1. A polimer anyagok felépítése

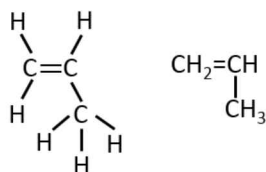
Igen, most kémia következik, de ígérem, csak annyira megyünk bele, amennyit józan paraszti ésszel meg lehet érteni, és amennyi a témához szükséges.

Mint minden anyag, a polimerek is atomokból állnak. A periódusos rendszerben látható 100-nál is több elemből a számunkra fontos polimereket döntően 8 fajta építi fel: C, H, O, N, Cl, F, S, Si.

Ezeket az atomokat valami egybe kell tartsa, különben nem kapunk szilárd anyagot. Ha még rémlik az általános iskolás kémia óráról, a fent felsorolt nemfémek atomoknak pár elektron kell csak ahhoz, hogy külső elektronhéjuk telített legyen, amely állapotot az atomok nagyon szeretik. Ezek a nemfémek ezt az állapotot úgy érik el, hogy összeállnak, és közös elektronpár(oka)t hoznak létre. Ily módon a kovalens kötésnek nevezett erős elsődleges kémiai kötés jön létre, amely egyben tartja ezeket az atomokat egy molekulát kialakítva. Ha a két összekapcsolódó atom között egy közös elektronpár jön létre, akkor egyszeres kovalens kötésnek, ha két közös elektronpár jön létre, akkor kettős, ha három, akkor hármas kovalens kötésnek nevezzük.

A polimereket nem közvetlenül a fent felsorolt atomokból gyártják, hanem ezen atomokból álló kismolekulájú vegyületekből (amelyeket még számos más célra is felhasználhatnak). A polimergyártáshoz felhasznált kismolekulájú vegyületeket hagyományosan kőolajból állítják elő, ugyanakkor intenzív kutatások folynak, hogy megújuló nyersanyagokból állíthassák elő őket.

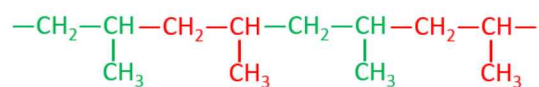
A polimer görög eredetű szavakból létrehozott szó, a „poli” sokat jelent, a „mer” pedig tagot. A polimer makromolekula olyan óriásmolekula, amit 1000-nél több (ekkora mennyiséget már tényleg lehet „poli”-nak, azaz soknak nevezni) ismétlődő egység („mer”) épít fel. Ez elég egyszerű definíció, ha tudnánk, mi az az ismétlődő egység. Ezt a legegyszerűbben egy példán lehet bemutatni, ez pedig legyen a polipropilén (PP), amely az egyik legáltalánosabban felhasznált polimer napjainkban. A vegyipar rengeteg kismolekulájú vegyületet állít elő, ezek közül az egyik a propilén. Ez mindössze kétféle elemből épül fel, hidrogénből és szénből. A szerkezetét a 2.1. ábra mutatja.



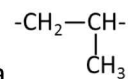
2.1. ábra Propilén szerkezete kétféle írásmóddal

Az 2.1-es ábrán a „=” jel a kettős kovalens kötést, míg a „|” az egyszeres kovalens kötést jelképezi. Nem csak a C atomok kapcsolódnak egymáshoz kovalens kötéssel, hanem a C atomokhoz kapcsolódó oldalcsoportok is, azaz jelen esetben a H atomok a C atomokhoz.

Ha ezekből a propilén molekulákból legalább 1000-et összekapcsolunk, akkor egy óriásmolekulát, a polipropilént (PP) kapjuk (2.2. ábra). Természetesen, ha pl. csak 243 db-ot kapcsolunk össze, azt is hívhatjuk polipropilén óriásmolekulának, viszont az így kapott polipropilén anyag nem rendelkezik olyan tulajdonságokkal, amiért célszerű volna gyártani, ezért nincs az az örült, aki gyártaná. Általánosságban nagyságrendileg 1000 az a minimális ismétlődő egység szám, ami felett már jelentkeznek a tipikusan polimerekre jellemző tulajdonságok, és gyakorlati célokra használható polimer anyagokat kapunk.



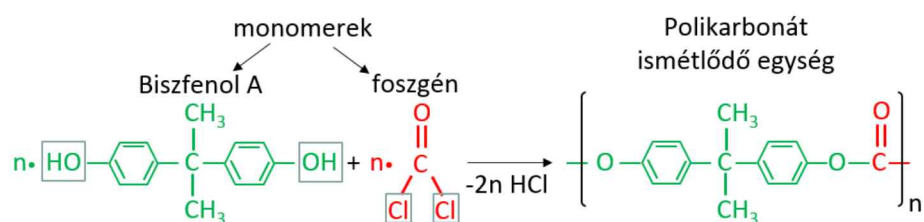
2.2. ábra Polipropilén makromolekula részlete



A 2.2. ábrán látható polipropilén óriásmolekulában a $\text{---CH}_2\text{---CH---}$ rész az ismétlődő egység. Maga a kismolekulájú „propilén” nevű vegyület nem az ismétlődő egység, hanem az a polipropilén gyártásának kiinduló kismolekulájú vegyülete, amit monomernek neveznek. Megtévesztő lehet, hogy első ránézésre nem látni említésre méltó különbséget a polipropilén monomerje és az ismétlődő egysége között. Azonban míg a polipropilén monomerjében (a propilénben) van egy kettős kovalens kötés, addig az ismétlődő egységében már nincs kettős kovalens kötés, csak egyszeres, azaz van köztük különbség, ami lényeges, mivel míg a propilén erősen reaktív, mérgező anyag, addig a polipropilén nem.

Nézzünk egy másik példát, a polikarbonátot (PC), ebből készül pl. a telefonok burkolati eleme. Még mielőtt itt most mindenkinek elmenne a kedve az egészszől, szeretnék megnyugtatni mindenkit, hogy az alább látható vegyületek képleteit (2.3-2.5, és 2.9-2.11 ábrákon) nem kell megtanulni, ezek csak példaként szerepelnek a jegyzetben.

Tehát a polikarbonát gyártásához két kismolekulájú vegyület szükséges, a biszfenol A és a foszgén (2.3. ábra). Azaz a polikarbonát (PC) gyártásának ezek a kiinduló monomerjei, az ismétlődő egysége pedig ezek összekapcsolódása során keletkező egység, amely nem egyszerűen a két molekula egymás mellé rajzolásával írható le, mivel a funkciócsoportok (a 3. ábrán bekeretezett OH és Cl csoportok) reakciója során hidrogén-klorid (HCl) melléktermék képződik, ami nem része a polikarbonát (PC) ismétlődő egységének.



2.3. ábra Polikarbonát gyártása

Itt a biszfenol A és a foszgén molekulák a monomerek, míg az ábrán bezárójelzett rész az ismétlődő egység. Remélem ez rávilágít arra, hogy más a monomer és más az ismétlődő egység.

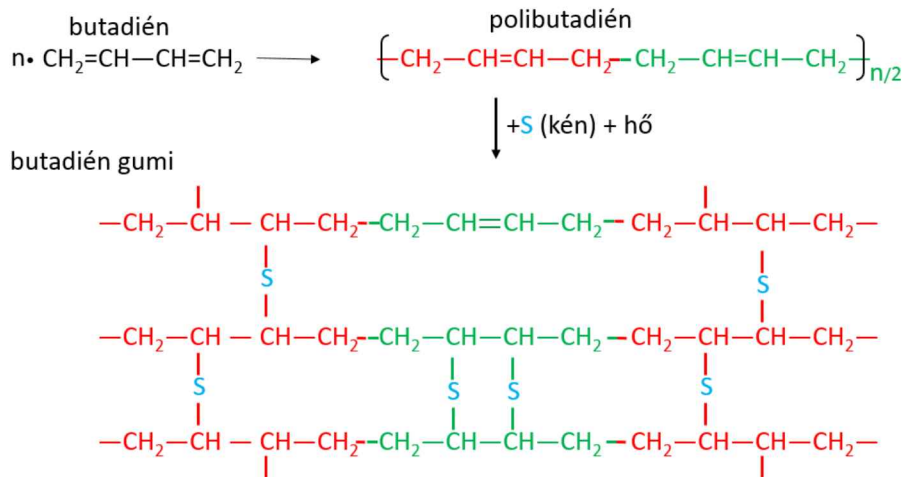
Tehát:

- a monomer(ek): a polimer anyag előállításához felhasznált kismolekulájú vegyület(ek).
- az ismétlődő egység a polimer makromolekulának olyan legkisebb ismétlődő molekulaszakasza, amelyből a makromolekula felépíthető.

A fenti példákban a propilén monomerje 1 db kettős kovalens kötést tartalmazott, illetve a polikarbonát (PC) monomer molekulái 2-2 darab funkciós csoportot tartalmaztak (a 2.3. ábrán a bekeretezett OH és Cl csoportok). Így csak egy fonalszerű, úgymond lineáris molekula képződhet, amely nem ágazik el.

Azonban a vegyészek képesek előállítani olyan monomereket, amelyek egynél több kettős kovalens kötést, illetve olyanokat, amelyek kettőnél több funkciós csoportot tartalmaznak.

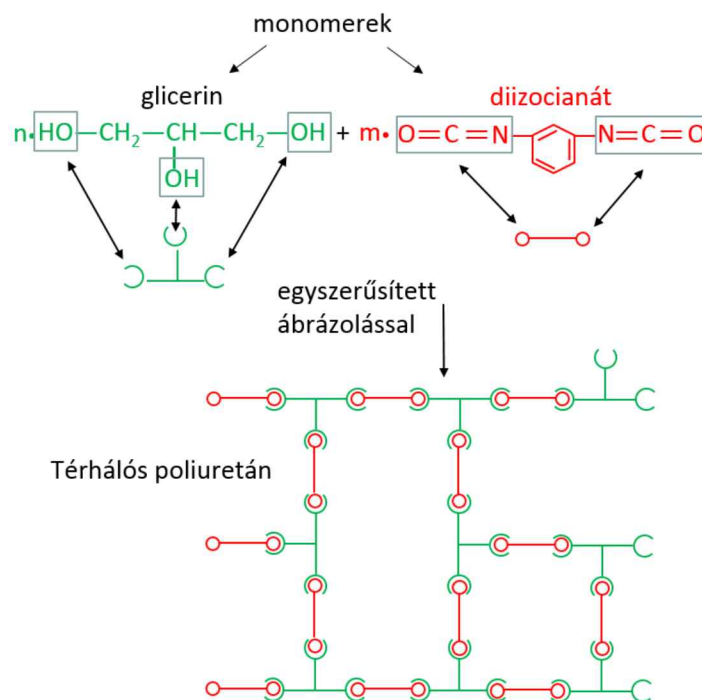
Az előbbire egy példa a polibutadién kaucsuk monomerje (2.4. ábra), amely két darab kettős kötést tartalmaz. A szintetikus butadién gumi esetén először előállítanak lineáris polibutadién makromolekulákat, azaz elágazatlan makromolekulákat, így a két darab kettős kovalens kötés közül csak az egyik használódik el, a másik nem, ezáltal a polimer láncokban marad még kettős kovalens kötés. Az így előálló polibutadién nevű polimer jelen állapotában még szintén nem rendelkezik olyan tulajdonságokkal, ami lehetővé tenné felhasználását. Azonban ha ként keverünk hozzá, majd felmelegítjük (ettől indul be a kémiai reakció a polibutadién és a kén között), adott ideig ezen a hőmérsékleten tartjuk (hogy ezeknek a reakcióknak legyen idejük lejátszódni), akkor létrejön a butadién gumi. Ezt, a ma csak vulkanizációnak nevezett eljárást Charles Goodyear fedezte fel az 1840-es években, és ezzel indult el a ma is hatalmas méretű gumiipar. A ma is létező, 1898-ban USA-ban alapított Goodyear céghez Charles Goodyearnek semmi köze nem volt. Charles Goodyear ugyanis már 1860-ban 59 évesen adósságokat hátrahagyva meghalt, miután felőrölték a bírósági perek, melyeket a gyáróriásokkal vívott az ellopott szabadalma miatt. Ahogy ma is, úgy már akkoriban is igaz volt az a mondás, hogy „akinek a pénz, annál az igazság”.



2.4. ábra Butadién monomer, polibutadién és butadién gumi

A lineáris polibutadién láncokat tehát kén atomok (kén hidak) kötik össze, és jön létre egy ún. térhálós szerkezet. Azért „tér”hálós, mert a tárgyainknak 3D-s kiterjedése van, és ez a molekulaháló kitölti a tárgy teljes térfogatát.

Ehhez hasonlóan a kettőnél több funkciós csoporttal rendelkező monomerekből is térhálós szerkezet jön létre. Példaként egy szintén nagy mennyiségben felhasznált polimert, a poliuretánt (PUR) nézzük meg. A térhálós PUR előállításához felhasznált monomerek közül az egyik 3 darab funkciós csoporttal rendelkezik (az egyszerűség kedvéért legyen ez a glicerín), ezáltal az nemcsak két, hanem három irányba tud kapcsolódni, és ezáltal térhálós szerkezet jön létre (2.5. ábra).



2.5. ábra Térhálós poliuretán (PUR) monomerjei és a belőlük felépülő térháló

Mi tartja egybe a polimer molekulákat?

Az előbbi részben láttuk, hogy létezik lineáris molekulákból álló polimer, és térhálós polimer. Ha atomi méretűre össze tudnánk magunkat zsugorítani, és ráállnánk a térhálós polimernek az egyik atomjára, akkor arról az atomtól az adott polimerből készült alkatrész bármely részére el tudnánk sétálni az atomok közötti elsődleges kémiai kötések „függőhídján”. Azaz a térhálós polimerek esetében az elsőrendű kémiai kötés, a kovalens kötés tartja elsődlegesen egyben az anyagot.

De mi a helyzet a lineáris polimer molekulákból felépülő polimer testek esetén? Pl. egy mobiltelefon műanyag burkolatban nagyságrendileg 10^{19} db különálló polimer makromolekula van. Minden molekulának van eleje és vége, ezeket a különálló makromolekulákat nem köti össze kovalens kötés (hiszen ha összekötné, akkor nem lennének különállóak). Hasonlítsuk ezeket a lineáris molekulákat egy-egy főtt spagetti tészta szálhoz. A spagettiben a spagettiszálak között nem lép fel olyan vonzóerő, ami egybe tudná tartani őket. Ezzel szemben ezeket a lineáris polimer molekulákat valami mégis egybetartja. Mi lehet az?

A válasz: a **MÁSODRENDŰ kötések**.

A másodrendű kötések elektrosztatikus kölcsönhatás révén tartják össze a molekulákat. A víz és a levegőben levő oxigén molekulák segítségével nézzük meg, mire képes ez a másodrendű kötés.

Az oxigén molekula két darab oxigén (O) atomból áll össze kovalens kötéssel. Az O_2 molekula móltömege $2 \cdot 16 = 32$ g/mol. A víz (H_2O) molekula viszont csak $2 \cdot 1 + 16 = 18$ g/mol. Hogy lehet, hogy míg a nehezebb oxigén molekulák szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson vígan repkednek a levegőben, addig a sokkal könnyebb H_2O molekulák viszont folyadékká állnak össze?

Először is azt kell tudatosítanunk, hogy akár szilárd, akár folyékony, akár légnemű halmazállapotban van az adott anyag, az anyagot felépítő atomok (még ha az atomok molekulába álltak is össze), folyamatos hőmozgást (haladó-, rezgő-, forgó mozgást) végeznek, amelyből származó energia a termikus energia. Az abszolút nulla foknál még nem végeznek hőmozgást, de onnan egyre nagyobb hőmérsékletre kerülve egyre erősebb a hőmozgásuk. Tehát az O_2 molekula és a H_2O is végez hőmozgást. Az O_2 molekula azért tud szobahőmérsékleten és légköri nyomáson szabadon repkedni (haladó mozgást végezni), mert nincs a molekulák között olyan erős másodrendű kötés, amelynek a kötési energiája erősebb lenne, mint a molekulák termikus energiája. Azaz a termikus energiája elegendő ahhoz, hogy a molekulákat összetartani akaró másodrendű kötés ne tudja egyben tartani az egymás mellé került molekulákat. Ezzel szemben a H_2O egy erősen dipólus molekula: az O atom jobban vonzza a közös elektronokat, mint a H atom, így a molekula O atom felőli része elektromosan egy kicsit negatív, míg a H atomoknál levő része kicsit pozitív töltésű lesz. És mivel az ellentétes töltések vonzzák egymás, az egyik H_2O molekula O atomja vonzza a másik H_2O molekula H atomját. Ennek a fajta másodrendű kötésnek a kötési energiája már nagyobb, mint a vízmolekula termikus energiája szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson, ezért a H_2O

molekulákat ez egyben tudja tartani, és folyékony halmazállapotba kerülnek. Ha felmelegítjük szobahőmérsékletéről 100 °C-ra a H₂O molekulákat, akkor már a megnövekedett termikus energia nagyobb lesz a másodlagos kötés energiájánál, ezért a H₂O is gáz halmazállapotúvá válik. Ezzel szemben szobahőmérsékletéről mindössze 20 °C-ot hűtve a H₂O-t az 0 °C-on szilárd anyaggá, jéggé változik, mert a termikus energiája még tovább csökkent, a másodlagos kötés energiájának és a termikus energiának a különbsége még nagyobb lett, azaz még erősebben egymáshoz vonzzák egymást a H₂O molekulák, ami egy kemény, szilárd anyagot eredményez.

Elég érdekes lenne a világ másodrendű kötések nélkül. Másodrendű kötések nélkül a lineáris makromolekulákból sem állna össze egy szilárd polimer anyag. A hosszú, egymás mellé rendeződő polimer makromolekulák oldalcsoportjai között jön létre ez a gyenge másodrendű kötés, viszont mivel a molekulák nagyon hosszúak, így a „sok lúd disznót győz” alapon sok gyenge másodrendű kötés együtt már megfelelően erős lesz a molekulák egyben tartásához.

No, ez mind nagyon szép, de kit érdekel?...teszi fel most ezt a kérdést pár olvasó.

Mindez azért fontos, mert ez az oka, hogy más elven kell a terméket legyártani a lineáris, és más elven a térhálós polimerből.

Lineáris polimerek esetén mivel az anyagot felépítő különálló makromolekulákat másodrendű kötések tartják össze, meg lehet csinálni, hogy a polimer anyagot melegítjük, amitől az „megolvad” (mivel a molekulák rezgési energiája nagyobb lesz, mint a sok gyenge másodrendű kötés kötési energiája, de még nem lesz olyan nagy, hogy az elsődleges kötések is felszakadjanak, ami a polimer anyag bomlását jelentené), így alakítható állapotba kerül az anyag. Ezt a folyékony halmazállapotú megolvasztott anyagot ömledéknek nevezzük. Az ömledék állapotú anyagot az alakadó szerszámba juttatva az felveszi a termék alakját. Ezután ha lehűtjük, akkor ezzel újra szilárd halmazállapotba kerül a lineáris polimer, azaz megtartja a termék az alakját.

Ezzel szemben térhálós polimerek esetén a teljes anyag 1 darab molekulából áll, azt kovalens kötések tartják össze. Ha elkezdénénk melegíteni, akkor ugyan az anyag meglágyulna, de nem tudnánk alakot adni neki, mert a térháló nem bomlik fel, és az meggátolja, hogy megváltozzon az anyag addigi alakja (ha olyan nagy hőmérsékletre melegítenénk a térhálós polimert, hogy a térháló felbomlik, az azt jelentené, hogy az elsőrendű kovalens kötések bomlanak fel. Hogy lehet akkor térhálós polimer terméket gyártani? Úgy, hogy ebben az esetben a legyártandó alkatrészt nem közvetlenül a térhálós polimerből, hanem a térhálós polimer előállításához szükséges monomerekből, illetve oligomerekből (ezek nagyságrendileg 10 monomerekből előpolimerizált molekulák) hozzuk létre. A gyártás a szükséges monomerek/oligomerek (amelyek többnyire folyékony halmazállapotúak felhasználásukkor, ritkábban szilárdak, de ekkor ezeket bizonyos hőmérsékletre melegítve megolvadnak, és folyékony halmazállapotúak lesznek) összekeverésével kezdődik. Ezt a keveréket juttatjuk be a legyártandó termék negatívját megtestesítő szerszámba, és megvárjuk, míg ebben a szerszámban lezajlik a monomerek közti reakció, amelynek során a monomerekből térhálós polimer keletkezik. Voltaképp mind magának a polimer anyagnak, mind az elkészítendő terméknek a legyártása

egyszerre történik. Ezért a térhálós polimerből készült termékek gyártástechnológiáit reaktív gyártástechnológiáknak is nevezik, mivel a termék gyártása közben kémiai reakció is végbemegy, amely magát a polimer anyagot hozza létre a monomerjeiből. Lineáris polimerből készült termékek esetén, ha azt a fenti módon a már legyártott lineáris polimer anyag megömlesztése, alakadása és lehütése révén állítjuk elő, ott kémiai reakció nem játszódik le, csak fizikai halmazállapot változás. Az előbb leírtakat foglalja össze a 2.6. ábra.

Polimerből készült termékek gyártásának alaplépései

	Lineáris polimerből készült termékek esetén	Térhálós polimerből készült termékek esetén
Kiindulási anyag:	Kész polimer	Monomer, oligomer, térhálósító komponensek
1. lépés	Kiindulási anyag előkészítése	Kiindulási anyag előkészítése
2. lépés	Polimer anyag alakítható állapotba hozása melegítéssel	Komponensek összekeverése
3. lépés	A terméknek megfelelő alak létrehozása	A terméknek megfelelő alak létrehozása
4. lépés	Alakrögzítés a termék lehütésével	Alakrögzítés a kémiai reakció lezajlását követően
5. lépés	Utóműveletek	Utóműveletek

2.6. ábra A lineáris és a térhálós polimerből készült termékek legyártásának lépései

Mivel térhálós polimerek esetén nekünk (a termék gyártójának) kell a vegyszerekből előállítanunk magát a polimer anyagot is, ezért meg kell ismernünk, hogy a polimerek gyakorlatban történő legyártása milyen módszerekkel történik. Ez következik a következő részben.

2.2. Polimer anyagok előállításának technológiái

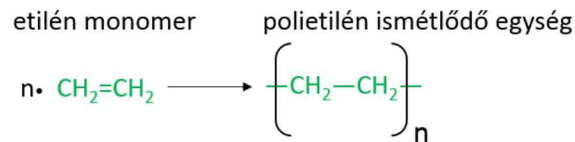
Az, hogy milyen gyártástechnológiával gyártjuk le magát a polimer anyagot, az NEM attól függ, hogy lineáris vagy térhálós a legyártandó polimer anyag, hanem hogy a monomerje(i) milyen típusúak: kettős kovalens kötést tartalmaznak, vagy funkcionális csoportokat. Ennek megfelelően két fő gyártástechnológia létezik polimerek előállítására: polimerizációs láncreakció, illetve lépcsős polimerizáció.

2.2.1. Polimerizációs láncreakció

Azon polimereket gyártják polimerizációs láncreakcióval, amelyeknek gyártásához felhasznált monomer(ek) kettős kovalens kötést tartalmaznak.

Ha a monomer(ek) csak 1 db kettős kovalens kötést tartalmaz(nak), akkor a korábban leírtak szerint lineáris polimert kapunk. Ha a monomer(ek) több kettős kovalens kötést tartalmaz(nak), akkor térhálós polimert kapunk.

A **lineáris**, polimerizációs láncreakcióval gyártott polimerre tipikus példa a polietilén (PE), amelynek a monomerje az etilén (C₂H₄) (2.7. ábra).



2.7. ábra Polietilén monomerje és ismétlődő egysége

A polimerizációs láncreakció lényege, hogy van egy reakcióterünk, amiben a példa esetében etilén monomerek mozognak egymás mellett. A rendszerbe iniciátor molekulákat keverünk, amelyek pl. melegítés hatására felbomlanak két, párosítatlan szabad elektronnal rendelkező ún. szabad gyökre, amelyek rendkívül reakcióképesek. Ezek a szabad gyökök indítják meg a polimer molekulalánc-képződést úgy, hogy a közelükbe kerülő etilén monomer molekula kettős kovalens kötéséből az egyik kovalens kötést felszakítják, és az iniciátorból létrejött molekula kovalens kötéssel összekapcsolódik az etilén molekulával. Az összekapcsolódás után keletkező molekulának az etilén molekulaszakaszt tartalmazó vége fog szabad elektronnal rendelkezni, azaz ez tud újabb etilén monomer molekulával összekapcsolódni. Mindig a növekedő polimer molekula végén lesz a párosítatlan elektron, amely bármely, mellette levő monomerhez hozzá tud csatlakozni. A reakciót azért hívják láncreakciónak, mert a reakcióra képes rész minden lépést követően megújul.

Polietilén esetén az egy monomerben levő C=C kettős kovalens kötésből, amelynek kötési energiája 611 kJ/mol, lesz 2 darab egyszeres kovalens kötés, amelynek kötési energiája összesen 2*348=696 kJ/mol. Összességében 696-611=85 kJ/mol energia szabadul fel a reakció során. A reakció tehát exoterm, ami azt jelenti, hogy ha egyszer beindítottuk a folyamatot, akkor utána önfenntartó, mert több hő szabadul fel minden egyes lépésben, mint amennyi a következő lépéshez kell.

Ahol energia szabadul fel, ott megnő a hőmérséklet. Hogy mennyivel, az attól függ, hogy elvezetjük-e a keletkezett hő egy részét, vagy nem. Tételezzük fel, hogy a fejlődő hőt nem vezetjük el (adiabatikus eset), hanem az bent marad a reakcióterben, és magát a keletkező polimert fogja teljes egészében melegíteni. Ez alapján egyszerűen ki lehet számolni a hőmérséklet-változást a $Q=c_p \cdot m \cdot \Delta T$ összefüggéssel. A Q hő értéke a már előbb kiszámolt 85 kJ/mol. A c_p a polietilén fajhője állandó nyomáson (ami hőmérsékletfüggő, de az egyszerűség kedvéért ezt is hagyjuk figyelmen kívül) legyen kb. 2 kJ/kg/K. Az m a keletkezett polietilén tömege, amely azonos lesz a gyártásához használt monomerek tömegével, amiből 1 mólnyt vettünk, azaz a tömeg 28 g lesz (1 mól C tömege 12 g, 1 mól H tömege 1 g, az etilén monomerben pedig 2 C és 4 H atom van, így ezeket összeadva kijön a 28 g). Végeredménynek az jön ki, hogy a hőmérséklet-emelkedés 1500 °C. Ha ilyen hőmérsékletre melegedne fel az elkészült polietilén, akkor az már egyből el is bomlana. Tehát a polietilén esetén (és még

számos lineáris, polimerizációs láncreakcióval gyártott polimer esetén) az ilyen gyártástechnológiát nem lehet adiabatikusan kivitelezni, hanem komolyan szabályozni kell a polimergyártás közbeni hőfejlődést. Egy ilyen szabályozórendszer megvalósítására mutat példát a 2.8. ábra, amelyen a tiszaujvárosi MOL Petrolkémia Zrt. (korábbi nevén TVK Zrt.) gyártótelepének részlete látható. Látni egy részletét ennek a gyárnak belátható, hogy ezeket a polimerizációs láncreakcióval gyártható lineáris polimereket otthon nem lehet legyártani, mert meglehetősen bonyolult a folyamat, annak ellenére, hogy a polimerizációs láncreakció elve nagyon egyszerű. Az atombomba elve is egyszerű, mégis Teller Edének, Szilárd Leónak, és még több száz, a kifejlesztésében résztvevő derék embernek jó pár évébe került.



2.8. ábra MOL Petrolkémia Zrt. polimer gyártóegység részlege [1]

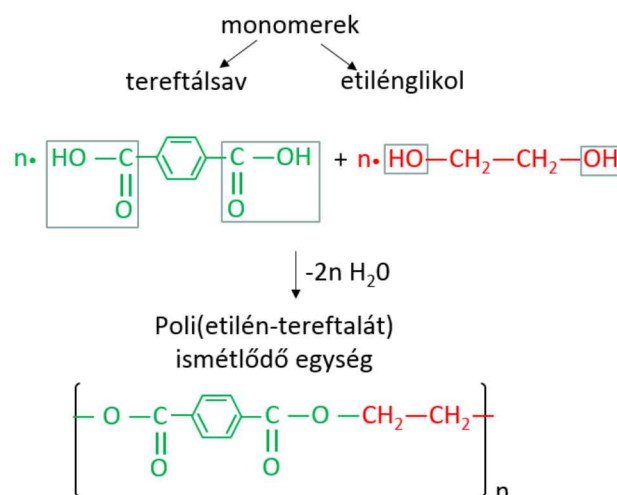
Most nézzünk egy példát a polimerizációs láncreakcióval keletkező **térhálós** polimerre. Ez a telítetlen poliészter lesz. A telítetlen utal arra, hogy a láncon van kettős kovalens kötés.

Ennek a térhálós telítetlen poliészternek a gyártásakor kicsit „csalnak,” mert a gyártáshoz szükséges 2 monomer (sztirol monomer és telítetlen poliészter oligomer) közül az egyik már nem is monomer, hanem oligomer. Az oligomerben már előre összecsatlakoztattak pár (nagyságrendileg 10 darab) 2 db kettős kovalens kötést tartalmazó monomert, hogy nagyobb tömegű molekulából induljon ki majd a végső polimerizációs láncreakció, mert ekkor a

növekvő molekulával tud összekapcsolódni, amelynek a vége egyrészt az ő végénél van, másrészt a másik végén levő funkciós csoport nem azonos az övével (mert A nem tud A-val, illetve B funkciós csoport nem tud B funkciós csoporttal összecsatlakozni). Az egyre hosszabb molekulák egyre nehezebben tudnak megfelelően a másik molekulához odamozogni, úgyhogy a reakció egyre lassul. Mindezek miatt a lépcsős polimer gyártástechnológiák általában viszonylag lassúak, sokszor szobahőmérsékleten nem is mennek végbe, hanem még melegíteni is kell a reakcióteret. Emlékezzünk: a polimerizációs láncreakciónál pont az volt a „probléma”, hogy ott nagy hő keletkezett, amit el kellett vezetni. A lépcsős technológiáknál nagyon fontos, hogy a monomerek mennyisége nagyon pontosan legyen kimérve, hiszen ha „A” funkciós csoportból több van, mint „B”-ből, akkor a többlet „A” már nem fog tudni semmihez sem hozzácsatlakozni, és a polimer anyagban benne maradnak a felesleges „A” funkciós csoportú monomerek, amik rontják a polimer tulajdonságait (illetve kidiffundálhatnak a polimerből és pl. elpárologhatnak a levegőbe: új bútorok vásárlása estén ezért fontos az intenzív szellőztetés). Továbbá szintén nagyon fontos, hogy a monomerek jól el legyenek egymással keverve, mert ahogy előbb szó volt róla, a növekvő, egyre hosszabb makromolekulák egyre nehezebben mozognak olyan helyre, ahol olyan típusú funkciós csoport végű másik növekvő makromolekula van, amihez hozzá tudnak csatlakozni.

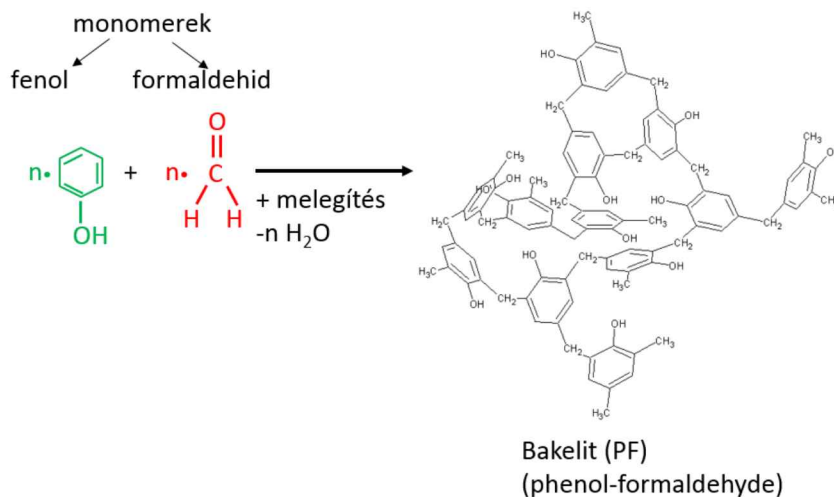
A lépcsős polimerizációs eljárásnak két fajtája van: polikondenzáció és poliaddíció. A polikondenzáció esetén a polimer gyártása során melléktermék is képződni fog, míg poliaddíció esetén nem.

A **polikondenzációval** gyártott **lineáris** polimerre példa a mindenki által jól ismert poli(etilén-tereftalát) (PET), amiből a palackokat gyártják. Egyik fajta gyártási eljárása szerinti reakcióját mutatja a 2.10. ábra, amelynél melléktermékként víz képződik.



2.10. ábra Lineáris szerkezetű poli(etilén-tereftalát) (PET) gyártása polikondenzációval

Polikondenzációval gyártott **térhálós** polimerre példa a fenol-formaldehid gyanta (hétköznapi nevén BAKELIT) (2.11. ábra). Melléktermékként szintén víz képződik.



2.11. ábra Térhálós szerkezetű bakelit gyártása polikondenzációval [2]

Poliaddícióval gyártott **lineáris** polimerre példa a poliuretán (figyelem, a 2.5. ábrán látható poliuretán azért térhálós, mert az egyik monomerje 3 funkciós csoportot tartalmaz. Ha mindkét monomerje csak 2 funkciós csoportot tartalmaz, és a felhasznált monomerek molaránya 1, akkor lineáris polimer jön létre). **Poliaddícióval** gyártott **térhálós** polimerre is a poliuretán a példa (2.5. ábra), valamint a gyakorlatban nagy jelentőséggel bíró epoxi.

A gyakorlatban általánosságban úgy néz ki, hogy a lineáris polimereknél mind a polimerizációs láncreakció, mind a lépcsős reakciók bonyolultan kivitelezhetők, így a lineáris polimereket készen kell megvásárolni (néhány kivételtől eltekintve, amelyek estén kicsi a hőfejlődés, vagy egyszerű a kémiai reakciók kivitelezése). A térhálós polimereket pedig mindig a termékgyártónak kell legyártania a termék készítésével egy időben, mivel más lehetőség nincs.

A kész lineáris polimerből sokkal gyorsabban lehet egy darab terméket legyártani, mint térhálós polimerből, hiszen ekkor a termék legyártásánál nem kell megvárni, míg a polimerizációs reakciók (legyen az láncreakció vagy lépcsős) lezajlanak. Így a lineáris polimerből kiinduló termékgyártás általánosságban termelékenyebb, mint a térhálós polimerből. Az, hogy melyik polimerből kiinduló gyártás a gazdaságosabb, az viszont már a legyártandó darabszámtól függ. A lineáris polimerekből drága berendezésekkel és drága alakadó szerszámmal lehet terméket gyártani, azaz a kezdeti beruházás költsége nagy, viszont utána már a termékek egységre eső gyártási költsége kicsi. Ezzel szemben térhálós polimerből kis kezdeti beruházással gyárthatunk terméket (a gumiipari berendezésekre ez nem vonatkozik), de a további termékek gyártása jóval költségesebb, mint lineáris polimerek esetén. Azaz ha a termék anyagának mind a lineáris, mind térhálós polimer megfelelő lenne, akkor tipikusan a lineárist kell választani nagy sorozatszám esetén, és a térhálóst kis vagy közepes sorozat esetén.

Az alábbi 2.1. táblázat bemutatja, hogy a legismertebb polimereket milyen gyártástechnológiával gyártják. Ez a táblázat nem csak a fő csoportok szerint (lineáris illetve térhálós), hanem alcsoportok szerinti (amorf/részbenkristályos, elasztomer/duromer) csoportosításban mutatja a polimereket. Ezek magyarázatára a következő fejezetben kerül sor. A táblázatban a gumik ugyan a térhálós elasztomerekhez tartoznak, viszont gyártástechnológiájuk egy külön kategória: a vulkanizáció. A gumik két fő csoportját különböztetjük meg, a természetes és mesterséges gumikat. A mesterséges gumik alapanyagát polimerizációs láncreakcióval állítják elő a monomerekből, majd a terméket ebből gyártják vulkanizációval, hasonlóan a természetes gumikhoz.

2.1. táblázat Polimerek csoportosítása szerkezet és gyártástechnológia szerint

		Polimer gyártástechnológiák			
		polimerizációs láncreakció	lépcsős reakció		
			polikondenzáció	poliaddíció	
lineáris polimer	amorf	PS, PMMA, PVC	PC		
	részbenkristályos	PE, PP, POM	PA, PET, PBT	PUR	
térhálós polimer	amorf	sűrűn térhálós (duromer)	UP	PF	EP, PUR
		ritkán térhálós (elasztomer)	Vulkanizációval gumik		PUR

Rövidítések:

PE polietilén

PP polipropilén

PVC poli(vinil-klorid)

PMMA poli(metilmetakrilát)

PS polisztirol

PA poliamid

PET poli(etilén-tereftalát)

PBT poli(butilén-tereftalát)

POM polioximetilén

PC polikarbonát

PUR poliuretán

UP telítetlen poliészter

PF fenol-formaldehid

EP epoxi

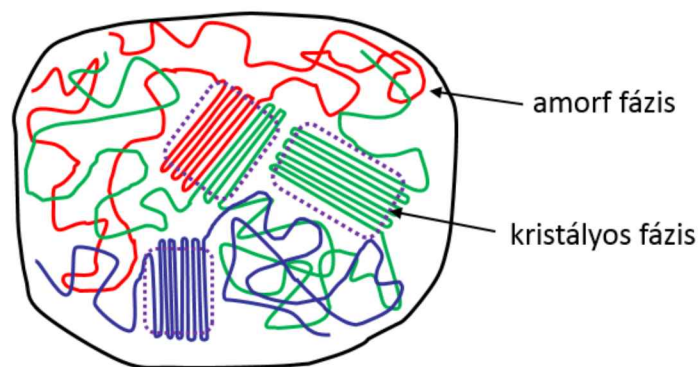
2.3. A polimer anyagok finomszerkezete

A „finom” szerkezet alatt nem gasztronómiai jellemzőket kell érteni, hanem a polimer makromolekulákból felépülő rendezett szerkezetű képződményeket.

Az egyszerűbbel, a térhálós polimerekkel kezdjük. A térhálós polimerek amorfak. Az „amorf” azt jelenti, hogy az anyagot felépítő makromolekula (ahogy korábban szó volt róla, az egész termék 1 db molekulából épül fel a térháló miatt) nem rendeződik egy rendezett szerkezetbe. A térhálós polimereknek két alcsoportja van, a duromerek és az elasztomerek. A duromer sűrűn térhálós polimer, azaz a molekula sűrűn elágazik. Kérdés, hogy mihez képest sűrűn? Az elasztomerekhez képest, amelyek a ritkán térhálós polimerek. A térhálósúság a gyártás során anyagtól függően különböző módon változtatható. Pl. gumik esetén ha növeljük a kén mennyiségét, akkor növeljük a térhálósúságot. Egy befőttesguminak jól kell nyúlnia, így annak sokkal kisebb a térhálósúsága, mint pl. egy radírguminak.

A lineáris polimerek lehetnek amorfak vagy részbenkristályosak. Az amorf lineáris polimerekben a lineáris molekulák, mint a főtt spagetti szálak a tányérban, tekerednek össze-vissza, és őket a molekulák oldalcsoportjai között létrejövő másodrendű kötések és az áthurkolódások tartják egyben. Bizonyos polimerek azonban megfelelnek a későbbiekben részletezett feltételeknek, és ezáltal a molekulák egy része rendezett, úgynevezett kristályos szerkezetet hozhat létre. Nagyon fontos, hogy nem az összes makromolekula teljes egészében alakít ki kristályos szerkezetet, hanem csak egy részük, így az anyagnak lesznek olyan részei, ahol kristályos képződmények vannak, és vannak olyan részek, amelyek amorfak. Ezért szokták őket „részben” kristályos polimernek is nevezni.

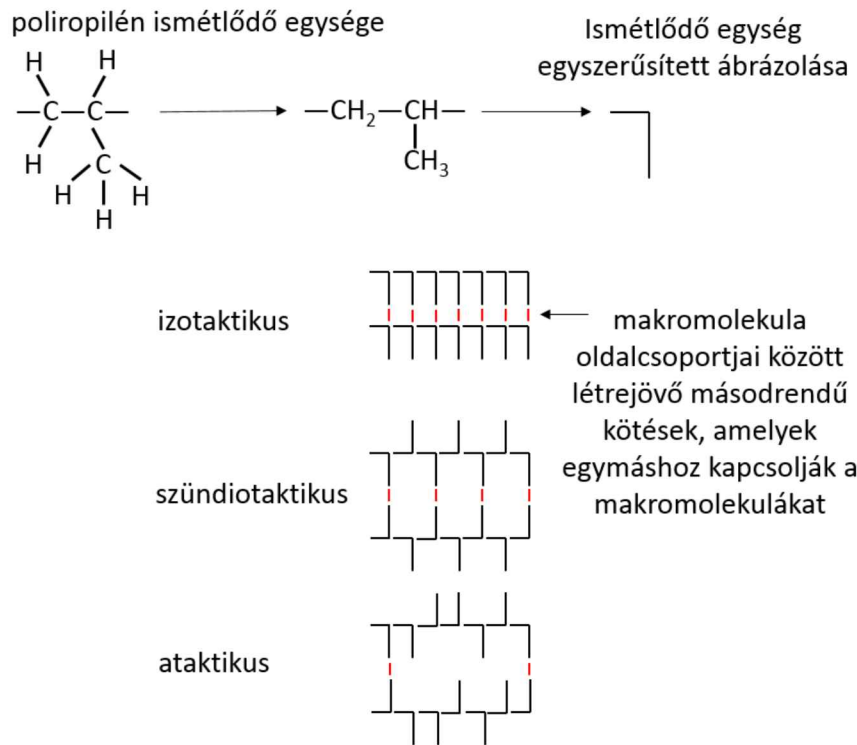
Hogy ezt a részbenkristályos szerkezetet el lehessen képzelni, megalkották a rojtozott micella, majd ezt továbbfejlesztve a hajtogatott láncú modellt (2.12. ábra). A lineáris makromolekulák (az ábrán piros, zöld és kék színű vonalak) összehajtogatódnak, és az így egymás mellé rendeződött molekulaszakaszokból felépülő képződmények alkotják a kristályos fázist (3 darab pontozott vonallal körülhatárolt terület), míg a molekula további „szabadon” tekergőző szakaszai az amorf fázisát alkotják a polimer anyagnak. Az anyagtudományban a fázis olyan anyagrészt jelent, amelyet a környezetétől egy határ választ el (fázishatár), és amely anyagrészen belül a tulajdonságok azonosak. Pl. a jeges víz 2 fázisból álló anyag, amelyben az egyik fázis a jég, a másik a víz, még ha a víz és a jég ugyanaz az anyag is. A részbenkristályos polimerek is kristályos és amorf fázisokból felépülő anyagok, még ha az amorf és kristályos részt ugyanazon molekulák építik is fel. A kristályosodásra képes lineáris polimerekben különböző kristályos képződmények, illetve ezek hierarchikus kombinációja jöhet létre (pl. fibrilla, lamella, szferolit, stb.), és ezek az amorf fázissal együttesen hozzák létre a lineáris polimer finomszerkezetét.



2.12. ábra Hajtogatott láncú modell

Ahhoz, hogy egy lineáris polimer kristályosodásra képes legyen, a térbeli szerkezetének szabályosnak kell lennie. Ugyanis a molekulákat összetartó másodrendű kötések számát befolyásolja a makromolekula főláncához kapcsolódó oldalcsoportok térbeli elrendeződésének szabályossága a makromolekula hossza mentén. Ez a sztereoregularitás (sztereo jelentése tér, a regularitás jelentése szabályosság). Hogy ennek a térbeli szabályos elrendeződésnek a fontosságát megértsük, nézzük a polipropilént (2.13. ábra).

A polipropilénben a főláncot a „-C-C-” alkotja, míg ennek oldalcsoportja a 3 db H atom, illetve az 1db CH₃ atomcsoport. Ha ennek az ismétlődő egységnek az alakját egy elforgatott L betűvel közelítjük, akkor attól függően, hogy az egymáshoz kapcsolódó ismétlődő egységekben ez a CH₃ csoport hol ágazik le, kapunk szabályos (izotaktikus), váltakozó (szündiotaktikus) és szabálytalan (ataktikus) kapcsolódási rendet a makromolekula hossza mentén. Azért fontos, hogy szabályosan ágazzon le az oldalcsoport a főláncról, hogy az egymás mellé hajtogatódott molekulaszakaszok minél közelebb kerülhessen egymáshoz, ezáltal lehetővé téve a megfelelő számú másodrendű kötések létrejöttét, amelyek szükségesek ennek a szabályos kristályos szerkezetnek a fenntartásához. Izotaktikus PP-t csak az 1950-es évek második felétől gyártanak, mert ekkor fejlesztették ki a Ziegler-Natta katalizátort, amely lehetővé teszi, hogy a monomerek a szabályos rendben kapcsolódjanak egymáshoz. Korábban is elő tudtak állítani PP-t, de abban a monomerek véletlenszerűen kapcsolódtak egymáshoz, emiatt kevés másodrendű kötés alakult ki benne, ami miatt egy gyenge, műszaki célra használhatatlan anyagot kaptak. Ma az izotaktikus PP az egyik legsokoldalúbban felhasznált tömegpolimer.



2.13. ábra Ismétlődő egység kapcsolódási rendjei

Az, hogy egy kristályosodásra képes polimerben (ami a fentebb ismertetett szabályos térszerkezeti feltételt kielégíti) mekkora lesz a kristályos részarány, az az alapanyagtól és a termékgyártás paramétereitől erősen függ pl.:

- milyen gyorsan hűtötték le az anyagot a megömlesztés és alakadás után,
- tartalmazott-e a polimer anyag kristálygócképző adalékot,
- az alakadás és alakrögztítés során nyújtás éri-e az anyagot stb.

Ha a megömlesztett polimert gyorsan hűtik le alakadás után, akkor a molekuláknak nem lesz idejük a szabályos kristályszerkezetbe behajtogatódniuk, ezáltal a kristályosság mértéke kisebb lesz vagy akár teljesen amorf marad a polimer.

Ha kristálygócképző adalékot tartalmaz a polimer, akkor több helyen indulhat meg a hűtés során a kristályképződés, ezáltal nagyobb kristályosság érhető el, valamint a kristályos képződmények mérete is kisebb lehet.

Ha az alakadás és rögzítés során mechanikai nyújtás éri az anyagot, a polimer molekulák a nyújtás irányába rendeződnek, orientálódnak, azaz ezzel elősegítjük a makromolekulák illetve molekulaszegmensek (a makromolekulák szakaszainak) egymás mellé igazodását és ezáltal a kristályos képződmények kialakulását.

Nem mindegy, hogy a részbenkristályos polimernek mekkora lesz a kristályossága a termék legyártása után, ugyanis a kristályos hányad és a kristályok mérete befolyásolja az anyag tulajdonságait (pl. szakítószilárdság, rugalmassági modulus, szakadási nyúlás stb.).

Polimerizációs fok, átlagos molekulatömeg

A lineáris polimerek kapcsán még egy, gyakorlati szempontból is fontos dolgot kell megtárgyalni, ami nem más, mint az átlagos molekulatömeg. Amint már ismert, lineáris polimerek esetén a termékgyártás a kész polimer anyagból indul ki. Azonban ha pl. egy PP-t gyártó cég termékskáláját megnézzük, sokféle átlagos molekulatömegű PP fajta található rajta.

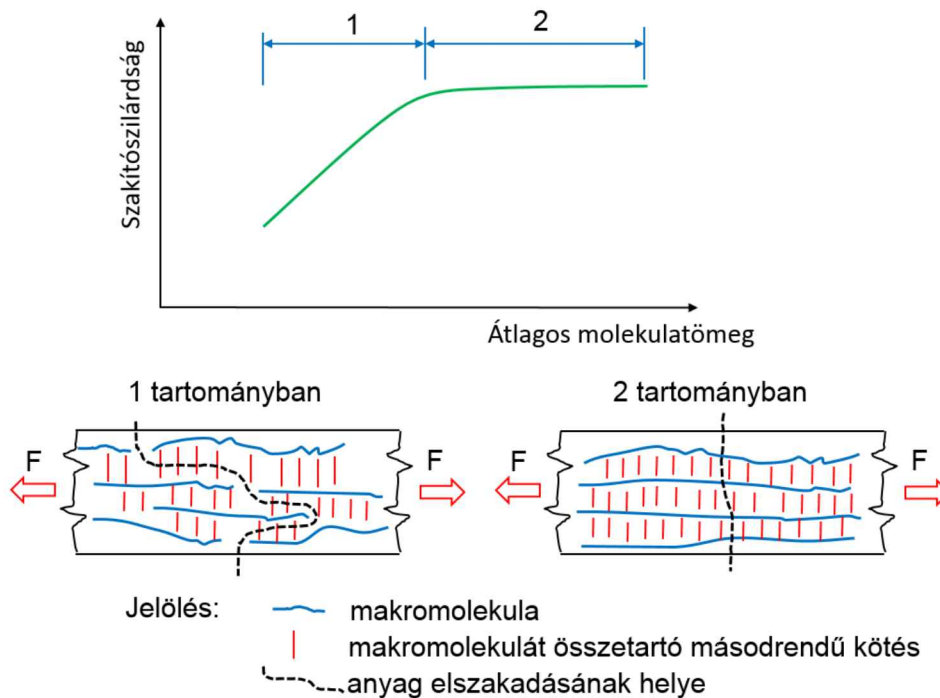
Először is tisztázni kell, mit értünk átlagos molekulatömeg alatt. A gyártók egy adott polimer anyagot nem tudnak úgy legyártani, hogy abban minden egyes makromolekula ugyanolyan hosszú legyen, és ezáltal minden egyes makromolekula tömege azonos legyen, ugyanis az előállítási folyamat sztochasztikus jellegű. Ha megmérnénk minden egyes molekulának a tömegét, számolhatnánk belőle egy átlagot, ez lesz az átlagos molekulatömeg. Az egyes molekulák tömege ezen átlag körül szóródnak. Ezt (azaz hogy van szórása a molekulatömegnek) **polidiszperzitásnak** nevezzük.

A polimer gyártók azt tudják a polimer anyag gyártásakor a gyártási paraméterekkel befolyásolni, hogy mekkora legyen az átlagos molekulatömeg. És szándékosan gyártanak és árusítanak adott polimerből olyan fajtát, aminek kisebb az átlagos molekulatömege, illetve olyat, aminek nagyobb az átlagos molekulatömege.

Miért gyártanak különböző átlagos molekulatömegű polimereket? Mert a molekulatömeg (azaz a makromolekula hossza) befolyásolja az adott polimer anyag mechanikai tulajdonságait (pl. a szakítószilárdságát), illetve a megömlesztett állapotában az alakíthatóságát (viszkozitását, folyóképességét). Azaz az átlagos molekulatömeg befolyásolja a polimer felhasználáskori (mechanikai tulajdonságok) és feldolgozáskori (folyási) tulajdonságait.

A felhasználáskori tulajdonsága közül a szakítószilárdság a következőképpen változik: ha nő az átlagos molekulatömeg, akkor egy darabig nő az anyag szakítószilárdsága, majd egy adott molekulatömeg elérése után már állandó marad.

Mi lehet ennek a magyarázata? Először is azt kell tudnunk, hogy egy lineáris polimer anyag elszakadhat úgy, hogy a benne levő makromolekulák közti másodrendű kötések hasadnak fel, vagy pedig úgy, hogy a makromolekulák szakadnak szét azáltal, hogy a makromolekulában levő kovalens kötés felszakad a külső igénybevétel hatására. Amíg a makromolekulák rövidebbek (kicsi az átlagos molekulatömeg), addig 2 különálló makromolekulát kevesebb másodrendű kötés tart össze, amelyeket könnyebb felszakítani, mint a jóval erősebb molekulán belüli kovalens kötések (2.14. ábra 1-es molekulatömeg tartomány). Azaz a makromolekulák közt hasad ketté az anyag. Ha viszont a makromolekula elér egy bizonyos hosszt, akkor már a másodrendű kötések száma elér egy akkora értéket, hogy felszakításukhoz nagyobb külső igénybevétel kell, mint a makromolekula főláncában levő elsőrendű kovalens kötés felszakításához, és így az anyag elszakadását a makromolekulák elszakadása fogja előidézni (2.14. ábra 2-es molekulatömeg tartomány).



2.14. ábra Lineáris polimerek szakítószilárdsága az átlagos molekulatömeg függvényében

Az átlagos molekulatömeg-szakítószilárdság kapcsolatra nagyon jó példa a polietilén (PE). A „hétköznapi” felhasználású polietilén 700-1800 ismétlődő egységből áll, és szakítószilárdsága 20 MPa körül van. Ezzel szemben a nagy molekulatömegű, Dyneema terméknevű polietilén 100000-250000 ismétlődő egységből áll, és a szakítószilárdsága 2400 MPa, azaz 100-szor erősebb a sima PE-nél. Vetekszik a legjobb acélok szakítószilárdságával, csak éppen 7-szer könnyebb. Nem véletlen, hogy a hegymászók nem acélsodronyt visznek magukkal.

Célszerűnek látszik ez alapján minél nagyobb átlagos molekulatömegű polimert gyártani. Azonban a molekulatömeg hatással van a polimer ömledék (a megolvasztott polimer) feldolgozhatósági tulajdonságaira. Minél nagyobb a molekulatömeg, annál kevésbé folyóképes a megömlesztett polimer anyag. A különböző polimer termékgyártási technológiákhoz különböző folyóképesű polimer kell. Azaz ha pl. PE-ből szeretnénk terméket gyártani, akkor ha azt a terméket fröccsöntéssel szeretnénk gyártani, ahhoz jó folyóképesű, azaz kis molekulatömegű PE-t kell beszerezni. Ha azonban pl. extrudálással szeretnénk belőle terméket gyártani, ahhoz nem lesz jó a kis molekulatömegű PE, hanem nagyobb molekulatömegű PE-t kell beszerezni. Tehát a polimer gyártók elsősorban azért gyártanak adott polimerből különböző átlagos molekulatömegű verziót, mert azok különböző termékgyártási technológiákhoz valók.

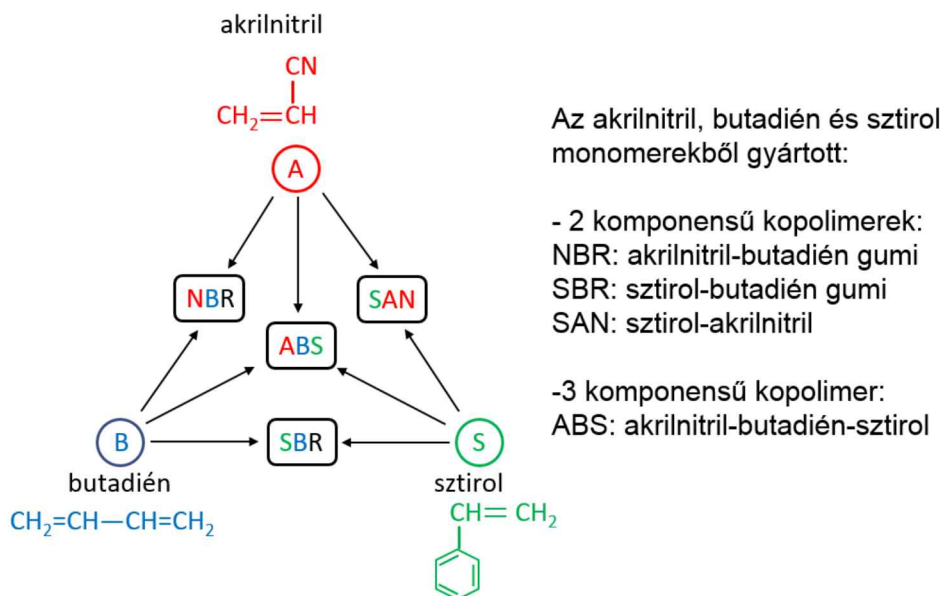
Megfigyelhető, hogy a folyóképeséssel ellentétes irányban változik a szakítószilárdság az átlagos molekulatömeg függvényében. A molekulatömeg növelésével nő a szakítószilárdság (egy darabig), míg a folyóképeség viszont csökken.

2.4. Homopolimer, kopolimer, polimer keverék

Eddig olyan polimerekről volt szó, amelyeknek molekulaláncát egyfajta ismétlődő egység építi fel. Ezeket a polimereket éppen ezért homopolimernek nevezik. A vegyészmérnökök azonban képesek olyan polimereket előállítani, amelyek makromolekulái többféle (kettő vagy három) ismétlődő egységből épülnek fel. Ezeket hívjuk kopolimereknek. Abból a célból gyártják a kopolimereket, mert azok a homopolimerekhez képest más, különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, így még több fajta polimerből lehet kiválasztani az adott alkalmazási célra leginkább megfelelőt.

Kétféle ismétlődő egységből felépülő kopolimerre példa pl. az etilén-propilén kopolimer. A polipropilén jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, sokféle célra használható polimer, azonban kb. 0 °C alatt rideggé válik, ami miatt könnyebben törik. A polietilén viszont, bár mechanikailag gyengébb anyag a polipropilénnél, azonban csak -110 °C alatt válik rideggé. Ha a polipropilén molekulaláncába kb. 5%-nyi etilénből származó ismétlődő egységeket tesznek, akkor bár egy kicsit a szakítószilárdság csökken, de az így nyert etilén-propilén kopolimer ridegedése -30 °C alatt következik be. Ezáltal egy olyan anyagot kaptunk, ami tágabb felhasználási hőmérséklet tartományban alkalmazható. Ilyenből készülnek a fagyasztóban is használható ételtároló edények, valamint autóipari alkatrészek, melyek a téli hidegben sem válhatnak rideggé.

Háromféle ismétlődő egységből felépülő, szintén nagy mennyiségben alkalmazott polimer az akrilnitril-butadién-sztirol (ABS). A polisztirol nagyon jó folyóképességű, jó szilárdsággal és modulussal rendelkező polimer, azonban már szobahőmérsékleten is nagyon rideg. Emiatt kopolimerizálják butadiénnel, amely ütésállóságot ad neki, illetve akrilnitrillel, amely öregedésállóságot, hő-és vegyszerállóságot ad az így előálló kopolimernek (2.15. ábra). A LEGO kockák ebből a nagyon jó tulajdonságokkal rendelkező ABS-ből készülnek.



2.15. ábra Példa 2 és 3 féle ismétlődő egységből összeállítható kopolimerekre

A két ismétlődő egységből felépülő kopolimerek makromolekuláiban a kétfajta ismétlődő egység (jelöljük A-val és B-vel) tulajdonságai adódnak össze vagy átlagolódnak attól függően, hogy a kopolimer makromolekulában a kétféle ismétlődő egység hogyan kapcsolódik egymáshoz:

- véletlenszerű (random): A-A-A-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-B-A-B-...
- alternáló: A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-...
- rövidblokkos: A-A-A-A-A-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-...
- hosszúblokkos: A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-...
- ojtott:

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-																														
<table style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> <td style="text-align: center;">B</td> </tr> </table>				B	B	B				B	B	B				B	B	B				B	B	B				B	B	B
B	B	B																												
B	B	B																												
B	B	B																												
B	B	B																												
B	B	B																												

Alternáló és véletlenszerű kopolimerekben az alkalmazott komponensek makroszkopikus tulajdonságainak (az A és B komponens arányának megfelelő) átlagértékei alakulnak ki.

Blokk és ojtásos kopolimereknél bizonyos tulajdonságok öröklődnek. Pl. ha az egyik komponens vízoldható, a másik olajoldható, akkor a kopolimer mindkettőben oldható lehet.

Polimer keverék

Úgy is lehet ötvözni a polimerek tulajdonságait, hogy összekeverünk belőlük kettőt. Itt most arról van szó, hogy a két polimert megömlesztjük, és ömledék állapotban összekeverjük, amelynek hatására a különálló A és B típusú makromolekulák keverednek össze (emlékeztető: kopolimereknél a makromolekulán belüli ismétlődő egységek voltak többfélék, itt a makromolekulák többfélék). Sajnos azonban nem ennyire egyszerű a dolog, ugyanis nem minden polimer páros keveréke alkot homogén egyfázisú rendszert, a legtöbb esetben fáziselválás, szétkeveredés jön létre. Ezek a többfázisú keverékek az előállítási körülményektől és az összetételtől függően hosszabb-rövidebb ideig stabilak. A stabilitást lehet javítani kompatibilizáló adalékanyagokkal. Ezeket a keverékeket hívhatjuk kompatibiliseknek.

A 2.16. ábrán látható, hogy a főbb polimerek mely más polimerekkel mennyire összeférhetőek. A főátlón végig 1-et, azaz jól keveredő értéket látunk, hiszen saját magával a polimer nyilván jól keveredik. Viszont a főátlón kívül a lehetséges 44 kombinációból mindössze 7 páros jól keveredő.

	PS	SAN	ABS	PA	PC	PMMA	PVC	PP	LDPE	HDPE	PET
PS	1										
SAN	6	1									
ABS	6	1	1								
PA	5	6	6	1							
PC	6	2	2	6	1						
PMMA	4	1	1	6	1	1					
PVC	6	2	3	6	5	1	1				
PP	6	6	6	6	6	6	6	1			
LDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	1		
HDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	1	1	
PET	5	6	5	5	1	6	6	6	6	6	1

1: jól keveredő, 6: összeférhetetlen (inkompatibilis)

2.16. ábra Polimerek összeférhetősége [3]

Ez az inkompatibilitás a polimer hulladékok újrahasznosításnál is problémát okoz. Ha a polimerek vegyesen érkeznek be az újrahasznosító üzembe, akkor abban az egymással kompatibilis és nem kompatibilis polimerek összekeveredve egyaránt benne vannak, azaz nem lehet ebből egyszerűen új terméket gyártani, hanem szét kell válogatni a polimereket anyaguk szerint, ami nehéz és költséges dolog. A szelektív hulladéktárolóban a sárga színű kukára ezért van ráírva, hogy csak PET-ből készült palackok, flakonok dobhatók bele, mert hiába dobunk bele mást, azt ki fogják válogatni és a szeméttelen lerakni vagy szeméttégetőben elégetni, és elképzeléseinkkel ellentétben hiába gyűjtöttük külön szemétként és tettük a műanyagoknak való szeméttárolóba, azt nem fogják újrahasznosítani.

A jól működő műszaki polimer keverékekre példa a PC+ABS polimer anyag, amelyben a polikarbonát (PC) homopolimer és az ABS kopolimer van összekeverve. A PC-ABS ötvözi a polikarbonát nagyszerű mechanikai tulajdonságait, hő-és ütésállóságát és az ABS kiváló feldolgozhatóságát.

2.5. Polimerek adalékanyagai

Nagyszámú polimer anyagot fejlesztettek ki az idők során. Ezek a különböző mechanikai és egyéb anyagtulajdonságok széles tartományát fedik le, azonban adalékanyagokkal még tovább lehet az igényekre szabni az anyagtulajdonságokat. Két fő csoportra sorolhatjuk az adalékanyagokat: a termékgyártást, illetve a felhasználási tulajdonságokat befolyásoló csoportra.

A termékgyártást befolyásoló adalékanyagokra néhány példa:

- csúsztatók: a polimer ömledék folyóképességét növelik, és ezáltal többek között meggátolják a polimer letapadását a feldolgozó gép forró falához, ami a polimer degradációját okozná,
- hőstabilizátorok: megakadályozzák, hogy a termékgyártás hőmérsékletén a polimer degradálódjon,
- habosítószerke: polimer habok gyártásához.

A polimer anyag felhasználási tulajdonságait befolyásoló adalékanyagokra néhány példa:

- lágyítók: csökkentik a polimer rugalmassági modulusát (pl. kemény illetve lágy PVC),
- égésgátlók,
- göcképzők: a kristályosság mértékét és sebességét befolyásolják,
- térhálósítók,
- antisztatikumok: gátolják, hogy a polimer elektrosztatikusan feltöltődjön,
- ütésállóságot javító adalékok,
- színezékek,
- súrlódási tényezőt csökkentő adalékok,
- kopásállóságot növelő adalékok,
- hővezetési tényezőt növelő adalékok,
- töltőanyagok: csökkentik a polimer termék gyártás közbeni és utáni zsugorodását, vetemedését, növeli az anyag merevségét, csökkenti a polimer alapanyag árát,
- erősítőszálak (üvegszál, szénszál, bazaltszál stb.): jelentősen növeli a polimer szilárdságát és rugalmassági modulusát,
- UV stabilizátor, antioxidáns: lassítja a polimer öregedését.

Az adalékok amíg egy adott tulajdonságot javítanak, más tulajdonságokat „mellékhatásként” ronthatnak. Épp ezért nem raknak minden adalékot bele a polimerekbe, hanem a felhasználási körülmények szabják meg, hogy milyen adalékolású polimert kell használni. Pl. beltéri felhasználás esetén nem kell UV stabilizátor, mert nem éri a nap UV sugárzása a terméket. A felesleges adalékolás ellen hat az is, hogy annál drágább a polimer anyag, minél több adalék van benne, sőt egyes adalékanyagok a feldolgozhatóságot ronthatják.

2.6. Polimerek öregedése

A polimer anyagból készült alkatrészek tulajdonságai megváltoznak a használatuk során őket érő külső hatások miatt, és ezek a változások a legtöbb esetben hátrányosak a felhasználás szempontjából. Pl. csökken a szilárdság, csökken az ütésállóság, ridegebbé válik az anyag, megváltozik a színe (a fehér színűek megsárgulnak, az élénk színűek kifakulnak), kicsi, sűrű repedések jelennek meg a felületen (2.17. ábra). Ezt a tönkremeneteli folyamatot nevezzük öregedésnek. Ez előbb-utóbb oda vezet, hogy a termék nem bírja ellátni feladatát és tönkremegy.



2.17. ábra Játszótéri mászóka faoszlopának eredetileg piros színű polipropilénből készült zárófedelének részlete

Ezen öregedési folyamat során általában lánc-tördelődés megy végbe, azaz a hosszú polimer makromolekulák rövidebb részekre darabolódnak fel. Ezzel párhuzamosan az adalékok (pl. lágyító, színezék) a felületre migrálnak a termék belsejéből. Az UV sugárzás, radioaktív sugárzás, hőhatások (pl. a lineáris polimer anyagában történő újrahasznosítása – azaz egy új termék gyártása – során az újbóli olvadáspont fölé való melegítés), nedvesség, vegyszerek, mikroorganizmusok okozzák ezeket a degradációs folyamatokat. Ezen öregedési folyamatok lassítására tesznek bele a polimerekbe UV stabilizátor, antioxidáns, hőstabilizátor stb. adalékokat.

2.7. Összefoglalás

A polimerek szerkezete résznek ezennel vége, egy rövid rendszerezése következik az eddig leírtaknak, hogy valamennyire egyben átlássuk azt. Csak ennek az összefoglalásnak a bemagolása nem lesz elég a vizsgán, ugyanis ebből nem érthető meg a dolog, ez csak az eddigi rendszerezése. Ennek megértéséhez el kell olvasni az előző kb. 20 oldalt.

A mesterséges polimerek kismolekulájú vegyületekből, ún. monomerekből készülnek. Ha a monomerek 1 db kettős kovalens kötést tartalmaznak, vagy a monomereken csak 2 db funkciós csoport van, akkor lineáris (elágazás nélküli) különálló polimer molekulákat kapunk, amiből a lineáris polimerek épülnek fel. Ha viszont egynél több kettős kovalens kötést tartalmaz a monomer, vagy kettőnél több funkciós csoportot tartalmaz valamelyik monomer, akkor 1 darab térhálós polimer molekulát (az egész anyag 1 darab elágazó makromolekulából áll) kapunk.

A lineáris polimerben a különálló polimer molekulákat a gyenge másodrendű kötések tartják össze. Melegítés hatására előbb ezek „bomlanak fel”, míg a makromolekula atomjait

összetartó elsődleges kémiai kovalens kötés még nem, így a lineáris polimerek megolvaszthatók (ezért a lineáris polimerek egy másik megnevezése az, hogy „hőre lágyulók”). Mivel a térhálós polimerben 1 darab elágazó makromolekula van, melynél az elágazásokat is elsőrendű kémiai kötés, a kovalens kötés tartja össze, így ezek melegítés hatására nem vihetők folyadék halmazállapotba (ezért is hívják ezeket hőre nem lágyulóknak). A térhálós polimereket hívják még „hőre keményedő”-nek is. Ez a név onnan ered, hogy az első felfedezett térhálós polimer a bakelit volt, amelynek két folyadék halmazállapotú monomer komponensét melegíteni kellett, hogy a polikondenzációs lépcsős polimerizáció végbemenjen, és egy szilárd halmazállapotú anyagot, bakelitet kapjanak. Azaz hő hatására a folyadékból, ami egyáltalán nem nevezhető keménynek, lett egy szilárd, azaz kemény anyag. A reakció lejátszásához szükséges melegítés miatt hívják a térhálós polimereket hőre keményedőnek. Ugyanakkor ezek az elkészült térhálós polimerek is melegítés hatására elkezdnek lágyulni (csökken a merevségük, szilárdságuk), azaz a megtévesztő elnevezésük ellenére a már legyártott térhálós polimerek nem lesznek keményebbek melegítés hatására, sőt „puhábbak” lesznek!!! A térhálós polimereket bizonyos szakirodalmak hívják még „hőre nem lágyuló”-nak is. Ezt a megnevezés csak a lineáris polimerekre vonatkozó „hőre lágyuló” megnevezés ellentettjeként kapták, ahogy 1 mondatnál előbb írtam, a térhálós polimerek is meglágyulnak melegítés hatására, de a térháló miatt nem vihetők folyadék halmazállapotba és emiatt nem alakíthatók más alakra.

A polimereket (függetlenül, hogy lineáris vagy térhálós) a monomerjüktől függő gyártástechnológiákkal állíthatjuk elő. Ha a monomer kettős kovalens kötetést tartalmaz, akkor polimerizációs láncreakcióval, ha funkcionális csoportot tartalmaznak a monomerek, akkor lépcsős polimerizációval (ezen belül ha képződik melléktermék, akkor a polikondenzációs, ha nem, akkor a poliaddíciós lépcsős polimerizációval). A lineáris polimerek előállítása bonyolult, ezért a kész polimert kell megvásárolni, és abból terméket gyártani. Ezzel szemben térhálós polimer esetén a termékgyártónak a monomerekből muszáj elkezdni az alkatrész gyártást, mivel egy elkészült térhálós polimer anyag alakját már nem lehet utólag megváltoztatni, hiába melegítjük. Térhálós polimer esetén a termékgyártás (itt termék alatt nem a polimer anyagot, hanem a polimerből készítendő alkatrészt értjük) közben kell a monomerekből a polimert is előállítani, azaz a termékgyártónak kell a polimerizációs reakciót (legyen az láncreakció vagy valamelyik lépcsős) véghezvinnie.

A lineáris polimerek esetén a polimer átlagos molekulatömege befolyásolja a felhasználási (pl. szakítószilárdság) valamint a feldolgozási (pl. folyóképesség megolvasztás után) tulajdonságokat. Egy adott lineáris polimerből azt a fajtát (azt az átlagos molekulatömeg értékűt) kell megvásárolni, amelyik ahhoz az alkatrészgyártási technológiához megfelelő folyóképességgel rendelkezik, amelyekkel az alkatrészt le akarjuk gyártani.

A lineáris polimerek egy része „részben”kristályosodásra képes megfelelő körülmények között, ezek a részbenkristályos polimerek. A kristályosodásra való képesség előfeltétele a makromolekula szabályos térbeli felépítése, azaz a sztereoregularitása. A kristályosodásra

nem képes polimerek az amorf polimerek (azaz ide tartoznak a kristályosodásra nem képes lineáris polimerek, illetve a térháló miatt kristályosodásra szintén nem képes térhálós polimerek). Az amorf polimerekben a makromolekulák nem rendeződnek szabályos szerkezetbe, míg a részbenkristályos polimerekben a makromolekulák egy része igen. A részbenkristályos polimerek kristályosságának mértéke befolyásolja tulajdonságaikat.

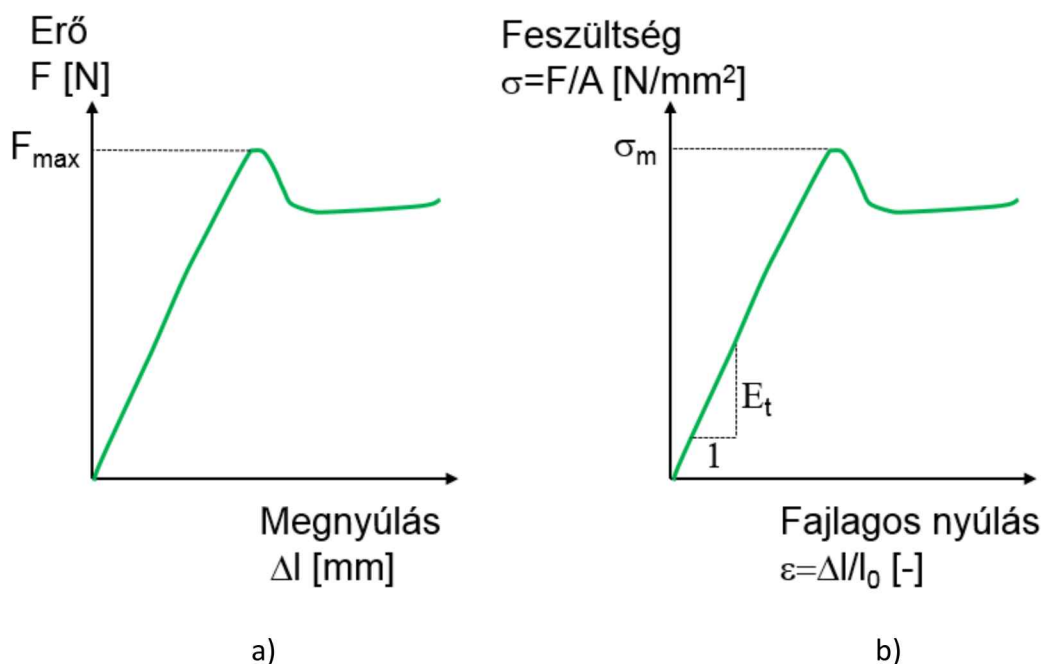
A még szélesebb anyagtulajdonságok elérése érdekében kifejlesztették az egyfajta ismétlődő egységet tartalmazó homopolimereken kívül a többféle ismétlődő egységből felépülő kopolimereket, valamint a polimer keverékeket, továbbá mindezen polimerek felhasználási és feldolgozási tulajdonságait adalékanyagokkal még tovább lehet változtatni a célnak megfelelően.

3. Szilárd polimerek mechanikai viselkedése, a polimerek mechanikai tulajdonságait befolyásoló tényezők

Ebben a fejezetben a szilárd polimerek mechanikai viselkedését és az azt befolyásoló tényezőket fogjuk megismerni. A mechanikai viselkedést első sorban a szilárdsággal és a rugalmassági modulussal fogjuk jellemezni. A termékek kifejlesztési folyamatának egyik lépése az, hogy a termékek igénybevételéhez méretezik a termék geometriáját (a termék funkciója meghatározza alapformáját, de a termék falvastagságát már az igénybevételnek megfelelően kell meghatározni). Polimer termékek általában vékonyfalú (héjszerű) testek, azaz ha megvan a termék formája, ki kell számolni, mekkora legyen a termék falvastagsága, hogy a használat közben a terméket érő igénybevétel hatására ne menjen tönkre (ne repedjen vagy törjön szét a termék, pl. a PET palack ne „robbanjon” szét a szénsavas ital okozta belső nyomástól), illetve ne deformálódjon a termék az igénybevétel miatt egy adott határértéknél jobban (pl. a műanyag burkolatú mobiltelefon ne horpadjon be, ha kézbe fogjuk). Ehhez a méretezéshez szükséges a szilárdság és rugalmassági modulus anyagjellemzők ismerete.

Mivel a továbbiakban szilárdságról, rugalmassági modulusról és deformációról fogunk beszélni, ezek jelentésével tisztában kell lennünk.

A szilárdság az anyag fajlagos teherbírását jelenti. Ez alatt azt értjük, hogy az anyag egységnyi keresztmetszete mekkora erőt képes elbírní tönkremenetel nélkül. Attól függően, hogy milyen típusú terhelésről beszélünk, megkülönböztetünk húzószilárdságot, nyomószilárdságot, hajlítószilárdságot, stb. A szilárdsági értékeket az adott anyagból készített próbatestek eltörésével határozzák meg. Polimerek esetén a próbatestek téglatest alakúak. Pl. húzószilárdság meghatározása esetén egy ilyen téglatest alakú próbatest két végét egy-egy különálló befogószerkezetbe befogják, és a vizsgáló berendezés a befogószerkezeteket addig távolítja egymástól, és ezáltal a próbatestet addig nyújtja, míg a próbatest két darabra nem szakad. A vizsgálóberendezés méri a deformációt (ami húzóvizsgálat esetén a próbatest megnyúlása), és az adott deformáció létrehozásához szükséges erőt. A szakítógörbe azt mutatja, hogy adott megnyúlás (Δl) létrehozásakor éppen mekkora erővel (F) húzza a szakítóberendezés a próbatest végeit (3.1. bal ábra). Azaz a megnyúlás függvényében a terhelőerő van ábrázolva. Ebből azonban közvetlenül anyagjellemzőt, pl. húzószilárdságot nem lehet leolvasni, mert a mért erő függ attól, hogy mekkora keresztmetszetű volt a próbatest, a megnyúlás pedig a próbatest kezdeti hosszától (l_0) függ. Ahhoz hogy anyagjellemzőt kapjunk, függetlenítenünk kell a mért erőt és megnyúlást a próbatest geometriájától. Ehhez a pillanatnyi erőt leosztjuk a próbatest kezdeti keresztmetszetével, és megkapjuk a mérnöki mechanikai feszültséget (jele a görög σ (szigma), mértékegysége N/mm^2 vagy MPa), valamint a megnyúlást leosztjuk a próbatest kezdeti hosszával, és megkapjuk a fajlagos nyúlást (jele a görög ε (epszilon), mértékegysége nincs, mivel mm-t osztunk mm-el) (3.1. jobb ábra).



3.1. ábra Szakítógörbék a) a „nyers” mérési adatok ábrázolva a tengelyeken b) a próbatest geometriájára (szakított keresztmetszetére és hosszára) fajlagosított értékeket ábrázolva a tengelyeken

A szakítógörbén nevezetes pontokat jelölhetünk ki. Pl. ha a próbatest által elviselt maximális erőt (F_{max} , ezt mérhetjük a szakadás pillanatakor vagy jóval előtte, anyagi viselkedéstől függően) leosztjuk a próbatest keresztmetszetével (A) (ez a leosztás a fajlagosítás), akkor az így kapott feszültséget húzószilárdságnak (σ_M) nevezzük. A húzószilárdság azt mondja meg, hogy az anyag egységnyi keresztmetszete mekkora maximális erőt képes elviselni. A méretezés arról szól, hogy a termék használatakor fellépő maximális erőnek és az anyag húzószilárdságának ismeretében kiszámítható, hogy mekkora keresztmetszetűnek kell lennie a terméknek a húzóterhelés irányára merőlegesen. Pl. egy kötélananyagból egy $d=6$ mm átmérőjű kivittelt húzóvizsgálatnak vetünk alá, hogy meghatározzuk az anyag szakítószilárdságát. Ennek során a kötélananyag $F=3000$ N-nál szakadt el. Ebből kiszámítható, hogy a húzószilárdsága:

$$\sigma_M = \frac{\text{Maximális szakítóerő}}{\text{Szakított keresztmetszet}} = \frac{F_{max}}{A} = \frac{F_{max}}{\frac{d^2 \cdot \pi}{4}} = \frac{3000 \text{ N}}{\frac{6 \text{ mm}^2 \cdot \pi}{4}} = 106 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \quad (3.1)$$

Ha ebből a kötélananyagból vontatókötelet szeretnénk gyártani, aminek 10000 N-t kell elviselnie (ami nagyjából 1000 kg-os tömeg súlyának felel meg), akkor kiszámíthatjuk, hogy mekkora keresztmetszetűnek ($A_{szükséges}$) kell lennie a kötélnak:

$$A_{szükséges} = \frac{\text{Terhelő erő}}{\text{Húzószilárdság}} = \frac{10000 \text{ N}}{106 \text{ N/mm}^2} = 94 \text{ mm}^2 \quad (3.2)$$

Mivel a keresztmetszet kör alakú, a kötélananyag átmérőjét ($d_{szükséges}$) is könnyen vissza lehet számolni:

$$d_{szükséges} = \sqrt{\frac{A_{szükséges}}{4 \cdot \pi}} = \sqrt{\frac{94 \text{ mm}^2}{4 \cdot \pi}} = 11 \text{ mm} \quad (3.3)$$

Azaz az adott húzószilárdságú (106 N/mm^2) kötélből 11 mm átmérőjűt kellene gyártani, hogy 10000 N-os terhelést elviseljen.

Ez egy példa volt, hogyan használható fel a húzószilárdság a maximális terhelésre való méretezésre. A helyzet azonban nem ennyire egyszerű a polimerek időfüggő mechanikai tulajdonságai miatt, aminek tisztázására a későbbiekben kerül sor.

A rugalmassági modulus az anyag merevségét jellemző mennyiség. Az igénybevételtől függően itt is beszélhetünk húzási rugalmassági modulusról, nyomó rugalmassági modulusról, hajlító rugalmassági modulusról stb. A továbbiakban a húzási rugalmassági modulusról lesz szó. A húzási rugalmassági modulus azt fejezi ki, hogy egységnyi keresztmetszetű és egységnyi hosszúságú anyag (ez voltaképp egy egységnyi élhosszúságú kocka) hosszának egységnyi megnyújtásához (azaz a deformálásához) mekkora erőt kell kifejteni. Minél nagyobb egy anyag rugalmassági modulusa, annál nagyobb erő kell ahhoz, hogy a belőle készült próbatestet ugyanannyira megnyújtsuk, mint egy ugyanolyan geometriájú, de kisebb rugalmassági modulusú anyagból készültet. A húzási rugalmassági modulus is a szakítóvizsgálatból lehet meghatározni. A rugalmassági modulus a szakítógörbe (a feszültség-fajlagos nyúlás koordináta-rendszerben ábrázolva) kezdeti szakaszának a meredeksége (E_t , 3.1.b. ábra). A rugalmasság szónak a hétköznapi értelmezésével ellentétesen az anyagtudományban egy anyag rugalmassági modulus értéke annál nagyobb, minél nehezebben deformálható (minél nehezebben nyújtható, nyomható vagy hajlítható). A „rugalmas” szó a rugalmassági modulus nevében onnan ered, hogy az acélok esetén van egy deformációs határ, amelyet ha az alkatrész deformációja nem ér el a terhelés során, akkor a terhelés megszűnte után a deformáció teljes egészében visszaalakul, az alkatrész visszanyeri eredeti alakját, méretét. Például egy autó váltóművében a nyomatékot az egyik fogaskerék a másikkal a fogain keresztül adja át. A kapcsolódó fogakat a forgás miatt periodikusan erőhatás éri, amely erő a fogakat, ha szabad szemmel nem is látható módon, de valamennyire elhajlítja (deformálja), majd mikor a kapcsolódó fogak végiggördülnek egymáson, és elhagyják egymást, akkor újra terheletlenné válnak, azaz nem hat rájuk erőhatás, így az elhajlásuk (azaz a deformációjuk) is megszűnik. Ha a fog alakja az erőhatás megszűnte után nem állna teljesen vissza az eredeti alakjára, akkor minden egyes erőhatás után egyre ferdebb és ferdebb lenne a fog, míg végül annyira elferdülne, hogy az végül megakadályozná a rendes kapcsolódást a szomszédos fogaskerék szintén eldeformálódott fogaival. Szerencsére acélok esetén, ha a rugalmassági határhoz tartozó deformációt nem lépjük túl, akkor a terhelés hatására nem lesz benne maradandó deformáció (képlékeny alakváltozás), hanem a terhelés után visszanyeri eredeti alakját. Mint majd látni fogjuk, polimerek esetén nem ez a helyzet.

Összefoglalva a szilárdság az anyag egységnyi keresztmetszetének teherbírását jellemzi, a rugalmassági modulus pedig egységnyi geometriájú anyag egységnyi deformálásához szükséges erőt. Mindkét anyagjellemző alapvető fontosságú egy alkatrész méretezéséhez. Egyrészt célunk, hogy az alkatrész kibírja a felhasználása során öt éri igénybevételeket, mert különben ha sűrűn eltörnének a garanciális időn belül, akkor nagy kár érné a gyártót. Másrészt

szeretnénk, hogy a termék ne deformálódjon egy adott értéknél jobban a felhasználása során, mert az szintén a termék használatát/működőképességét tenné lehetetlenné. Pl. ha egy műanyag kerti szék lábai elhajlanának, amikor ráülünk (de nem törnének el, mert az anyag hajlítószilárdsága megfelelően nagy), akkor felhasználás szempontjából nem felelne meg. Más esetben az a cél, hogy könnyen deformálható legyen a termék. Pl. ha egy hajgumit csak őrült erőlködésekkel lehetne széthúzni, mert olyan nagy rugalmassági modulusú anyagból készülne, az sem lenne a boltok sláger terméke.

A szilárdságot és rugalmassági modulust (és a modulussal kapcsolatban a deformálhatóságot) polimerek esetén az anyag szerkezetén kívül az alábbi tényezők jelentősen befolyásolják:

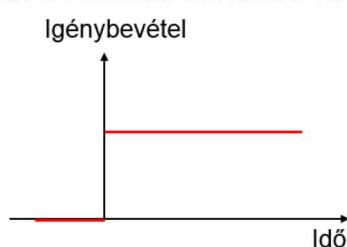
1. terhelés időbeni jellege (állandó, ütésszerű, ismétlődő, ezek kombinációja),
2. hőmérséklet,
3. a polimer nedvességtartalma.

A következő részben ezeknek a tényezőknek a hatását fogjuk megvizsgálni, kezdve a terhelés időbeni jellegével.

3.1. Polimerek mechanikai tulajdonságai különböző időlefutású mechanikai terhelések esetén

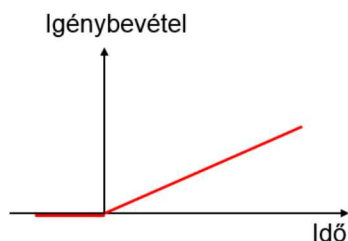
A termékeket felhasználásuk során különböző időlefutású igénybevételek érik. Vannak olyan tárgyak, amiket egyszerűbb, és vannak olyanok, amelyeket bonyolultabb időlefutású igénybevételek. A bonyolultabbak viszont összeállíthatók egyszerűbb időlefutású igénybevételekből. Az alábbi egyszerűbb időlefutású igénybevételek vannak.

1. Időben állandó igénybevétel (statikus igénybevétel): az alkatrészt időben állandó nagyságú igénybevétel éri (3.2. ábra). Alapvetően a tartószerkezeteknek ilyen az igénybevétele. Egy hétköznapi példa pl. egy szögre akasztott kép a falon, amihez senki nem nyúl. Ennek a szögnek időben állandó terhelése van, amit a kép súlya okoz.



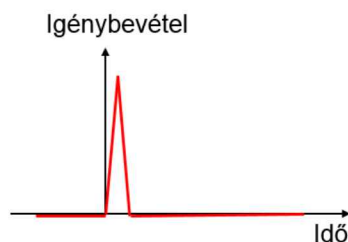
3.2. ábra Időben állandó igénybevétel időbeni lefutása

2. Időben folyamatosan növekvő nagyságú igénybevétel (3.3. ábra). Ez egy olyan igénybevételei típus, amire nehéz példát találni, hiszen nem létezik olyan alkatrész, aminél ha megállás nélkül folyamatosan nő a terhelés, azt a végtelenségig kibírja. Ezen alapulnak viszont a mechanikai anyagvizsgálatok. Pl. szakítóvizsgálat esetén folyamatosan nő a próbatest hossza mindaddig, míg el nem szakad. Ennek oka, hogy ily módon gyorsan jutunk információkhoz az anyag mechanikai viselkedésével kapcsolatban.



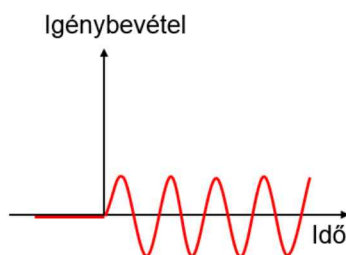
3.3. ábra Időben folyamatosan növekvő nagyságú igénybevétel

3. Ütésszerű igénybevétel. A tárgyat rövid idejű ütésszerű igénybevétel éri (3.4. ábra). Pl. rendeltetészerű használat során ilyen igénybevétele van mindenféle labdajátékok labdáinak és ütőinek, ütőshangszereknek és ütőiknek. Nem rendeltetészerű használatból eredően ütésszerű igénybevétele van minden tárgynak, amit pl. leejtenek.



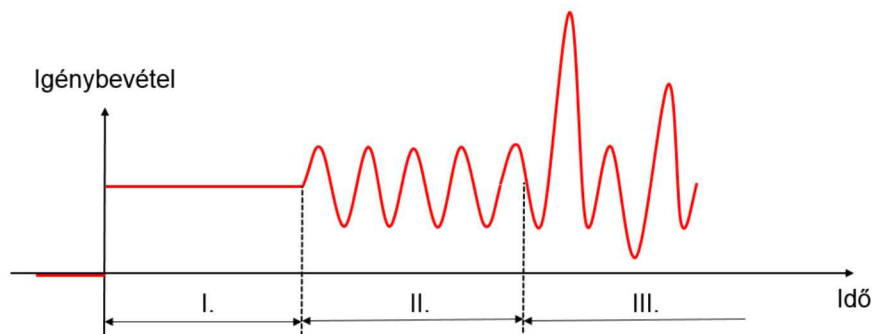
3.4. ábra Ütésszerű igénybevétel időbeni lefutása

4. Periodikus, ismétlődő igénybevétel: az igénybevétel időben ismétlődik (3.5. ábra). Pl. fogaskerekek fogainak igénybevétele, tengelyek forgás közbeni terhelése.



3.5. ábra Periodikusan ismétlődő igénybevétel időbeni lefutása

Ezekből az „elemi” igénybevételi típusokból tetszőlegesen bonyolult igénybevétel állítható össze, és a gyakorlati életben többségében az ilyen összetett időlefutású igénybevétel éri a tárgyakat, nem pedig elemi igénybevétel. Pl. az autó motorját a karosszériához motortartó gumibakokon keresztül szerelik hozzá. Ezeknek a gumibakoknak a motor súlyának megfelelő nagyságú, időben állandó nyomó terhelésük van mindaddig, amíg az autó leállítva áll a parkolóhelyén (3.6. ábra I. szakasz). Amint beindítjuk az autót, a motor járása miatt erre a statikus igénybevételre egy ismétlődő igénybevétel superponálódik a motor rezgése miatt (3.6. ábra II. szakasz). Amikor elindulunk az autóval, és áthajtunk egy kátyún, akkor minderre még egy ütésszerű igénybevétel superponálódik (3.6. ábra III. szakasz).



3.6. ábra Gépjármű motortartó gumibakjának igénybevétele az idő függvényében

A következő részben az egyszerű igénybevételek (gerjesztés) esetén fogjuk megnézni, hogy a polimer anyag hogyan viselkedik (válasz a gerjesztésre) az időben az egyes igénybevételi típusok esetén. Ezekből következtetni lehet összetettebb igénybevétel esetére.

3.1.1. Időben állandó mechanikai igénybevétel (kúszás és feszültségrelaxáció jelensége)

Tételezzük fel, hogy a polimerből készült alkatrészünket állandó nagyságú, folyamatos igénybevétel terheli. Ez a terhelés csak akkora méretű, amitől a terhelés ráadásakor az alkatrésznek semmilyen baja, károsodása nem lesz, a feladatát tökéletesen el tudja látni. Azaz ez az üzemi terhelése az alkatrésznek. Amikor a terhelést ráadjuk az alkatrészre, az deformálódni fog, nyilván csak egy olyan megengedett maximális mértékben, ami még funkciójában nem akadályozza. Azonban ahogy az idő halad, azt vesszük észre, hogy az alkatrész deformációja folyamatosan nő.

Pl. vagy egy könyvesszekrényünk, aminek egyik polcát megpakoljuk nehéz könyvekkel. A polc mindenféle probléma nélkül elbírja a könyvek súlyát, csak egy picit behajlik. Ahogy telnek-múlnak az évek, azt fogjuk tapasztalni, hogy a polc egyre jobban lehajlik. Azaz állandó terhelés hatására a polc deformációja nőtt. Ezt a jelenséget nevezzük **kúszásnak**: állandó terhelés hatására az alkatrész deformációja nő.

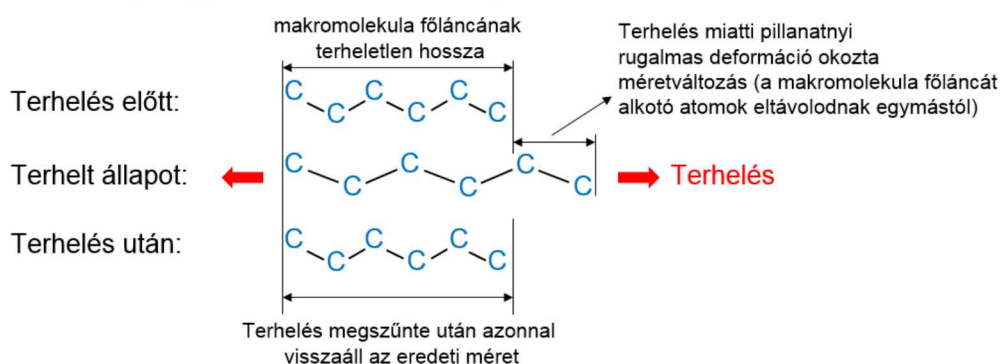
A polimer anyag terhelés miatti deformációja három részfolyamat összegéből adódik ki:

1. részfolyamat: pillanatnyi rugalmas deformáció komponens, a makromolekulák főláncában levő atomok közti távolság növekedése,
2. részfolyamat: késleltetett rugalmas deformáció komponens, az összegombolyodott makromolekulák kitekeredése,
3. részfolyamat: maradó deformáció komponens, a makromolekulák egymáshoz képesti elcsúszása (csak lineáris polimereknél, térhálósaknál a térháló miatt nincs ilyen részfolyamat).

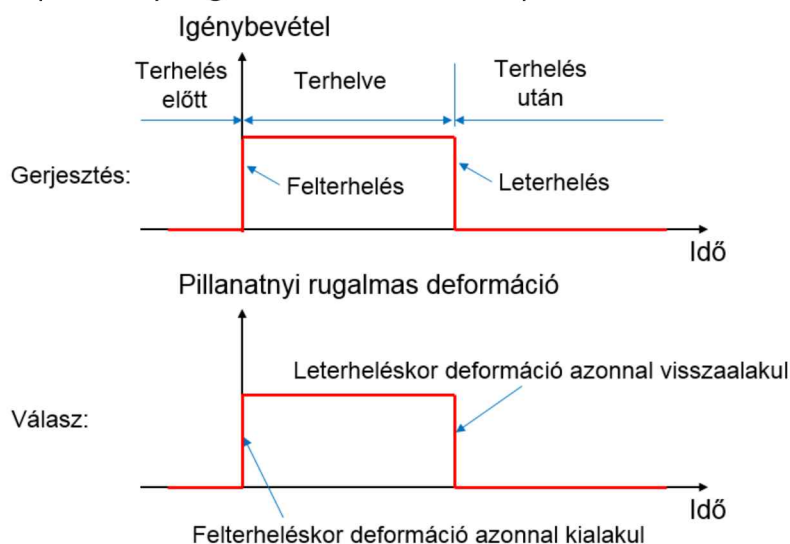
Ezek a részfolyamatok az időben különböző módon játszódnak le:

1. részfolyamat: a pillanatnyi rugalmas deformáció azonnal létrejön a terhelés ráadásakor. Ez esetben a makromolekulák főláncát alkotó atomok egymástól húzóigénybevétel hatására eltávolodnak, nyomó igénybevétel hatására közelebb kerülnek egymáshoz (3.7. ábra). Ez az elmozdulás rendkívül kicsi, de mivel rendkívül

sok atom kapcsolódik egymáshoz, összességében ez már az alkatrész akár csak mérhető, vagy akár látható deformációját okozza. Ennek a deformáció komponensnek a működése a rugó működéséhez hasonlít. Ha egy rugó egyik végét megfogjuk, másik végére egy súlyt akasztunk, az azonnal megnyúlik a súly által megszabott hosszra. A rugós mérlegeknek ez az elve. És nem kell perceket várni, míg a rugó eléri az adott súly húzóerejéhez tartozó hosszát, hanem rögtön megnyúlik az adott hosszra. A pillanatnyi rugalmas deformációkomponens nevében a „pillanatnyi” azt jelenti, hogy a terhelés hatására ez a deformációkomponens azonnal létrejön, és amíg a terhelés fennáll, addig fennáll a deformáció is. A rugalmas azt jelenti, hogy ha a terhelés megszűnik, akkor a deformáció teljes egészében visszaalakul. Azaz ha a rugóról levesszük a terhelést, akkor az eredeti hosszára áll vissza a rugó azon nyomban. A könyvespolc esetén, ha csak ez a deformációkomponense lenne az anyagának, akkor a polcra a könyveket levéve a polc azonnal újra egyenes lenne (3.8. ábra).



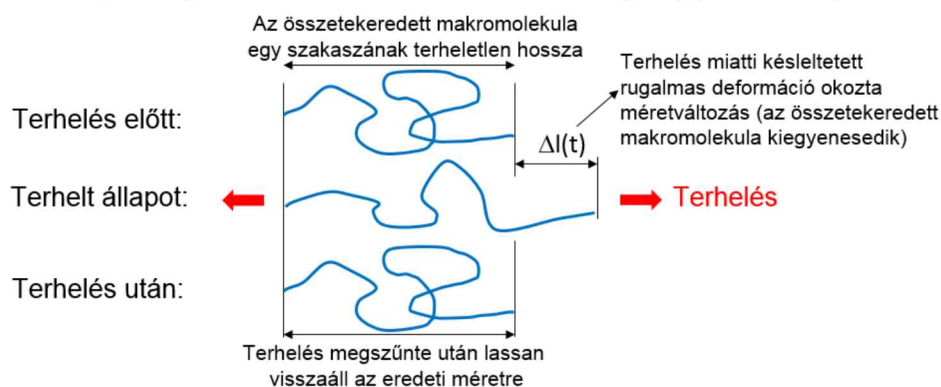
3.7. ábra A terhelés hatására létrejövő atomok közti kötéstávolság változás, amely a pillanatnyi rugalmas deformáció komponensét létrehozza



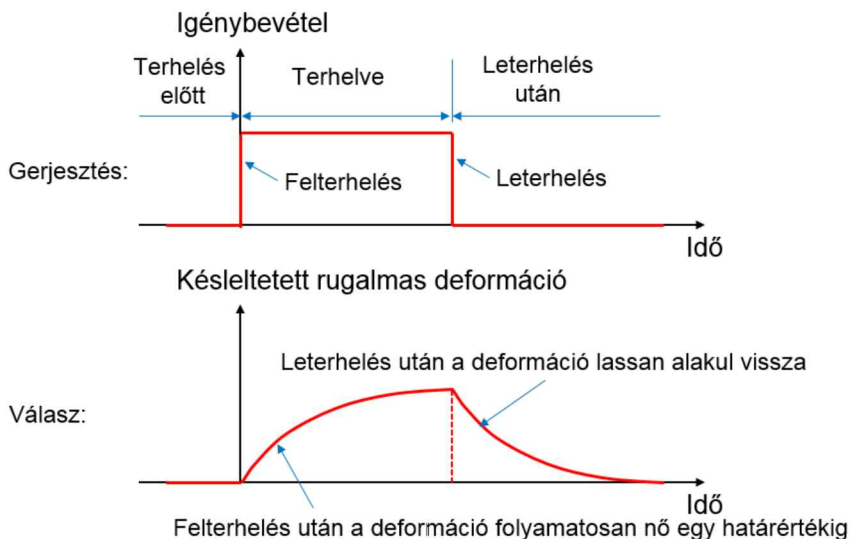
3.8. ábra A pillanatnyi rugalmas deformáció létrejötte és megszűnte a terhelés ráadásakor illetve levételekor az idő függvényében

2. részfolyamat: a késleltetett rugalmas deformáció kialakulásához idő kell. Az anyagon belül a makromolekulák azon szakaszai, amik nem épültek be kristályos képződményekbe, hanem az amorf fázisban vannak, azok alapállapotban egy véletlenszerűen összetekeredett alakot vesznek fel (lásd rojtos micella elmélet). Ez az

alak jelenti számukra az energiaminimumot. Ezen molekulaszakaszok azonban a terhelés hatására kitekerednek (3.9. ábra), de ehhez idő kell, ez egy lassú folyamat. Hogy mennyire lassú az attól függ, hogy a makromolekulák mennyi és milyen erős másodrendű kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz, valamint ennek a másodrendű kötési energiának nagysága mekkora a molekulák adott hőmérsékleten levő rezgési energiájához képest. Ahogy telik az idő, a molekulák a terhelés hatására egyre jobban kitekerednek, kiegyenesednek. Emiatt a molekula kiegyenesedés miatt példánkban a könyvespolc egyre jobban lehajlik. A lehajlásnak van egy határa, hiszen ha a molekulák teljesen kitekeredtek, akkor már ez a deformáció nem tud tovább nőni. Azaz a késleltetett rugalmas deformáció lassuló ütemben egy határértékhez tart. Ha megszűnne a terhelés, akkor ezek a molekulák újra egyensúlyi összetekeredett alakjukat akarják felvenni, de ez a visszatekeredés szintén időt igényel. Azaz könyvespolcunk, ha csak ez a deformációkomponense lenne az anyagának, akkor lassan visszanyerné eredeti egyenes alakját a terhelés megszűnte után. A késleltetett rugalmas deformációkomponens nevében tehát a „késleltetett” azt jelenti, hogy nem azonnal jön létre az adott terheléshez tartozó deformáció, hanem az idő függvényében egyre lassuló ütemben, a „rugalmas” pedig azt jelenti, hogy a terhelés megszűntével ez a deformáció komponens is teljesen visszaalakul, az alkatrész felveszi eredeti alakját, amihez azonban ez esetben idő kell (szemben a pillanatnyi rugalmas deformációval, amely azonnal visszaalakul eredeti alakjára) (3.10. ábra).

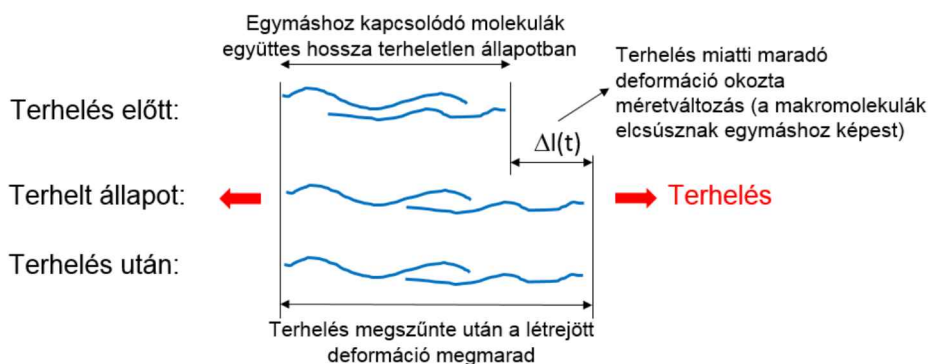


3.9. ábra A terhelés hatására kitekeredő, amorf fázisban levő makromolekula szakasz, amely a késleltetett rugalmas deformáció komponensét létrehozza

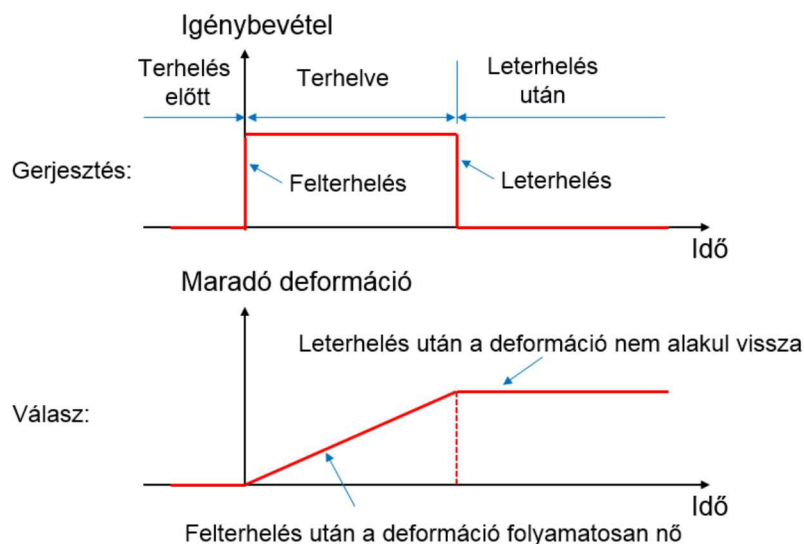


3.10. ábra A késleltetett rugalmas deformáció létrejötte és megszűnte a terhelés ráadása illetve levétele után az idő függvényében

3. részfolyamat: a lineáris polimerekben a makromolekulák egymáshoz képest el is csúsznak a terhelés hatására. A szomszédos makromolekulák oldalcsoportjai között a másodrendű kötés folyamatosan egyel odébb levő oldalcsoport között jön létre, ezáltal jön létre a makromolekulák egymáshoz képesti elcsúszása (3.11. ábra). A másodrendű kötések felbomlásának és másik oldalcsoport párok közti létrejöttéhez szintén idő kell. Ha a terhelés megszűnik, akkor a makromolekulák azon a helyen maradnak, ahová elcsúsztak a terhelés során, nem fognak visszacsúszni. Azaz a létrejött deformációja a tárgynak megmarad a terhelés megszűnte után is. A maradó deformációkomponens neve pont ezt fejezi ki, hogy az alkatrész deformált alakja a terhelés megszűnte után is megmarad. A könyvespolc esetén, ha csak ez a deformációkomponense lenne az anyagának, akkor a könyvek okozta terhelés miatt az idő függvényében állandó ütemben (mivel a terhelés nagysága is állandó) nőne a lehajlása. Amikor pedig levonnánk róla a könyveket, és megszűnne a terhelés, akkor a polc addigi behajlása megmaradna (3.12. ábra). Ha a terhelés nem szűnik meg, akkor az anyag nem nyúlik a végtelenségig, hiszen elérkezik egy pont, amikor kettészakad. Térhálós polimerek esetén a molekulák nem tudnak egymáshoz képest elcsúszni, hiszen a molekulaszakaszokat kovalens kötés tartja össze, így ezek esetében ez a deformáció komponens nem létezik.



3.11. ábra A terhelés hatására egymáshoz képest elcsúszó, amorf fázisban levő makromolekula szakaszok, amely a maradó deformációt létrehozza

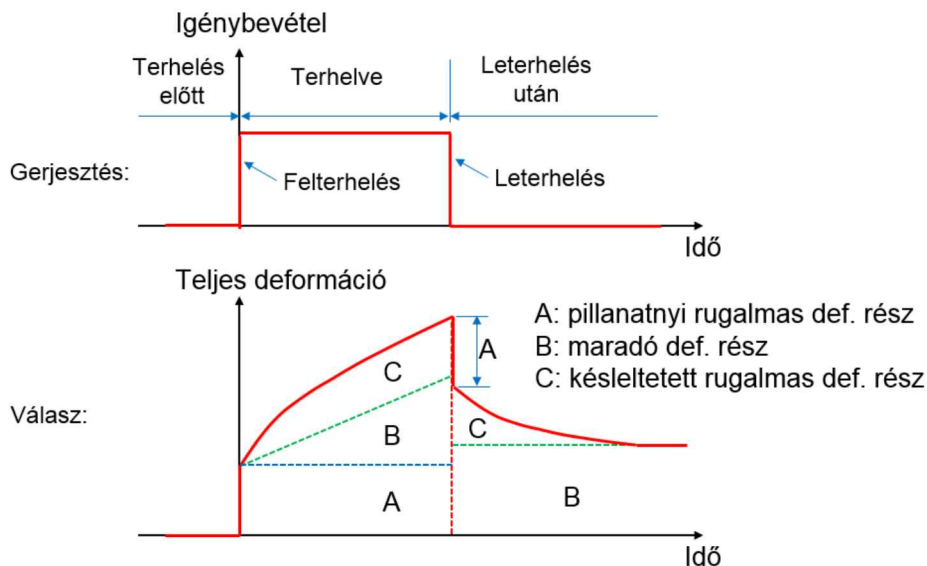


3.12. ábra A maradó deformáció komponens létrejötte és megmaradása a terhelés ráadása illetve levétele után

A fenti deformáció komponenseket ismertető szövegben aláhúzással lett kiemelve a „ha csak ez a deformációkomponense lenne az anyagának, akkor” szövegrész. Ugyanis a gyakorlatban lineáris polimerek esetén mindhárom deformációkomponens, térhálós polimerek esetén pedig a pillanatnyi és késleltetett deformációkomponens is kialakul a terhelés hatására, nem csak az egyikük.

A könyvespolc anyaga legyen lineáris polimer, nézzük meg hogyan fog a **valóságban** lehajlani ez esetben (3.13. ábra).

A -0 időpontban (a mínusz jel azt jelenti, hogy a 0 időpont előtt) terheletlen, és egyenes alakja van. A 0 időpontot elérve képzeletben nulla idő alatt felrakjuk a polcra a nehéz könyveket, azaz a +0 időpontban már van rajta egy $F=m \cdot g$ (m a könyvek össztömege) terhelés. Az ehhez a hajlítóerőhöz tartozó pillanatnyi rugalmas deformáció már létre is jön a polc anyagában, azaz rögtön lehajlik valamennyit. Ahogy telik az idő, a molekulák kitekeredése (késleltetett rugalmas deformáció) és egymáshoz képesti elcsúszása (maradó deformáció) miatt a polc folyamatosan egyre jobban behajlik. Mondjuk 1 év után szintén pillanat alatt leszedjük az összes könyvet, azaz megszüntetjük a polc terhelését. Ennek hatására a könyv anyagában levő pillanatnyi rugalmas deformáció azonnal visszaalakul, azaz a polc valamennyit visszarugózott, mert a pillanatnyi rugalmas deformáció visszaalakult. Majd az idő függvényében még vissza fog valamennyit egyenesedni a polc, mert a késleltetett rugalmas deformáció okozta lehajlás rész egyre lassuló sebességgel visszaalakul. De soha nem fog teljesen a polc visszaegyenesedni, mert a maradó deformáció okozta lehajlás rész nem fog visszaalakulni.



3.13. ábra Kúszás során az alkatrész teljes illetve részdeformációinak alakulása az idő függvényében lineáris polimerek esetén

Ha a könyvespolc anyaga térhálós polimer lenne, akkor a folyamatból hiányozni fog a maradó deformáció komponens kialakulása. Azaz a leterhelés után a pillanatnyi rugalmas deformációkomponens azonnali, majd a késleltetett rugalmas deformációkomponens késleltetett visszaalakulása után az alkatrész visszanyeri eredeti alakját.

A kúszás egy károsnak tekinthető folyamat, mivel az alkatrész terhelés miatti folyamatosan növekvő deformációja elérhet egy olyan értéket, amikor a termék már nem tudja ellátni funkcióját, vagy ha ilyen határ nincs, elérhet egy oly mértékű deformációt, ami az alkatrész törését okozza.

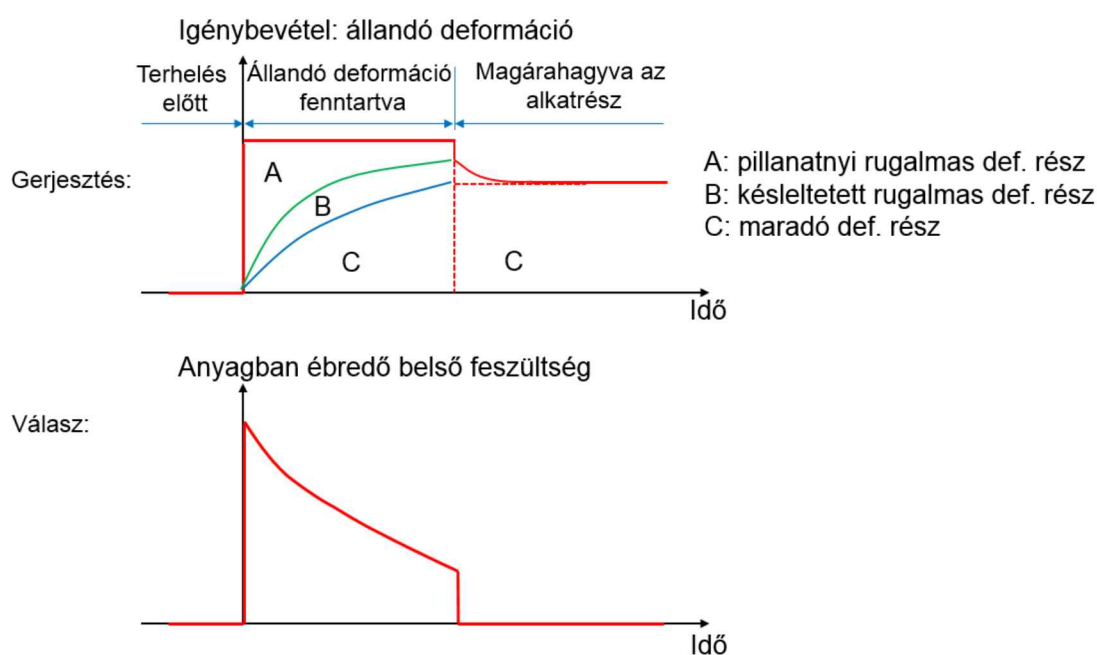
A polimerek más módon is terhelhetők tartósan. Az előbb bemutatott kúszás esetén a rájuk ható erő volt állandó, amelynek hatására a deformációjuk nőtt. Terhelhetjük úgy is a polimer alkatrészt, hogy egy adott mértékben deformáljuk (csak annyira deformáljuk, ami nem okoz semmilyen károsodást, pl. repedést, törést az anyagban), és azt mérjük, hogy ennek a deformációnak a fenntartásához mekkora erőt kell kifejteni. Ha egy acélrugóról lenne szó, amit valamilyen mértékben összenyomunk, akkor folyamatosan ugyanakkora erővel kell nyomnunk a rugót az idők végezetéig, hogy azt az összenyomódott alakot tartsuk. És ha egyszer elengedjük a rugót, akkor az azon nyomban visszanyeri eredeti alakját, méretét.

Ezzel szemben egy polimerből készült rugó esetén, ha azt valamennyire összenyomjuk, és ebben az állapotában tartjuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy ahogy telik az idő, egyre kisebb erővel kell nyomnunk, hogy ezt az összenyomódást tartsuk. Amikor pedig abbahagyjuk a polimer rugó nyomását, azt látjuk, hogy:

- vagy egyáltalán nem rugózott vissza semennyit és maradt az összenyomáskori méretén (lineáris polimer, amit nagyon sok ideig tartottunk összenyomva),

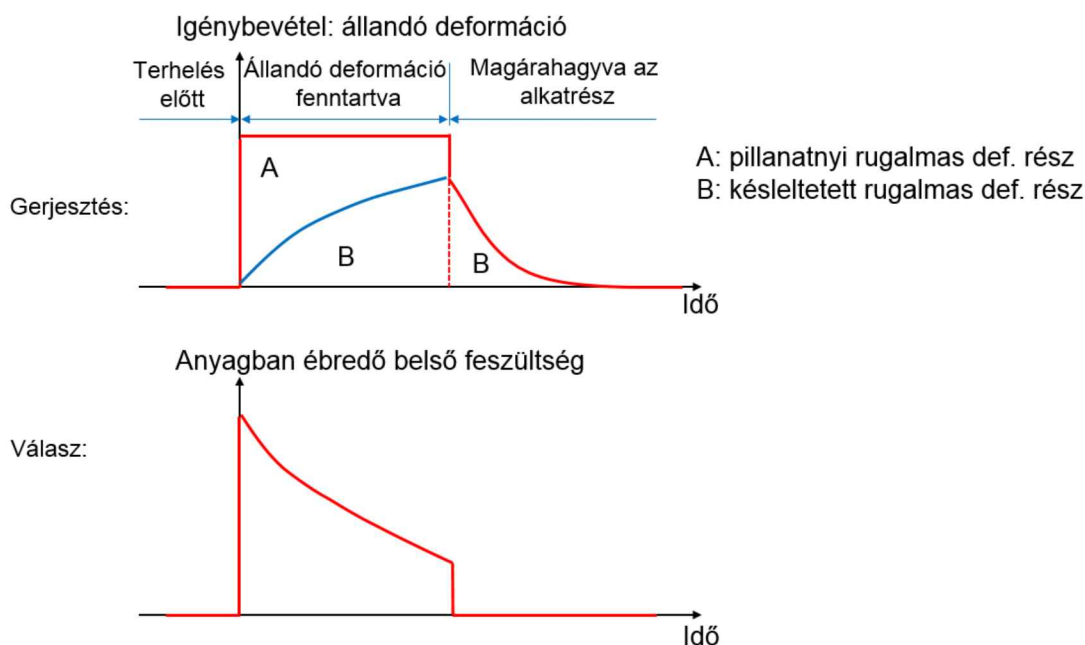
- vagy visszarugózott valamennyit, de nem az eredeti méretére, viszont ahogy telik az elengedéstől számítva az idő tovább, egy kicsit még lassan visszarugózik valamennyit (lineáris polimer, kevés ideig összenyomva), de még így sem nyeri vissza eredeti alakját,
- vagy függetlenül az összenyomás idejétől a rugó visszarugózik eredeti méretére (térhálós polimerek esetén, mivel nincs maradó deformáció komponens).

Kövessük végig, mi történik polimerből készült rugó esetén annak anyagában egy állandó mértékű összenyomódás esetén. Ha hirtelen (rövid idő alatt) összenyomjuk a polimer rugót, akkor annak anyagában pillanatnyi rugalmas deformáció alakul ki, hiszen a késleltetett rugalmas és maradó deformációk létrejöttéhez idő kell. A deformáció létrehozásakor belső feszültség is létrejött a rugó anyagában. Ennek a belső feszültségnek hatására az összetekeredett molekulák lassan elkezdnek átrendeződni, azaz késleltetett rugalmas deformáció jön létre, valamint a belső feszültség hatására a molekulák egymáshoz képest lassan elmozdulnak, ami a maradó alakváltozást okozza. Azonban a rugó összdeformációja nem változik, hiszen azt állandó értéken tartjuk. Ez csak úgy valósulhat meg, ha a késleltetett rugalmas és a maradó deformáció komponensek növekedésével a pillanatnyi rugalmas deformáció komponens csökken. Mivel a rugalmas deformáció komponens csökken, ennek hatására egyre kisebb belső feszültség ébred a rugó anyagában, és emiatt kell egyre kisebb erőt kifejteni a rugó állandó deformációjának fenntartásához (3.14. ábra). Ezért hívják ezt a folyamatot **feszültségrelaxáció**nak: az alkatrész deformációja állandó, a kezdeti belső feszültség azonban folyamatosan csökken, relaxálódik. Ha nagyon sok idő telik el, lineáris polimerek esetén (mivel ott van maradó deformációkomponens) a belső feszültség teljesen megszűnik, mert a kezdeti pillanatnyi rugalmas deformáció, valamint a menet közben kialakuló majd menet közben vissza is alakuló késleltetett rugalmas deformáció teljes egészében maradó deformációvá alakult át.



3.14. ábra Lineáris polimer esetén állandó deformációra kényszerítve az alkatrészt annak anyagában létrejövő belső feszültség az idő függvényében, valamint a deformációkomponensek arányainak változása az idő függvényében

A fent leírt folyamat lineáris polimerekre igaz, térhálósok esetén van egy kis eltérés, mivel térhálós polimerek esetén nem tud a térháló miatt maradó alakváltozás létrejönni. Így ezeknél a kezdeti pillanatnyi rugalmas deformáció egy része lassan késleltetett rugalmas deformációvá alakul, miközben a belső feszültség csökken, de teljesen nem csökken le zérusra, mint ahogy a teljes rugalmas deformáció sem alakul át késleltetett rugalmas deformációvá (3.15. ábra). Megfelelő idő elteltével kialakul egy egyensúlyi állapot, amikor az alkatrész általunk látott összedeharmációjának egy részét a lecsökkent pillanatnyi rugalmas, valamint egy adott értékre megnőtt késleltetett rugalmas deformáció adja. Ha ezután teljesen megszüntetjük a külső terhelést, akkor a pillanatnyi rugalmas deformáció azon nyomban visszaalakul (visszarugózik a rugó valamennyit), a késleltetett rugalmas deformáció komponens pedig szép lassan alakul vissza, de végül térhálós polimer esetében a rugó teljesen visszanyeri eredeti alakját.



3.15. ábra Térhálós polimer esetén állandó deformációra kényszerítve az alkatrészt annak anyagában létrejövő belső feszültség az idő függvényében, valamint a deformációkomponensek arányainak változása az idő függvényében

A feszültségrelaxáció az esetek túlnyomó részében egy káros folyamat. Egy hétköznapi példa a feszültség relaxációra a „nejlon” gitárhúr. Behangoljuk a gitárt, azaz megfeszítjük a húrokat. A húr megfeszítésével voltaképp megnyújtottuk a húrt. És mivel utána nem csavargatjuk a gitár hangolókulcsait, ezért a húr megnyúlása (deformációja) is állandó lesz. A behangolás után letesszük a gitárt, és nem játszunk vele. Pár nap múlva azt tapasztaljuk, hogy a gitár megint elhanglódott. Amikor ugyanis megfeszítjük a gitárhúrt, akkor pillanatnyi rugalmas deformációkomponens jön létre benne. Ez pedig ahogy telik az idő, átalakul késleltetett

rugalmassá és maradóvá, végül a késleltetett rugalmas is átalakul maradóvá. Azaz legvégül, ha elég idő eltelt, a kezdeti megfeszítéskor létrehozott pillanatnyi rugalmas deformációkomponens maradó deformációkomponensé alakult át. A folyamat során mialatt a rugalmas deformációkomponens egyre kisebb lesz, az anyagban a megfeszítés hatására létrejött belső feszültség (ami a húr feszességét adja) is egyre kisebb lesz, emiatt hangolódik el. A gitárhúr kezdeti megnyúlása nem változik eközben.

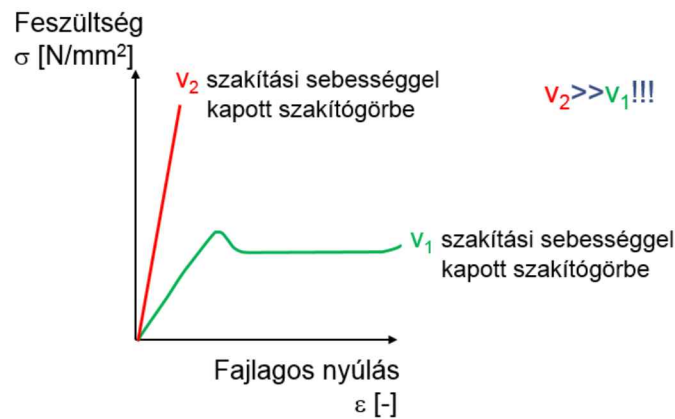
Gépészeti jellegű példa a feszültségrelaxációra a csavarkötés. Amikor két alkatrészt csavarral rögzítünk egymáshoz, akkor a csavar meghúzása során a csavar megnyúlik, ami a meghúzás pillanatában teljes egészében pillanatnyi rugalmas deformáció (ha nem húzzuk túl a csavart). Ha a csavar műanyagból van, ez a pillanatnyi deformáció idővel átalakul maradóvá, a csavarban levő belső feszültség lecsökken zérussá, és az alkatrészek kilazulnának, lötyögnének.

A kúszásra és a feszültségrelaxációra való hajlam polimerenként eltérő mértékű. Vannak kúszásra illetve feszültségrelaxációra kevésbé, illetve nagyobb mértékben hajlamos polimerek. A LEGO kockákat egymással összenyomva a túlfedés okozta szorítóerő tartja egyben a kockákat. Ez a túlfedés egy állandó deformációt hoz létre a kockákban. A LEGO kockát ABS-ből gyártják. Ezek szerint ez az anyag szobahőmérséklet körül felhasználva kevésbé hajlamos a feszültségrelaxációra. Ha valaki azonban 20 év után az összeszerelt állapotban tárolt LEGO játék kockáit megvizsgálja, érzékeli, hogy sokkal kisebb erővel lehet őket egymásba tolni, azaz a LEGO kockák már nem kapcsolódnak egymáshoz olyan erősen, mint újkorukban. Ennek oka, hogy a LEGO kockáknak az összeépítésükkor létrejövő pillanatnyi rugalmas deformációjuk átalakul idővel maradó deformációvá. Azaz ha lassan is, de a LEGO kockák ABS anyaga is feszültségrelaxál. Tehát az alkalmazás körülményei határozzák meg, hogy a polimernek mennyire kell ellenállónak lennie a kúszással illetve feszültségrelaxációval szemben.

3.1.2. Időben folyamatosan növekvő nagyságú igénybevétel és ütésszerű igénybevétel

A szakítóvizsgálat során az anyagot állandó sebességgel nyújtjuk, és mérjük a nyújtáshoz szükséges pillanatnyi erőt. Ha ez a nyújtás kis sebességű, akkor van idő arra, hogy az anyagban létrejöjjenek az időfüggő deformáció komponensek is (a késleltetett rugalmas és maradó). Az ilyen kis szakítósebességhez tipikusan a nagy nyúlást mutató szakítógörbék tartoznak. Bizonyos polimerek több 100%-os nyúlást képesek ekkor elviselni szakadásig. Ahogy növeljük a nyújtás sebességét, úgy egyre inkább a pillanatnyi rugalmas deformáció lesz a domináns, mert a másik két deformáció komponensnek nincs ideje kifejlődni a szakadás előtt. A szakítógörbe kezd kiegyenesedni. Nagy sebességnél már szinte teljesen lineáris szakítógörbét kapunk (3.16. ábra). Ez voltaképp már az ütésszerű igénybevételnek felel meg. Ez az egész folyamat ahhoz hasonlítható, mint amikor pl. uszodában úszunk, és a vízmolekuláknak ki kell előlünk térnie. Ha a medencében lassan úszunk, akkor van ideje a vízmolekuláknak előlünk kitérnie, így ez nem fáj. Ha a medence széléről hasast ugrunk a vízbe, akkor az már fáj, mert

már olyan sebességgel érkezünk a vízfelszínhez, hogy a molekuláknak sokkal kevesebb ideje van kitérnie előlünk. Ha a legmagasabb toronyugró toronyról ugrunk hasast a medencébe, akkor már szinte olyan, mintha betonba ütköznénk, mert ennél a sebességnél még „keményebbé” válik a víz. Mindez pusztán azért, mert egyik esetben van ideje a molekuláknak elmozogni, másik esetben nincs.



3.16. ábra Kis és nagy sebességgel húzott polimer szakítógörbéje

3.1.3. Periodikus, ismétlődő igénybevétel

A késleltetett rugalmas deformációkomponens létrejöttekor és visszaalakulásakor, valamint a maradó deformációkomponens létrejöttekor egyfajta belső, molekuláris súrlódásnak köszönhetően az anyag deformálására fordított külső energia egy része hővé alakul. Periodikus igénybevétel esetén arra kell figyelni, hogy ha több hő szabadul fel terhelési ciklusonként, mint amennyit az alkatrész a környezetnek az ehhez tartozó idő alatt le tud adni, akkor egyre melegebb lesz az alkatrész, ami a polimer mechanikai viselkedésének megváltozását és előbb-utóbb az alkatrész tönkremenetelét okozza.

A következő hétköznapi példával szemléltethető a folyamatot: ha egy tekercs drótból le szeretnénk egy darabot vágni, de nincs csípőfogó, akkor elkezdjük ide-oda hajlítgatni, míg végül elszakad. Hajlítgatás közben az általunk végzett munka egy része a drót anyagában rugalmas illetve képlékeny alakváltozásra fordítódik, illetve egy része az anyagban hővé alakul és érezzük, hogy a drót a hajlítgatás helyén felmelegedett. Ha percenként csak egyszer hajlítanánk át a drótot, akkor lenne ideje a keletkező hőnek átadódnia a környezetnek, és nem éreznénk melegnek a drótot. Ha viszont megállás nélkül hajlítgatjuk ide-oda a drótot gyorsan, akkor már nincs ideje a környezetbe elvezetődnie a teljes hőnek, ezért melegedni fog a drót. Ugyanez játszódik le polimerek esetén is, csak más deformációs mechanizmusok mennek végbe.

3.2. A hőmérséklet hatása a polimerek mechanikai viselkedésére

A polimerek a hőmérséklet növekedésével meglágyulnak. A **lineáris polimerek** a melegítés hatására szilárd halmazállapotból folyékony halmazállapotba kerülnek. Még tovább melegítve az ún. bomlási hőmérséklet felett kismolekulájú vegyületekre bomlanak, azaz gáz halmazállapotuk nincsen a polimereknek, mert az elbomlott polimer már nem polimer. A **térhálós polimereknek** csak szilárd halmazállapota van, mert bár a melegítés hatására ezek is lágyulnak, a térhálókötések miatt folyékony halmazállapotba nem vihetők. Viszont ezek is a bomlási hőmérséklet felett elbomlanak.

A polimereknek a sajátos makromolekuláris szerkezetüknek köszönhetően szilárd halmazállapotban is kétféle viselkedési formájuk van. Ahhoz, hogy ezeket megkülönböztessék, bevezették a halmazállapot mellett az ún. **fizikai állapot** fogalmát. A szilárd állapotban a hőmérséklet függvényében megfigyelhető különböző fizikai állapotok a polimer amorf fázisának köszönhető. Az amorf fázis szilárd halmazállapotban az ún. **üvegesedési hőmérséklet** (T_g) alatt ún. **üvegszerű fizikai állapotban** van. Ekkor a hosszú makromolekulák befagyottak, még mikro-Brown típusú hőmozgást (tömegközéppont körüli rezgő ill. rotációs mozgást) sem végeznek. A polimer ebben a fizikai állapotában ridegebben viselkedik, ütésszerű igénybevételre könnyebben reped, törik, mint az üvegesedési hőmérséklet felett. Ebben a fizikai állapotban ugyanis a pillanatnyi rugalmas deformációkomponens dominál, mivel a késleltetett rugalmas illetve maradó deformáció nem tud létrejönni, mert a molekulák termikus energiája jóval kisebb a másodrendű kötések kötési energiájához képest. Az üvegesedési hőmérséklet felett, de lineáris polimerek esetén még az ún. folyási hőmérséklet (T_f) alatt, térhálós polimerek esetén pedig a bomlási hőmérséklet alatt (azaz még szintén a szilárd halmazállapotban) ún. **nagyrugalmas fizikai állapotban** van az amorf fázis. Ebben a fizikai állapotban az amorf fázisban levő makromolekulák főláncának egyes szakaszai (szegmensei) már mikro-Brown mozgást végeznek, azaz képesek lassan kiegyenesedni/összegombolyodni, alakjukat változtatni. Azaz nagyrugalmas fizikai állapotban a pillanatnyi rugalmas deformáció mellett már a késleltetett rugalmas deformáció komponens is egyre nagyobb mértékben létre tud jönni, a polimer deformabilitása és szívóssága nagyobb, mint az üvegesedési hőmérséklet alatt. A lineáris amorf polimerek esetén a folyási hőmérséklet felett, a folyékony halmazállapotban a makromolekulák már makro-Brown mozgást végeznek, azaz annyira megnőtt a termikus energiájuk, hogy már nem csak rezgő/rotációs, hanem translációs mozgást is végeznek, azaz elmozdulnak egymáshoz képest, ezáltal lehetővé téve a polimer folyását.

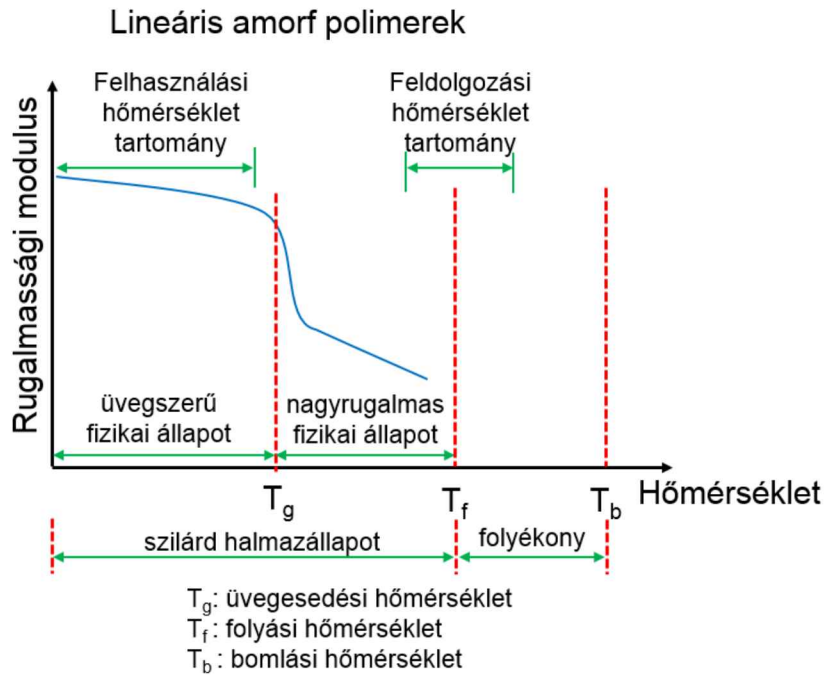
A polimerek hőmérséklet függvényében bekövetkező fizikai állapotváltozása a mechanikai tulajdonságok (pl. húzószilárdság, rugalmassági modulus, szakadási nyúlás) értékeinek változását okozza. Az üvegesedési hőmérsékletnek, valamint lineáris polimerek esetén az folyási hőmérsékletnek az ismerete szintén a felhasználási és feldolgozási szempontok miatt rendkívül fontos, hasonlóan a korábban tárgyalt jellemzőkhöz (pl. átlagos molekulatömeghez). A felhasználás során ismernünk kell, hogy az adott anyagnak milyen hőmérsékleten változik meg jelentősen a mechanikai tulajdonsága, mert ez kijelöli a felhasználási hőmérséklettartományt. Nyilván olyan polimert kell választani, amelynek a mechanikai

tulajdonságai a felhasználás hőmérséklettartományában olyan értékek között változik, ami a termék funkciója szempontjából megengedhető. Pl. egy autó lökhárító a téli akár $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól a nyári $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig (bár ha sötét színű, akkor a nap $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál is jóval nagyobb hőmérsékletre is felmelegítheti) működképesnek kell lennie. Azaz $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on sem válhat rideggé a polimer lökhárító, és $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál sem lágyulhat meg annyira (azaz csökkenhet le a modulusa), hogy a funkcióját ne tudja ellátni. A feldolgozás szempontjából pedig tudni kell, hogy alkatrészgyártás során a lineáris polimert milyen hőmérsékletre kell felmelegíteni ahhoz, hogy folyékony halmazállapotba, és ezáltal alakítható állapotba kerüljön.

A polimer valamely mechanikai tulajdonságát, pl. rugalmassági modulusát különböző hőmérsékleteken kimérve, és a kapott értékeket a hőmérséklet függvényében ábrázolva a gyakorlat számára nagyon fontos ún. **termomechanikai görbét** kapjuk. Ebből a termomechanikai görbéből lehet meghatározni az üvegesedési hőmérsékletet. Az üvegesedési hőmérséklet annál a hőmérsékletnél lesz, ahol a rugalmassági modulus görbe meredeksége elkezdi nagymértékben csökkeni. Megjegyzés: a modulus nagymértékű csökkenése nem hirtelen egy adott hőmérsékleten következik be, hanem egy hőmérséklettartományban. Különböző módszerek vannak, hogy ebből a hőmérséklettartományból mely konkrét hőmérsékletet nevezzék ki üvegesedési hőmérsékletnek.

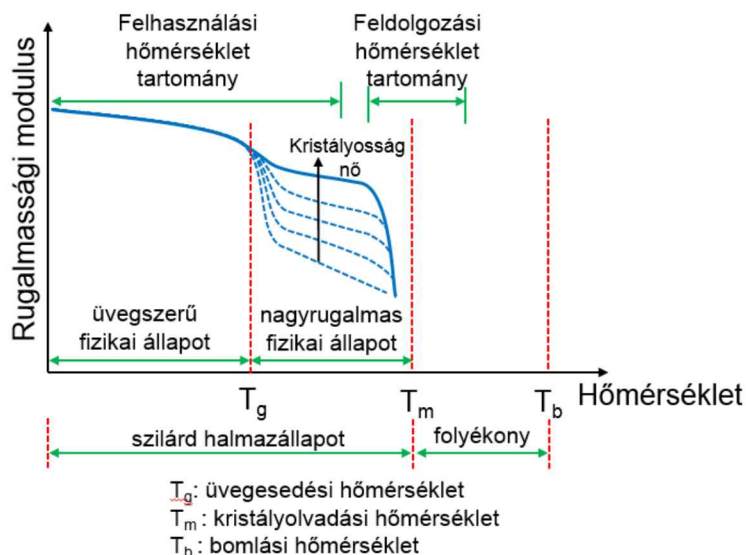
A lineáris és térhálós polimereknek, ezeken belül is a lineáris amorf, lineáris részbenkristályos, duromer és elasztomer alcsoportoknak jellegzetes termomechanikai görbéi vannak. Ezek látszanak a következő ábrákon.

Az amorf lineáris polimereknél az üvegesedési hőmérsékletet elérve az anyag modulusa nagymértékben lecsökken (3.17. ábra). A görbe nem éri el az olvadási hőmérsékletet, amit lineáris polimerek esetén folyási hőmérsékletnek (T_f) neveznek, mert már előtte annyira meglágyul az anyag, hogy a termomechanikai mérést már nem lehet folytatni. Az ábrán csak azért van bejelölve a folyási és bomlási hőmérséklet, hogy a feldolgozási hőmérséklettartományt is be lehessen jelölni (ezeket a jellegzetes hőmérséklet értékeket más vizsgálatokkal határozzák meg). Az amorf hőre lágyuló polimereket az üvegesedési hőmérséklet alatti hőmérséklet tartományban használják, mert ekkor rendelkeznek megfelelő merevséggel. A folyási hőmérséklet alatt illetve felett pedig a feldolgozási hőmérséklettartomány van, ebben a hőmérséklet tartományban lehet belőlük terméket gyártani. A vákuumformázás esetén nem kell megömleszteni a polimer alapanyagot, úgyhogy a lineáris amorf polimerek esetén a folyási hőmérséklet alatt kb. $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérséklet tartományban lehet ezt a gyártástechnológiát kivitelezni. A többi gyártástechnológia esetén (pl. fröccsöntés, extrudálás) teljesen meg kell ömleszteni az anyagot, azaz a folyási hőmérséklet fölé kell az anyagot melegíteni.



3.17. ábra Lineáris amorf polimer termomechanikai görbéje

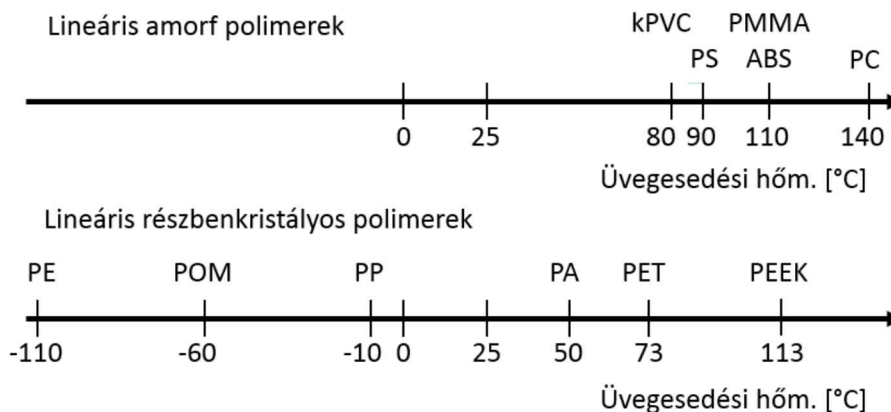
A lineáris részbenkristályos polimerek termomechanikai görbéje abban különbözik a lineáris amorf polimerekétől, hogy az üvegesedési hőmérsékletet elérve itt annál kisebb a modulus csökkenés, minél nagyobb a polimer kristályossága (3.18. ábra). A kristályos fázisban ugyanis a molekulaszakaszokat a sok másodrendű kötés tartja egy rendezett szerkezetbe, amely ugyanilyen rendezett marad az üvegesedési hőmérséklet felett is. Csak az amorf fázisban levő molekulaszegmensek tudnak a hőmérséklet növekedés okozta rezgési energia növekedés miatt egyre erőteljesebb rezgő mozgást (mikro-Brown mozgást) végezni. Így minél nagyobb a kristályossága az anyagnak, annál kisebb az amorf fázis mennyisége, azaz annál kevésbé befolyásolja az anyag rugalmassági modulusát a hőmérséklet emelkedése. Emiatt a részbenkristályos polimerek esetén az üvegesedési hőmérséklet felett is bizonyos hőmérsékletig még használni lehet az anyagot. Azonban ha nem alakul ki az elérhető legnagyobb kristályosság (pl. termékgyártás során az alakrögzítéskor gyorsabban hűtjük le a megömlesztett polimert, ami miatt kevesebb idő van a kristályok képződésére), akkor a T_g utáni szakasza a termomechanikai görbének közelít a teljesen amorfnak legyártott polimer termomechanikai görbéjéhez. Az, hogy mekkora az alkatrész anyagának a kristályossága, azt a termékgyártás paraméterei (pl. hűtési sebesség) befolyásolják, így sokszor nincs lehetőségünk a kristályosságot növelni, mert pl. egy fröccsöntési technológia esetén nem fogják a terméket a kristályosság növelése érdekében lassan hűteni, mert akkor megnő a termékgyártás ciklusideje, azaz lecsökken a termelékenység. A lineáris részbenkristályos polimereknél az ún. kristályolvadási hőmérséklet (T_m) felett válik a polimer folyékony halmazállapotúvá, ezen hőmérséklet felett a kristályos képződmények is megolvadtak. A feldolgozás ezen kristályolvadási hőmérséklet alatti és feletti hőmérséklettartományban történik, függően az alkatrészgyártási technológiától.



3.18. ábra Lineáris részbenkristályos polimer termomechanikai görbéje

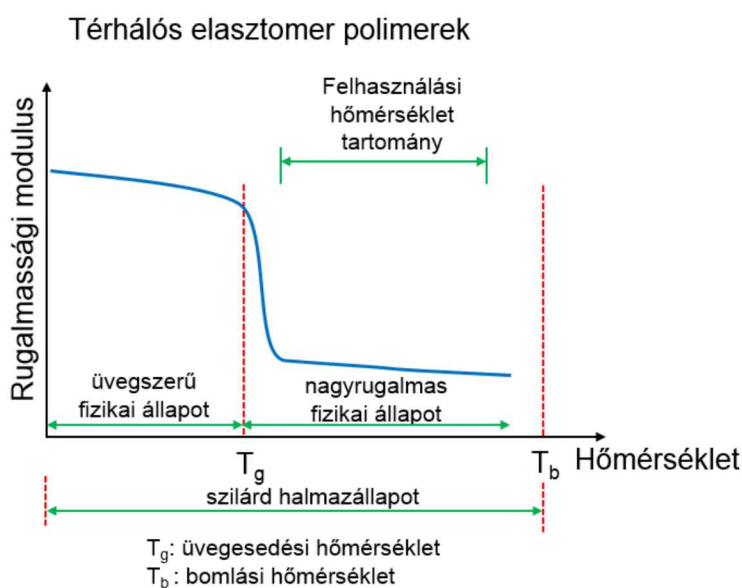
A 3.19. ábrán a főbb lineáris amorf és részbenkristályos polimerek üvegesedési hőmérséklete látható. Megfigyelhető, hogy a lineáris amorf polimerek üvegesedési hőmérséklete jóval szobahőmérséklet felett van, azaz környezeti körülmények közötti felhasználásuk során ezek az üvegszerű fizikai állapotban vannak. A polisztirol (PS) valóban ridegen viselkedik szobahőmérsékleten, a PMMA már kevésbé rideg, az ABS kimondottan ütésálló (butadién komponens miatt), a PC pedig, bár szobahőmérsékleten több mint 100 °C-kal az üvegesedési hőmérséklete alatt van, rendkívül ütésálló. A lineáris amorf polimerek esetén tehát függetlenül attól, hogy üvegesedési hőmérsékletük alatt ridegen vagy szívósan viselkednek, kénytelenek vagyunk üvegesedési hőmérsékletük alatti hőmérséklet-tartományban használni őket, mivel az üvegesedési hőmérséklet felett a modulusuk olyan kicsi, annyira meglágyulnak, hogy nincs teherviselő képességük.

A részbenkristályos polimerek közül vannak olyanok, amelyeknek üvegesedési hőmérséklete a szobahőmérsékletnél nagyobb, és vannak olyanok, amelyeknek kisebb. A PP homopolimer az üvegesedési hőmérséklet alatti hőmérsékleten rideggé válik, ütésre könnyen reped, török, ezért az üvegesedési hőmérséklet felett lehet használni (ennek kiküszöbölésére kopolimerizálják PE-vel, mint ahogy arról a 2.4. fejezetben szó volt). A PA, PET, PEEK polimereket felhasználjuk üvegesedési hőmérsékletük alatt és felette is (bizonyos hőmérséklet határig), mert ezek mindkét tartományban felhasználás szempontjából megfelelő merevséggel, szilárdsággal és szívóssággal rendelkeznek.



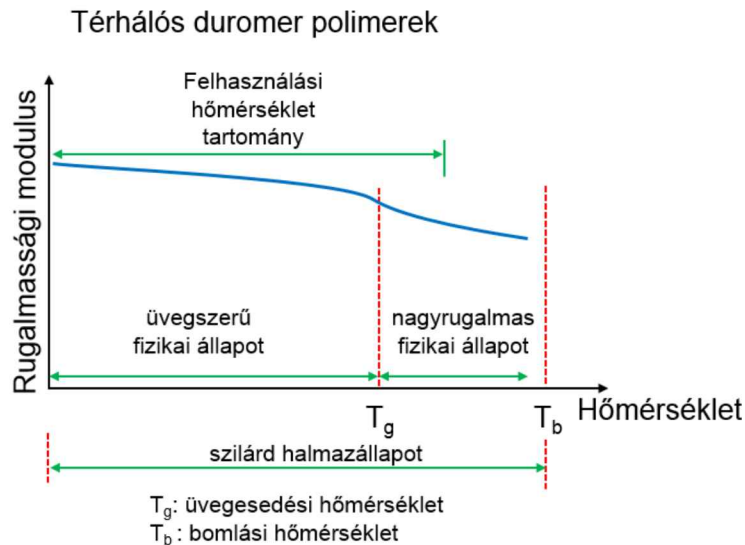
3.19. ábra Főbb polimerek üvegesedési hőmérsékletei

A ritkán térhálós polimerek, azaz az elasztomerek esetén az üvegesedési hőmérséklet elérésekor a rugalmassági modulus hirtelen jelentősen lecsökken (3.20. ábra), hasonlóan az amorf lineáris polimerekéhez, mivel itt is az egész anyag amorf fázisú, és a molekula szegmensek hőenergiája elér egy olyan értéket az üvegesedési hőmérsékleten, ahol már a tömegközéppontjuk körül mozogni képesek, és emiatt a késleltetett rugalmas deformáció létre tud jönni. Az elasztomereket az üvegesedési hőmérséklet feletti hőmérsékleten használjuk, mert pont a nagy deformabilitásukat használjuk ki a belőlük készült alkatrészek felhasználása során. Pl. a járművek gumiabroncsából azért gyártanak téli illetve nyári verziót, mert a mintázatukon kívül eltérőek az üvegesedési hőmérsékleteik, így míg a nyári gumi a téli hidegben már rideggé válik, addig a téli gumi még "lágy" állapotban van és jól tapad. 7 °C alatt javasolják a téli gumik használatát. A téli gumikat azért nem célszerű nyáron használni, mert a nyári melegben már annyira meglágyulnak, hogy emiatt pl. jobban kopnak, növelik a fogyasztást és biztonságtechnikai szempontból is rosszabbak. Az elasztomerek termomechanikai görbéjéhez feldolgozási hőmérséklettartományt nem rajzolhatunk be, mivel ahogy azt már a polimerek anyagszerkezetana részénél tisztáztuk, a kész térhálós polimerből már nem gyártunk terméket.



3.20. ábra Térhálós elasztomerek termomechanikai görbéje

A sűrűn térhálós polimerek, azaz a duromerek termomechanikai görbéje abban különbözik a ritkán térhálóstól, hogy az üvegesedési hőmérsékletet elérve a polimer rugalmassági modulusa nem csökken le hirtelen nagyon, mert a molekulák közti sűrű térháló meggátolja a megnövekedett rezgési energiával rendelkező molekulaszakaszok mozgását (3.21. ábra). Megjegyzendő, hogy igen erősen térhálós rendszerek esetén az üvegesedési hőmérséklet nem határozható meg, mert az a bomlási hőmérséklet fölé kerül, pl. fenol-formaldehid gyanta esetén.

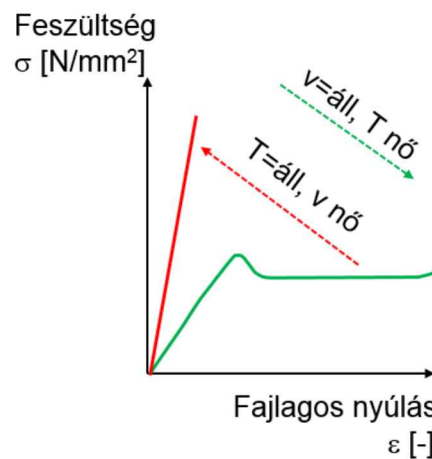


3.21. ábra Térhálós duromerek termomechanikai görbéje

A hőmérséklet tehát jelentősen befolyásolja a molekulaszakaszok mozgékonyágát, és ezáltal a késleltetett rugalmas, illetve maradó deformációkomponensek létrejöttét. Minél nagyobb a hőmérséklet, az amorf fázisban levő molekulaszakaszok annál könnyebben tudnak a terhelés hatására összegombolyodott alakjukból kitekeredni, illetve egymáshoz képest elmozdulni, így a korábban megismert folyamatok (pl. kúszás, feszültségrelaxáció) a hőmérséklet növelésével gyorsabban fognak lejátszódni. A 3.1.2. fejezetben láttuk, hogy a terhelési sebesség csökkentésének is pont ez volt a hatása: minél kisebb a terhelési sebesség, annál több ideje van az időfüggő deformációs folyamatoknak lejátszódni. A növekvő hőmérsékletnek tehát a deformációs mechanizmus lejátszódása szempontjából ugyanaz a hatása, mint a csökkenő terhelési sebességnek, ez az alapja a **hőmérséklet-idő ekvivalenciának**.

Emiatt egy adott polimer szakítóvizsgálatakor ugyanolyan szakítógörbét kapunk, ha alacsonyabb hőmérsékleten de lassan terheljük, mint ha magasabb hőmérsékleten de gyorsabban terheljük a próbatestet (3.22. ábra). Mindennek a felhasználás során van jelentősége, mert pl. ha egy autó lökhárítóját ütközéskor ütésszerű, azaz nagy sebességű terhelés éri télen, amikor a hőmérséklet kicsi, akkor a lökhárító ridegen viselkedhet és megrepedhet, míg ugyanez az igénybevétel nyáron nem okozna repedést, mert a nyári hőmérsékleten már deformálisanabb a lökhárító anyaga. Ezzel szemben egy szerver számítógép (amely folyamatosan be van kapcsolva) processzor hűtőventilátora esetén nem csak hogy tartós terhelés éri a ventilátorlapátot, azaz bőven rendelkezésre áll a késleltetett

deformációk lezajlására az idő, de a hőmérséklet is magas, ami még inkább felgyorsítja a ventilátorlapátok kúszását.



3.22. ábra A hőmérséklet (T) illetve a terhelési sebesség (v) változásának hatása a szakítógörbe jellegére

3.3. A nedvességtartalom hatása a polimerek mechanikai viselkedésére

A polimerek a nedvességfelvevő képességük szerint két csoportra oszthatók:

- hidrofób polimerek, amelyek nem vesznek fel vizet (pl. PE, PP),
- hidrofil polimerek, amelyek az adott hőmérséklethez és relatív légnedvességhez tartozó egyensúlyi nedvességtartalmuk eléréséhez vizet adnak le vagy vesznek fel a környezetből (pl. PA, PET, PC).

A hidrofil polimerek által a levegő páratartalmából megkötött vízmolekulák a makromolekulák oldalcsoportjaihoz kapcsolódnak, és ezáltal csökkentik a polimer makromolekulák közti másodrendű kötések számát, ami lehetővé teszi, hogy az amorf fázisban levő makromolekulák könnyebben kitekeredjenek, illetve könnyebben elcsússzanak egymáshoz képest a külső terhelés hatására, ezáltal változtatva meg a polimer anyag mechanikai viselkedését ridegről képlékenyre.

A polimerek nedvességtartalma az eddig megszokottaknak megfelelően az anyag felhasználási illetve feldolgozási tulajdonságait (termékgyártáskori tulajdonságait, azaz ez a lineáris polimerekre vonatkozik csak) befolyásolja.

Feldolgozáskori szempontok

Az anyagban levő nedvesség általában káros az alkatrészgyártás során, mert a feldolgozás hőmérsékletén a nedvességtartalom a polimer anyag degradációját okozhatja, illetve egyéb, a termék felületén látható felületi hibát, illetve terméken belüli hibát (pl. habosodást) okozhat. Ezért kell első lépésként egy előkészítő műveletet, a polimer anyag kiszáraitását (lásd. 2.6. ábrán az 1. lépés) beiktatni a gyártásba. Pl. a poliamid (PA) nagy nedvességfelvevő képességgel rendelkezik, szobahőmérsékleten 50% relatív légnedvesség-tartalom mellett 2-3% vizet képes felvenni (tömegre vonatkoztatva). A PA-t ki kell szárítani a termékgyártás előtt, de elegendő lecsökkenteni a nedvességtartalmát 0,1% alá. Ezzel szemben pl. a polikarbonát (PC) hasonló

körülmények között (azaz szobahőmérsékleten 50% relatív légnedvesség tartalom mellett) csak 0,1% nedvességet vesz fel a környezetből, azonban ez a PA feldolgozásánál már megengedhető nedvességtartalom sem engedhető meg ennél az anyagnál, és le kell csökkenteni a polikarbonát nedvességtartalmát 0,02%-ra. Természetesen a szárítás idő és energiaigényes, így növeli a termékgyártás költségeit.

Felhasználáskori szempontok

A nedvességtartalom növekedésével a szilárdság és rugalmassági modulus anyagtulajdonságok csökkennek, míg a deformabilitás növekszik. Azaz figyelembe kell venni anyagválasztás során, hogy az alkatrész milyen nedvességtartalmú környezetben fog működni. Továbbá figyelniük kell arra, hogy a feldolgozás előtt kiszárított anyag a termék legyártása után felvegye a környezetéből az egyensúlyi nedvességtartalmához tartozó nedvesség mennyiséget, és csak utána lehet használatba venni. Ez napokig is eltarthat. Pl. egy PA-ból készült bepattanó kötés (pl. övtáska csat) rugózó elemét nem lehet rögtön gyártás után bepattintani az ellenpárjába, mert a termékgyártás előtt kiszárított PA közvetlenül a termék legyártása után még nem deformálható, azaz a bepattintás közben rákényszerített deformációt nem fogja tudni törés nélkül elviselni.

3.4 Összefoglalás

A polimerek felhasználása során alapvető fontosságú, hogy az anyag megfelelő mechanikai tulajdonságokkal (szilárdsággal, rugalmassági modulussal és ezzel összefüggésben merevséggel vagy éppenséggel deformálhatósággal) rendelkezzen. Az alapanyaggyártók az anyag adatlapján megadják ezen anyagtulajdonságok számszerű értékeit, azonban ezek csak a szabványos körülményekre (23 °C, 50% relatív páratartalom) vonatkoznak. Az alkatrészeket felhasználásuk során azonban változó környezeti hatások érik. Ezek pedig a felhasználás során befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat. Az igénybevétel időbeni lefutása, a hőmérséklet és a nedvességtartalom az, aminek hatását megvizsgáltuk. Voltaképpen mindhárom hatás a polimer deformációkomponenseinek létrejöttét befolyásolja, és ezen keresztül a mechanikai tulajdonságokat. A polimereknek ugyanis makromolekuláris szerkezetükből adódóan a pillanatnyi rugalmas deformációkomponens mellett (ami fémeknek és a kerámiáknak is van) késleltetett rugalmas deformációkomponensük is van, valamint lineáris polimereknek maradó deformációkomponensük is (fémeknél úgy szintén). De az, hogy ezek közül melyek jönnek létre az igénybevétel során, az a külső hatásoktól függ. Ha folyamatos az igénybevétel, akkor lehetőség van az időfüggő deformációkomponensek, úgymint késleltetett rugalmas és maradó deformációkomponensek létrejöttére, az anyag ilyenkor képlékenyen viselkedik (ha a hőmérséklet is lehetővé teszi). Ha gyors, ütésszerű az igénybevétel, akkor az anyag ridegen viselkedik, mert nincs idő a késleltetett rugalmas és maradó deformációkomponensek létrejöttére. Hasonlóan, ha a polimer üvegesedési hőmérsékleténél kisebb a hőmérséklet, akkor a makromolekulák mintegy be vannak fagyva az adott pozíciójukba az anyagon belül, így megint csak gátolva van a késleltetett rugalmas és maradó deformáció létrejötte, az anyag ridegen viselkedik, míg az üvegesedési hőmérséklet felett egyre képlékenyebben. A polimerek által a levegő páratartalmából felvett nedvességtartalom voltaképp a molekulák közti

másodrendű kötések számát csökkenti, s teszi lehetővé, hogy az amorf fázisban levő makromolekulák könnyebben kitekeredjenek, illetve könnyebben elcsússzanak egymáshoz képest a külső terhelés hatására, ezáltal változtatva meg az anyag mechanikai viselkedését ridegről képlékenyre. A megfelelő anyag kiválasztása során ezeket figyelembe kell venni.

4. Polimerek feldolgozástechnológiái

Polimerek feldolgozástechnológiái alatt a polimer anyagból történő alkatrészgyártási technológiákat értjük. Az alkatrészgyártási technológiáknak 4 alapvető módszerét különböztethetjük meg. Az egyik az ún. szubtraktív (lebontó) technológiák csoportja, amikor is az alapanyag egy tömb formájában áll rendelkezésre, és valamilyen forgácsoló technológiával (fúrás, esztergálás, marás, gyalulás, vésés, csiszolás stb.) eltávolítjuk a felesleges anyagrészt. A másik gyártástechnológiai módszer, amikor az anyagot megolvasztjuk, és egy alakadó formába juttatva majd ott lehűtve alakítjuk ki a kész terméket (a pontos geometria kialakításához szükség lehet még utóműveletként forgácsolásra). A 3. módszer az ún. additív gyártástechnológiák, amelyeknél rétegről rétegre felépítve készítjük el a kész terméket. A 4. módszer, amikor egy előgyártmányból, tipikusan lemezből indulunk ki, és azt alakítjuk tovább késztermékké (lemezmegmunkálási gyártástechnológiák: hajlítás, vágás, mélyhúzás, stb).

Polimerek esetén is mind a 4 elven történő alkatrészgyártás megtalálható, de ezek részaránya nagymértékben eltér egymástól, illetve attól is függ, hogy lineáris vagy térhálós, valamint erősítettlen vagy szálerősített polimer anyagokról beszélünk.

4.1. Lineáris polimerek feldolgozástechnológiái

A lineáris polimerek (erősítettlen vagy néhány mm-es hosszúságtartományba eső, rövid szállal erősített) esetén a legkisebb részaránya a forgácsolásos gyártástechnológiáknak van. Ennek oka egyrészt, hogy forgácsolás közben hő fejlődik, ami meglágyítja vagy szélsőséges esetben megömleszt a polimert. A felmelegedő munkadarab hőtágul, és mivel a polimerek hőtágulása nagy, a pontosan legyártott munkadarab a hűlés során bekövetkező zsugorodása miatt nem lesz méretpontos. A forgácsolás közbeni melegedést hűtőfolyadékkal lehet elméletileg gátolni, azonban sok polimer nedvszívó, ami meggátolja a hűtőfolyadék alkalmazását. A második fő oka, hogy a forgácsolásos gyártástechnológiák nem jellemzőek ezen anyagfajtákra az pedig az, hogy a megolvasztáson alapuló gyártástechnológiák sokkal gazdaságosabbak nagy sorozatszám esetén. Azaz a forgácsoló eljárások lineáris polimerek esetén csak egyedi vagy kis sorozatok esetén gazdaságosak.

A továbbiakban a megömlesztésen, illetve lemez előgyártmányon alapuló termékgyártási eljárások kerülnek ismertetésre, mert ezek adják a lineáris polimerből történő alkatrészgyártás döntő hányadát.

Az alkatrészgyártási technológiákat a termék jellege alapján szokták leginkább csoportosítani. E szempont szerinti csoportosításuk alapján a 4.1. táblázatban látható alapeljárásokat különböztethetjük meg (természetesen speciális termékekhez speciális technológiákat dolgoztak ki):

4.1. táblázat Lineáris polimerek műanyagyszerű feldolgozástechnológiáinak csoportosítása

Termék geometria		Gyártástechnológia	Kiinduló anyag formája
Állandó keresztmetszetű termékek	fóliák lemezek csövek, profilok	fóliafúvás lemezextrudálás profílextrudálás	granulátum vagy por
Üreges termékek	palackok, tartályok (nem nyomásálló)	extrúziós fúvás	granulátum
	nyomástartó palackok	fröccsfúvás	előforma
	egyéb üreges testek (akár teljesen zártak)	rotációs öntés	por
Egyszerűbb 3D-s héjszerű termékek		vákuumformázás préslégformázás	lemez
Összetett geometriájú 3D-s termék		fröccsöntés	granulátum

A következőkben, mielőtt áttekintenénk az egyes gyártástechnológiák elvét, megismerkedünk az extruder berendezéssel, amelyet a fent felsorolt technológiák közül sokban használnak.

4.1.1. Extruder berendezés

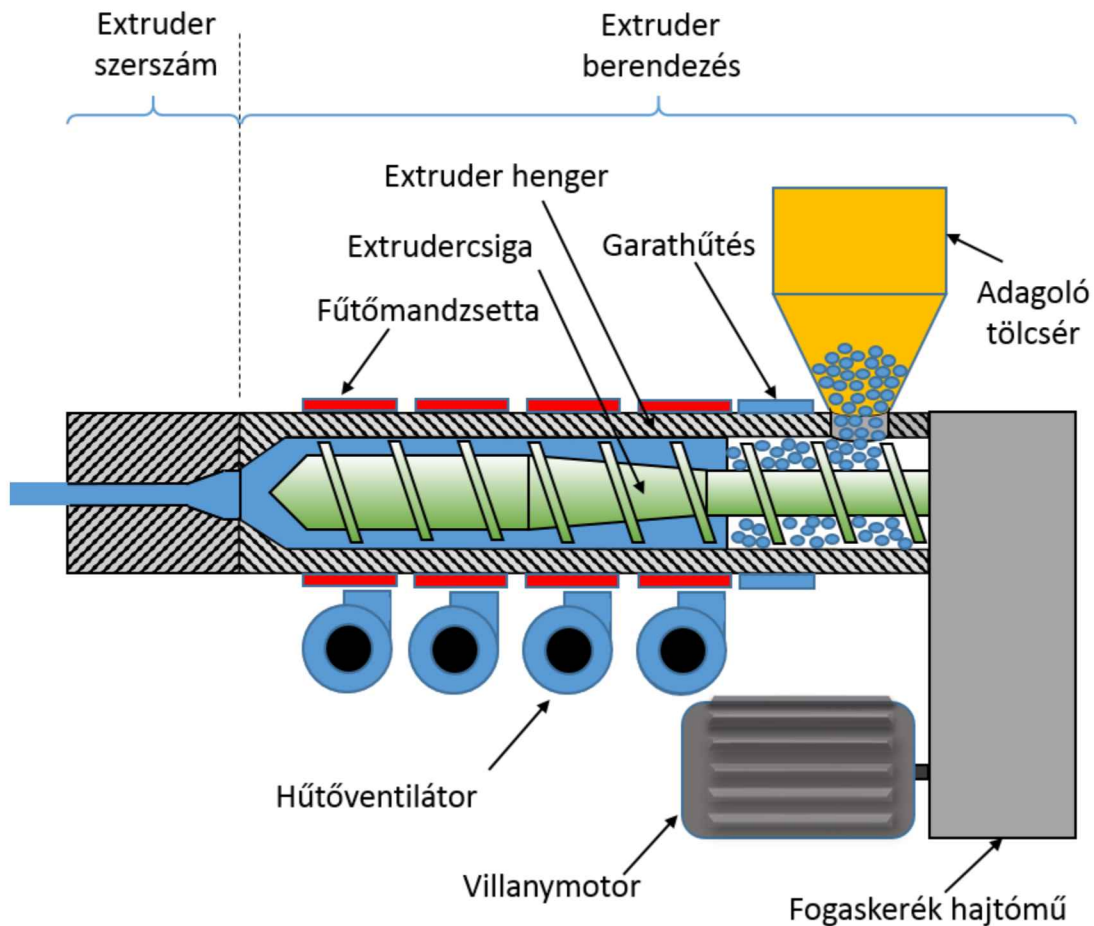
Az extrudernek a következő feladatai vannak:

1. alapanyag szállítása,
2. alapanyag megömlesztése,
3. az ömledékben nyomás létrehozása,
4. megömlesztett alapanyag hőmérsékletének és az esetlegesen bekevert adalékoknak homogenizálása.

Az extruder elvi felépítését a 4.1. ábra mutatja. Alapvetően egy hengerből áll, amelyben az extrudercsiga forgó mozgást tud végezni. Az extrudercsigát villanymotor hajtja egy fogaskerék-hajtómű közbeiktatásával, ami a villanymotor fordulatszámát lecsökkenti, miközben a forgatónyomatékot megnöveli. Az extruderhenger külső palástját különálló fűtőmandzsetták fogják közre, amelyeknek a hőmérséklete egyenként szabályozható, így az extrudercsiga hossza mentén növekvő hőmérsékletprofil hozható létre. Ha a hőmérséklet a beállított érték fölé emelkedik, akkor egyrészt a fűtőmandzsetta kikapcsolódik, másrészt ventilátorok segítségével levegőráfúvással vagy vízhűtéssel hűtik vissza a hengert.

Az extruder fent felsorolt feladatait az egyes részegységei biztosítják a következő módon:

1. Az extrudercsiga forgása biztosítja, hogy az adagolótölcsérbe öntött polimer alapanyag az extrudercsiga vége felé szállítódjon.
2. Az extrudercsiga forgása során a polimer súrlódik a csiga menetszárnyával, valamint a polimer saját magával, amely súrlódás hővé alakul. Ezt egészítik ki a fűtőmandzsetták, amelyek az extruderhengert melegítik, az pedig továbbadja belső felületén a hőt a polimernek. Ennek hatására ömlesztődik meg a polimer.
3. Az extrudercsiga három szakaszra osztható: a szállító, kompressziós és homogenizáló szakaszra. Az extrudercsiga magprogresszív, ami azt jelenti, hogy a magátmérője a kompressziós szakaszban megnő. Ez egyúttal azzal jár, hogy a menetszárnyak közti térfogat lecsökken, így a megömlesztett polimer egyre kisebb térfogatra nyomódik össze, emiatt megnő benne a nyomás. Ez a nyomás ahhoz kell, hogy az extruder végére felszerelt alakadó profilszerszámon keresztül lehessen préselni a polimer ömledéket, annak a viszkozitása ugyanis olyan nagy, azaz a folyóképessége olyan kicsi, hogy ehhez több 10 bar nagyságú nyomás szükséges.
4. Mielőtt a megömlesztett polimer az alakadó szerszámon keresztülpréselődik, a polimernek állandó hőmérsékletűnek kell lenni, mert ha nem azonos a hőmérséklet az ömledékben mindenhol, akkor a viszkozitása és így a folyóképessége sem azonos, ami egyenetlen ömledék anyagáramláshoz és ezáltal selejtes termékhez vezet. Ugyanez vonatkozik az adalékanyagokra is, amelyet a polimerhez az extruderrel kevernek, ezeket is homogénezen el kell osztani az ömledékben. Az extrudercsiga utolsó homogenizáló zónájának a feladata tehát a hőmérséklet és adalék homogenizálása.

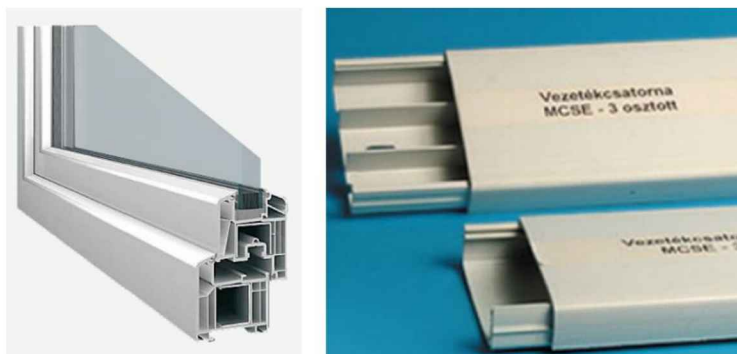


4.1. ábra Extruder felépítése

Az alábbiakban ismertetésre kerülnek a legjellemzőbb lineáris polimer feldolgozási technológiák. A címekben a technológia angol megnevezése is zárójelben látható. A youtube-on beírva a gyártástechnológiák angol megnevezéseit ugyanis számtalan video található, amelyek közül pár megnézése nagyban megkönnyítheti és meggyorsíthatja a technológiák működési elvének megértését.

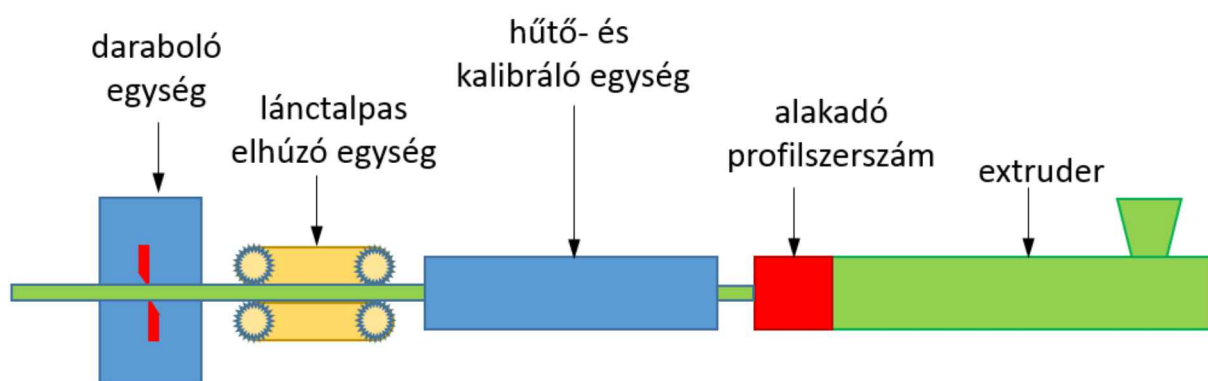
4.1.2. Profilextrudálás (profile extrusion)

A profilok állandó keresztmetszetű termékek, pl. csövek, lemezek, különböző nyitott vagy zárt szelvények (pl. kábelvezető csatorna, ablakkeret profil stb., 4.2. ábra).



4.2. ábra Profilextrudálással gyártott ablakkeret illetve kábelvezető csatorna [4,5]

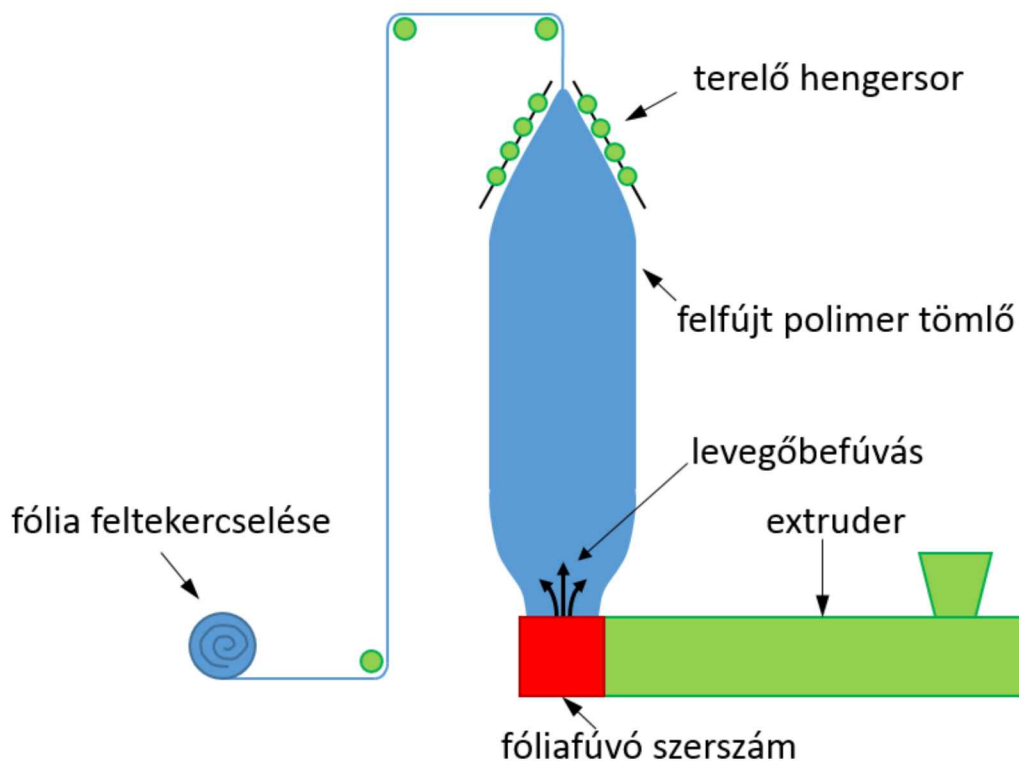
Profilok gyártása a granulátum vagy por alapanyag megömlesztésével kezdődik az extruder segítségével (4.3. ábra). Az extruder végére van felszerelve az alakadó szerszám, amely kialakítja a termék keresztmetszetét. Az extruder ezen a szerszámon tolja keresztül a polimer ömledéket. Az alakadó szerszámot elhagyó polimer még folyékony halmazállapotú. Ahhoz, hogy megtartsa alakját, le kell hűteni. Ezért az alakadó szerszámot elhagyó, már adott alakkal rendelkező polimer ömledéket a hűtő és kalibráló egységen vezetik át, amelyben a polimert a termék végső pontos alakját fokozatosan megközelítő kalibráló lemezek vannak, valamint hideg víz. Ezeken a kalibráló lemezekon vízzel körülvéve keresztülhúzzák a terméket, amely egyrészt lehűl (közben zsugorodik), másrészt a végső pontos méretét felveszi. A hűtő és kalibrálóegységet elhagyó termék már le van hűtve, azaz szilárd halmazállapotú. A terméket egy elhúzóegység húzza ki a hűtő és kalibrálóegységből. Ezt követően a darabolóegység a terméket adott méretre vágja.



4.3. ábra Profilgyártás extrudersora

4.1.3. Fóliafúvás (blown film extrusion)

A fóliafúvás gépsora (4.4. ábra) szintén extruderrel kezdődik, amelyhez egy olyan fóliafúvó szerszám van felszerelve, amelyből függőlegesen felfelé jön ki a tömlő alakú polimer ömledék. Ezt a csövet felfelé húzzák, miközben belülről kis túlnyomással levegőt fúvatnak be a csőszerszámból, aminek hatására a tömlő felfúvódik. A tömlőt a felfelé való elhúzás közben a környező levegő lehűti, így az szilárd halmazállapotúvá válik. A tömlőt egy háztető formájú terelő hengercsor összelapítja, és ezután feltekerceslik.



4.4. ábra Fóliafúvás gyártósora

4.1.4. Extrúziós fúvás (extrusion blow molding)

Extrúziós fúvással üreges testeket, tipikusan palackokat, flakonokat, kannákat, kisebb tartályokat gyártanak (4.5. ábra).

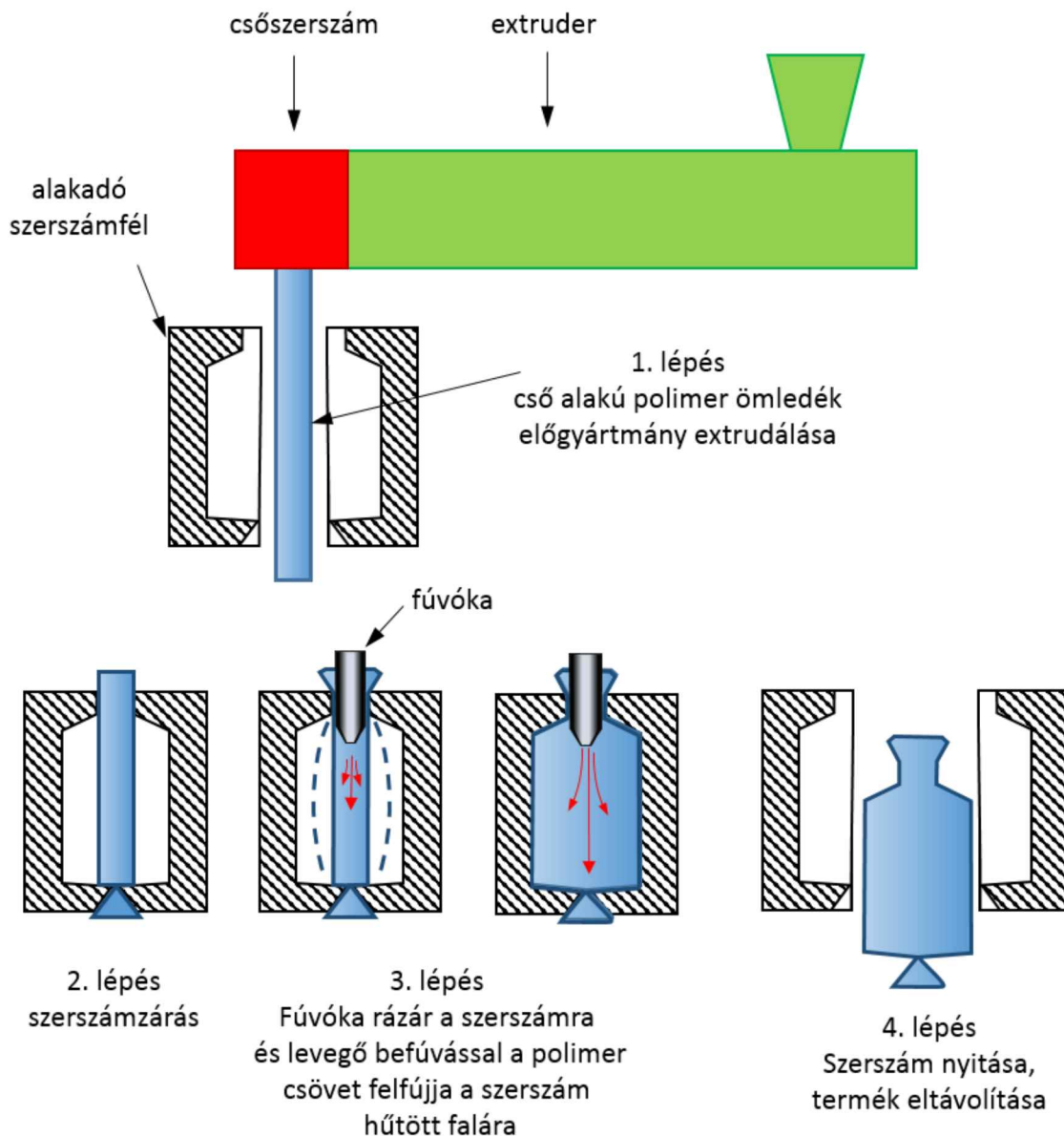


4.5. ábra Extrúziós fúvással gyártott termékek [6, 7]

Az extrúziós fúvás gépsora a korábbiakkal megegyezően az extruderrel kezdődik, aminek a végére szintén csőszerszám van felszerelve, amiből viszont függőlegesen lefelé jön ki a cső alakú polimer ömledék (4.6. ábra).

Megfelelő hosszúságú cső kiextrudálása után a csövet egy két félből álló nyitható szerszám veszi közre, amelyet rázárnak a csőre, és oldalra elmozgatják, hogy az extruder a következő termék számára tudja a cső előgyártmányt kiextrudálni. Az oldalra mozgatott zárt szerszámhoz

egy fúvóka csatlakozik, amelyen keresztül a csőbe gázt fúvatnak. Ez a túlnyomás a még ömledék állapotban levő polimer csövet felfújja és az alakadó szerszám belső hűtött felületére szorítja, ahol a polimer lehűl és megszilárdul. Ezt követően a szerszám kinyit és a termék kiesik vagy kilökődik belőle. A technológia során jelentős mennyiségű sorja keletkezik a termék alján és a fúvóka részénél, ezeket egy plusz lépésben eltávolítják.



4.6. ábra Extrúziós fúvás technológiai lépései

Mivel az extruder által kiextrudált cső előgyártmánynak a csőszerszámot elsőként elhagyó része hűl le legjobban, ami a termék alsó részét fogja képezni, és amelyet az alakadó szerszám zárásakor présel és ezáltal hegeszt össze, a polimer lehűlése miatt ez az összehegedés nem lesz erős. Ez az oka, hogy az így előállított palackok nem nyomásállóak, azaz pl. szénsavas italok tárolására nem alkalmasak. Ezzel a technológiával fogantyúval rendelkező palackok is gyárthatók (4.5. ábra).

4.1.5. Fröccsfúvás (injection blow molding)

A fröccsfúvás során fröccsöntéssel (lásd később) először egy kémcső formájú előformát állítanak elő (4.7. ábra). Ezt szállítják a palackozó üzembe, ahol egy alagútkemencében felmelegítik olyan hőmérsékletre, amelyen alakíthatóvá válik, de még nem ömlik meg. Ezt követően az extrúziós fúvásnál ismertetett két félből álló nyitható alakadó szerszámba helyezik, a szerszámfeleket összezárják, és szintén hozzácsatlakoztatnak egy fúvókát, amely felfújja az alakadó szerszám hűtött falára a polimer előformát, amely ott lehűl, és ezáltal megszilárdul. A szerszámot szétnyitják és a terméket eltávolítják. Sorja itt nem keletkezik. A termék alja sem lesz gyenge, mert itt nem történik összehegedés. Emiatt az így gyártott palackokban lehet szénsavas italt tárolni. Az extrúziós fúvással ellentétben ezzel a technológiával azonban fogantyúval rendelkező palackok nem gyárthatók.

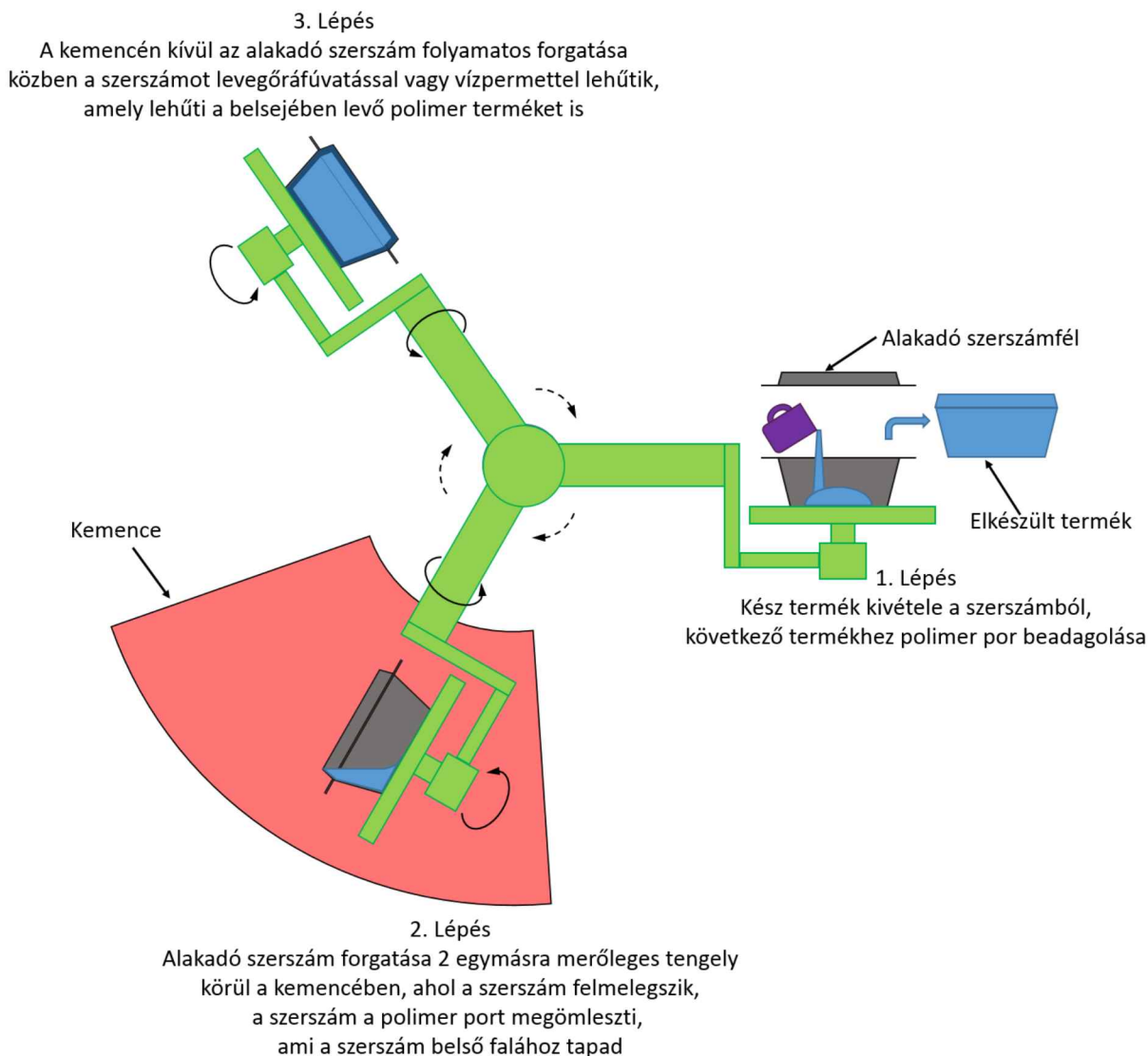


4.7. ábra PET palack előgyártmánya, és a belőle készült PET palack [8]

4.1.6. Rotációs öntés (rotational molding)

A rotációs öntés folyamata 3 fázisból áll. Az első fázisban az elkészült terméket kiveszik a fémlemezről készült, két részből álló, nyitható szerszámból, és a helyére beadagolják a következő termék elkészítéséhez szükséges tipikusan por állagú alapanyagot (4.8. ábra). Az alakadó szerszám egy olyan berendezésre van felszerelve, amely a szerszámot két, egymásra merőleges tengely körül tudja forgatni. A második fázisban az alakadó szerszámot egy kemencébe helyezik, ahol azt fűtés közben a két tengely körül folyamatosan forgatják. Az alakadó szerszám vékony acéllemeze a fűtés hatására felmelegszik, és a belső fala mentén a polimer port is felmelegíti és megömleszti. A forgatás sebessége olyan kicsi, hogy nem a centrifugális erő szorítja a polimer port a szerszám belső felületéhez. A még szilárd polimer por a gravitációnak köszönhetően állandóan a szerszám alján helyezkedik el forgás közben is, míg a már megolvadt polimer hozzátapad a szerszám belső felületére, és ezután már együtt forog a szerszámmal. A kéttengelyű forgatásnak köszönhetően végül a szerszám teljes belső felületét egyenletes vastagságban beborítja a hozzátapadt polimer ömledék. A harmadik szakaszban még mindig az alakadó szerszám folyamatos forgatása közben immáron a kemencén kívül a szerszám külső felületére levegőt fúvatva vagy vizet permetezve lehűtik azt,

ezáltal a szerszámon belüli polimer termék is lehűl és megszilárdul. Lehűtés után az első fázis következik, amikor is a szerszámot szétnyitják, kiveszik a készterméket, és beadagolják a következő termékhez a polimer port.



4.8. ábra Rotációs öntés technológiai lépései

A technológiával az extrúziós fúvással és fröccsfúvással ellentétben teljesen zárt, üreges termékek is gyárthatók, pl. csónaktest. A legtöbb esetben azonban a termékek nem teljesen zártak, így a nyílásokat utóműveletként ki kell vágni (fúrással, marással), illetve sorjátlanítani is kell. Mivel az alakadó szerszámnak a saját és a termék súlyán kívül nincs egyéb mechanikai igénybevétele, így azt vékony acéllemezről készítik, amely így viszonylag olcsó. Mivel nem lépnek fel nagy erők a technológia során, ez lehetővé teszi, hogy nagy termékeket is gyárthassanak ezzel a technológiával (4.9. ábra). Hátránya a technológiának, hogy jelentős a hűlés közbeni zsugor és ezáltal a nagy méretpontosságot nem lehet biztosítani, valamint energiaigényes és lassú technológia, nagy sorozatgyártásra nem alkalmas.

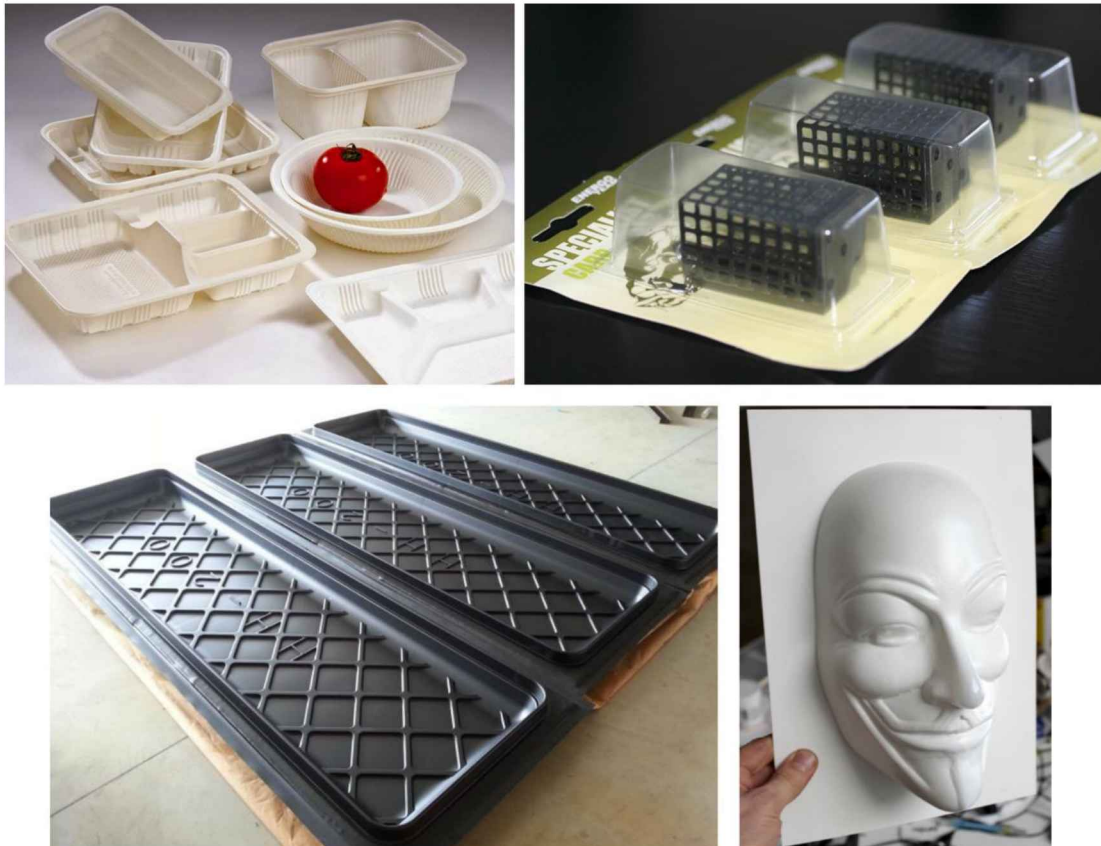


4.9. ábra Rotációs öntéssel készült termékek [9-11]

4.1.7. Vákuumformázás (vacuum forming)

Vákuumformázással egyszerűbb 3D-s geometriájú héjszerű alkatrészeket lehet gyártani. Egyik legnagyobb felhasználója a csomagolóipar. Vákuumformázással készült termékekre mutat példákat a 4.10. ábra.

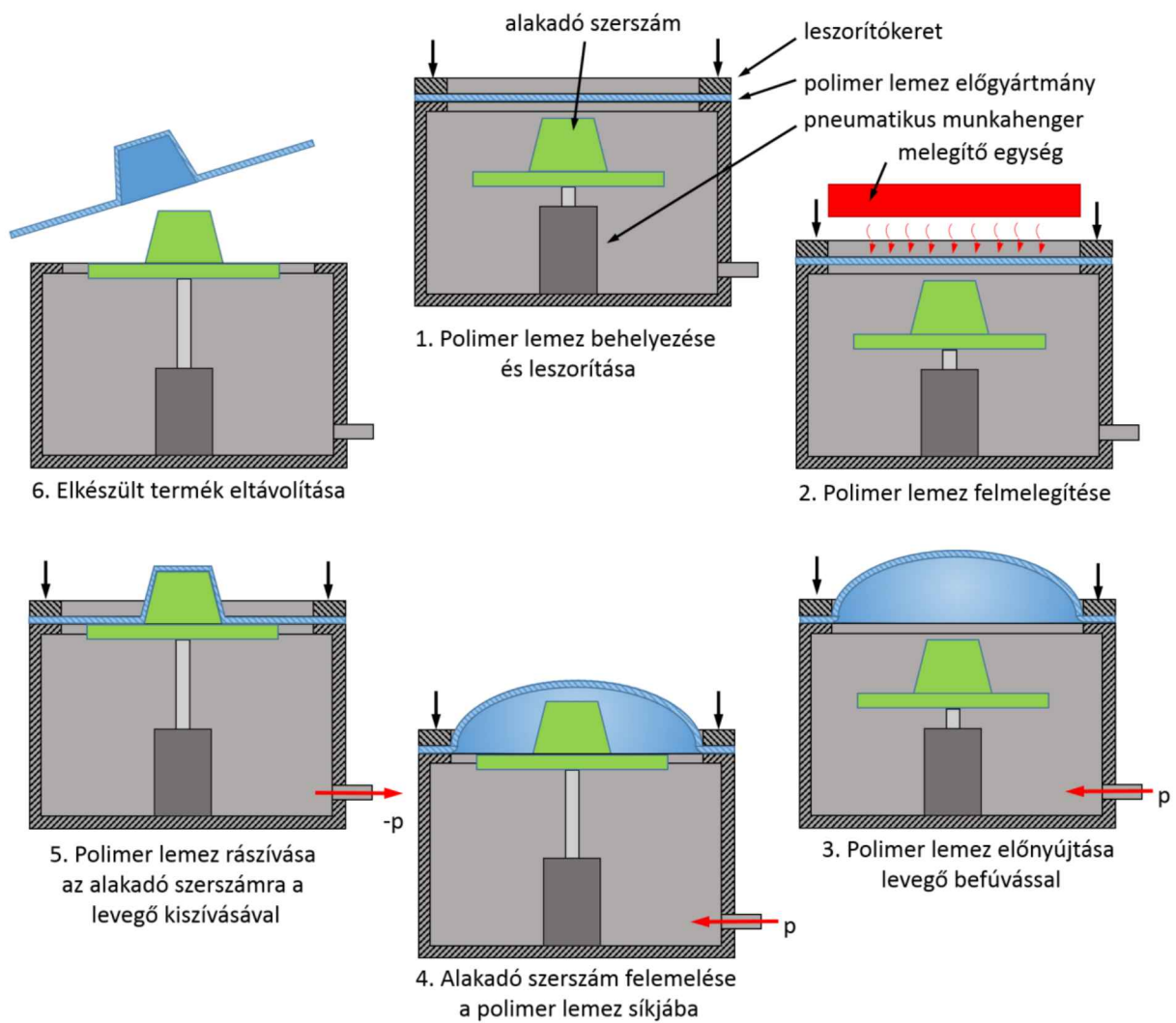
A vákuumformázásnál lemez előgyártmányból indulnak ki. A polimer lemezt pereme mentén lefogadjuk, és a felületét valamilyen módon (tipikusan infravörös vagy izzószálas hőszugárzóval) felmelegítjük annyira, hogy a lemez még ne kerüljön ömledékállapotba, de meglágyuljon, azaz könnyen alakítható állapotba kerüljön (4.11. ábra). A melegítés után sok esetben előnyújtják a lemezt levegő befúvatással. A kész termék felülete ugyanis nagyobb, mint a kiindulást képező lemez felülete, azaz alakítás közben a lemezt nyújtás éri, amely a lemez vastagságának vékonyodását okozza. Az előnyújtás azt a célt szolgálja, hogy a lemez vastagsága egyenletesen vékonyodjon. Az előnyújtás nélkül a lemez előgyártmányt az alakadó szerszám nyújtja egyenetlenül, ami miatt a termék egyes részeinek eltérő falvastagsága lesz. Az előnyújtás után pozitív vákuumformázás esetén (értelmezését lásd alább) az alakadó szerszámot felemelik egy hidraulikus munkahengerrel a polimer lemez síkjába. Ezt követően a levegőbefúvatást leállítva és a levegőt kiszívva a vákuum rászívja a lemezt az alakadó szerszám felületére. A lemez szerszámmal ellentétes felületére ventilátorokkal levegőt fúvatva a termék lehűl, és így a termék megszilárdul, és eltávolítható a berendezésből illetve a szerszámból.



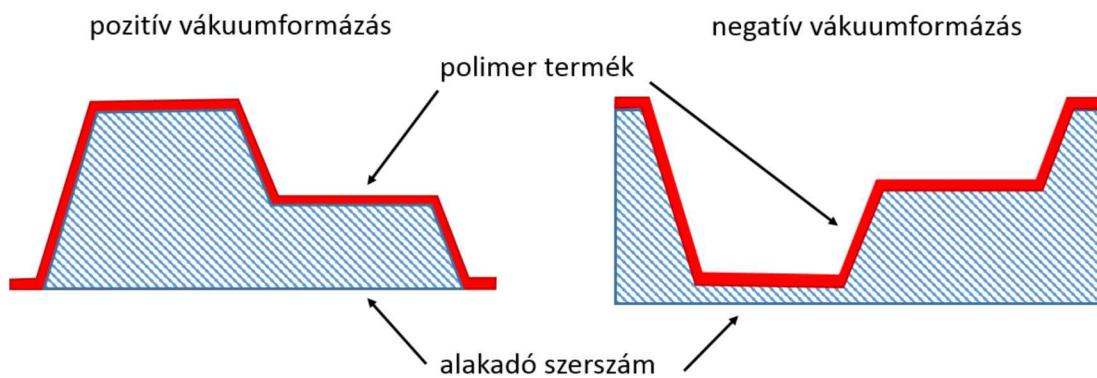
4.10. ábra Vákuumformázással gyártott termékek [12-15]

Az alkatrész azon részeinél, ahol a lemez előgyártmány nagy nyújtásnak van kitéve, ott vékonyabb a falvastagság, mint a kisebb nyújtásnak kitétt részekben. A nyújtás során a makromolekulák orientálódnak, így a termék mechanikai tulajdonságai anizotropok (irányfüggőek) lesznek.

A vákuumformázásnak két variációja van: pozitív és negatív vákuumformázás (4.12. ábra). Az ún. pozitív vákuumformázás esetén az alakadó szerszám falára, negatív vákuumformázás esetén az alakadó szerszámra szívja a vákuum a felmelegített meglágyított polimer lemezt. Mindkét módszernek vannak előnyei és hátrányai. Pozitív vákuumformázás esetén a termék belső mérete lesz pontos, hiszen az érintkezik az alakadó szerszámmal. Az alakadó szerszámra rászívott polimer lemez a hűtés közben rázsugorodik az alakadó szerszámra, így az elkészült termék szerszámról való eltávolítása nehézkes. Negatív vákuumformázás esetén a termék külső fala lesz pontos, valamint a hűlés közbeni zsugorodás miatt lezsugorodik a szerszámról, ezért a termék eltávolítása a szerszámból egyszerű. Általánosságban a pozitív alakadó szerszámot egyszerűbb és olcsóbb legyártani, mint a negatív alakadó szerszámot.



4.11. ábra Pozitív, előnyújtásos vákuumformázás technológiai lépései



4.12. ábra Pozitív, illetve negatív vákuumformázás elve

4.1.8. Fröccsöntés (injection molding)

Fröccsöntéssel, szemben a vákuumformázással, bonyolult 3D-s geometriájú alkatrészek gyárthatók, ráadásul nagy pontossággal.

Fröccsöntés elve, hogy a polimer ömledéket egy kis keresztmetszetű nyíláson át nagy sebességgel bepréseljük egy zárt, állandó hőmérsékleten tartott (azaz temperált) szerszámba, amelyet a termék lehűlése után szétnyitva a kész terméket eltávolítjuk. A valóságban a fröccsöntés technológiája az eddig ismertetett polimer feldolgozástechnológiák közül a legbonyolultabb, amely az idők folyamán kezdve John Wesley Hyatt 1872-es dugattyús fröccsgépétől a mai modern csigadugattyús fröccsgépekig bámulatos fejlődésen ment keresztül, amely ma is folytatódik a víz/gáz befúvásos fröccsöntéstől kezdve a többkomponensű, habosított stb. fröccsöntésen át a mikrofröccsöntésig. A 4.13. ábra mutatja, hogy a fröccsöntéssel készíthető alkatrészek mérettartomány a mm-től a pár méteresig terjed.



4.13. ábra Példák a fröccsöntéssel legyártható legkisebb (a) és legnagyobb (b) méretű alkatrészekre [16, 17]

A fröccsöntéshez szükséges fröccsgép két fő részből áll: a fröccsegységből, illetve a szerszámzáró (és egyben nyitó) egységből (4.14. ábra). A termék legyártásához szükség van még egy (legalább két részből álló) szerszámba. Mindhárom komponensnek jól elkülönülő funkciója van.

A fröccsegység feladata:

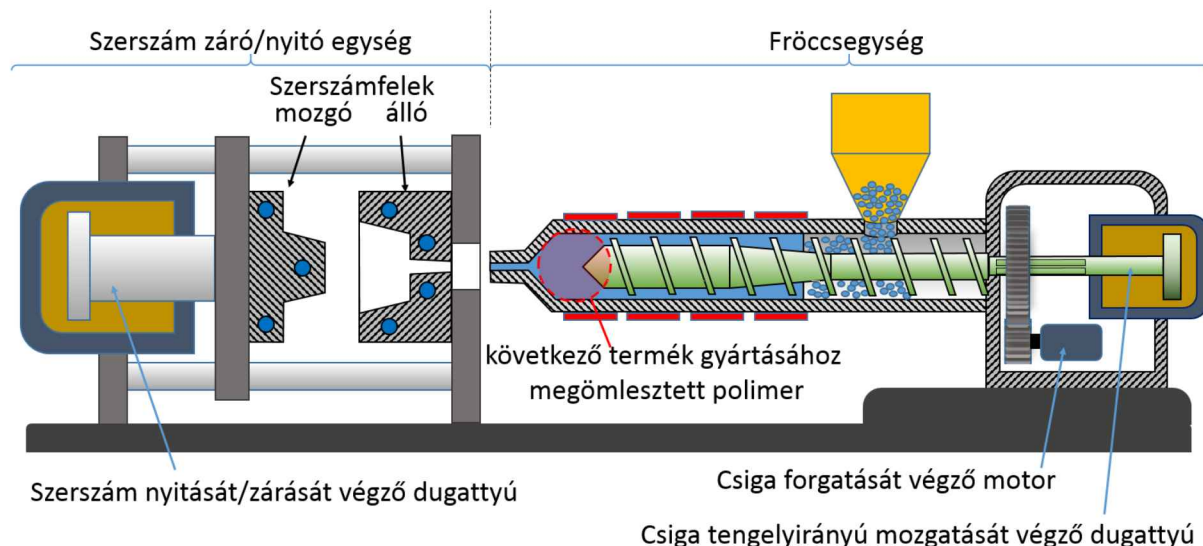
- alapanyag szállítása az etetőtölcsértől a csigacsúcs felé,
- alapanyag megömlesztése,
- ömledék homogenizálása,
- megömlesztett alapanyag tárolása a következő termék befröccsöntéséig,
- a megömlesztett alapanyag befröccsöntése a szerszámba nagy sebességgel és nyomással,
- utónyomás biztosítása.

A szerszámzáró-egység feladata:

- az alakadó szerszámfelek zárása/nyitása,
- a szerszámkitöltés fázisában megfelelő ellenérővel a szerszámfelek zárva tartása.

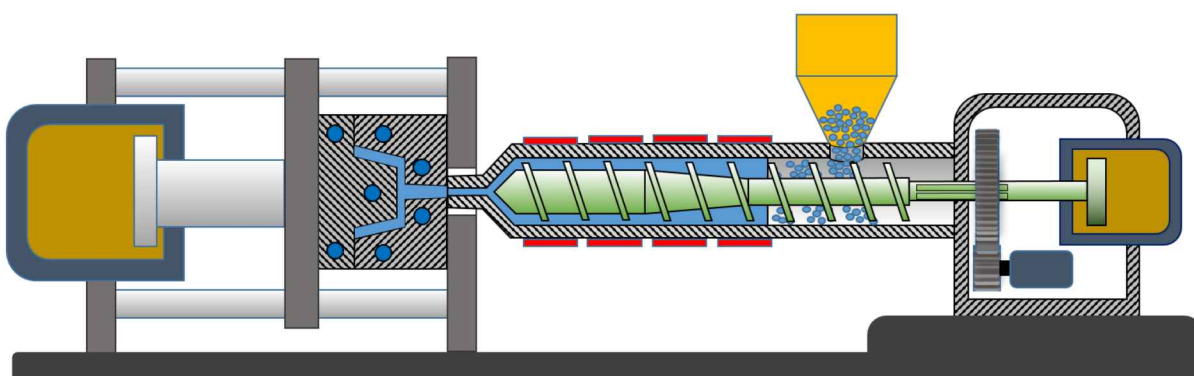
A szerszám feladata:

- a polimer ömledék bevezetése a termék alakjának megfelelően kialakított szerszámüregbe,
- a polimer ömledék hűtése,
- a polimer termék kidobásának biztosítása.



4.14. ábra Fröccsgép felépítése, a fröccsciklus induláskori állapota (elvi ábra)

A fröccs egység nagyon hasonlít az extruderre, azonban eltérő a működésük. Míg az extrudercsiga folyamatos forgást végez, és az ömledéket folyamatosan szállítja, addig a fröccscsiga csak addig forog, míg a következő termék gyártásához szükséges alapanyagmennyiséget megömleszti, amit a csigacsúcs előtti hengerrészben tárol. A fröccscsiga előtt úgy jön létre az ömledék tárolására hely, hogy miközben a fröccscsiga a forgása során maga elé nyomja az ömledéket, az ömledék hátrafelé tolja a fröccscsigát. A befröccsöntéskor a fröccscsiga nem forog, hanem azt a végére szerelt hidraulikus munkahenger tolja előre nagy nyomással, az előre haladó fröccscsiga pedig az előtte összegyűjtött és tárolt ömledéket tolja át az alakadó szerszamba (4.15. ábra).

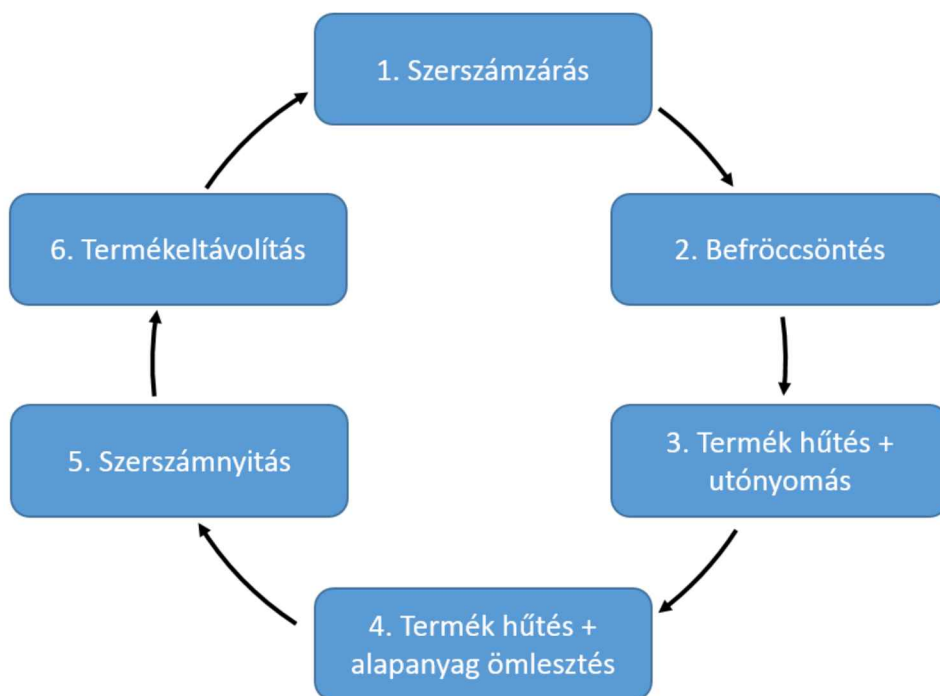


4.15. ábra Befröccsöntés elvégzése, termék hűtésének és a következő termékhez szükséges alapanyag megömlesztésének kezdete

A szerszamba bepréselt polimer ömledék azonnal elkezdi hűlni, mely egyben zsugorodással is jár, ami a termék méretpontosságát rontja. Hogy ezt a zsugorodást kompenzálják, a

szerszámüreg teljes kitöltése után a hűtés elején bizonyos ideig még tovább préseli be a fröccségység a polimer ömledéket a szerszámba. Ezt nevezzük a fröccsciklus utónyomási szakaszának, ami a hűtéssel egyidőben, annak elején zajlik. Ennek az utónyomási szakasznak köszönhető a fröccsöntési technológia nagy pontossága.

A fröccsöntés egy szakaszos termékgyártási technológia. Minél rövidebb egy termék legyártásának ideje, azaz a ciklusidő, annál gazdaságosabb a gyártás. A fröccsöntés során egy adott termék legyártása az alábbi főbb részlépésekből áll: az alapanyag megömlesztése, a polimer ömledék zárt szerszámba történő befröccsöntése, amely során a polimer ömledék kitölti a szerszámüregtet, a polimer ömledék szerszámban történő lehűtése, majd az elkészült termék szerszámból való eltávolítása (a két szerszámfél szétnyílik egymástól, és a terméket a szerszámba épített kilökő csapok kilökik a szerszámüregből a szerszám alatti gyűjtőlédába, futószalagra, vagy ipari robot veszi ki a szerszámüregből a terméket). A részlépések párhuzamosításával ez azonban jelentősen lerövidíthető. Amíg ugyanis az alakadó szerszámban a termék hűl, addig a fröccségység már a következő termékhez szükséges polimer anyagmennyiséget ömleszt meg (plasztikálja), majd tárolja a fröccscsiga előtti térben. Ezáltal egy termék legyártásának ideje a gyors befröccsöntés idejéből, a hűtés, a szerszám zárás/nyitás és a termékeltávolítás idejéből fog összeállni. A 4.16. ábra mutatja a fröccsöntés technológiai lépéseinek sorrendjét.

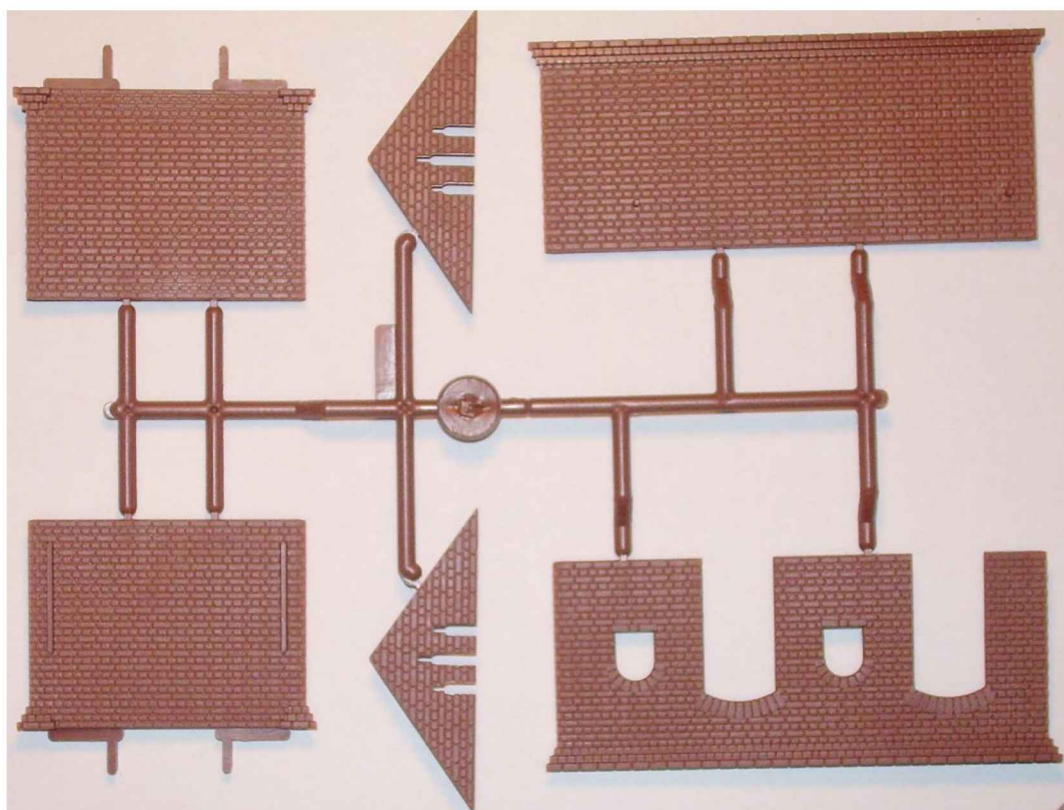


4.16. ábra Fröccsciklus lépései

A fröccsöntés során az egyes részlépések közül a polimer ömledék alakadó szerszámon belüli lehűtésének van a legnagyobb időigénye. A hűtési idő függ a termék falvastagságától, a befröccsöntött polimer ömledék hőmérsékletétől, valamint a temperált szerszám hőmérsékletétől. A termék falvastagsága a szilárdsági méretezésből kiadódó érték, azon változtatni nem lehet, a technológiai paramétereken azonban lehet változtatni. Gazdaságossági szempontból célszerűnek tűnik minél kisebb szerszámhőmérsékletet

beállítani, hogy gyorsabb legyen a hűtés, illetve csökkenteni az ömledék hőmérsékletét, hogy kisebb hőmérsékletről kelljen lehűteni a terméket. A technológiai paraméterek ilyen irányban történő változtatása azonban a termékminőség romlásához vezethet. Tehát a fröccsöntés során a cél megtalálni a technológiai paraméterek azon optimális értékeit, amelyek a lehető legrövidebb ciklusidőt eredményezik a még megfelelő termékminőséget biztosítva.

A termelékenységet oly módon is lehet növelni, hogy olyan szerszámot használunk, amivel egy ciklus során nem csak egy, hanem többet le tudunk gyártani ugyanabból a termékből. Ezek az úgynevezett többfészkes szerszámok. Pl. a PET palackok kupakjait akár 128 fészkes szerszámban gyártják, azaz minden egyes ciklusban 128 db kupak készül el. Az, hogy egyszerre hány darabot gyártanak egy termékből, az a gyártáshoz használt fröccsgép paramétereitől (mekkora méretű szerszám szerelhető rá, mekkora fröccsteljesítményre képes stb.), a termék méretétől és a termék bonyolultságától függ. Olyan fröccsszerszámok is vannak, amelyekben különböző termékeket gyártanak egyszerre, ezek az úgynevezett többmunkahelyes szerszámok (4.17. ábra).



4.17. ábra Többmunkahelyes fröccsszerszámban készült termékek

4.1.9. Gazdaságossági szempontok

A fenti öntéses gyártástechnológiákat áttekintve láthatjuk, hogy ezekhez drága feldolgozóberendezések szükségesek. Profil-és fóliaextrudálás, extrúziós-és fröccsfúvás valamint fröccsöntés esetén a gyártási költségeket növelik még a drága alakadó szerszámok is. Ezeknél a technológiáknál ugyanis a szerszámnak nagy nyomást kell kiállnia, ezért ötvöztött acélokból készülnek, amihez szükséges alapanyag is már önmagában drága, és forgácsolással

ki kell alakítani bennük a polimer alakadásához szükséges üregeket, amely szintén költséges. Rotációs öntés és vákuumformázás esetén, mivel itt kisebb erők lépnek fel, olcsóbb anyagok is felhasználhatók az alakadó szerszámokhoz. A folyamatos technológiák esetén (fólia, lemez, illetve profilextrudálás) a gyártósor beüzemelése vesz igénybe sok időt, illetve eredményez nagy mennyiségű selejtet, így ezen technológiáknál az a kívánatos, hogy a gyártóberendezések ugyanazt a terméket ugyanabból a polimer alapanyagból gyártsák folyamatos üzemben. Összefoglalva tehát ezek a technológiák nagy sorozat esetén gazdaságosak.

8. Hivatkozások

- [1] http://www.napi.hu/magyar_vallalatok/mol_petrolkemia_neven_folytatja_mukodeset_a_tvk.601253.html (2017.12.04.)
- [2] [https://hu.wikipedia.org/wiki/Bakelit_\(m%C3%BAnyag\)](https://hu.wikipedia.org/wiki/Bakelit_(m%C3%BAnyag)) (2017.12.04.)
- [3] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest, (2000). (<http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/polimertechnika-alapjai/adatok.html>)
- [4] <http://www.ablakbazar.hu/muanyag-nyilaszarok> (2017.12.04.)
- [5] <http://www.luxvill.net/productlist/cpath/125> (2017.12.04.)
- [6] <https://www.panitalia.hu/hu/webshop/boraszat/szuretelokadak%2Ctarolok-es-tartozekaik/hordok%2Ckannak/muanyag-kanna-csappal-20?id=9900549> (2017.12.04.)
- [7] <http://m.hu.jarbottle.com/plastic-bottle/shampoo-bottle/350ml-empty-plastic-black-hair-care-men.html> (2017.12.04.)
- [8] <http://www.assab.com/en/blow-moulding.php> (2017.12.04.)
- [9] <http://www.tovabb18.hu/hazhoz-megy-a-szelektiv-hulladekszallitas/> (2017.12.04.)
- [10] <https://www.gumtree.co.za/a-boats-jet-skis/bloemfontein/the-cavity-speedster-bass-fishing+boat/1002119617720910400708809> (2017.12.04.)
- [11] <http://www.ameriplasinc.com/antimicrobial.htm> (2017.12.04.)
- [12] <http://disposable-food-packaging.blogspot.hu/> (2017.12.04.)
- [13] http://www.chemipack.hu/skin_bliszter_en.html (2017.12.04.)
- [14] <http://fffff.at/how-to-vacuum-form/> (2017.12.04.)
- [15] <http://www.plasticvacuumformed.com/vacuum-forming/vacuum-formed-pallets/lagre-plastic-vacuum-forming-pallets-for-farm.html> (2017.12.04.)
- [16] https://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/mediathek/prospekte/arburg_micro_680403_en_gb/# (2017.12.04.)
- [17] <http://crystallume.com/worlds-largest-molded-part/> (2017.12.04.)

Felhasznált Irodalom

1. Bodor G., Vas L.M.: Polimer anyagszerkezetten. Műegyetemi Kiadó, Budapest (1995).
2. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2000).
3. Czvikovszky T., Nagy P.: Polimerek az orvostechikában. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2003).

4. Macskási L.: A műanyag-feldolgozás technológiája. Bessenyei Könyvkiadó, Nyíregyháza (2013).
5. Dunai A., Macskási L.: Műanyagok fröccsöntése. Lexika Kft., Budapest (2003).
6. Schwarz O., Ebeling F.W., Lüpke G., Schelter W.: Műanyagfeldolgozás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1987).
7. Güneri A.: Handbook of composite fabrication. Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK (2001).