

Temat 5:

CHARAKTERYSTYKA TWORZYW POLIMEROWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM M.IN. POZIOMU WSKAŹNIKÓW WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH, ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ, CENY.

Wykład 2.5h

- 1) Istota budowy chemicznej i fizycznej polimerów; jej wpływ na właściwości makroskopowe. Różnice i podobieństwa między polimerami, metalami i innymi materiałami technicznymi.
- 2) Podział, nazwy, skróty nazw: przykłady z akcentem na polimery nowoczesne.
- 3) Stany mechaniczne, postacie strukturalne; ich przemiany w polach sił.
- 4) Właściwości mechaniczne w kontekście budowy, w tym zwłaszcza: zjawiska relaksacyjne, mechaniczni odkształcenia, pełzanie, relaksacja naprężeń, właściwości wytrzymałościowe w stanach sprężystym-kruchym, sprężystym z wymuszoną elastycznością tzn. lepkosprężystym, w stanie wysokoelastycznym i plastycznym.
- 5) Wrażliwość polimerów na zmiany temperatury; temperatury rzeczywiste charakterystyczne (T_g , T_p , T_m , T_r) i umownie charakterystyczne (T_{VIC} , T_{mart} , T_{HDT}) i ich użyteczność.
- 6) Krzywe termochemiczne, przemiany stanu i postaci w funkcji odkształcenia, polimery termoodporne zwłaszcza fluorowe, silikonowe, poliarylowe, sulfonowe, siarczkowe, polieteroketonowe, polieteroimidowe, polibeenzoimidowe, polibenzimidazolowe, polimidoimidowe, półprzewodnikowe, piezoelektryczne, itp.
- 7) Przykładowe zastosowania wybranych grup polimerów, zwłaszcza nowoczesnych i termoodpornych.

Zalecana literatura:

1. I. Gmin, J. Ryszkowska, B. Markiewicz, Materiały polimerowe, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa, 1995 w druku.
2. J. Kapko, T. Czekaj, P. Huczowski, J. Polczak, Podstawy przetwórstwa tworzyw sztucznych, Politechnika Krakowska, wyd. 2, Kraków, 1994.
3. N.G. Mc. Grum i inni, Principles of Polymer Engineering, Oxford Science Publ, International Student Edition, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 1994.
4. J.J. Pielichowski i inni, Technologia tworzyw sztucznych, WNT, wyd. III, Warszawa, 1992.
5. R. Sikora, Tworzywa wielocząsteczkowe, rodzaje, właściwości, struktura, Politechnika Lubelska, Lublin, 1991.
6. W. Surowiak, S. Chudzyński, Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, WNT, wyd. II, Warszawa, 1971.
7. H. Sachtling - W. Żebrowski, Tworzywa sztuczne-poradnik, wyd. II, WNT, Warszawa, 1978.

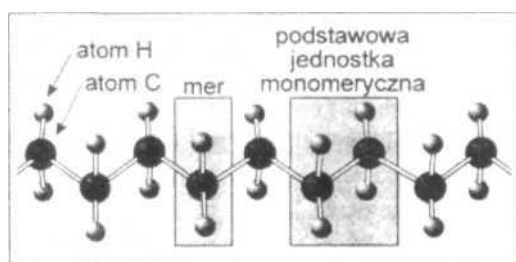
Tab. 5.1. Wybrane cechy i pojęcia opisujące materiały polimerowe.

Lp.	Wybrane cechy i pojęcia (synonimy)	Definicje, objaśnienia
1	2	3
1	Rodzaje atomów	Większość polimerów zawiera: C, H, O, N; niektóre zawierają ponadto: Si, B, F, Cl, Br, S i czasami inne
2	Makrocząsteczki (wielkie cząsteczki)	Cząsteczki zbudowane z bardzo dużej liczby jednostek podstawowych zwanych też merami.
3	Jednostki podstawowe makrocząsteczki (mery)	Powtarzające się n razy ($n=10^3-10^4$) w makrocząsteczce takie same układy atomów.
4	Konfiguracja makrocząsteczek	Sposób przestrzennego ułożenia względem siebie powiązanych ze sobą chemicznie merów w makrocząsteczce. Rozróżnia się przede wszystkim konfiguracje: liniową, rozgałęzioną, sieciowaną, i rzadziej inne.
5	Giętkość cząsteczek	Zdolność merów i segmentów makrocząsteczek do licznych zmian konformacji (położenie), występuje w makrocząsteczkach większości polimerów;
6	Polimery (materiały polimerowe, tworzywa lub związki wielkocząsteczkowe)	Zbiór makrocząsteczek o identycznej budowie merów jednakowo powiązanych wiązaniami chemicznymi.
7	Budowa fizyczna (struktura)	Amorficzna, krystaliczna
8	Temperatury charakterystyczne	T_{kruch} - temperatura kruchości, T_g - temperatura zeszklenia, T_p - temperatura plastyczności (płynięcia), T_m - temperatura topnienia fazy krystalicznej, T_r - temperatura rozkładu.
9	Stany mechaniczne (sposób reagowania na naprężenia)	Sprężysty , od temperatur najniższych do T_{kruch} lepkosprężysty (sprężysty z wymuszoną elastycznością), od T_{kruch} do T_g lub do T_m wysokoelastyczny , od T_g do T_p lub od T_g do T_r : plastyczny (lepkopłynny), powyżej T_p
10	Tworzywa sztuczne (polimery sprężyste i lepkosprężyste, plastomery, plastiki)	Materiały polimerowe, które w szerokim zakresie temperatur, a w tym w temperaturze pokojowej, zachowują się jak materiały wysokoelastyczne, to znaczy, że przy niewielkich naprężeniach łatwo ulegają dużym (kilkaset %) i szybkoodwracalnym odkształceniom, podobnie jak guma np.: elastomery poliuretanowe, silikonowe, izoprenowe, butadienowe.
11	Elastomery (polimery wysokoelastyczne, materiały gumowe i gumopodobne)	Materiały polimerowe, które w szerokim zakresie temperatur, a w tym w temperaturze pokojowej, zachowują się jak materiały wysokoelastyczne, to znaczy, że przy niewielkich naprężeniach łatwo ulegają dużym (kilkaset %) i szybkoodwracalnym odkształceniom, podobnie jak guma, np.: elastomery poliuretanowe, silikonowe, izoprenowe, butadienowe.
12	Polimery termoplastyczne (termoplasty)	Polimery o konfiguracji makrocząsteczek liniowej i rozgałęzionej, po zekroczeniu T_p możliwe jest przemieszczanie się całych makrocząsteczek. Polimer ten pod wpływem ciepła może przechodzić stanu stałego w stan plastyczny i odwrotnie. Może być przetwarzany np.: wytłaczaniem, wtryskiem, walcowaniem, np. PE, PP, PC, PCW
13	Polimery sieciowane (duroplasty)	Polimery o konfiguracji makrocząsteczek sieciowanej uniemożliwiającej przemieszczanie się całych makrocząsteczek. Polimery te nie wykazują T_p i nie są termoplastyczne, np.: melaminowo - lub fenolowo-formaldehydowe.
14	Gęstość, kg/dm ³	Gęstość: 0.8-1,5 (polimery fluorowe (PTFE - teflon) $\approx 2,0-2,3$)
15	Reakcje na środowisko	Pęcznienie, rozpuszczanie, starzenie, korozja naprężeniowa (srebrzenie)
16	Zakresy temperatur użyteczności technicznej	Specyficzne dla poszczególnych polimerów; przeciętnie długotrwałe użytkowanie $-80-150^\circ$, krótkotrwałe do 300°C .

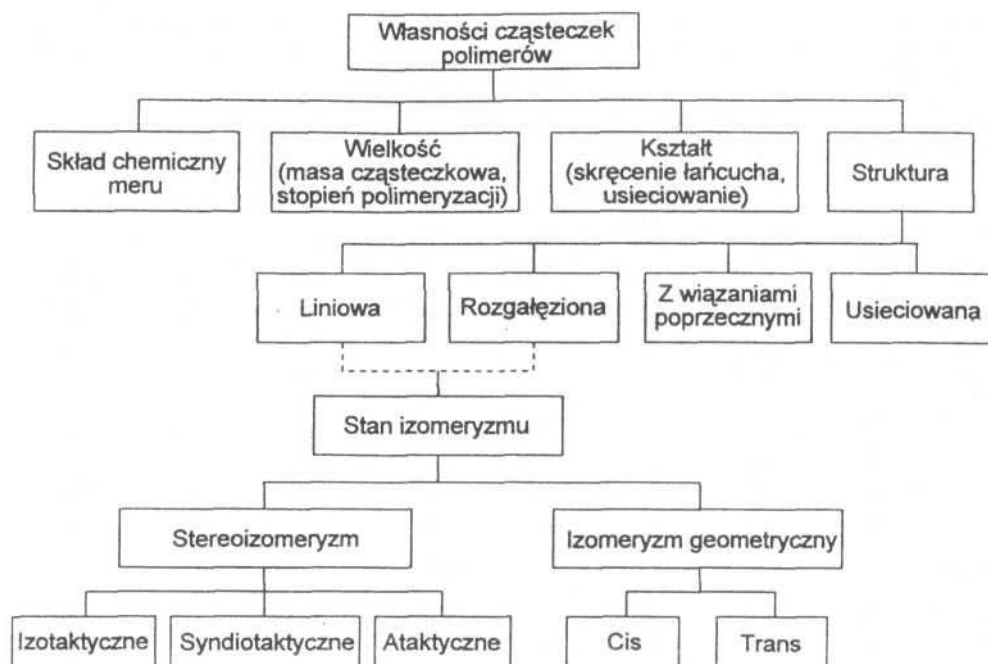
Tab. 5.2. Przykładowe cechy termoplastycznych tworzyw sztucznych. Podana kolejność nazwanych rodzajów tworzyw odpowiada malejącemu ich zastosowaniu w technice. Właściwości podano zgodnie z amerykańskimi normami ASTM.

Rodzaj polimeru	Cena względna	Moduł Younga, Gpa	Wytrzymałość na rozciąganie (R_m) Mpa	Wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_r)%	Udarność z karbem (K)J/m ²	Temp. ugięcia (T_s)°C	Temp. rozszerzalności cieplnej $10^6 K^{-1}$	Gęstość kg/dm ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ASTM		D790	D638	D638	D256	D648	D696	D792
Pedg	1.0	0.8	28	300	>1300	<23	90	0.96
PP	1.0	1.5	33	50	150	<23	110	0.90
PCW	0.7	3.0	55	30	70	55	60	1.40
ABS	1.8	3.2	72	4	40	95	68	1.18
PMMA	1.8	3.2	72	4	40	95	68	1.18
PA-6,6	2.9	2.8	83	50	53	90	81	1.14
PC	3.5	2.3	65	100	700	140	70	1.20
POM	2.5	2.8	69	40	75	136	122	1.42
PBT	3.1	2.2	50	300	55	55	70	1.31
PBT+ 30% włókno szklane	3.1	7.5	120	3	65	215	25	1.62
PSF	12.0	2.7	70	50	86	174	54	1.24
PES	12.0	2.6	82	40	84	203	55	1.37

Objaśnienia: PE dg - polietylen (dużej gęstości); PP - polipropylen; PCW - polichlorek winylu; ABS -terpolimer styrenu, butadienu i akrylonitrylu; PMMA - polimetakrylan metylu; PA - 6,6 - poliamid 6,6, PC -poliwęglan; POM - polioksymetylen; PBT - politereftalan butylenowy, PSF - polisiarceek fenylenu; PES -polieterosulfon.



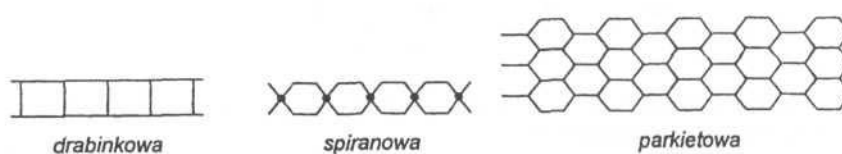
Rys. 5.1
Schemat prostoliniowego odcinka typowego łańcucha polietylenu (cały łańcuch może zawierać 50 000 podstawowych jednostek monomerycznych)



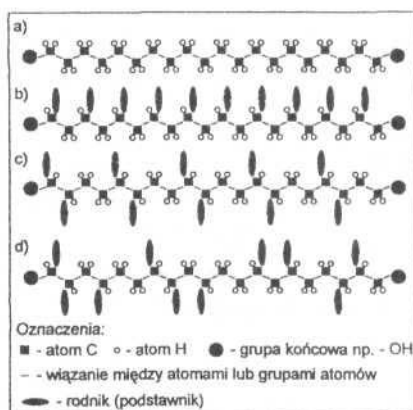
Rys. 5.2
Schematyczna klasyfikacja własności cząsteczek polimerów



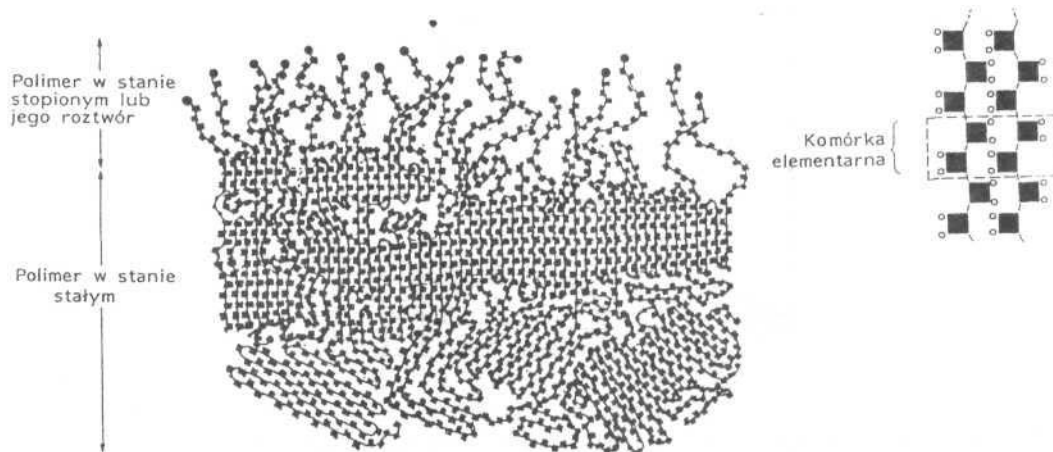
Rys. 2.1. Konfiguracja makrocząsteczek większości popularnych polimerów



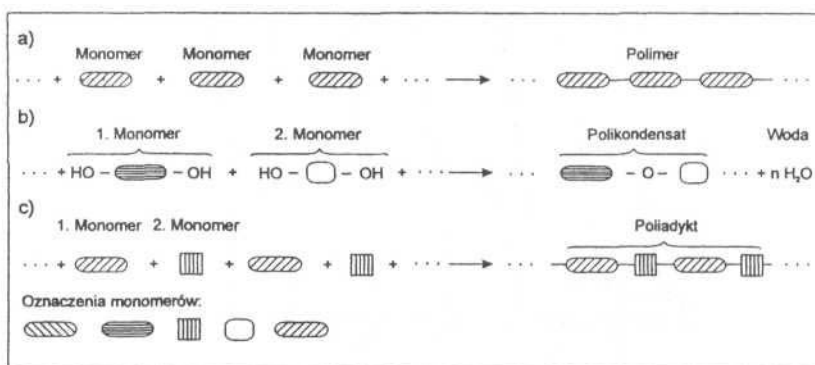
Rys. 5.3
Konfiguracja makrocząsteczek polimerów termoodpornych



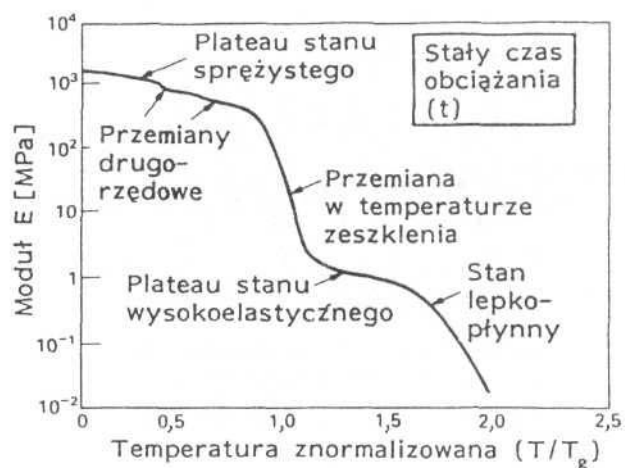
Rys. 5.4
Struktura makrocząsteczek polimerów: a) polietylen, b) polimer izotaktyczny, c) polimer syndiotaktyczny, d) polimer ataktyczny



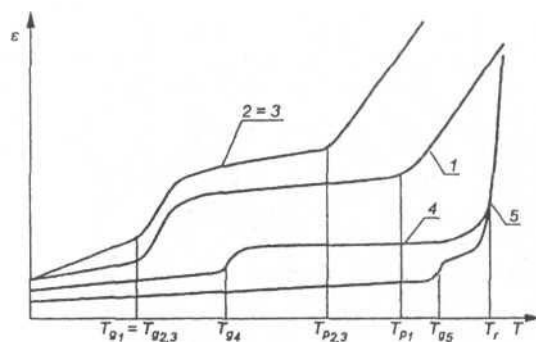
Rys. 5.5
Schemat polimeru o znacznym stopniu krystaliczności (np. polietylenu dużej gęstości). W górnej części rysunku polimer jest stopiony; w konsekwencji segmenty łańcuchów są tu nieuporządkowane



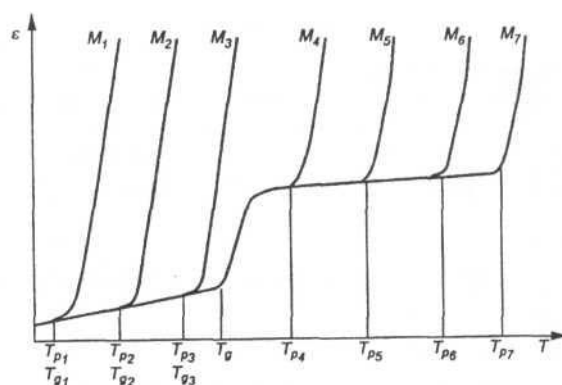
Rys. 5.6
Schematy polireakcji a) polimeryzacji, b) polikondensacji, c) poliaddycji



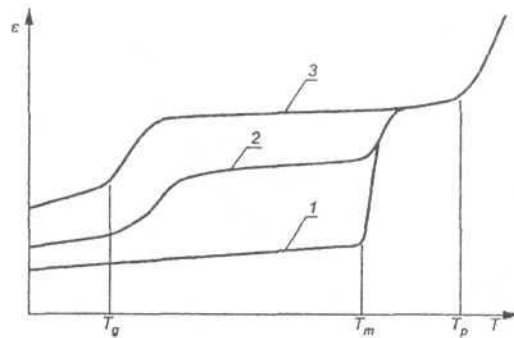
Rys. 5.7
Schemat zmian wartości modułu Younga E ze zmianą temperatury w polimerze liniowym przy stałym czasie obciążania



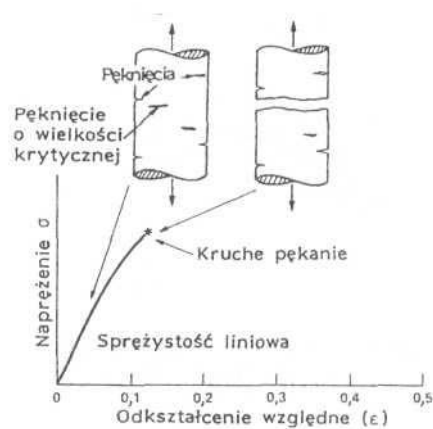
Rys. 5.8
Wpływ konfiguracji RCCz i M na T_g i T_g tego samego rodzaju polimeru (np. PE);
1 - polimer liniowy, 2 - polimer rozgałęziony, 3 - polimer o znacznej zawartości frakcji niskich, 4 - polimer o średniej gęstości usieciowania, 5 - polimer bardzo gęsto usieciowany



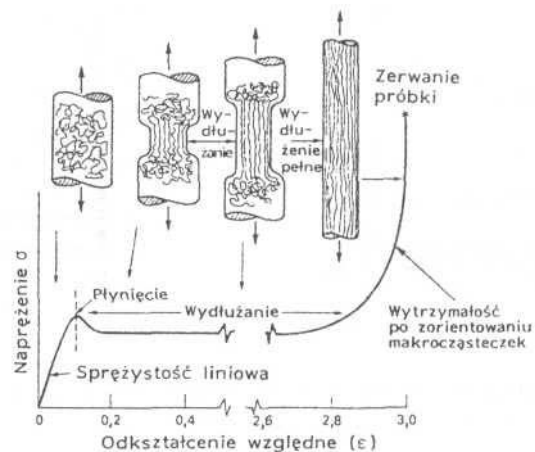
Rys. 5.9
Krzywe termomechaniczne dla materiałów amorficznych, różniących się tylko ciężarem cząsteczkowym. Krzywe od 1 do 7 dotyczą rosnącego w kolejności ciężaru cząsteczkowego



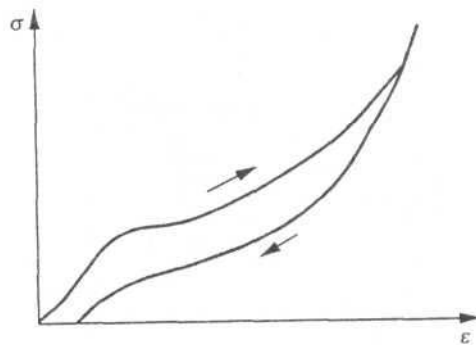
Rys. 5.10
Porównanie krzywych termomechanicznych dla polimeru o $T_m > T_p$; 1 - zawierającego 98% fazy krystalicznej, 2 - zawierającego 50% fazy krystalicznej, 3 - amorficznego



Rys. 5.11
Krucze pękanie - największe pęknięcie rozprzestrzeniania się, gdy spełnione jest kryterium nagiego pękania

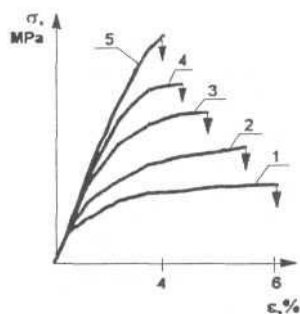


Rys. 5.12
Rozciąganie na zimno polimeru liniowego - makrocząsteczki są wydłużone i zorientowane; przy ok. 4-krotnym parametrze wydłużenia materiał staje się znacznie mocniejszy w kierunku wydłużenia niż był przed rozciąganiem



Rys. 5.13

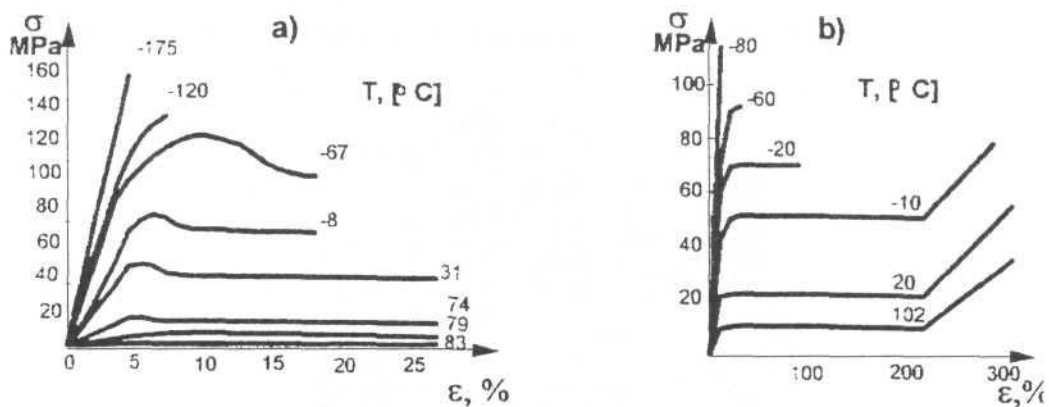
Typowa krzywa s - e dla stanu wysokoelastycznego przy obciążaniu i odciążaniu



Rys. 5.14

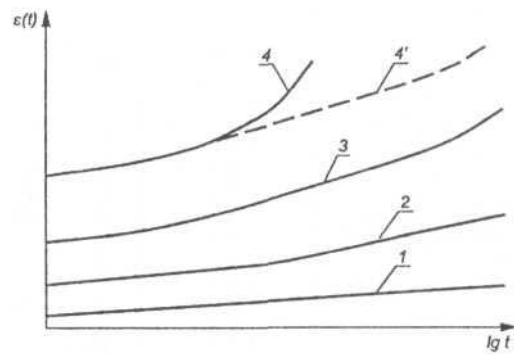
Przykładowe krzywe s - e dla polimeru epoksydowego przy różnych prędkościach odkształcania:

1-0,1 mm/min; 2 - 1 mm/min; 3 - 2 mm/min; 4 - 5 mm/min; 5 - 20 mm/min.

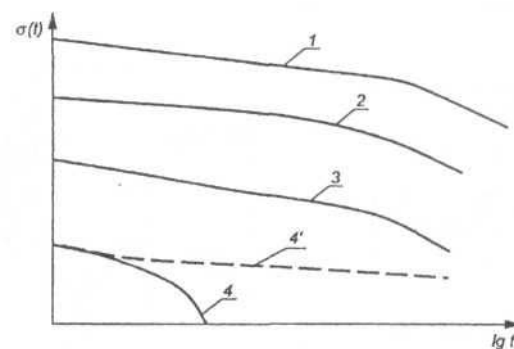


Rys. 5.15

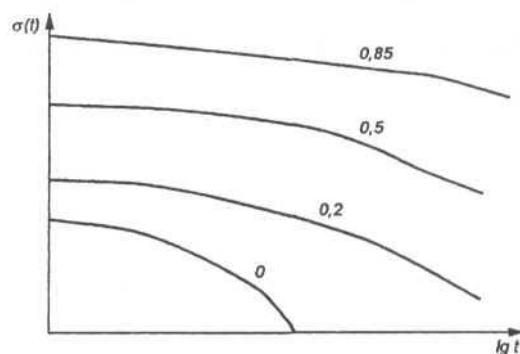
Wpływ temperatury na przebieg krzywych s - e a) dla winiduru (amorficznego twardego PCW); b) dla krystalicznego PA-6



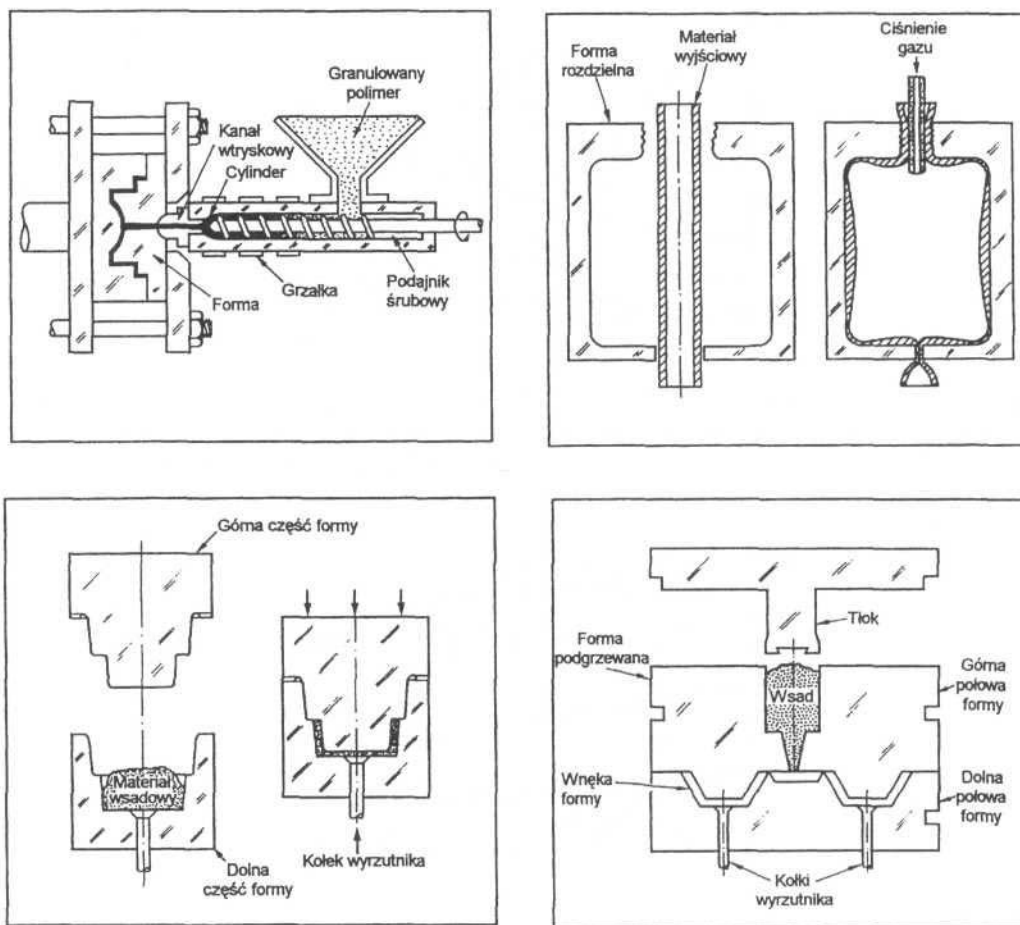
Rys. 5.16
Schematyczne krzywe pełzania, przy różnych temperaturach polimerów amorficznych, liniowych lub rozgałęzionych:
1 - $T < T_{kruch}$, 2 - $T_{kruch} < T < T_g$, 3 - $T \gg T_g$, 4 - $T_g < T < T_p$, 4' - polimery usieciowane.



Ryr. 5.17
Schematyczne krzywe relaksacji naprężeń przy różnych temperaturach polimerów amorficznych, liniowych i rozgałęzionych:
- $T < T_{kruch}$, 2 - $T_{kruch} < T < T_g$, 3 - $T \gg T_g$, 4 - $T_g < T < T_p$, 4' - polimery usieciowane.



Rys. 5.18
Schematyczne krzywe relaksacji naprężeń polimerów krystalicznych przy $T_g < T < T_p$; liczby nad krzywymi informują o stopniu krystaliczności



Rys. 5.19

Metody stosowane do przetwarzania materiałów polimerowych

- a) Wtryskiwanie. Wsad polimerowy granulowany (lub w kawałkach) jest podgrzewany a następnie pobierany i włączany do wnętrza formy przez podajnik śrubowy.
- b) Formowanie cieczy o dużej lepkości. Rozgrzany wsad polimerowy lub szkło ściskany jest pomiędzy dwoma częściami matrycy.
- d) Wyciskanie do formy. Wsad polimerowy lub szkło znajdujące się w podgrzewanej formie jest wyciskany do wnętrza formy przez tłok.