

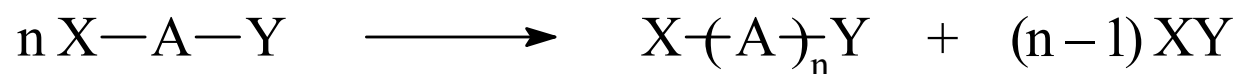
# Lépcsős polimerizáció, térhálósodás; anyagismeret

---

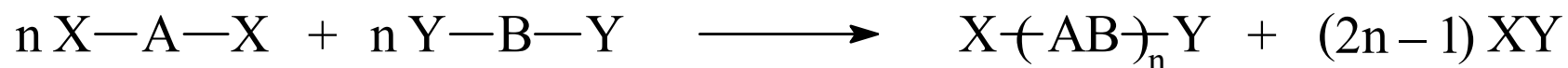
- Bevezetés
- Lineáris polimerek
  - jellemzők
  - reakciók
  - kinetika
  - sztöchiometria és  $x_n$
- Térhálósodás
- Anyagismeret
  - hőre lágyuló műanyagok
  - térhálós gyanták
  - elasztomerek

# Lépcsős polimerizáció

- Lépcsős polimerizáció típusai
  - polikondenzáció – PA, PET, PC
  - poliaddíció - PU
- Polikondenzációs reakciók típusai
  - homo-polikondenzáció



– hetero-polikondenzáció

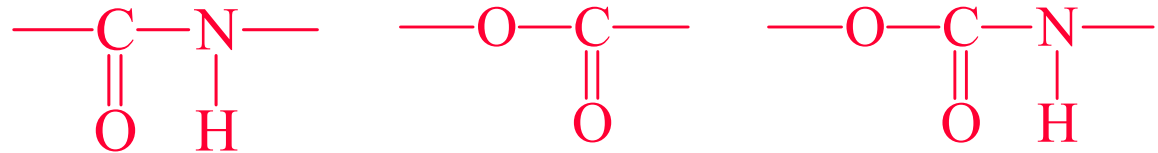
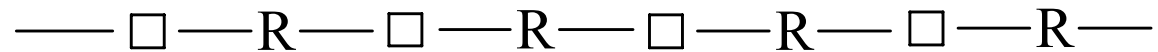


# Lépcsős polimerizáció

## Szerkezet, jellemzők

---

- Lépcsős polimerek szerkezete



- Jellemzők
  - Lineáris polimerek bifunkciós monomerek kondenzációjával vagy addíciójával nyerhetők.
  - Feltételezés: a funkciós csoportok reaktivitása nem változik a polimerizáció során.

# Lépcsős polimerizáció

## Jellemzők

- Konverzió, polimerizációs fok

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - p}$$

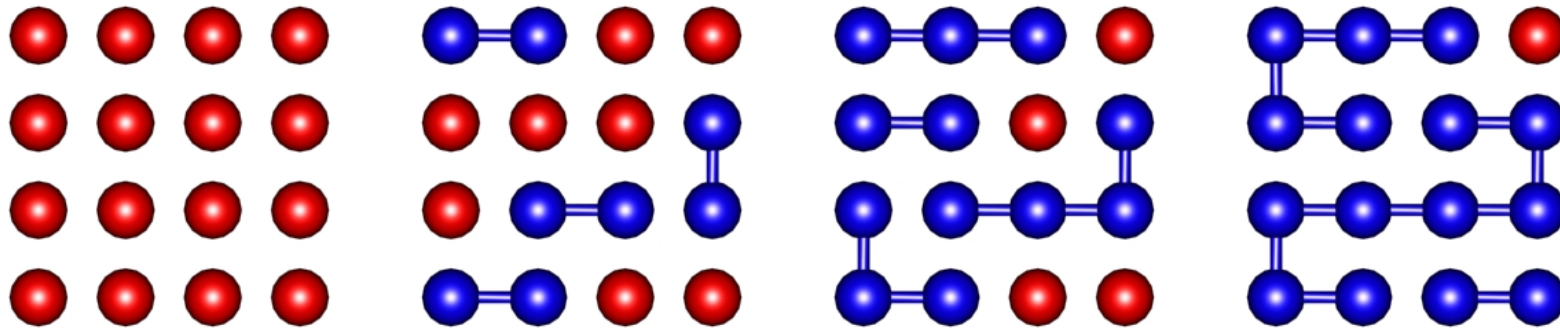
Carothers egyenlet

Konverzió (%)	Polfok $x_n$
95	50
99	100

- PA móltömeg: 12000
- $x_n = 106 - 116$
- $p > 99 \%$

# Lépcsős polimerizáció

Lefutás



$$x_n = 1$$

$$p = 0$$

$$x_n = 1,3$$

$$p = 0,25$$

$$x_n = 2$$

$$p = 0.50$$

$$x_n = 4$$

$$p = 0.75$$

**Lépcsős növekedés, gyakorlatban alkalmazható polimer előállítása csak nagy konverzióval lehetséges.**

# Lépcsős polimerizáció

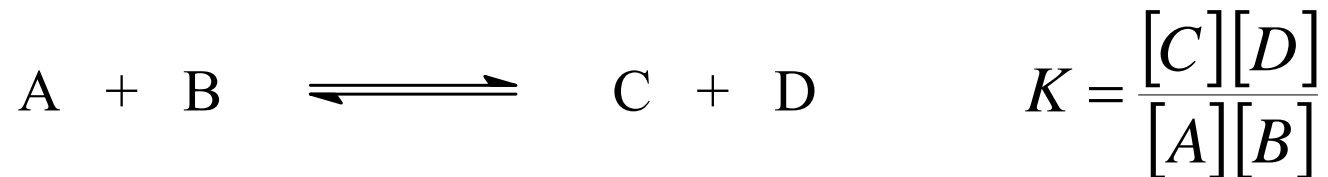
## Összehasonlítás

Láncpolimerizáció	Lépcsős polimerizáció
<ul style="list-style-type: none"><li>• A növekedési reakcióban csak monomer kapcsolódhat a lánchoz.</li><li>• A monomer koncentrációja folyamatosan csökken a polimerizáció során.</li><li>• Azonnal képződik nagy móltömegű polimer, a molekulatömeg gyakorlatilag nem változik a reakció alatt.</li><li>• A reakció idővel nő a kitermelés, de a molekulatömeg alig változik.</li><li>• A reakcióelegy csak monomert, polimert és kb. <math>10^{-8}</math> % növekvő polimer láncot tartalmaz.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Bármelyik két jelenlévő molekula reagálhat egymással.</li><li>• A monomer korán elfogy a reakció elegyből; <math>x_n = 10</math> értéknél már csak 1 % monomer van jelen.</li><li>• A polimer molekulatömege folyamatosan nő a reakció alatt.</li><li>• Nagy móltömeg eléréséhez hosszú reakcióidő szükséges.</li><li>• A különböző móltömegű komponensek eloszlása bármely pillanatban kiszámítható.</li></ul>

# Polikondenzáció

## Megvalósítás

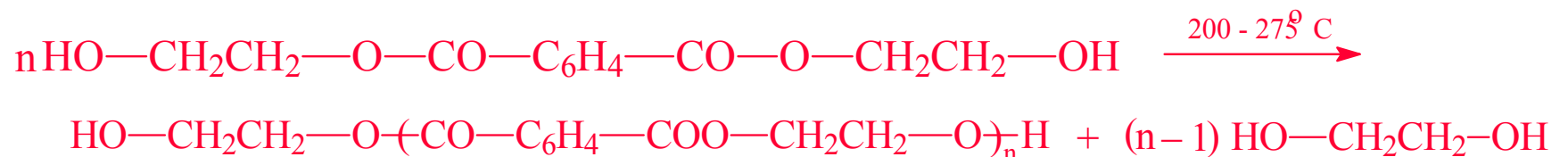
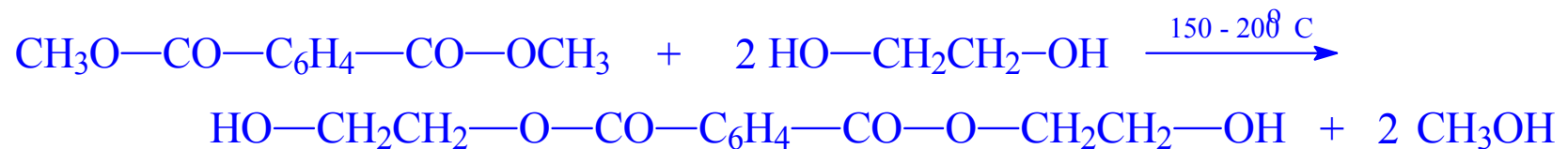
- Egyensúlyi reakciók



- Reakció típusok

- $K < 4$  – poliészter, melléktermék eltávolítás fontos
- $K$  nagy – fenolgyanta, melléktermék nem zavar

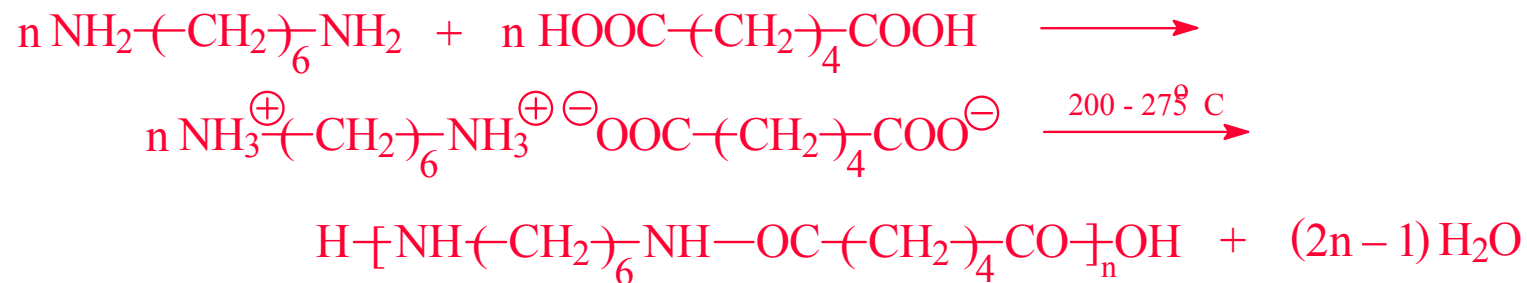
- Gyakorlati megvalósítás – **átészterezés**



# Polikondenzáció

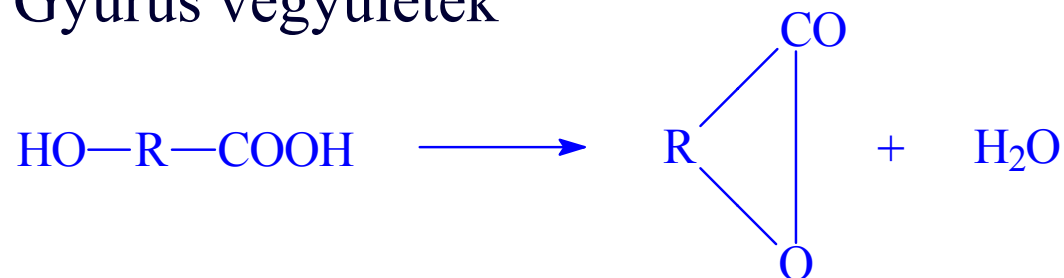
## Megvalósítás

- Gyakorlati megvalósítás – **só dehidratálás**

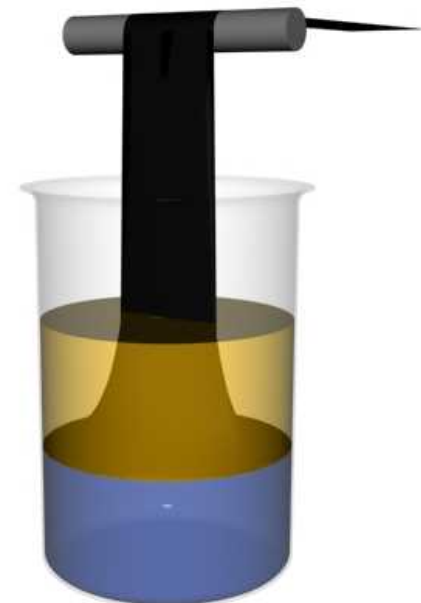


- **Határfelületi polikondenzáció**

- Gyűrűs vegyületek



C3,4 → polimerizáció; C5,6 → ciklizáció





# Lépcsős polimerizáció

## Tipikus reakciók

Polimer	Reakció
Poliészter	$n \text{HO}(\text{CH}_2)_x \text{COOH} \longrightarrow \text{HO}-[(\text{CH}_2)_x-\text{COO}]_n-\text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
Poliamid	$n \text{NH}_2-\text{R}-\text{COOH} \longrightarrow \text{H}-[\text{NH}-\text{R}-\text{CO}]_n-\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
	$n \text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2 + n \text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} \longrightarrow \text{H}-[\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}]_n-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
Poliuretánok	$n \text{HO}-\text{R}-\text{OH} + n \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \longrightarrow \text{---}[\text{O}-\text{R}-\text{OCONH}-\text{R}'-\text{NHCO}]_n\text{---}$
Polisziloxán	$n \text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH} \longrightarrow \text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
Polikarbonát	$n \text{HO}-\text{Ar}-\text{OH} + n \text{COCl}_2 \longrightarrow \text{H}-[\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}]_n-\text{Cl} + (2n-1)\text{HCl}$
Fenol-formaldehid	$n \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5 + n \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-\text{CH}_2]_{n-1} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

# Lépcsős polimerizáció

## Kinetika

---

- Önkatalizált reakció

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k [COOH]^2 [OH]$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c^3$$

$$2 k t = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}$$

$$2 c_0^2 k t = \frac{1}{(1-p)^2} - 1$$

- Savkatalizált reakció

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k' [COOH][OH]$$

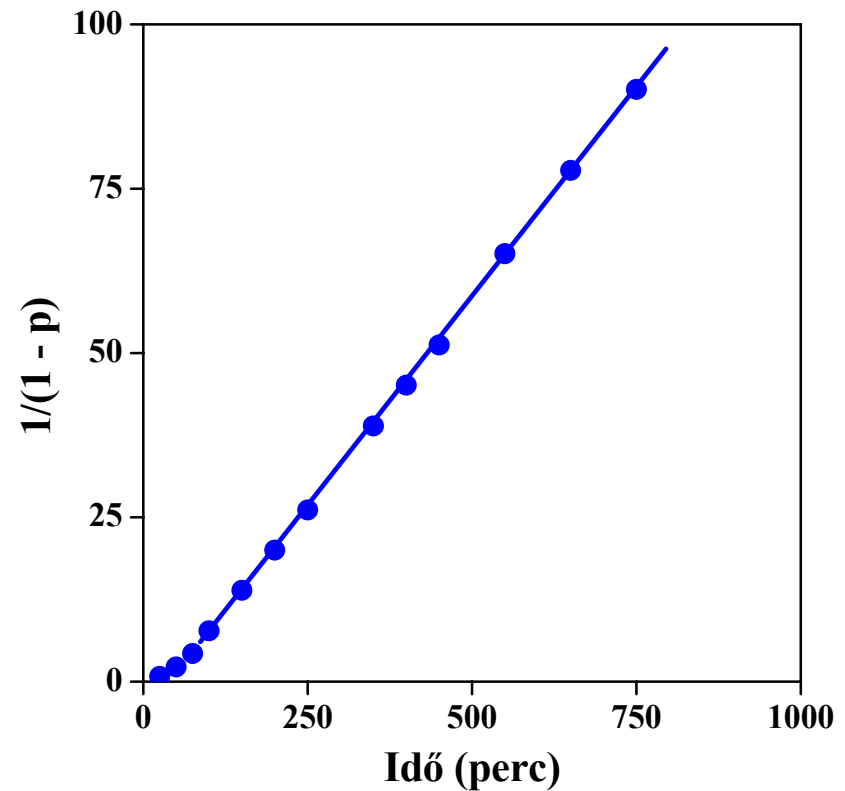
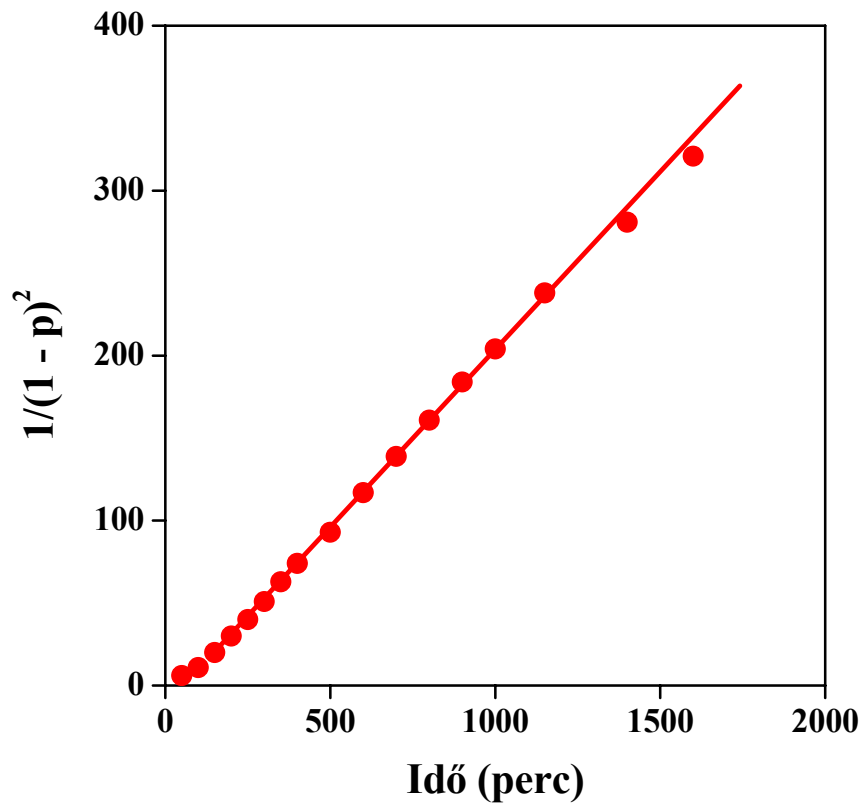
$$-\frac{dc}{dt} = k' c^2$$

$$c_0 k' t = \frac{1}{1-p} - 1$$

**Feltételezés: a funkciós csoportok reakcióképessége független a lánc hosszától**

# Lépcsős polimerizáció

## Kinetika



**Eredmény: a feltételezés igaz.**

# Lépcsős polimerizáció

## Sztöchiometria és molekulatömeg

---

- **Eltérés az ekvimolaritástól**
  - adagolás, tisztaság
  - találkozási valószínűség
  - mellékreakció
  - szándékosság
- **Eltérés következménye**
  - csökkent mólsúly
  - meghatározott végcsoport
- **Teljes átalakulás**

- **Molekulák száma**

$$\frac{N_{AA} + N_{BB}}{2} = \frac{N_{AA}}{2} \frac{1+r}{r}$$

- **Végcsoportok száma**

$$N_{BB} - N_{AA}$$

- **Polimer molekulák száma**

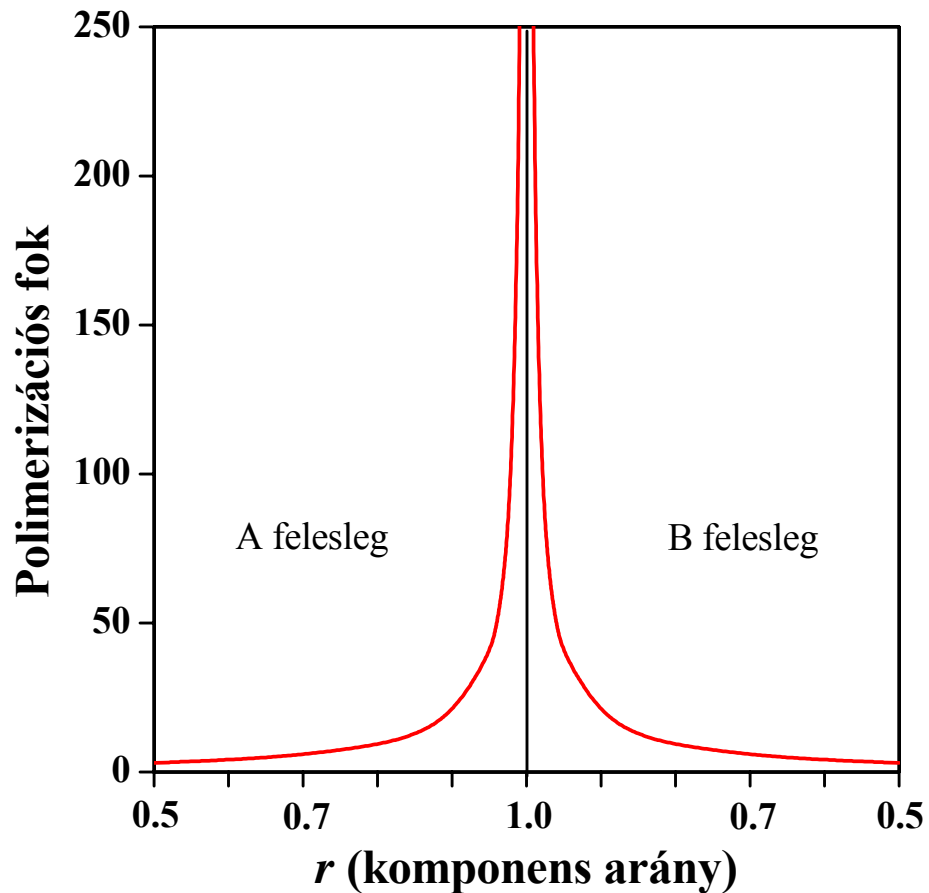
$$N_p$$

- **Polimerizációs fok**

$$\bar{x}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

# Lépcsős polimerizáció

## Sztöchiometria és molekulatömeg



- Részleges átalakulás

$$\bar{x}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp}$$

$r$	$p$ (%)	$x_n$
1	99,9	1000
0,952	99,9	39

# Térhálósodás

## Feltételek, jellemzők

---

- Feltétel
  - bifunkció → lineáris
  - többfunkció → térhálós
- Komponensek
  - gél: oldhatatlan
  - sol: oldható

- Átlagos funkcionalitás
$$f_{av} = \frac{2 \cdot 2 + 1,4 \cdot 2 + 0,4 \cdot 3}{3,8} = 2,1$$

- Konverzió és  $x_n$

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{av}}$$

$$\bar{x}_n = \frac{2}{2 - p f_{av}}$$

---

$f_{av}$	$p$ (%)	$x_n$
2	95	20
2,1	95	200

---

# Térhálósodás

## Gélesedés; gyakorlati szempontok

- Gélesedés

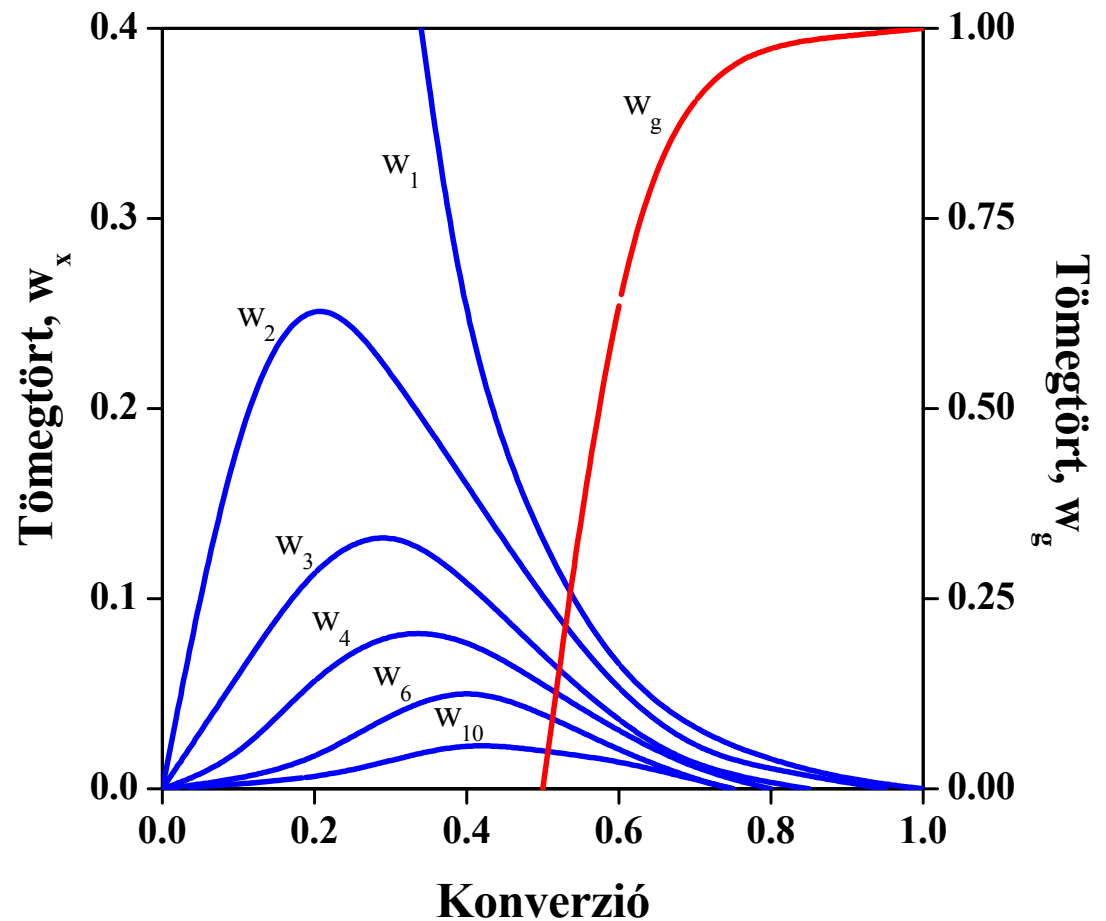
$$p = \frac{2}{f_{av}} - \frac{2}{\bar{x}_n f_{av}}$$

$$p_G = \frac{2}{f_{av}}$$

- Feldolgozás

- Alkalmazás

- bakelit, aminoplaszt
- poliészter
- epoxi gyanta
- poliuretán



# Anyagismeret

## Hőre lágyuló műanyagok

---

### Polietilén (PE)

- Monomer  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- Polimerizáció gázfázisú, koordinációs
- Láncszerkezet elágazott – LDPE  
lineáris – HDPE  
kopolimer – LLDPE
- Szerkezet kristályos,  
 $T_m = 110 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás extrúzió, fúvás,  
fröccsöntés
- Alkalmazás csomagolás, cső,  
műszaki cikkek,  
játék

### Polipropilén (PP)

- Monomer  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$
- Polimerizáció sztereospecifikus
- Láncszerkezet izotaktikus  
(szündiotaktikus,  
ataktikus)
- Szerkezet kristályos,  
 $T_m = 165 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás extrúzió, fúvás,  
fröccsöntés
- Alkalmazás csomagolás, cső,  
műszaki cikkek,  
autóalkatrész,  
sportszer, szál



# Anyagismeret

## Hőre lágyuló műanyagok

---

### Polisztirol (PS)

- Monomer  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$
- Polimerizáció gyökös
- Láncszerkezet ataktikus (izotaktikus)
- Szerkezet amorf,  $T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás fröccsöntés, extrúzió
- Alkalmazás műszaki cikkek, autóalkatrész, lemez, csomagolás, műszeripar, optikai elemek
- Módosítás habosítás – kopolimerizáció: HIPS, ABS

### Poli(vinil-klorid) (PVC)

- Monomer  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
- Polimerizáció gyökös: szuszpenziós, emulziós, tömb
- Láncszerkezet ataktikus
- Szerkezet amorf,  $T_g = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás extrúzió, fröccs, kalanderezés
- Alkalmazás építőipar (padló, cső, keret) egészségügy, műbőr
- Módosítás lágyítás, töltés, ütésállósítás
- Egyéb környezetvédelem

# Anyagismeret

## Hőre lágyuló műanyagok

---

### Poliamid (PA)

- Monomer változó, általában sav és amin
- Jellemző csoport  $-\text{CO}-\text{NH}-$
- Típusok PA6; 6,6; 6,10; 11
- Polimerizáció kondenzáció, ionos
- Láncszerkezet lineáris
- Szerkezet kristályos,  
 $T_m = 180 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás szálképzés, extrúzió, fröccs, mechanikai
- Alkalmazás gépipar, ruházat, bevonat
- Módosítás szálerősítés, keverék

### Polikarbonát (PC)

- Monomer dián, foszgén
- Építőelem  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCOO}-$
- Polimerizáció polikondenzáció
- Láncszerkezet lineáris
- Szerkezet mikrokristályos,  
 $T_m = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $T_g = 150 \text{ }^\circ\text{C}$
- Feldolgozás extrúzió, fröccs
- Alkalmazás gépipar, műszeripar, optikai elemek, csomagolás járműipar
- Módosítás keverékek

# Anyagismeret

## Hőre lágyuló műanyagok

---

### Lineáris poliészter (PET)

- Monomer dimetil-ftalát, etilén-glikol
- Polimerizáció átészterezés
- Láncszerkezet lineáris
- Szerkezet kristályos,  
 $T_m = 265 \text{ °C}$
- Feldolgozás extrúzió, fröccs, fűvás
- Alkalmazás csomagolás, gép- és műszeripar
- Módosítás szálerősítés, keverékek

### Poli(metil-metakrilát) (PMMA)

- Monomer  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
- Polimerizáció gyökös, tömb
- Láncszerkezet lineáris
- Szerkezet amorf,  
 $T_g = 105 \text{ °C}$
- Feldolgozás fröccs, extrúzió, mechanikai
- Alkalmazás optika - szerves üveg, gyógyászat

# Anyagismeret

## Térhálós gyanták

---

### Fenol-formaldehid gyanták

- **Komponensek** fenol, formaldehid
- **Típusok** novolak, rezol
- **Szerkezet** novolak – lineáris  
rezol – térhálós
- **Térhálósítás** hő, formaldehid
- **Felhasználás** faipar, elektromos berendezések, repülés
- **Előny** műszaki jellemzők, ár
- **Hátrány** szín, szag

### Aminoplasztok

- **Komponensek** poliamin, formaldehid
- **Térhálósítás** hő
- **Felhasználás** bútorigar
- **Előny** műszaki jellemzők, szín
- **Hátrány** ár

# Anyagismeret

## Térhálós gyanták

---

### Telítetlen poliészter gyanták

- **Komponensek** telítetlen dikarbonsav vagy anhidrid, telített dikarbonsav vagy anhidrid, diolok; sztirol
- **Térhálósítás** polikondenzáció; gyökös
- **Módosítás** szálerősítés
- **Felhasználás** járműipar, sport, tartályok
- **Előny** műszaki jellemzők, ár
- **Hátrány** szag, zsugorodás

### Epoxi gyanták

- **Komponensek** dián, epiklórhidrin
- **Térhálósítás** polikondenzáció; aminok, anhidridek
- **Módosítás** szálerősítés
- **Felhasználás** öntőgyanták, ragasztók, kompozitok – repülés, űrhajózás, hadiipar
- **Előny** műszaki jellemzők
- **Hátrány** ár

# Anyagismeret

## Térhálós polimerek

---

### Poliuretánok

- **Komponensek** diizocianát, diol – poliéter, poliészter
- **Térhálósítás** poliaddíció
- **Felhasználás** habok: lágy, kemény; elasztomerek, ragasztók, szálképző anyagok; cipőipar, bútoripar, műszergyártás
- **Előny** változatos szerkezet és tulajdonságok, technológia
- **Hátrány** ár

### Elasztomerek

- poliizoprén
- polibutadién
- butadién-sztírol kopolimerek
- polikloroprén
- nitrilkaucsuk
- EPR és EPDM