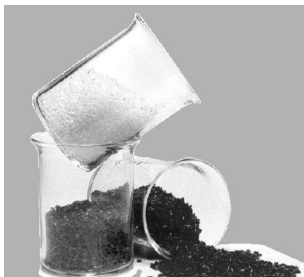


POLIMERNI MATERIALI

Andrej Glojek



Slovenj Gradec, 2008

POLIMERNI MATERIALI

1/62

TERMINOLOŠKA POJASNILA

- Pod nazivom **PLASTIČNE MASE** pojmujeemo umetno pridobljene visoko molekularne snovi. Naziv izhaja iz grške besede "**plastikus**" kar pomeni oblikovnost, gnetljivost. Te snovi imajo to lastnost, da se dajo pri določenih pogojih zelo dobro oblikovati v najrazličnejše oblike. Ker se te snovi pridobijo na umetni način in v naravi kot take ne obstajajo jih imenujemo tudi "**umetne snovi**" (nemško Kunststoffe)

- "**sintetični materiali**" ta naziv izhaja iz grške besede *synthetikos*- synthesis kar pomeni sestava, združitev. Te umetne snovi so namreč produkt kemičnih in tehnoloških procesov, pri katerih se molekule določenih organskih snovi **združujejo (sintetizirajo)** v dolge nitaste molekule – makromolekule in pri tem nastanejo nove umetne snovi, popolnoma različnih lastnosti od prvotnih izhodiščnih produktov. Beseda "sintetičen" je postala sinonim za "umeten" in imata izraza "**sintetične mase**" in "**umetne mase**" enakovreden in isti pomen. Izraz je pogosto v uporabi pri umetnih tkaninah "sintetika".

- Umetne snovi označujemo tudi z izrazom "**polimerne snovi**" oziroma "**polimeri**". Naziv izhaja iz grške besede "**poly**" kar pomeni "mnog" in grške besede "**meros**" kar pomeni "del". Iz teh dveh besed torej sledi naziv "polimer" Umetne snovi se pridobivajo s kemičnim spajanjem mnogo monomernih molekul ene (ali več) snovi v eno veliko molekulo (makromolekulo). Ta kemični proces imenujemo polimerizacija.

- Pod nazivom "**polimerni material**" razumemo sledeče; polimeri predstavljajo čiste produkte procesa polimerizacije, medtem ko polimerni materiali predstavljajo tehnično uporabne umetne snovi z vsemi dodatki za izboljšanje izhodiščnih lastnosti polimerov.

- Izraz "**umetne smole**" to predvsem velja za termoreaktivne umetne mase, ki zaradi svoje velike viskoznosti spominjajo na naravne smole. Ta neprimeren izraz se še danes uporablja za plastične mase nasplošno.

- V praksi se plastične mase pogosto pojmuje "**PVC materiali**", kaj je popolnoma nepravilno. PVC-materiali predstavljajo le majhno skupino v veliki družini plastičnih mas.

- "Najlon (Nylon) je ravno tako napačen izraz za plastične mase. To je trgovsko ime enega iz skupine poliamidnih materialov.

- **Izrazi za uporabo: plastični materiali, plastične mase, polimeri, polimerni materiali.**

POLIMERNI MATERIALI

2/62

ZGODOVINSKI RAZVOJ

- razvoj se prične z uporabo naravnih polimernih substanc: celuloza, kavčuk, naravna smola, beljakovine, škrob (snovi živalskega in rastlinskega sveta)
- razvoj je sprva baziral na slučajnih eksperimentalnih odkritjih, ki so razodele zakonitosti polimernih reakcij
- sintetični razvoj se prične z ustanovitvijo visoke šole za organsko kemijo v Nemčiji po 1. svetovni vojni
- čiste naravne polimerne materiale je človek uporabljal že v davnini (celuloza se je uporabljala za izdelavo tkanin)
- pred 4000 leti so Egipčani iz celuloznih vlaken izdelovali papir (surovina – bilka papirus)
- v preteklem stoletju se celuloza prične uporabljati kot surovina za proizvodnjo plastičnih mas
- 1740 omenjajo izdelavo različnih predmetov iz živalskih rogov (kuhali, rezali na koščke in stiskali v želeno obliko)
- v 18 stoletju so izdelovali gumbje iz mletih kravjih parkljev
- 1838 Francoz Payer postavil osnovo kemije celuloze. Preučeval je zgradbo celuloze, ko je obdeloval razne vrste lesa in rastlin z dušično kislino, lugom, alkoholom in etrom. Pri vseh poskusih je vedno dobil isto substanco glede na vsebnost ogljika, kisika in vodika. Empirično je določil formulo $C_8H_{10}O_5$ (168), eksperimentalno je dokazal, da je molekularna teža veliko večja in da se formula lahko zapiše $(C_8H_{10}O_5)_n$. Vrednost n v formuli običajno znaša 100 – 5000 in pomeni koliko monomernih molekul $C_8H_{10}O_5$ se nahaja v makromolekuli celuloze in predstavlja stopnjo polimerizacije. Tako so znanstveno ugotovili obstoj polimerov.

ZGODOVINSKI RAZVOJ

- 1846 je baselskemu profesor kemije Christian Schonbein uspelo narediti prvi polysintetični proizvod (postavil je osnovo za pridobivanje razstreliva na osnovi celuloznega nitrata (nitroceluloza)
- 1862 Parkins na osnovi nitroceluloze, ki jo je raztopil v rastlinskem olju in kafri pridobil prvo zelo trdo umetno snov Celluloid.
- 1907 leta je Američan Leo Hendrick Baekeland proizvedel prvi popolnoma sintetični poliplast z medsebojno reakcijo fenola in formaldehida. Polimer ki je pri tem nastal je imel lastnost smole. V drugi fazi je z zamreženjem nastale smole ob prisotnosti temperature in polnil dobil končni izdelek velike trdote in togosti – bakelit. (električno izolacijske lastnosti)
- Razvoj elastomerov:
- 1496 je Kristof Kolumb po svojem drugem potovanju v Ameriko prinesel v Evropo vest o kavčuku.

ZGODOVINSKI RAZVOJ

- leta 1839 pomanjkljivost kavčuka odpravi C. Goodyear. Odkril je proces vulkanizacije. Manjšo količino žvepla je dodal naravnemu kavčuku. Le-ta sproži kemično reakcijo, pri kateri se linearne polimerne molekule kavčuka prečno povezujejo preko žveplovih atomov, pri čemer se tvori mrežasta struktura – guma.
- leta 1888 J. Dunlop začne s serijsko proizvodnjo pnevmatik (močno poraste povpraševanje po naravnem kavčuku)
- leta 1912 – Nemčija; Osnova za tehnično pridobivanje PVC
- leta 1928 – Nemčija; Polimerizacija PMMA
- leta 1933 – Anglija; Odkritje LDPE
- leta 1933 – USA: odkritje PA66 (Nylon)
- leta 1936 – Nemčija; Masovna proizvodnja PS (razcvet polimernih materialov po 1. svetovni vojni)
- leta 1953 – Nemčija; Proizvodnja HDPE
- leta 1956 – Nemčija; Proizvodnja PC
- leta 1957 – Nemčija; Proizvodnja PP

PRIDOBIVANJE POLIMERNIH SNOVI

-organske polimerne snovi tvorijo: nemetalni ogljik (C), vodik (H) in kisik (O). Pogosto so prisotni še dušik (N), klor (Cl), fluor (F) in žveplo (S).

-polorganski polimeri vsebujejo še: polmetalni silicij (Si) – silikonski polimeri in bor (B)

-Surovinska baza za pridobivanje polimernih snovi so tiste snovi v naravi, ki vsebujejo našteje sestavne elemente.

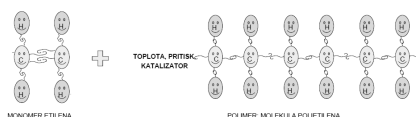
-Umetne polimerne snovi so pridobljene sintetično iz umetnih monomernih substanc, ki jih v nadaljevanju procesa polimeriziramo. Za umetne mase je najpomembnejša nafta.

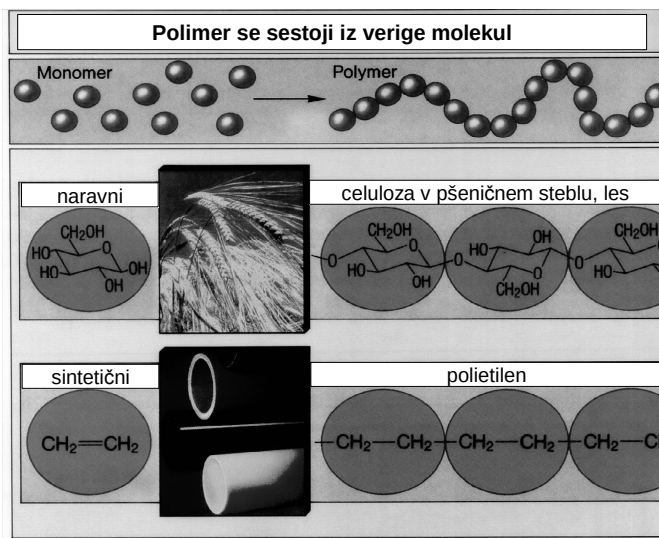
-Nekatere polimerne snovi se nahajajo v naravi kot naravni produkti organskega izvora: celuloza, naravna svila, volna, naravni kavčuk, naravne smole, mleko, kazein, lignin, polisaharidi, škrob, beljakovine, nukleinske kisline - torej snovi, ki so glavnina rastlinskega in živalskega sveta. V naravi so tudi različni naravni anorganski polimeri, najpogostejše silikati.

-Nekatere od teh naravnih polimernih snovi so osnova za pridobivanje **modificiranih naravnih polimerov** za tehnično rabo. Najvažnejši modificirani naravni polimeri so različni celulozni derivati, iz katerih pridobivamo Celuloid, nitrolak, razna vlakna, Vulkanfiber, Celofan, celulozni acetat, celulozni estri, celulozni etri. Nadaljnji modificirani naravni polimeri so kazeinski derivati in derivirani naravni kavčuk.

Pri pridobivanju umetnih polimerih snovi razlikujemo tri vrste reakcijskih procesov:

- Polimerizacija
- Polikondenzacija
- Poliadicija





Kemični elementi v polimernih verigi:

C
H
O
N
Cl
S
F
Si

polimerizacija	• Polyethylene PE, Polypropylene PP, Polybutene PB • Polystyrene PS, Acrylonitrile-butadiene-styrene ABS • Polyvinylchloride PVC, Polymethyl methacrylate PMMA • Polytetrafluoroethylene PTFE, Polyacrylonitrile PAN
polikondenzacija	• Polycarbonate PC, Polyethylene terephthalate PET, • Polyamide PA, Polyurethane PU, Polyimide PI, • Phenol-formaldehyd-resin (smola) PF, • Urea-formaldehyd-resin UF
poliadicija	• Polyurethane PUR, • Epoxy resin EP

PRIDOBIVANJE POLIMERNIH SNOVI

STRUKTURNE OBLIKE

Osnovni strukturni element polimernih snovi je **makromolekula**, ki ima običajno zelo komplicirano prostorsko zgradbo in je zaradi velikega razmerja med debelino makromolekule in njeno veliko dolžino podobna dolgi tanki niti. Zato se te makromolekule pogosto imenujejo nitaste makromolekule. Taka oblika makromolekule da slutiti, da so mehanske lastnosti brizganega izdelka precej odvisne od orientiranosti teh molekul.

Makromolekula je produkt polimerizacije, to je kemičnega procesa, pri katerem se molekule posameznih sestavin-monomerov vežejo ena na drugo v dolgo verigo-nitasto makromolekulo.

Pri termoplastih vsebuje makromolekula do 10^6 atomov in ima dolžino 10^{-6} do 10^{-3} mm. Da dobimo tehnično uporabno polirno snov, mora makromolekula vsebovati vsaj 1000 monomernih molekul, lahko pa je to število tudi več 100 000.

Število monomernih molekul v makromolekuli predstavlja stopnjo polimerizacije. Stopnja polimerizacije je zelo kontrolirana veličina in se skupaj z obliko in zgradbo makromolekul usmerja in programira s parametri procesa in raznimi katalizatorji.

Molekularna masa makromolekule je molekularna masa monomere molekule $\times$ stopnja polimerizacije. Tehnično uporabne polimere snovi imajo molekularno maso $M = 10^4$ do 10^7 .

Molekularna masa ima velik vpliv na tehnične in predelovalne lastnosti polimera. Ravno tako je zelo pomembno, da so molekularne mase vseh makromolekul čimbolj enake. Velik raztros vrednosti molekularnih mas povzroča velike predelovalne probleme.

Makromolekule polimernih snovi se med seboj različno povezujejo, tako da so končne lastnosti polimerne snovi močno odvisne tako od strukture same makromolekule, kot tudi od načina medsebojnega povezovanja makromolekul v strukturi polimerov.

POLIMERNI MATERIALI

9/62

STRUKTURNE OBLIKE

Glede na način medsebojnega povezovanja makromolekul v strukturi polimerov delimo polimerne materiale na termoplaste, duroplaste in elastomere.

Termoplasti (thermos = toplo)



So linearni ali razvejani polimeri, ki se pri zvišani temperaturi lahko poljubno oblikujejo. Od tod ime "termoplastičen". Pri prekoračitvi temperature taljenja postane polimer tekoč in ga lahko vbrizgnemo v kalup. Po ohladitvi otrdi in obdrži obliko kalupa. Proces je reverzibilen. Posamezne makromolekule med seboj niso povezane in talina ima lastnost fluida. Snov se lahko večkrat topi in ponovno vliva v kalupe, pri čemer se lastnosti snovi ne spremenijo. Tu gre za čisto fizikalni proces brez kemične pretvorbe in zamrežitve.

TERMOPLASTI (plastomeri), ki so sestavljeni iz nezamreženih makromolekul. Pri segrevanju postanejo plastični, zato jih lahko preoblikujemo.
Lahko so amorfni ali delno kristalni.

POLIMERNI MATERIALI

10/62

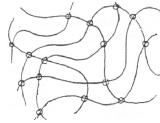
STRUKTURNE OBLIKE

Duroplasti (duros = trd)



Pri duroplastih se preoblikovanje opravi samo enkrat. Ko se pri termoreaktivni snovi pod vplivom visoke temperature sproži kemična reakcija, pri kateri snov polimerizira, se makromolekule, ki so med seboj mrežasto prepletene, čvrsto združijo na zelo kratkih razdaljah v toge, trde členkaste spoje, tako da je celotno telo ena sama, velika, prostorsko mrežena, trdna makromolekula z amorfno strukturo. To jim daje veliko trdnost in obstojnost oblike (od tod ime "duroplast"). Ta vez se več ne sprostí niti pri segrevanju. Zato so te snovi po reakciji nerazstavljive in se razkrojijo šele pri sežigu. Duromeri so močno zamrežene makromolekule. So trdi in krhki.

Elastomeri



Pri elastomerih se nitaste makromolekule kavčuka med vulkanizacijo na redkih mestih elastično povezujejo. Ta elastična vez omogoča veliko raztegljivost snovi. Kljub veliki elastičnosti teh členkastih vezi pa molekule niso razdružljive in je ponovna taljivost tako kot pri duroplastih nemogoča. Tudi pri teh snoveh je proces ireverzibilen. Snov se pri segrevanju ne tali in se razkroji šele pri sežigu.

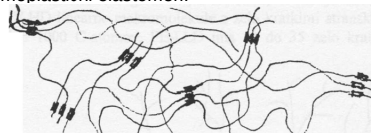
Iz plastičnega kavčuka dobimo elastično gumo, ki se pod mehansko obremenitvijo elastično preoblikuje, pri razbremenitvi pa se povrne v prvotno obliko, brez trajne plastične deformacije.

STRUKTURNE OBLIKE

Pri elastomerih je število veznih točk merilo za elastičnost: malo veznih točk-mehki materiali, veliko veznih točk-trdi materiali. Struktura elastomerov je amorfna.

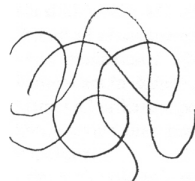
Popolnoma nove strukturne oblike dobimo z različnimi mešanici osnovnih polimerov. Tako nastanejo različne legure ali blendi in pa posebna oblika termoplastov- termoplastični elastomeri.

Struktura termoplastičnega elastomera



Termoplastični elastomeri so snovi novega časa, s katerimi so hoteli zapolniti vrzel med termoplasti in klasičnimi elastomeri s tem, da bi pridobili snovi s termoplastičnim značajem predelave in fizikalnimi lastnostmi gume. Vendar TPE mase niso tako termično in dinamično vzdržljive, kot so klasični elastomeri.

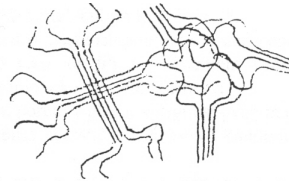
Glede na medsebojno urejenost makromolekul imamo amorfno in delnokristalinično strukturo.



Amorfa struktura pri linearnih makromolekulah



Amorfa struktura pri razvejanih makromolekulah



Delnokristalinična struktura

STRUKTURNE OBLIKE

Amorfno strukturo tvori skupaj nitastih makromolekul, ki vdirajo ena v drugo brez pravega reda. Posledica tega je velik medmolekulni prostor, zaradi česar so taki materiali večinoma popolnoma transparentni.

Pri delnokristaliničnih materialih se del makromolekul združuje v kristale, v katerih se makromolekule razvrščajo ena poleg druge v urejenem stanju, del pa tvori amorfno strukturo, ki je obkrožena z urejenimi kristaliti. Enake makromolekule lahko pripadajo tako amornim, kot tudi kristaliničnim segmentom. Popolna kristalinična struktura je težko dosegljiva, ker stranske molekulske veje motijo popolno urejenost.

Glede na obliko makromolekul imamo linearne in razvejane makromolekule

a) Linearne makromolekule



V primeru, ko se molekule združujejo v vrsto ena poleg druge na dveh reaktivnih mestih v makromolekule, nastanejo polimeri z linearno strukturo makromolekul brez stranskih verig. Če se tvorijo zelo kratke stranske veje in če jih ni veliko, ne motijo linearni značaj makromolekule.

b) Razvejane makromolekule

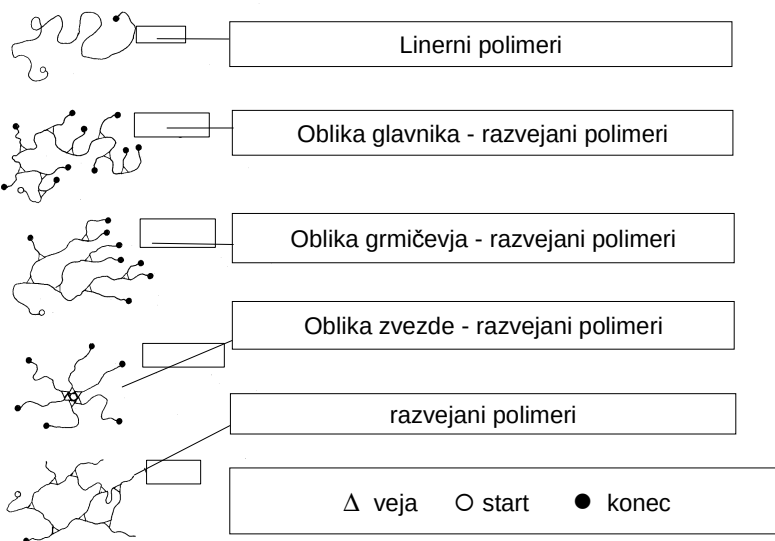


V primeru, ko posamezni monomeri reagirajo med seboj na več kot dveh mestih in tvorijo dolge stranske veje, nastajajo razvejane makromolekule polimerov, ki imajo glede na linearne makromolekule drugačne termoplastične karakteristike. Razvejane makromolekule imajo lahko obliko glavnika ali obliko grmičevja (PE-LD).

POLIMERNI MATERIALI

13/62

STRUKTURNE OBLIKE



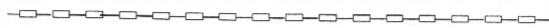
POLIMERNI MATERIALI

14/62

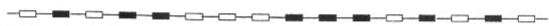
STRUKTURNE OBLIKE

V odvisnosti od tega, ali nastopajo pri polimerizaciji enake ali različne molekule različnih snovi, govorimo o homopolimerih ali kopolimerih.

a1). homopolimer



a2). random-kopolimer



a3). blok-kopolimer



a4). alternirajoči kopolimer



Na sliki - a2), a3), a4) so prikazane različne možnosti vezave molekul pri kopolimerih. Primer a1 prikazuje zgradbo homopolimera z linearno strukturo.

Primer a2 prikazuje polimerizat, kjer se dodani monomer razporedi v glavni verigi osnovne makromolekule brez pravega reda. Take kopolimere imenujemo statistično neurejene Random-kopolimeri.

Primer a3 prikazuje tako imenovani blok-kopolimer, pri katerem se daljši konci enega polimera nadomestijo z drugim polimerom z namenom, da pridobimo določene posebne lastnosti novega kopolimera.

Primer a4 prikazuje enakomerno urejen kopolimer, pri katerem si delci makromolekul dveh polimerov sledijo izmenoma en za drugim in se zato imenujejo alternirajoči kopolimeri.

POLIMERNI MATERIALI

15/62

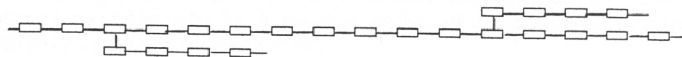
STRUKTURNE OBLIKE

Primer b1 prikazuje makromolekulo razvejanega homopolimera

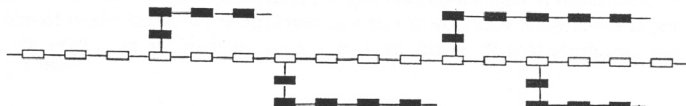
Primer b2 prikazuje makromolekulo razvejanega kopolimera, pri katerem se na glavno verigo enega polimera na mestih aktivnih grup pripoji stranska veriga drugega polimera.

Ta tehnika omogoča raznovrstne kombinacije spajanja sicer nezdružljivih polimerov, s čemer pridobivamo umetne snovi najraznovrstnejših lastnosti.

b1). razvejani homopolimer



b2). razvejani-pripojeni-kopolimer



POLIMERNI MATERIALI

16/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Lastnosti polimernih materialov so zelo odvisne od njihove strukture, ki je pogojena s strukturo same makromolekule, kot z načinom medsebojnega združevanja makromolekul.

Glede na način združevanja polimernih makromolekul delimo polimerne snovi na:

- termoplaste,
- duroplaste,
- elastomere.

Makromolekule termoplastov med seboj niso spojene, kar daje tem snovem ugodne predelovalne lastnosti.

Makromolekule elastomerov in duroplastov so na večih mestih med seboj spojene, kar onemogoča vnovično predelavo.

Število veznih mest pomeni stopnjo zamreženosti po predelavi in je regulirana procesna veličina.

Z večanjem stopnje zamreženosti raste trdnost, togost in temperaturna odpornost.

Struktura elastomerov in duroplastov je amorfna.

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Glede na možnost tvorbe kristalinične strukture ločimo dve osnovni grupi termoplastov:

- amorfni termoplasti, ki ne morejo tvoriti kristalinične strukture

Amorphous

- delnokristalinični termoplasti, ki lahko tvorijo kristalinično strukturo

Crystalline

Amorfni termoplasti

Dolge in močno razvejane makromolekule z zelo nesimetričnimi stranskimi skupinami se pri ohlajanju taline med seboj prepletejo in tvorijo neurejen klopčič, od tod naziv amorfni termoplasti.

Te prepletene makromolekule so precej razmaknjene ena od druge, ker jih razvejanost onemogoča zblizjevanja in tvorbo kristalinične strukture.

Pojav povečane prostorske razmaknjenosti razvejanih makromolekulnih verig onemogoča tvorbo kristalnih grup, rezultira pa veliko svetlobno prepustnost in s tem veliko transparentno (PMMA).

Pri amorfni materialih so trdnostne lastnosti izotropne, kar pomeni da so v vseh smereh enake.

Glavne karakteristike amorfni termoplastov so:

- dimenzijska stabilnost do temperature steklastega prehoda T_g
- odpornost proti plazenju, odpornost proti tlačnim obremenitvam,
- občutljivost na vpliv zareze, omejena kemična odpornost, možna visoka transparentnost.

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Delnokristalinični termoplasti

Pri termoplastih s simetrično zgradbo makromolekul je možnost urejene kristalizacije pri ohlajevanju taline zelo velika, ni pa možna 100% kristalizacija, zato se ti polimeri imenujejo delnokristalinični polimeri.

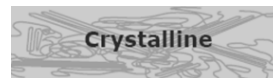
Zaradi medsebojne bližine nitastih makromolekul so sekundarne medmolekularne sile še toliko večje, kar povečuje tendenco tvorjenja kristalinične strukture.

Taki materiali so koščeno trdi in žilavi (PA, PUR). Delnokristalinični materiali so v urejenem (kristaliničnem) delu togi, v neurejenem (amorfnem) delu pa elastični. Take snovi so običajno motnega videza, delno prosojne, po mehanskih lastnostih pa se precej razlikujejo od amorfni mas. Predvsem so veliko **bolj žilave, togost in trdota pa je manjša**.

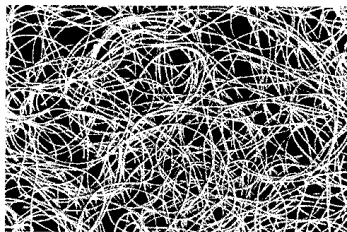
Pri delnokristaliničnih materialih imamo pojav anizotropnosti, kar pomeni, da so fizikalne lastnosti v različnih smereh različne. To izhaja iz morfološke (oblikovne) strukture, ki je vedno nekoliko nehomogena zaradi nehomogene tvorbe kristalinitov glede na število, obliko, velikost in porazdelitev. Ta nehomogenost je posledica različnega gradijenta ohlajanja in različne temperature v masi med procesom predelave, kar pomeni da imajo pogoji predelave velik vpliv na strukturo in lastnosti polimera.

Glavne karakteristike delnokristaliničnih termoplastov so:

- kemična odpornost
- odpornost na utrujanje
- dobre lastnosti tečenja
- odpornost proti lomu
- slaba odpornost proti tlačnim obremenitvam



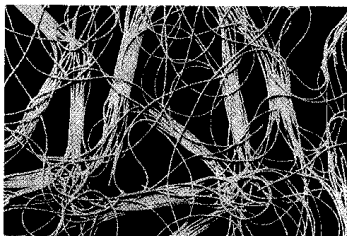
VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV



amorph

amorfni termoplasti

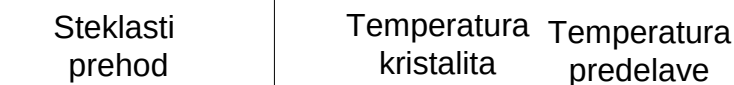
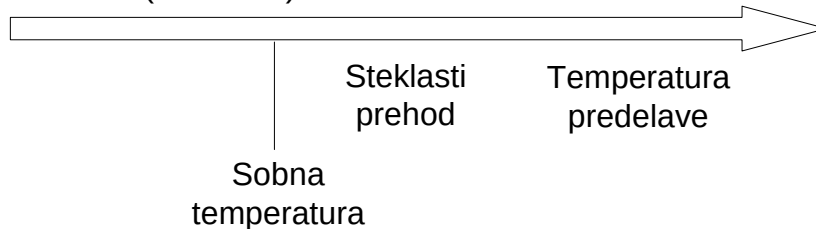
- ☐ Naključna molekularna struktura; transparentni
- ☐ Močna prepletenost verig
- ☐ Široko področje taline
- ☐ Primeri: PS, PMMA, PC, ABS, PVC, PPO



delnokristalinični termoplasti

- ☐ Amorfnost in kristalinična področja, transparentni ali netransparentni
- ☐ Močna prepletenost verig samo v amorfnosti
- ☐ Tvorba kristalov
- ☐ Ozko področje taline
- ☐ Primeri: PE, PP, PA, POM, PET/PBT, PPS, TPE

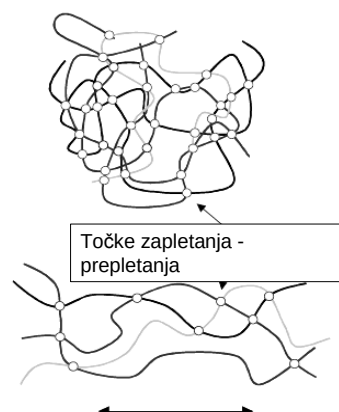
Amorfni (Polistiren)



Delnokristalinični (Polipropilen)

Polimerne molekule v statičnem stanju:

- Polimerne verige so zelo skrivljene strukture - z vdíranjem v druge polimerne verige tvorijo zapletene polimerne molekule
- Točke zapletanja delujejo začasno kot presečiščne točke
- Visko-elastično obnašanje je rezultat strukture
 - Dolgotrajna deformacija (viskozna deformacija)
 - Kratkotrajna deformacija (elastična deformacija)
 - Viskozni in elastični modul je odvisen od gostote prepletenosti

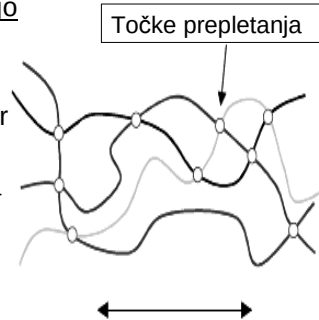


Vir: E. Waßner, Rheologische Grundlagen für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen, Elastogran GmbH, Lemförde, Deutschland

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Polimerne molekule pri zunanji obremenitvi

- Skrivljene prepletene strukture polimernih molekul so raztegnjene pri zunanji obremenitvi ali med strižnim tokom, kar povzroči orientacijo polimerne verige v smeri sile
- Molekularna prepletenost otežuje orientacijo
- Večja kot je gostota prepletenost, večji je upor na tok/orientacijo
- Kratkotrajno raztezanje – majhna deformacija (podobna elastični deformaciji)
- Dolgotrajno raztezanje – zmanjšanje molekularne prepletenosti – zmanjšanje viskoznosti (dobra zmožnost tečenja)



Vir: E. Waßner, Rheologische Grundlagen für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen, Elastogran GmbH, Lemförde, Deutschland

POLIMERNI MATERIALI

23/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Lastnosti ki so pogojene z obliko in kristalizacijo so še naslednje:

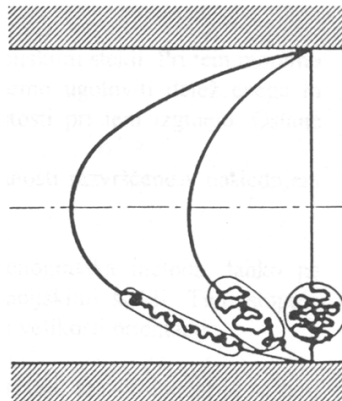
d1). Stopnja kristaliničnosti

Stopnja kristaliničnosti pri delnokristaliničnih materialih je zelo odvisna od razvejanosti makromolekul.

Poleg oblike makromolekul je odločilno za kristalizacijo tudi zmožnost tvorbe kristalnih zametkov in hitrost tvorjenja kristalov. To dosežemo z odgovarjajočimi dodatki. Kristalizacija poteka tudi v odvisnosti od procesnih veličin (hitrosti, tlaki, temperature, časi). Čim večja je gibljivost molekul (zaradi višje temperature) in čim več je na razpolago časa, višjo stopnjo kristaliničnosti dobimo.

d2) Orientiranost makromolekul in polnil

V mirujoči talini ležijo nitaste makromolekule v neurejenem klopčastem stanju. Pri premikajoči talini se molekule zaradi velikih strižnih sil med posameznimi plastmi raztegnejo in usmerijo v smer tečenja in v takem stanju del molekul zamrzne. Drugi del pod vplivom trenutne relaksacije zgubi orientiranost. Ostanek orientiranosti, ki je po preseku pretoka različen, ostane zamrznjen v izdelku tudi po razkalupljenju. Največja orientiranost je v plasteh v bližini stene kalupa, ker je ravno na površini prisotna največja hitrost hlajenja in največje napetosti pomika. Močna orientiranost je prisotna zlasti pri tenkostenskih izdelkih in na mestih, kjer masa teče skozi ožine, kot je npr. dolivna odprtina. Tu so prečne sile najmočnejše in prisiljujejo nitaste makromolekule, da se razvrščajo v smer tečenja.



POLIMERNI MATERIALI

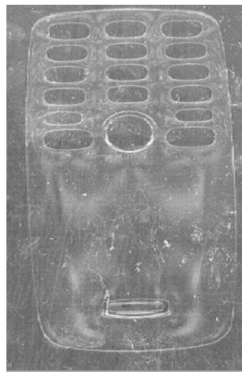
24/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

d3) Notranje napetosti zaradi neenakomernega hlajenja

Te napetosti zaradi neenakomernega hlajenja so posledica temperaturnih razlik med posameznimi področji na površini kalupa in temperaturnih razlik med površinskim slojem in jedrom mase. Temperaturna razlika pogojuje tudi različne gostote mase v posameznih slojih.

Med temi sloji se pojavljajo večje ali manjše napetosti. Te napetosti so toliko manjše, kolikor bližja je temperatura kalupne površine temperaturi steklastega prehoda taline.



brizgan izdelek



po relaksaciji 130°C, 30 min

POLIMERNI MATERIALI

25/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Ugotavljanje notranjih napetosti

Ugotavljanje prisotnosti notranjih napetosti je ena od metod hitrega ugotavljanja kvalitete izdelka.

Pri transparentnih izdelkih se napetosti ugotavljajo s parom prekržanih polaroidnih filtrov in iz barvnih tonov ugotavljamo velikost prisotnih napetosti.

Ker se s polaroidnimi filtri zelo dobro zazna tudi molekularna orientiranost, je težko določiti, kakšen delež imajo notranje napetosti in kakšen delež ima molekularna orientiranost.

V praksi se polaroidni filtri uporabljajo predvsem za ugotavljanje orientiranosti (barve, ki se kažejo, so od najnižje do najvišje stopnje orientiranosti razvrščene v naslednjem zaporedju: črna, siva, bela, rumena, rdeča, plava - roza, zelena), za ugotavljanje drugih notranjih napetosti pa se bolj uporabljajo testi s topli.

Pri tem gre za pospešeno sprožitev pojava lasastih razpok. Ta test je primeren za vse materiale - tudi za netransparentne. Topila so različna: alkohol, N-heptan, izopropanol, etanol in drugi.

Napetostne razpoke se pojavijo v pravokotni smeri na napetosti, ki vladajo v izdelku - bodisi kot lastne napetosti povzročene pri tehnoloških procesih predelave in obdelave (te napetosti so največkrat natezne), ali zunanje napetosti, ki so posledica zunanjih obremenitev.

Razpoke se tvorijo v primeru delovanja agresivnih medijev na površini izdelka. Te razpoke so v bistvu zajede, ki nastajajo zaradi razpada ali raztopitve monomernih delcev ali nečistoč, ki so v polimeru. Razpoke nastajajo tudi zaradi medsebojnega zdrsa plasti polimera, ki so pod obremenitvijo in na katere še dodatno delujejo agresivni činitelji. To vodi k lomu izdelka.

POLIMERNI MATERIALI

26/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Vpliv materiala izdelka na skrčitev

Skrčitev je zelo odvisen od materiala, moramo razlikovati krčenje amorfni in krčenje delnokristaliničnih materialov.

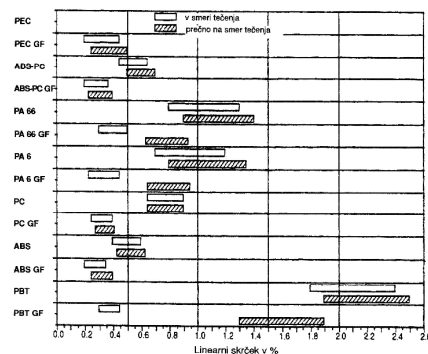
Amorfni materiali, kot so PS, ABS, PMMA, PC in drugi imajo sorazmerno majhen skrčitev od **0,2 do 0,9 %**. Ker imajo amorfni materiali **izotropni značaj**, kar pomeni, da imajo v vseh smereh enake lastnosti, se krčijo v vseh smereh skoraj enako. To dejstvo znatno olajša določitev mer kalupne votline.

Amorfni materiali polnjeni s steklenimi vlakni niso več izotropni, saj se zaradi usmerjenosti steklenih vlaken med brizganjem zgodi to, da je skrčitev v vzdolžni smeri vlaken-torej v smeri brizganja manjši, kot pa je v prečni smeri (pravokotno na smer brizganja). Te razlike so pri polnjenih amorfni materialih sorazmerno majhne.

Čisto drugače se vedejo delno kristalinični materiali kot so PA, PBT, PET POM in drugi, ki imajo izrazit anizotropni značaj. Anizotropnost se še drastično poveča pri ojačanih delno kristaliničnih materialih in je skrčitev v smeri orientiranosti steklenih vlaken bistveno manjši od prečnega skrčeka. Zato je pri teh materialih težko določiti pravi skrčitev.

Računalniške simulacije krčenja so nam lahko pri takih materialih v veliko pomoč.

	amorfni		delnokristalinični	
	neojačani	ojačani	neojačani	ojačani
skrčitev-vzdolžni	manjši	manjši	manjši	veliko manjši
skrčitev - prečni	večji	večji	večji	večji

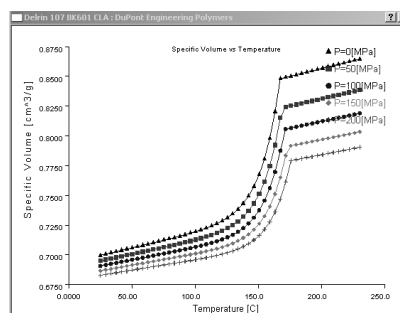
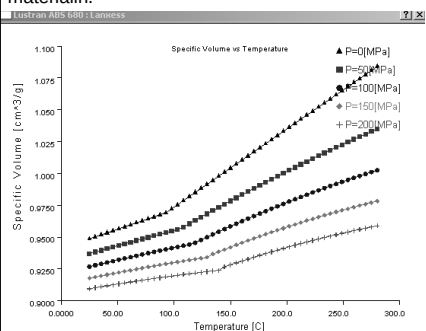


POLIMERNI MATERIALI

27/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Obe vrsti materialov amorfni in delnokristalinični kažeta v področju taline linearno odvisnost specifičnega volumna taline od temperature. Precejšnja razlika pa je v področju strjevanja. Zaradi kristalizacije delnokristaliničnih materialov med ohlajanjem taline v orodju, se talina močno skrči. Specifični volumen pada z zniževanjem temperature eksponentialno, medtem ko ohranijo amorfni materiali linearno odvisnost med v in T tudi v področju strjevanja. To dejstvo je vzrok za veliko večji skrčitev delnokristaliničnih materialov, kot pa je pri amorfni materialih.



Glede na dogajanja pri ohlajanju in krčenju taline amorfni in delnokristaliničnih materialov, morajo biti tudi pogoji predelave prilagojeni zakonitostim, ki jih vevajo strukturne značilnosti obeh vrst materialov. $p-v-T$ -diagram prikazuje odvisnost specifičnega volumna od tlaka in temperature.

Pri hlajenju taline po izobari pridemo do prelomne točke, ki predstavlja **točko steklastega prehoda T_g** pri amorfni materialih in **točko taljenja in začetek kristalizacije T_m** pri delnokristaliničnih materialih

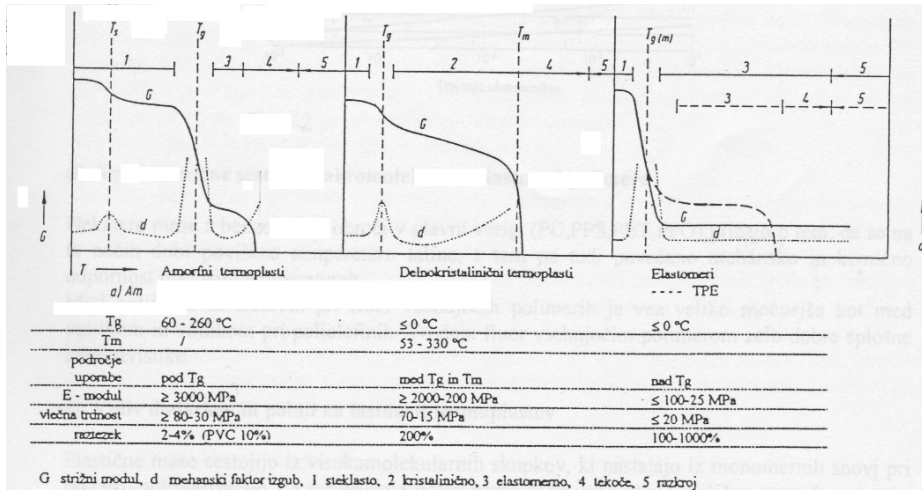
POLIMERNI MATERIALI

28/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Vpliv amorfne oz. delnokristalinične strukture na mehanske in termične lastnosti

Visokomolekularni polimeri kažejo pri mehanski in termični obremenitvi izrazite viskoelastične karakteristike in sicer, da so v enem delu elastične reverzibilne in v enem delu viskozne plastične ireverzibilne. E-modul, strižni modul in s tem vse ostale mehanske lastnosti so zelo odvisne od temperature in časa delovanja. Za raziskavo viskoelastičnih stanj polimera v odvisnosti od temperature služi torzijskonihajni preizkus po DIN 53445



POLIMERNI MATERIALI

29/62

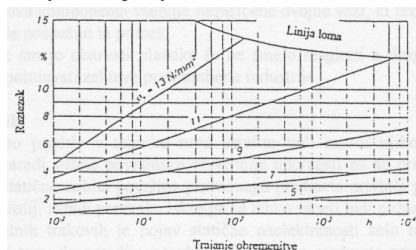
VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Pri zelo nizkih temperaturah so makromolekule zamrznjene v zelo stisnjem stanju. Polimeri so v tem stanju togi, trdi in stekleno krhki. Pod vplivom naraščajoče temperature se makromolekule razpletejo in polimer postane manj tog in krhek, dokler v enem omejenem temperaturnem področju imenovanem "temperatura steklastega prehoda- T_g " ne popustijo vezi med makromolekulami. Temperatura T_g je odvisna od moči sekundarnih sil. Čim večje so te sile, višja je T_g . Iz slike je razvidno, da je temperatura steklastega prehoda tista temperatura, pri kateri je faktor mehanskih izgub maksimalen.

Pri amornih masah je temperatura T_g obenem tudi zgornja meja temperature uporabe amornega termoplasta.

Pri delnokristaliničnih materialih je temperatura T_g spodnja meja uporabnosti kristaliničnega materiala, saj prehaja material iz krhkega v uporabno elastično področje. To področje uporabnosti je vse do temperature T_m , ko strižni modul G naenkrat strmo pade. Torzijsko izmenični preizkus je kratkotrajen preizkus in nam zato ne pove vsega o dejanskem obnašanju termoplastičnih mas.

Dolgotrajni preizkus na obremenitev pa nam pokaže, da so mehanske lastnosti odvisne ne le od temperature, temveč tudi od časa delovanja obremenitve. Pri tem se soočimo s pojmom plazjenja pri konstantni obremenitvi in temperaturi preizkušanca. Raztezek se povečuje s časom delovanja obremenitve, dokler ne nastopi pretrganje. Različne mase se zelo različno odzivajo na dolgotrajno obremenitev-mehansko-časovno-temperaturno.



POLIMERNI MATERIALI

30/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Vpliv dodatkov in polnil na lastnosti termoplastov

Plastične mase se stojijo iz visokomolekularnih skupkov, ki nastajajo iz monomernih snovi pri procesu polimerizacije.

Za izvajanje polimerizacije se uporabljajo različne **pomožne snovi-iniciatorji**. Ti so običajno kemično spojeni z nastalo plastično maso in ne migrirajo na površino izdelka.

V fazi kompaundiranja se primešajo k osnovnemu polimeru še dodatne snovi, (mehčala, stabilizatorji itd.), ki naredijo polimere za uporabne polimerne materiale.

Nekatere od teh snovi, pa tudi polimeri sami, so lahko zdravju škodljive (zlasti pri zgorevanju). Zato moramo za vse plastične materiale, ki vstopajo v tehnološki proces, pridobiti od proizvajalca ustrezen certifikat o zdravstveni in ekološki neoporečnosti. Če pa so snovi nevarne, moramo pridobiti navodila, kako ravnati s takimi snovmi.

Dodatne snovi delimo na:

funkcijske dodatke (aditive)

polnila oziroma ojačitvene snovi.

Funkcijski dodatki

1. Antioksidanti

Ti dodatki povečujejo življenjsko dobo umetnih snovi, s tem da upočasnijo ali popolnoma preprečijo oksidacijsko razgradnjo polimera (poliolefini, ABS, SB)

POLIMERNI MATERIALI

31/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

2. Antistatiki

Umetne snovi so prodrle v tehniko med ostalim tudi zaradi njihovih dobrih izolacijskih lastnosti. Prav zaradi velike površinske električne upornosti pa se pri predelavi ustvari velik statični naboj. Statično nabita površina plastičnega predmeta privlači prašne delce, preprečuje ločevanje plasti folij, zaradi preskoka iskre pa se lahko zaneti tudi požar, ali pride do eksplozije.

Bistvo delovanja antistatikov je v tem, da naredijo površino plastičnega predmeta prevodno, da naboj razdeli enakomerno po površini ter ga odvede na vlažen okoliški zrak. Antistatiki imajo kratkotrajni ali dolgotrajni učinek. Imamo notranje in zunanje antistatike.

Posebne vrste notranjih antistatikov so grafit, saje, metali, ki ne migrirajo na površino, ampak so enakomerno razporejeni v masi in jo naredijo prevodno v celotnem preseku. Za tehnične artikle je taka vrsta antistatikov najbolj primerna.

3. Dodatki za samogasnost

Imajo nalogo povišati temperaturo vžiga, kakor tudi upočasniti ali zmanjšati gorljivost plastičnih mas. Ti dodatki so organski in anorganski.

4. Barvila

Barvila za plastične mase so posebno pripravljene netopni anorganski in organski pigmenti. Le majhen delež predstavljajo barvila, ki so topljiva v plastiki. Pri izbiri barvila je važno vedeti, ali je združljiv z maso, ki jo hočemo pobarvati. Za barvanje plastike so pripravljene različni barvni koncentracije. Najbolj primerni so v obliki granulata (masterbatch), ali v obliki drobnih zrn (Holcobatch). Dobavljivi so tudi v obliki tekočin, past in v prašni obliki.

- bela: titandioksid, cinkoksid - črna: železov oksid-črni
- rumena: kadmij-rumen, krom-rumen, železov oksid-rumen - rjava: železov oksid-ljav, cinkferit-ljav
- rdeča: železov oksid-rdeč, kadmij-rdeč - zelena: kromoksid-zelen, kobalt-zelen
- plava: kobalt-plav

POLIMERNI MATERIALI

32/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

5. Maziva

Maziva se dodajajo umetnim masam, da izboljšamo drsnost in zmanjšamo obrabo plastičnih delov. Posebna kategorija maziv so dodatki za boljše ločevanje izdelka od kalupa pri snemanju.

6. Nukleidi

Imajo nalogo, da pri delnokristaliničnih materialih izboljšajo stopnjo kristaliničnosti ter povečujejo hitrost kristalizacije in strjevanja. Zato so ciklusni časi lahko krajši. Negativna lastnost nukleidov je njihov vpliv na barvila in zato ne dosegamo čistih barvnih tonov.

7. Metali in metalni oksidi

Te dodatke dodajamo plastičnim masam, da jim izboljšamo električno in toplotno prevodnost.

8. Dodatki za povečano udarno žilavost

So žilave polimerne snovi, ki zahvaljujoč svoji nižji Tg krhke polimere tako modificirajo, da ostanejo žilavi tudi pri nizki temperaturi.

9. Stabilizatorji

Polimeri so podvrženi oksidaciji. Ta škodljiv pojav, ki povzroči razkroj makromolekule, je posledica delovanja visoke predelovalne temperature pa tudi UV-žarkov pri eksploataciji.

10. Ostali funkcijski dodatki

aktivatorji: za sprožitev polimerizacije; emuigatorji: preprečujejo površinske napetosti sredstva za boljše tečenje; sredstva za boljše snemanje iz kalupa; antiblok sredstva: za preprečevanje lepljenja folij; antislip sredstva: proti zdrsu (folije za izdelavo vreč) trdilec: za sprožitev reakcije; utrjevalec: vezna sredstva med posameznimi komponentami; inhibitorji: sredstva za preprečevanje oziroma prekinitev polimerizacije LP-aditivi: (PS ali PMMA za preprečevanje velikih skrčkov UP in EP smol, antimikrobna sredstva: proti algam, plesni ...; fotoiniciatorji: za sprožitev reakcije (z UV žarki)

POLIMERNI MATERIALI

33/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Polnila in ojačitvene snovi

1. Polnila

Polnila so organske ali anorganske snovi največkrat v prašnati ali drobnnozmatni obliki, ki se običajno dobro sprimejo z osnovnim plastičnim materialom. To vezavo še povečamo z različnimi dodatki za boljše oprijemljivost. Pogosto omogočajo celo kemično povezavo med polnilom in osnovnim materialom, kar še izboljša končne lastnosti plastičnega materiala.

Od organskih polnil so najpogostejša celulozna moka in kavčuk.

Od anorganskih polnil so najpogostejša sledeča:

- aluminijeve spojine: aluminijev hidrat, elektrokorund
- barijeve spojine: barijev ferit
- karbonati: kalcijev karbonat (kreda), magnezijev karbonat
- silikati: kaolin, magnezijev silikat (talk), glinenec, sljuda, silikatne kroglice (steklene kroglice), kalcijev silikat

2. Ojačitvene snovi

So organska in anorganska (mineralna in metalna) ter naravna in sintetična vlakna, ki jih dodajamo plastičnim masam, da izboljšamo njihove fizikalne lastnosti. Vlakna so lahko kratka ali dolga.

- **naravna organska vlakna**: lesna vlakna, celulozna vlakna

- **sintetična organska vlakna**: poliakrilnitrilna, poliesterska, poliamidna, polivinilalkoholna

- **naravna anorganska vlakna**: azbestna vlakna so najstarejša, ki pa se ne uporabljajo več in jih nadomeščajo sintetična vlakna

- **sintetična anorganska vlakna**: steklena, ogljikova, metalna vlakna, Whisker vlakna

Poleg pozitivnega učinka ojačitvenih snovi na fizikalne lastnosti je omeniti tudi negativni vpliv na predelovalne pogoje. Predvsem nekatera vlakna povzročajo abrazijo, vsa pa povzročajo anizotropnost (različno krčenje glede na smer tečenja taline in s tem v zvezi povečana možnost zvijanja)

POLIMERNI MATERIALI

34/62

VPLIV STRUKTURE NA LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Splošni vplivi strukture

a) Vpliv strukture na odpornost proti kemikalijam

Je predvsem odvisna od kemične strukture polimera. Termoplasti so odporni proti kislinam in lugom. **Polarne mase (PMMA, PC, PA) so neodporne na polarna topila. Nepolarne mase (PE) so neodporne na nepolarna topila (nepolarni benzol).**

b) Vpliv strukture na prepustnost plinov in par

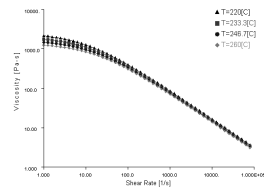
Za razliko od metalov termoplasti prepuščajo pline in pare. Pri tem velja načelo: podobno prepušča podobno. Voda in vodna para kot polarni medij lahko pronica skozi polarne polimere (PA), medtem ko skozi PE in PP kot nepolarne snovi voda ne pronica. Za splošno preprečevanje prepustnosti uporabljamo večplastne folije (barierne folije).

c) Vpliv strukture na reološke značilnosti

Pomembna osnova za predelavo je poznavanje reoloških značilnosti. Ena od teh je viskoznost. Viskoznost taline je funkcija strižne hitrosti in temperature. Viskoznost " η " je definirana kot merilo za upor pri tečenju taline in je predstavljena z razmerjem med strižno napetostjo pomika majhnega masnega delca in strižno hitrostjo tega masnega delca.

Strižna hitrost " D " je razmerje med hitrostno diferenco dveh stranic majhnega masnega delca ΔV in medsebojne razdalje teh dveh stranic " Δh "

$$\eta = \tau / D$$
$$D = \Delta V / \Delta h$$



Indeks tečenja
(Melt Flow Index)
(MFR/MFI)

POLIMERNI MATERIALI

35/62

SPLOŠNE LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Plastični materiali zaradi svojih **SPECIFIČNIH LASTNOSTI** kot so **dobra oblikovalnost** in **lahka predelava** čedalje bolj izpodrivajo klasične materiale kot so kovine, steklo, les, papir, usnje, naravne tkanine itd.

Plastični materiali so našli svoje mesto povsod tam, kjer ne nastopajo ekstremni eksploatacijski pogoji (**visoke temperature** in **zelo visoke mehanske obremenitve**). Zaradi majhne teže se čedalje več uporabljajo v avtomobilski, letalski industriji, pri proizvodnji gospodinjskih aparatov ...

Plastični materiali **ne korodirajo**, kar jim nudi širok spekter uporabnosti na prostem.

Odlikuje jih tudi **velika transparentnost**.

Imajo odlične električne, zvočne in toplotne izolacijske karakteristike.

Zaradi fiziološke neoporečnosti se veliko uporabljajo v prehrabeni in farmacevtski industriji. Pri tem moramo vedeti, da le niso vsi materiali primerni za tovrstno uporabo.

OMEJITVENI FAKTORJI pri uporabi plastičnih materialov so:

- relativno **nizka trdnost** in **nizek modul elastičnosti** (brez ojačitvenih dodatkov),
 - sorazmerno **velika časovna odvisnost mehanskih lastnosti** (plazenje),
 - **močna temperaturna odvisnost mehanskih lastnosti** (predvsem pri termoplastih).
- neugoden je tudi **velik razteznostni koeficient**.

POLIMERNI MATERIALI

36/62

SPLOŠNE LASTNOSTI POLIMERNIH MATERIALOV

Pri izbiri ustreznega termoplasta vsekakor upoštevamo makromolekulno strukturo in sicer, ali je struktura amorfna, ali delno kristalinična. Glavne karakteristike so:

AMORFNI MATERIALI:

- Dimenzijska stabilnost do temperature steklastega prehoda T_g
- Odpornost proti plazenju
- Odpornost proti tlačnim obremenitvam
- Občutljivost na vpliv zarez
- Omejena kemična odpornost
- Možna visoka transparentnost

DELNOKRISTALINIČNI MATERIALI

- Kemična odpornost
- Odpornost na utrujanje
- Dobre lastnosti tečenja
- Odpornost proti lomu
- Slaba odpornost proti tlačnim obremenitvam

Z večanjem stopnje kristaliničnosti narašča:

- specifična teža, območje taline, vlečna trdnost, E-modul, trdota,
- odpornost proti topilom, neprepustnost za pline in pare

Z večanjem stopnje kristaliničnosti pada:

- odpornost na udarce,
- odpornost proti tvorbi napetostnih razpok,
- transparentnost

POLIMERNI MATERIALI

37/62

RAZDELITEV POLIMERNIH MATERIALOV

1. Generalna razdelitev

- Plastični materiali (termoplasti in duroplasti)
- Guma (gumarska panoga je specifična in zaokrožena celota in se kot tako tudi obravnava ločeno od termoplastov in duroplastov.)

2. Razdelitev glede na izvor:

- Naravne polimerne snovi
- Modificirani naravni polimeri
- Sintetični polimeri

3. Tehnološka razdelitev glede na način predelave

Tehnološko glede na predelavo (pogojeno z medsebojno povezanostjo makromolekul) delimo polimerne materiale na 3 velike skupine in to je tudi glavna razdelitev polimernih materialov.

- Termoplasti
- Duroplasti
- Elastomeri

Strukturna značilnost, ki pogojuje tehnologijo predelave:

- Nezamreženi (termoplasti)
- Zamreženi (duroplasti in elastomeri)

4. Delitev po načinu kemične reakcije-sinteze-pri pridobivanju

- Polimerizati
- Polikondenzati
- Poliadukti

5. Delitev glede na obliko molekul

- Linearni polimeri
- Razevejani polimeri

POLIMERNI MATERIALI

38/62

RAZDELITEV POLIMERNIH MATERIALOV

6. Delitev glede na medsebojno urejenost makromolekul

- Amorfní polimeri
- Kristalinični polimeri

7. Delitev glede na število vrst monomerov

- Homopolimeri
- Kopolimeri
- Terpolimeri

8. K veji termoplastičnih materialov štejemo še dve posebni skupini materialov, izpeljanih iz osnovnih polimerov:

- Polimere zlitine ali blendi
- Termoplastični elastomeri

9. Komericalna delitev glede na namen

- Plastični granulati
- Sintetična vlakna
- Smole, kiti, laki, lepila
- Guma

10. Tehnična delitev po lastnostih

- Navadni polimerni materiali
- Inženirski polimerni materiali
- Visokozmogljivi polimerni materiali

POLIMERNI MATERIALI

39/62

KAKOVOSTNI RANG TERMOPLASTIČNIH POLIMEROV

VRHUNSKI TERMOPLASTI



LNP
Specialties
Extem* TPI
Ultem*PEI
PES, PPSU
PSU

PEEK
PP, PPS
LCP



High Performance
Polymers
<1% >140°C

INŽENIRSKI TERMOPLASTI



Lexan* PC
Noryl*PPO/PS
Cycloy* PC/ABS,
Cyclocac* ABS, Geloy* ASA

Valox*PBT/PET,
Xylex* Xenoy*PC/PBT
Starflam* PA
Noryl* GTX, Noryl* PPX



Engineering Polymers
and Blends
10% <140°C

STANDARDNI TERMOPLASTI



PMMA, SAN
Polystyrene PS
Polyvinyl Chloride PVC

Polyoxymethylen POM
Polyethylene PE
Polypropylene PP



Bulk
Polymers
89% <100°C

Amorphous

Crystalline

Family

POLIMERNI MATERIALI

40/62

POLIOLEFINI PE - POLIETILEN

Polietilen je med vsemi plastičnimi masami na prvem mestu glede na količinsko proizvodnjo.

Povprečne značilnosti polietilena so sledeče:

- nepolaren, kristaliničen, nepropusten za vodo, propusten za pline, ne drži mer, uporabnost do 60 °C, oz. 95 °C za HD-PE, neobstoje na UV in oksidante, težko se lepi in tiska
 - nizka gostota in cena v primerjavi z drugimi umetnimi masami (pod 1 gr/cm³)
 - visoka žilavost in pretržni raztezek - tudi pri nizkih temperaturah
 - zelo dobre električne in dielektrične lastnosti
 - velika odpornost proti kislinam
 - neodporen proti ogljikovodikom
 - zelo veliko udarno žilavost pri nizkih temperaturah, saj je temperatura steklastega prehoda T_g zelo nizka (-80°C).
 - zelo različna odpornost proti pojavu napetostnih razpok; večja se zvečanjem molarne mase;
- pri kopolimerih je večja kot pri homopolimerih - dobre predelovalne in obdelovalne lastnosti

Glavni tipi polietilenov so sledeči:

PE-LD - polietilen nizke gostote; visokotlačni polietilen. Tlak v procesu je 1000 do 3000 bar.

PE-LLD - linearni polietilen nizke gostote

PE-HD - polietilen visoke gostote; nizkotlačni polietilen (procesni tlak je nizek do 50 bar)

PE-MD - polietilen srednje gostote; to je običajno mešanica obeh predhodnih polimerov

PE-MD-HMW - polietilen visoke gostote in visoke molarne mase

PE-HD-UHMW - polietilen visoke gostote in zelo visoke molarne mase. Ta tip polietilena se je do nedavnega lahko predeloval samo s stiskanjem in sintranjem, sedaj pa obstojajo tudi tipi za običajno brizganje.

Gorljivost: Tako kot vsi poliolefini gori PE s svetlim plamenom in močnim odkapljevanjem. Samovžig je pri 350°C. Z dodatki dobimo samogasne tipe.

POLIMERNI MATERIALI

41/62

POLIOLEFINI PE - POLIETILEN

Uporaba:

PE-LD: 73% polietilena se uporabi za izdelavo folij. Najbolj množični izdelki so še naslednji: vreče, mrežaste vreče, torbice, kabli, prevleke cevi, platenke, izolacijske pene.

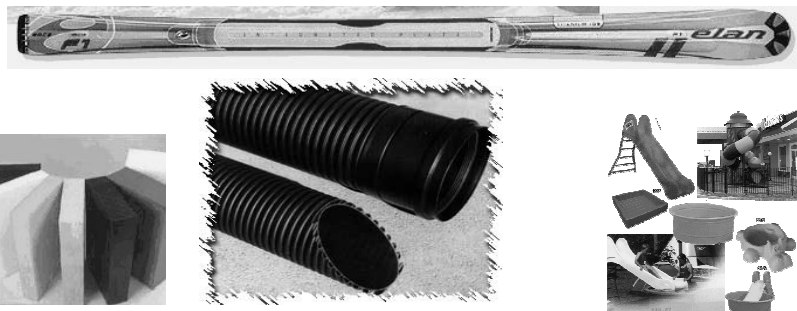
PE-LLD: predvsem za rotacijsko lit

PE-HD: za plastične gospodinjske pripomočke, rezervoarji, avtomobilski rezervoarji za gorivo, smetnjaki, zabojniki, pakirne mrežice, cevi za pitno vodo, cevi za odvodnjavanje 1600 mm (tudi iz navitih trakov), plinovodi, aparati za kemične laboratorije

PE-HD-HMW : pakirne vrečke, zelo tenke in čvrste folije, plošče, profili

PE-HD-UHMW : protiobrabne obloge, dele črpalk, tesnila, obloge smuči, obloge stez za kegljanje, keglji

Trgovska imena: Lupolen, Hostalen, Vestolen, Hipten, Okiten ...



POLIMERNI MATERIALI

42/62

Splošne značilnosti:

- kristaliničen, nepolaren, sijajen, uporaben je do 110 °C

Glede na PE ima PP sledeče splošne lastnosti:

- bolj tog in trden, manj žilav od PE
- nižja gostota (0,895)
- višja temperatura steklastega prehoda
- večje območje taline
- večja temperaturna obstojnost
- večja transparentnost
- PP-kopolimer je pri nizkih temperaturah krhek
- PP-kopolimeri s PE so žilavi pri nizkih temperaturah
- PP je neobčutljiv za tvorbo lasastih razpok
- PP je občutljiv na oksidacijo in žarčenje. Medtem ko se pri PE struktura pod vplivom kisika zamreži, se pri PP razgradi. Zato so potrebni zaščitni dodatki.

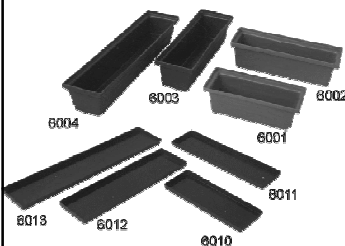
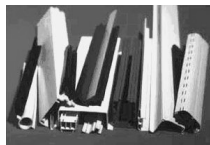
Tipi z večjo molekularno maso so bolj fleksibilni in žilavi.

Tipi z nižjo molekularno maso so trdi, togi in občutljivi na udarce.

Uporaba:

- razni deli pralnih in pomivalnih strojev, ohišja gospodinskih strojkov, injekcije za enkratno uporabo, kovčki, igrače, rezervarji za toplo vodo, folije, vreče, v avtomobilski industriji za notranje dele, odbijače ...

Trgovsko ime: Hostalen PP, Moplen, Daplen, Propaten, Nilene



VINILNI POLIMERIZATI NA OSNOVI STIROLA

PS - POLISTIROL

Splošne značilnosti:

Po proizvedeni količini je na tretjem mestu na svetu za PE in PVC.

Obstajajo različni tipi polistirola glede na posebne zahteve po povečani toplotni odpornosti, togosti, trdoti in žilavosti.

Normalni polistirol ima naslednje karakteristike:

- amorfen
- velika togost in trdota, ki sta običajno povezana s krhkostjo in lomljivostjo
- velika transparentnost in brezbarvnost
- zlahka se predeluje in drži mere - velika merska obstojnost
- uporaben do 70 °C
- zelo dobre električne in dielektrične lastnosti, ker nima nobenih polarno delujočih molekularnih grup
- pičlo vsrkavanje vlage
- sijajna površina
- majhen skrčec
- omejena kemična odpornost, neobstoje v topilih, UV sevanju
- občutljivost na tvorbo napetostnih razpok
- udarno in zarezno občutljiv
- poudarjena občutljivost na pogoje brizganja in oblike izdelka
- nizka cena

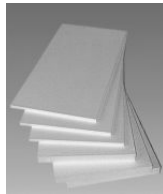
PS - POLISTIROL

Gorljivost: Lahko gorljiv. Gori s svetlim plamenom z veliko saj. Ne kaplja. Vonj je sladkoben.

Uporaba: embalaža za živila, kozmetične in farmacevtske izdelke, jedilni pribor, kuhinjske škatle ...

Trgovsko ime: Edistir, akirol, Styrodur, Vestyron

Modifikacije: Obstaja široka paleta stiroi-homopolimerizatorov, ki so prirejeni glede na posebne zahteve po boljšem tečenju, večji toplotni odpornosti, žilavosti i.t.d.



SAN - STIROL / AKRILNITRIL

Splošne značilnosti: SAN kopolimer vsebuje 24% akrilnitrila.

Splošne lastnosti v primerjavi z normalnim polistirolom so sledeče:

- večja togost, trdota in odpornost na razenje
- večja žilavost
- večja temperaturna odpornost
- večja kemična odpornost, vendar se kljub temu smatra, da je občutljiv na kemikalije
- večja odpornost proti pojavu napetostnih razpok
- nekoliko slabše električne lastnosti
- nekoliko večje vpijanje vlage
- absorbira del UV-žarkov, zato je nekoliko odpornejši od PS

Gorljivost : Gori z močnim sajastim plamenom. Ne kaplja.

Modifikacije:

Normalnemu SAN-u dodajamo do 35% steklenih vlaken. S tem mu bistveno povečamo E-modul, natezno trdnost, temperaturno obstojnost, zmanjša pa se skrček.

POLIMERNI MATERIALI

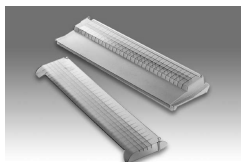
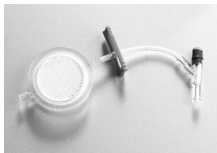
47/62

SAN - STIROL / AKRILNITRIL

Uporaba:

Embalaža za živila, kozmetiko in farmacijo, pretočne regulatorje, gospodinjske aparate, pribor in škatle, ohišja televizorjev, radioaparatorov, domofonov, odsevnikov, tonskih kaset. ..

Trgovsko ime: Kostil, Luran, Vestyron



POLIMERNI MATERIALI

48/62

ABS – AKRILNITRIL/POLIBUTADIEN/STIROL

Splošne značilnosti:

ABS je proti udarcem odporen modificiran stiroi-kopolimerizat.

Sestoji iz dveh komponent. Ena komponenta je kopolimer stirola in akrilnitrila (SAN), druga komponenta pa je fino dispergirani polibutadien kot elastomerna komponenta.

V taki sestavi treh polimerov ima ABS značaj terpolimera. SAN pripomore k večji togosti, trdoti in lažji predelavi, elastomerna komponenta pa pripomore k elastičnosti in žilavosti.

Tipične lastnosti različnih ABS-tipov so sledeče:

- velika trdnost, togost, trdota in odpornostna razenje
- velika udarna žilavost pri nizkih temperaturah
- velika temperaturna odpornost
- sorazmerno majhno vpijanje vode
- velika merska obstojnost
- velika kemična odpornost
- nekoliko večja odpornost proti tvorjenju napetostnih razpok kot pri PS
- ni odporen na atmosferilije zaradi vsebnosti polibutadiena

Gorljivost: ABS gori s svetlečim, sajastim plamenom. Vonj je sladkoben. Diši po zažgani gumi

ABS – AKRILNITRIL/POLIBUTADIEN/STIROL

Uporaba:

zabojniki, ohišja televizorjev, radioaparatorov, svetilk, žarometov, zaščitne havbe, gospodinjski aparati in pribor, igrače, različne tipke ...

Trgovsko ime: Novodur, Terluran, Sinkral, Cicolac, Polylac



VINILNI POLIERIZATI NA OSNOVI POLIVINILKLORIDA

PVC - POLIVINILKLORID

PVC je po proizvodnih količinah na drugem mestu na svetu za PE-LD.

PVC-trdi

- velika mehanska trdnost, togost in trdota dim.
- na mrazu je zelo krhek, če ni modificiran
- transparenten do prosojen
- dobre električne lastnosti pri nizkih napetostih in frekvencah
- velika kemična odpornost
- je samougasen

PVC – mehki:

- zelo široka paleta tipov različne fleksibilnosti
- žilavost je odvisna od vrste mehčal, temperaturno je močno odvisna
- transparenten do prosojen
- ima dobre električne lastnosti
- velika kemična odpornost, odvisna od vrste PVC in temperature

Gori z zelenim plamenom, ko ugasne bel

POLIMERNI MATERIALI

51/62

PVC - POLIVINILKLORID

Fiziološke zahteve:

Pri predelavi in ob pravilnem zračenju ni nevarnosti za zdravje delavcev. Za embalažo v prehrabeni industriji velja zahteva, da mora biti prestop snovi na živilo zanemarljivo majhen, isto velja za vonj in okus.

Uporaba:

Trdi PVC:

- cevi, fittingi
- laboratorijski aparati
- el. spojne letve
- okenski okvirji
- sodi
- rolete, talne obloge
- pakirne folije
- penaste plošče ...

Mehki PVC:

- ročaji
- kabli, elastične cevi
- nihajna vrata, podloge
- tesnila
- natikači
- prti, zaščitna oblačila
- tekoči trakovi
- izolirne plošče



POLIMERNI MATERIALI

52/62

PMMA - POLIMETILMETAKRILAT

Značilnosti PMMA so naslednje:

- amorfen
- velika trdnost, togost in trdota, zelo odporen proti razenju - praskam
- površina ima visoki sijaj
- je zelo transparenten in ima veliko svetlobno prepustnost (92%) - umetno steklo
- razmeroma velika krhkost in občutljivost na zarezni učinek, homopolimeri so krhki, kopolimeri pa žilavi
- visoka toplotna odpornost, kopolimeri imajo 10 do 15°C nižjo odpornost
- uporaben od 70 °C do 100 °C
- dobre električne in dielektrične lastnosti
- visoka odpornost proti atmosferilijam in UV-žarkom
- Neodporen v topilih, koncentriranih kislinah

Gorljivost: gori s svetlim plamenom in vonjem po česnu

Uporaba: odsevniki, optične leče, kupole, sanitarni predmeti, varnostne transparentne pregrade, svetlobni vodniki, Modifikacije: tipi z večjo molekularno težo imajo boljše mehanske lastnosti, vendar težje tečejo.

Tipi s povečano toplotno odpornostjo, vendar težje tečejo specialni visokotemperaturno odporni HW-tipi do 108°C tipi, ki se izredno lahko odvajajo od kalupa

ZK-tipi s povečano žilavostjo

UV-prepustni tipi

UV -neprepustni tipi

POLIMERNI MATERIALI

53/62

POM - POLIOKSIMETILEN - (POLIACETAL)

Linearna struktura in visoka stopnja kristalizacije pogojujejo naslednje karakteristike:

- velika žilavost do -40°C ($T_g = -73^\circ\text{C}$)
- visoka stopnja kristaliničnosti 77% - bele barve
- velika temperaturna odpornost
- velika trdota in togost
- majhno vpijanje vode
- velika merska stabilnost
- dobre električne in dielektrične lastnosti
- velika odpornost proti topilom
- velika odpornost proti tvorbi napetostnih razpok, je občutljiv na UV- in druge žarke
- ugodne drsne in protiobrabne lastnosti, nizek koeficient trenja
- lahka predelava
- visok E-modul

Gorljivost: gori s slabotnim plavkastim plamenom; oster vonj po formaldehidu

Uporaba: zobniki, ležaji, vijaki, deli finih mehanizmov, tuljave, črpalke, zaskočke, ...

Trgovsko ime: Delrin, Hostaform, Ultraform, Sniatal

Modifikacije: razna polnila za ojačanje, dodatki za UV-odpornost, dodatki za žilavost,

POLIMERNI MATERIALI

54/62

PA - POLIAMIDI

Poliamidi so polimeri s karakterističnimi amidnimi vezmi - CONH - v makromolekulah.

Po strukturi razlikujemo dve grupi poliamidav :

- Če polimerizira ena monomerna snov, dobimo tipe PA6, PA11 in PA12. Številke pomenijo število C-atomov monomera.

- Če polimerizirata dve monomerni snovi med seboj (običajno sta to nek diamin in neka dikarboksilna kislina), potem dobimo tipe PA46, PA66, PA6.10. Številke pomenijo na prvem mestu število C-atomov v diaminu, nadrugem mestu pa število atomov v dikarboksilni kislini. Pri najbolj poznanem PA66 je diamin heksametilendiamin, druga komponenta pa je adipinska kislina.

Poliamidi so zelo razprostranjeni tudi v naravi. Volna, naravna svila in kazein so samo nekatere snovi, ki po svoji kemijski strukturi pripadajo poliamidom.

Neodvisno od strukture so glavne značilnosti poliamidov sledeče:

- velika trdnost, togost in trdota
- velika toplotna odpornost
- dobre drsne lastnosti in velika odpornost proti obrabi
- dobra sposobnost dušenja,
- dobra odpornost proti topilom, pogonskim snovem in mazivi
- zdravstveno neoporečen
- aromatični poliamidi so visoko transparentni
- alifatski PA so delnokristalinični in neprosojni
- veliko vpijanje vlage; zato je kritična dimenzijska stabilnost in spremenljivost meh. lastnosti
- v vlažnem stanju so mehkejši in zelo žilavi, zato jih pogosto kondicioniramo- zasitimo z vodo

PA - POLIAMIDI

Posamezni tipi imajo sledeče lastnosti:

PA6 - je trd toda žilav, tudi pri nizkih temperaturah

PA 11 - majhno vpijanje vlage, velika merska stabilnost, najboljša žilavost, manjša trdota

PA12 - še manjše vpijanje vlage, dobra udarna žilavost, najodpornější proti napetostni koroziji

PA66- ima največjo trdoto, togost in odpornost proti obrabi ter temperaturno odpornost

PA69- žilav, trd, odporen proti obrabi, majhno vpijanje vlage

PA6.10 - majhno vpijanje vlage, dobra merska stabilnost

PA6.12 - majhno vpijanje vlage, dobra merska stabilnost

PA6-3-T- amorfen, stekleno jasen, žilav, trd, majhni skrčki, mersko stabilen

Z dodatki steklenih vlaken ali mineralnih polnil se toplotne in mehanske vrednosti znatno povečajo.

Gorljivost : gori z modrikastim, rumeno obrobljenim plamenom, kaplja ob prasketanju in vlečenju nitk, vonj dima po zažgani roževini

PA - POLIAMIDI

Uporaba:

PA6 - nizkoviskozen : tenkosteni notranji deli kot so tuljave, različna ohišja, ...

PA6 - normalno viskozen : zobnički, vijaki, matice, ležaji, tesnila, vodila, ventilatorji, črpalke, reflektorji, deli uplinjačev, gospodinjski strojčki ...

PA66 - za podobne izdelke kot pri PA6 z dodatno zahtevo po boljših mehanskih in toplotnih lastnostih

PA69 - precizni deli z veliko mersko stabilnostjo za finomehaniko

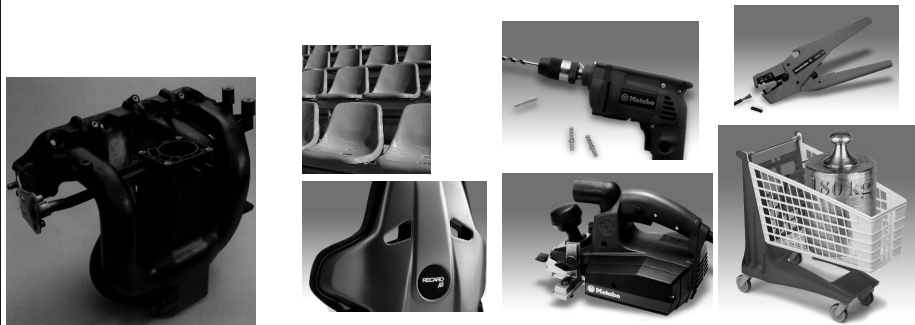
PA6.10 -

PA6.12 -

PA11 - podobno kot pri PA66 ekstrudirani tipi so prirejeni za živilsko in farmacevtsko industrijo

PA 12 - podobno kot pri PA66

PA za litje - debeli izdelki do 1000 kg teže, rezervoarji za kurilno olje 10.000 L, oblikovanje velikih kovinskih delov ...



POLIMERNI MATERIALI

57/62

PC - POLIKARBONAT

Lastnosti:

- amorfen
- velika trdnost, togost, trdota in žilavost v področju od -150 do 135°C neojačan, ter do + 145°C ojačan
- absorbira energijo
- stekleno jasen, gladka površina
- dobre električne izolacijske lastnosti, ki se ne poslabšajo niti ob prisotnosti vlage
- velika odpornost na atmosferilije
- je samogasen
- kemična odpornost je omejena
- UV obstojen
- je občutljiv na zarezne učinke in tvorbo napetostnih razpok
- pri predelavi je potrebno upoštevati navodila proizvajalca glede prekinitve dela

Napetosti, vnešene zaradi nepravilnega brizganja in hlajenja kalupa pospešijo tvorbo lasastih razpok. Te napetosti lahko odpravimo s temperiranjem v olju pri 120°C in 30 min/mm. Fiziološke lastnosti: specialni tipi so dovoljeni za prehrabeno industrijo

Gorljivost : sajast, svetel plamen, dim vonja po fenolu; je samogasen

POLIMERNI MATERIALI

58/62

PC - POLIKARBONAT

Uporaba: deli v elektrotehniki in elektroniki - tuljave, releji, kontaktne letve, ohišja števecov, kompaktni diski, grla žarnic, črpalke, opazovalna okenca, ohišja filtrov, semaforji, paraboloidi in leče žarometov ter svetilk, karoserijski deli ...

Modifikacije: dodatki za UV-absorbcijo, za toplotno stabilizacijo (zaradi visokih temperatur predelave) in dodatki za še boljšo negorljivost

-polnila: MoS₂, grafit in PTFE za izboljšanje drsni lastnosti, Al prah za prevodnost, steklena vlakna za mehansko ojačitev



POLIMERNI MATERIALI

59/62

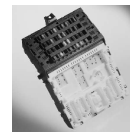
POLIALKILENTEREFTALATI

Izhodiščna produkta za PET in PBT sta tereftaina kislina in etilenglikol (za PET) in 1,4-butan-diol (za PBT).

PET

Značilnosti PET so sledeče:

- velika trdnost, trdota in togost
- dobra odpornost proti utrujanju
- velika merska stabilnost
- dobre drsne in protibrabne lastnosti
- dobre električne in srednje dobre dielektrične lastnosti
- dobre kemične lastnosti
- neoporen proti vroči vodi
- če hočemo dobiti idealno delnokristalinično strukturo, mora biti temperatura orodja 140 °C.
- z dodatkom izoftalne kisline preprečimo kristaliničnost in dobimo transparenten tip, ki ima majhen skrček in je zelo trd in tog - je občutljiv na zareze



Uporaba: PET - zobnički, ležaji in razni drsni elementi, odmikači, sklopke, različne folije



POLIMERNI MATERIALI

60/62

POLIALKILENTEREFTALATI

PBT

Značilnosti PBT so sledeče:

- velika trdnost togost in trdota
- velika žilavost pri nizkih temperaturah
- velika temperaturna odpornost brez obremenitve, pod obremenitvijo pa je zaradi nizke temperature $T_g=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ majhna
- ugodne drsne in protiobrabne lastnosti
- velika merska stabilnost
- velika odpornost proti pogonskim snovem, oljem, mazivom in mnogim topilom-zato je lepljenje in lakiranje problematično - neodporen proti vroči vodi
- je odporen proti napetostnim razpokam
- je občutljiv na zarezne učinke
- ima delnokristalinično strukturo
- neproblematična predelava

PBT - zobnički, kolesa, razni drsni elementi, tuljave, električne spojke, gospodinjski strojčki ...

KOMPOZITI

- Plastične mase imajo v primerjavi z jeklom občutno manjši E modul, trdoto, trdnost, in temperaturno obstojnost
- Te lastnosti zvišamo s kompoziti
- Kompozit je sestavljen iz dveh snovi: veziva (ponavadi vlivne smole), in armature, ki mu poveča trdnost (steklena vlakna, ogljikova vlakna, aramidi, les...)
- Lahko tudi v obliki sendvič plošč

