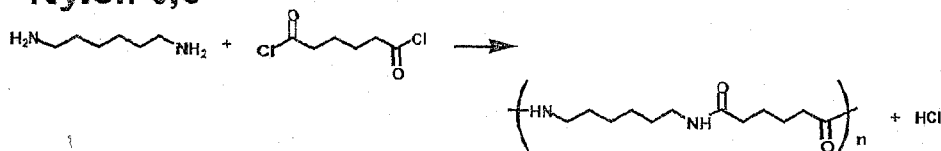


# Polimerizációk csoportosítása a mechanizmus alapján

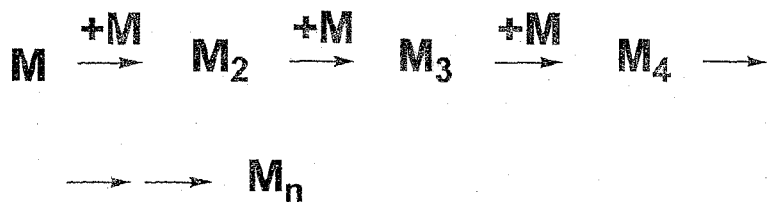
## •Lépcsős polimerizáció (általában polikondenzáció)

1.  $M + M \rightarrow M_2$
2.  $M + M_2 \rightarrow M_3, M_2 + M_2 \rightarrow M_4$
3.  $M + M_3 \rightarrow M_4, M + M_4 \rightarrow M_5, M_2 + M_3 \rightarrow M_5$
4. ....

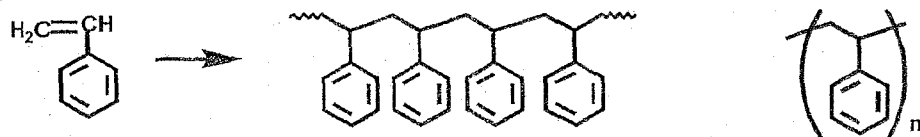
### Nylon-6,6



## •Lánc polimerizáció (általában poliaddíció)



### Polisztirol



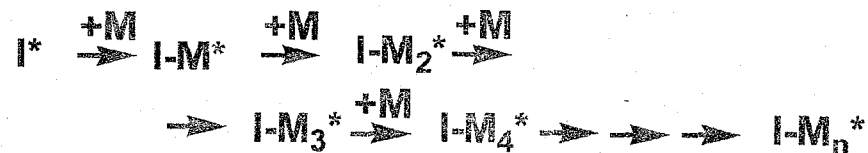
# Poliaddíciós polimerizációk mechanizmusa

## iniciálás



- $I^*$  — gyök → gyökös polimerizáció
- $I^*$  — anion → anionos polimerizáció
- $I^*$  — kation → kationos polimerizáció
- $I^*$  — komplex → koordinációs polimerizáció

## láncnövekedés



## láncátadás



XA = monomer, iniciátor, oldószer, polimer, egyéb

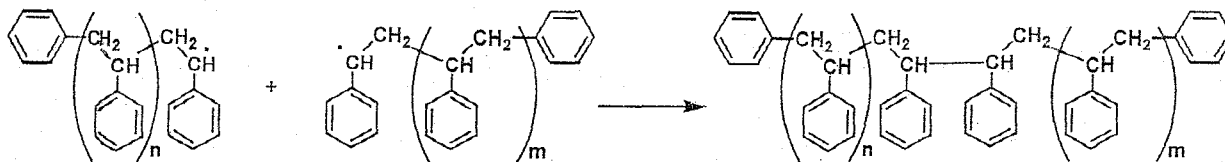
## lánczáródás



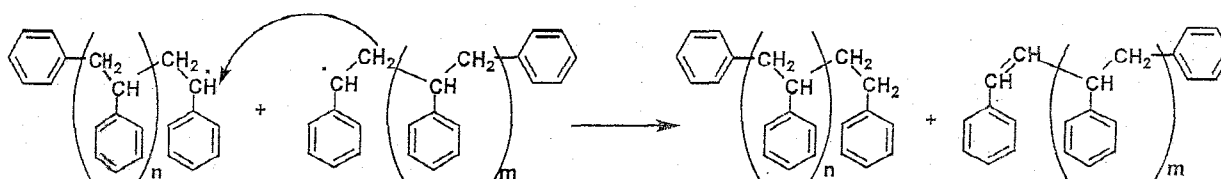
# Sztirol gyökös polimerizációja II.

## lánczáródás

### rekombináció

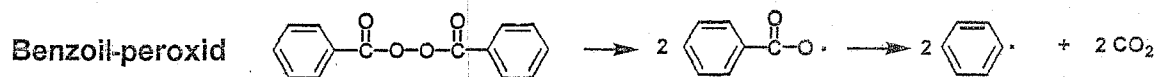


### diszproporció



# Sztirol gyökös polimerizációja I.

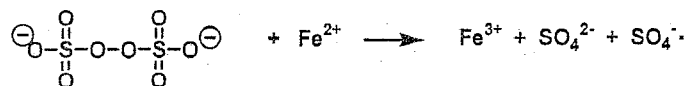
## iniciálás



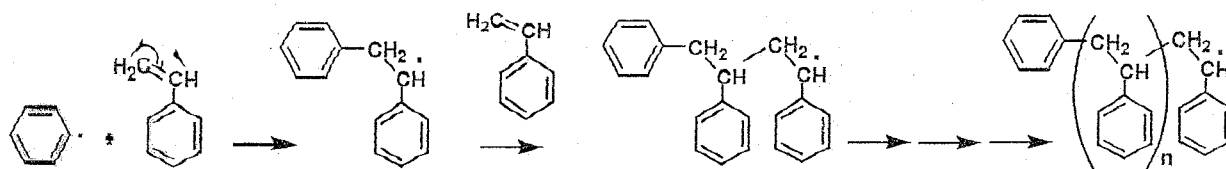
$\alpha, \alpha'$ -azo-bisz-  
(izobutiro-nitril)  
(AIBN)



peroxo-diszulfát  
(vízoldható)



## láncnövekedés



# Polimerizációk kivitelezése

## Gázfázisú polimerizáció (pl. etilén)

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

## Tömbpolimerizáció

monomerben oldódó iniciátor, hőelvezetési problémák

→ polimer oldódik a monomerben, pl. poli(metil-metakrilát) (plexi)

→ polimer nem oldódik a monomerben, pl. PVC (poli(vinil-klorid))

## Oldat polimerizáció (ionos polimerizációk)

monomert oldószerrel hígítják

→ polimer oldódik az oldószerben (elválasztás nehéz)

→ polimer nem oldódik az oldószerben

## Szuszpenziós polimerizáció

vízben nem oldódó monomert 50-500  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ )

átmérőjű cseppekké diszpergálják  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ )

víz/monomer arány = 50/50 - 80/20, + < 0,1 tömeg%

felületaktív anyag,

monomerben oldódó iniciátor

## Emulziós polimerizáció

víz/monomer arány = 70/30 - 60/40, + 0,1-3 tömeg%

felületaktív anyag

monomer 1-10  $\mu\text{m}$  átmérőjű cseppecskékben (~95%) és 2-10

nm ( $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$ ) átmérőjű micellákban (~50%)

vízoldható iniciátor

## Tömbpolimerizáció

— folyékony monomer formába töltve

polimerizáció megindítása:

– csak melegítéssel

(termopolimerizáció)

– vagy: iniciátor + hőközlés

előny: tiszta termék,

kész formadarab nyerhető

(ha a monomer oldja saját

polimerjét, pl. PS, PMMA)



kicsapásos polimerizáció

(pl. PAN, PVC → por formájában  
kiválik)

hátrány (oldódó polimer esetén):

hőelvezetési probléma,

zsugorodás ( $\rho_{\text{pol}} > \rho_{\text{mon}}$ )



inhomogén termék feszültségekkel

van szakaszos és folyamatos eljárás



formában végzik

(rúd, cső, lemez stb.)



polimerizációs

toronyban (2.3. ábra)

## Oldószeres polimerizáció

— monomer-oldószer elegyből indulunk ki

polimer: vagy oldódik,  
vagy kicsapódik (finom por)

reflux körülmények:

polimerizációhő



oldószer elpárologtatása

jellegetességek:

hígítás → reakciósebesség kicsi

oldószer láncátadási reakciója → molekula-  
tömeg kicsi

kis polidiszperzitás (szűk molekulatömeg-  
eloszlás)

(kicsapásos változatnál: M, PD valamivel  
nagyobb)

termék kinyerése: kicsapás

elpárologtatás

drága!

inkább: közvetlenül az oldat felhasználása

(lakkok, festékek, ragasztók),

ill. további reakció a polimerrel

## Emulziós polimerizáció

cseppfolyós monomer

+ víz (hőátvevő közeg, nagy fajhőjű, inert)

+ gyökös iniciátor (vízben oldódó)

+ emulgeátor(ok), intenzív keverés



szappanok (pl. zsírsavak, aromás szulfonsavak sói)

jellemzői:

— a polimerizáció a micellákban játszódik le,  
sebessége nagy, viszonylag nagy pol. fok,  
szűk eloszlás

—  $c_{emulg} \sim R_p$  (eddigi befoly. lehetőségek:  
inic. minősége  
konc.  
mon. konc.  
polim. hőm.)

— ipari előnyök:

könnyebben elvezethető a polim. hő  
elegy könnyű továbbíthatósága  
(szemcsés termék, nem egy tömb)

— termék kinyerése: pl. elektrolittal koagulál-  
tatják a rendszert, maradék monomert víz-  
gőzdeszt.



szűrhető csap. a polimer

vagy: víz eltávolítása porlasztó szárítóban

de: az emulgeátor benne marad!

hátrány: el. szigetelők

előny: műbőr, padlóburkolat (PVC)

– szuszpenziós polimerizáció (gyöngypol.):

az emulziós pol. alete

iniciátor: oldódik a monomerben

+ pár % védőkolloid (vízoldható polimer, pl. PVAL, poliakrilsav kopolimerek sói)

tkp. cseppekre bontott tömbpol.

durva emulzió ( $d_{\text{csepp}} = 1 \dots 10 \text{ mm!}$ )



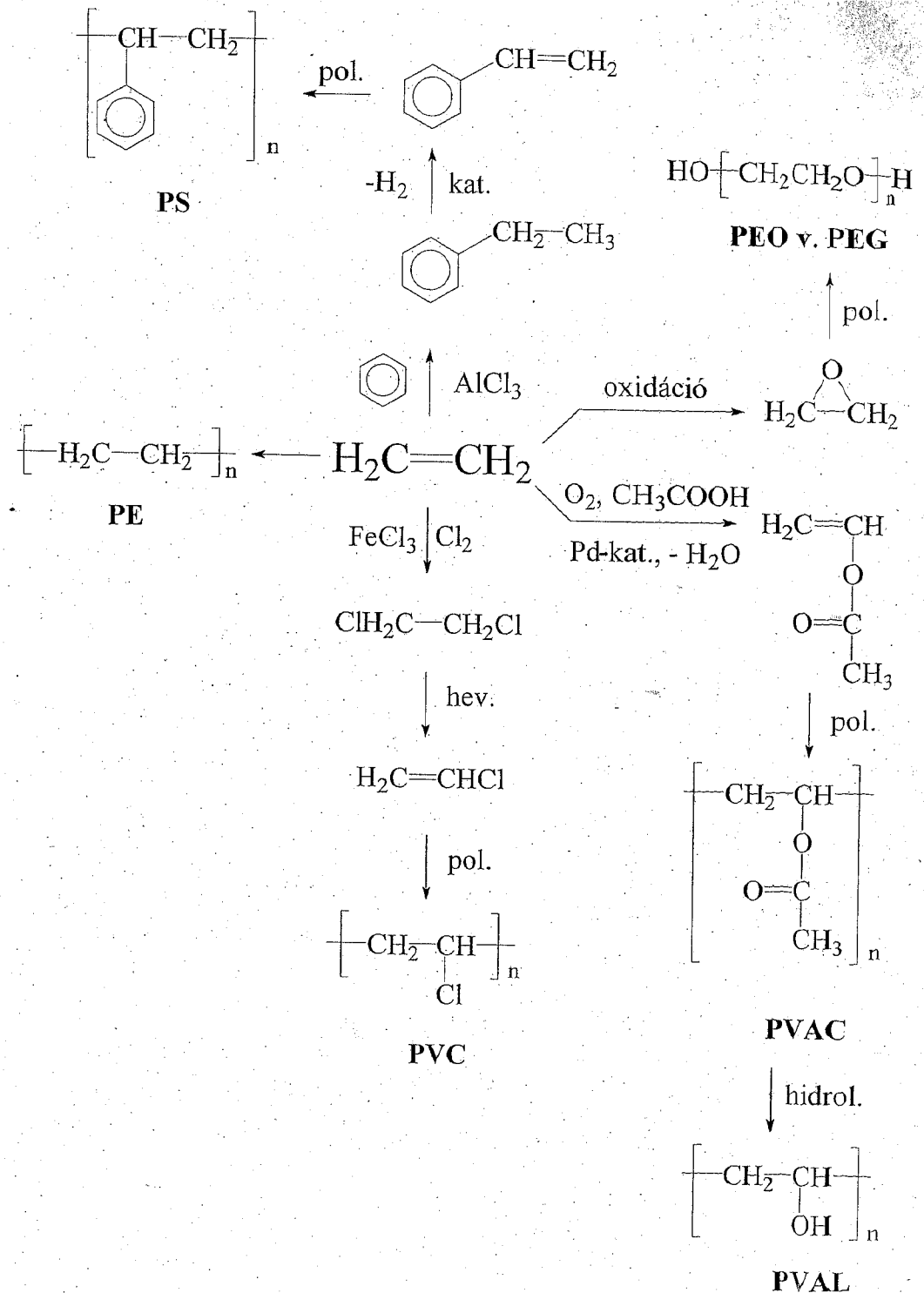
pol. szuszpenzió → leülepszik

termék: gyöngy, ha a mon. oldja a pol.-t  
finom por, ha nem oldja (pl. PVC)

sokkal kevesebb segédanyag szüks.,  
olcsóbb termék, tisztább, keményebb

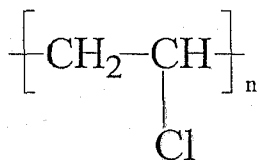


szerkezeti anyagként alkalmasabb  
(pl. PVC-csövek, ablakkeretek stb.)

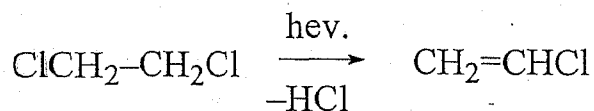
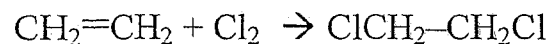


## POLI(VINIL-KLORID)

(PVC)



monomer eá.:



fp: -13,8 °C

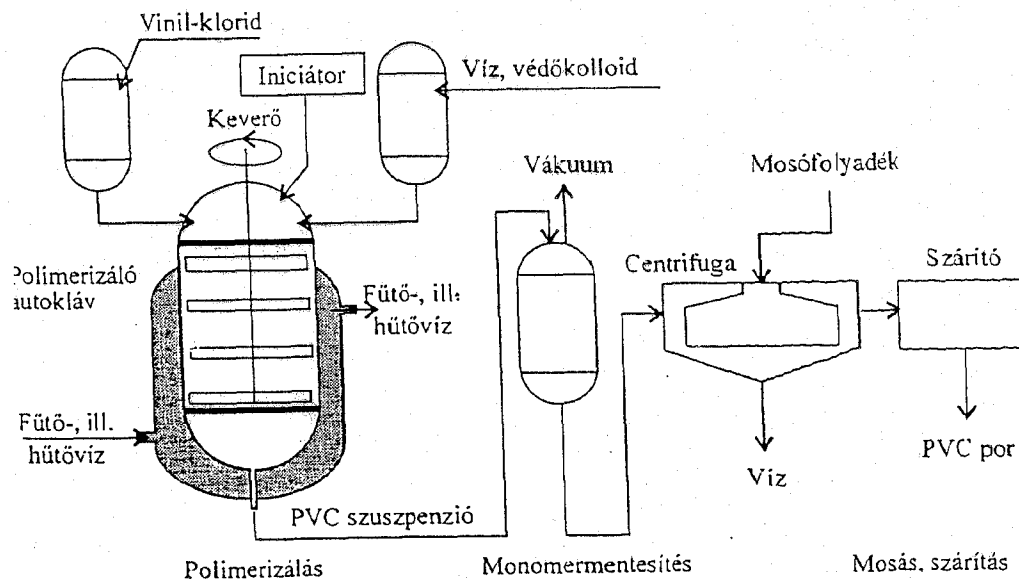
gyökös pol.: 40...70 °C, 5...12 bar



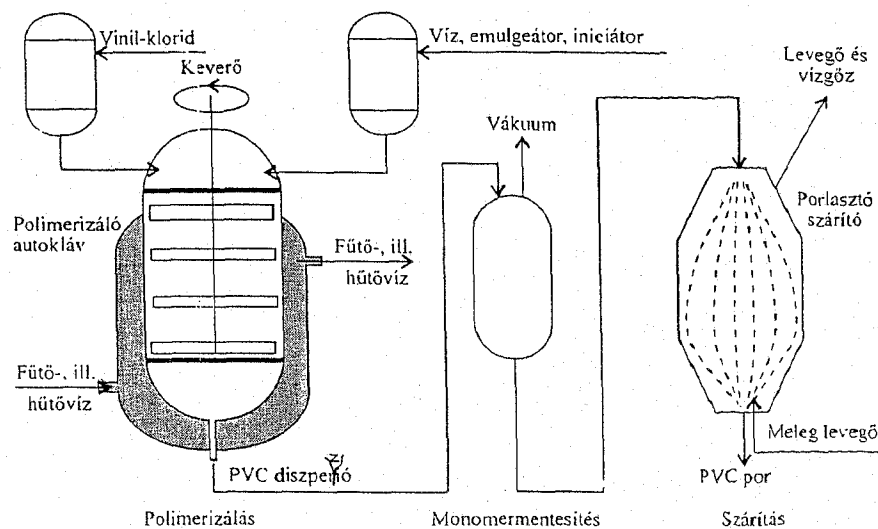
cseppfolyós a vinil-klorid

hőelvezetés: emulziós > szuszpenziós

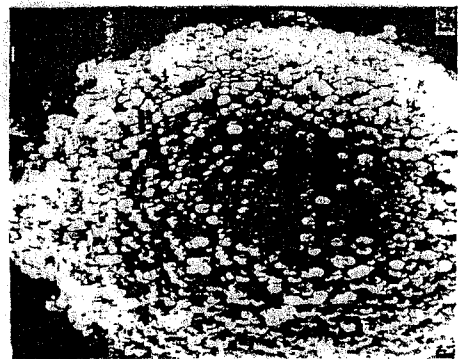
tömbpol.: a cseppf. mon. párolgási hője szállítja el a pol. hőt  
kiváló el. szig. tul. termék



2.4. ábra. PVC szuszpenziós polimerizációja



2.5. ábra. PVC emulziós polimerizációja



3.37. ábra. E-PVC scanning elektronmikroszkópos képe (Nagyítás: 10 000)



3.38. ábra. S-PVC SEM képe (Nagyítás: 1500)

3.17. táblázat. PVC félkész- és késztermékek tipikus VCM-tartalma

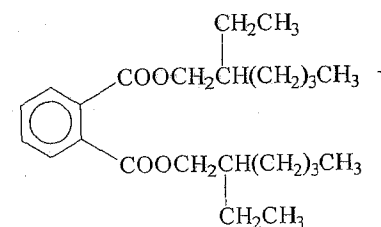
Termék	VCM-tartalom [ppm]
PVC nyerspor	< 1,0
PVC premix; PVC granulátum	< 0,2
PVC tárgyak, késztermékek	< 0,1
PVC csomagolt javak, pl. élelmiszer	< 0,01*

\*0,01 ppm = 10 ppb – ez az analitikai kimutathatósági határ alatt van.

kemény PVC  
(2/3)

lágú PVC  
(1/3)

sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	1,38—1,55	1,16—1,35
szakadási nyúlás (%)	10—20	170—400
ütésállóság (kJ/m <sup>2</sup> )	20	nem török
max. alk. hőm. (°C)	60—80	55—65



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

környezetvédelmi szempontok:

NaCl elektrolízise → NaOH + Cl<sub>2</sub>  
kb. 100 éve

1920-as/30-as évek: klórfelesleg

↓  
szerves klórvegyületek  
kémiaja fellendül

↓  
PVC-gyártás megindulása  
30-as évek közepén  
(Mo.: 1963, Kazincbarcika)

1995: a világ klórtermelésének 1/4-ét haszn.  
fel vinil-klorid gyártására (57% Cl)

PVC éves világtermelése: > 30 Mt  
PE, PP után a 3.

BorsodChem: kapacitás 330 kt, term. 275 kt (2002)

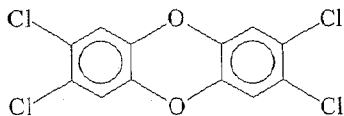
vinil-klorid monomer (VCM): mérgező, rákkeltő  
PVC: az emberi szervezetre teljesen közömbös  
monomertart. csökk. 1-2 ppm-re  
(vákuumban melegítik a terméket)

A VC-KONCENTRÁCIÓ MAXIMÁLISAN  
MEGENGEDETT ÉRTÉKE A MUNKAHELY  
LEVEGŐJÉBEN

ÉV	MAK érték ml/m <sup>3</sup>
1966	500
1971	100
1974	50
1975	20
1976	10
1977	5
1980	3



PVC-hulladék égetése: HCl megkötése vizes vagy NaOH-oldatos mosókban → sósav vagy NaCl esetlegesen fejlődő dioxin: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal lebontható legmérgezőbb képviselőjük:

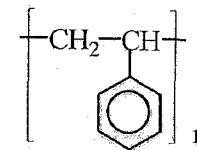


2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-*p*-dioxin (TCDD)

PVC főbb felhasználási területei:

- építőipar: főleg csövek, nyílászárók extrudált profilokból (szuszpenziós kemény PVC előnyei: nagy szilárdság, jó ütésállóság, kitűnő időjárás-állóság, optimális hőszigetelő, hegeszthető, vegyszerálló, nehezen éghető, nedvességre nem érzékeny, nem vetemedik, biológiailag nem bomlik, nem korrodál, nem korhad, nem igényel felületkezelést, feldolgozása nem energiaigényes, olcsó, anyaga recikálható) + padlóburkolat (emulziós v. lágyított PVC)
- fóliagyártás (csomagolás)
- műbörgyártás (lágy PVC)

## POLISZTIROL (PS)



ea.: gyökös pol. → fej-láb, ataktikus, amorf PS tömeges alk.-ra (PE, PP, PVC, PET után 5.) > 10 Mt/év

tömbpol., szuszp. pol.

kationos, anionos: speciális célra  
Ziegler—Natta-kat.: izotaktikus PS  
metallocénes: szindiotaktikus, szemikrist. PS

tul.: színtelen, átlátszó, könnyen feldolg., színezhető

↑  
gyenge hőállóság  
(70—75 °C)

jell. molekulatömeg: 150...300 ezer  
rövid, merev, törékeny, de lágyítható

felhasználás: főleg csomagolóanyag

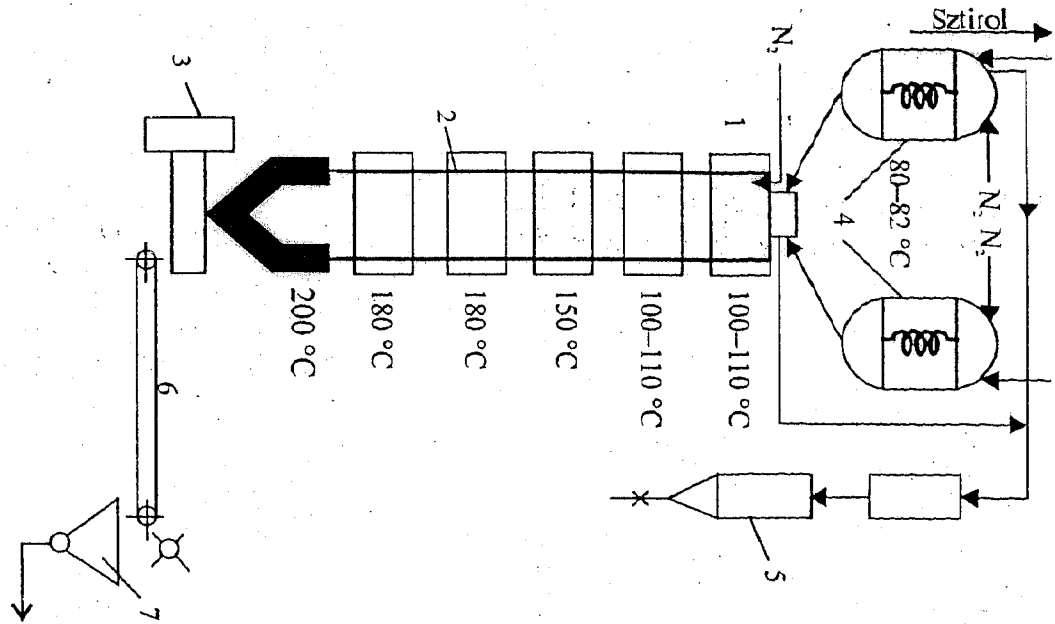
ütésálló PS: sztírol-butadién (pár %) kopolimer  
arányfüggő tul.!

eá: pl. sztírol polibutadiénoldat peroxiddal iniciált gyökös pol.

PS habanyag (Hungarocell):  
pentánnal duzzasztás  
↓  
formában melegítés  
↓  
pórusos, jó hőszig. ag.  
(csomagolás, építőipar)

itt hon: Százhalombatta, Dunastyr Rt., 1989—  
< 100 kt/év (habosított és ütésálló típusok)

térhálósítás: kopolimerizáció divinilbenzollal (1-2%), majd funkcionálisálás  
↓  
ioncserélő gyanták  
(Balatonfűzfő, Nitrokémia)



2.3. ábra. A sztírol folyamatos témpolimerizációjának folyamatábrája  
1 folyadékkal fűtött köpeny  
2 elektromos fűtés  
3 polimer-levétél (extruder)  
4 előpolimerizáló reaktor  
5 monomer-visszanyerő  
6 szállítószalag  
7 őrőberendezés

**ABS:** akrilnitril–butadién–sztirol terpolimer

(pl. 25 : 20 : 55)

tulajdonságai széles tartományban változtathatók

a monomerek arányával és az

előállítási eljárással: 1. AB és BS kopolimerek keverése

2. polibutadiénre sztirol és akrilnitril

ojtása (ojtott terpolimer)

tul.: nem törekeny, szívós, alaktartó, fröccsönthető,

olcsó, esztétikus felületű, de nem átlátszó

alk.: híradás- és irodatechnikai berendezések váza,

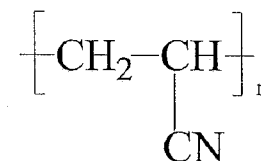
burkolata

hasonló a **SAN** (sztirol–akrilnitril) kopolimer is, de

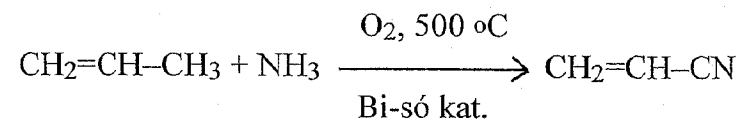
átlátszó; kb. ¼-e akrilnitril, statisztikus kopolimer

## POLIAKRILNITRIL

(PAN)



monomer eá.:



gyökös pol.

tömbpol.: kicsapódik

jobb: oldatpol. DMF-ben

inic.: AIBN v. szervetlen peroxid

szálképzés: oldatból (elpárologtatás vagy kicsapás)

8...12x-es megnyújtás (kötegekben, fokozatosan)



lánc rendeződik, krist. szerk.

alk.: műszálipar (gyapjúszerű ag.)

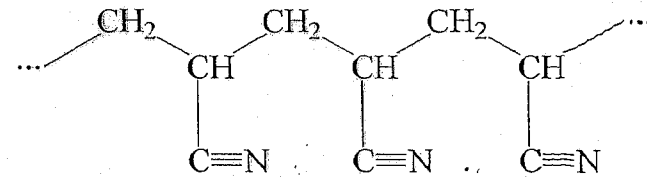


felsőruházati termékek

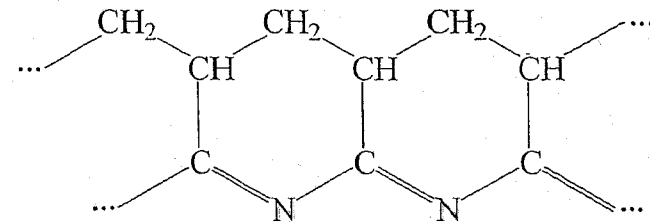
kopolimerek: vinil-acetáttal  
vinil-pirrolidonnal  
↓  
vinil-piridinnel  
vinil-benzolszulfonsavval  
(minor komponensek)

színezhetőség,  
vízfelvétel javul

## PAN DEGRADÁCIÓJA SZÉNSZÁL ELŐÁLLÍTÁSÁRA



pirólízis ↓

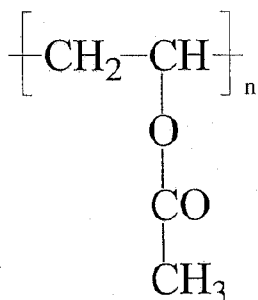


létrapolimer

↓ max. 1400 °C

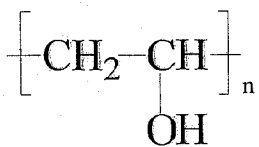
szénészál

## POLI(VINIL-ACETÁT) (PVAC)



alk.: ragasztók, impregnálás  
kopolimerek  
főleg: lúgos hidrolízis → PVAL

## POLI(VINIL-ALKOHOL) (PVAL)

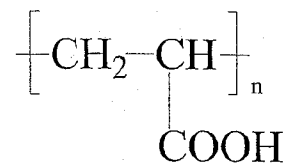


*vinil alkohol nem  
alkohol (struktur),  
a poli-(vinil-acetát) lúgos  
hidrolízisével állítják elő.*

vízoldható, nem toxikus → kozmetikai,  
gyógyszertech.  
alkalmazások

apoláris oldószereknek ellenáll → tömlők  
szh-hez

## POLIAKRILSAV



eá.: perszulfáttal ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) inic. gyökös pol.

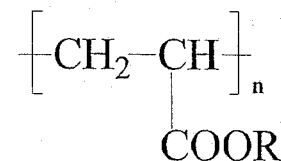
tul.: vízben és alkoholban oldható



viszkozitásnövelő adalék  
víztisztításban polielektrolit

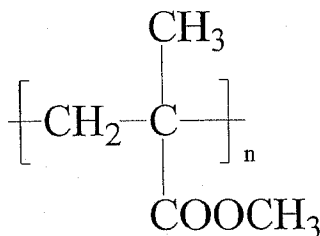
hasonló a polimetakrilsav is

## POLIAKRILÁTOK (PAE)



a homopolimer és különböző kopolimerjei  
impregnáló- és ragasztószerek, festékek  
komponensei

## POLI(METIL-METAKRILÁT) (PMMA)



Plexi(glas), szerves üveg, *transz, jól megmunkálható*  
kiváló fényáteresztő képesség  
víztiszta, könnyen megmunkálható,  
jó időjárás-állóság *monomér oldószerrel kezelhető (oldani)*

üveg helyettesítése, csövek, formadarabok  
műszervázak, használati cikkek

hevítésre depolimerizál → monomer

## POLIOLEFINEK TERMELÉSE

A világ műanyagtermelésének > 60%-át adják!  
(PE, PP, PIB + egyéb olefinpolimerek + diénpolimerek +  
kopolimerek)

olefinek > 50%-ából poliolefin  
pl. etilén 59%-ából PE, 13%-ából PVC, 28%-ából egyéb  
(etilbenzol → sztírol → PS; etilén-oxid → PEO stb.)

PE: kb. 70 Mt a világon  
300 kt Mo.-on

TVK Rt.: Olefingyár 1975—  
teljes rekonstrukció 1996—98  
kapacitás: 360 kt/év etilén,  
240 kt/év propilén

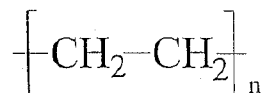
LDPE-I: ICI, 1970—, 55 kt/év  
LDPE-II: BASF, 1991—, 60 kt/év

HDPE: PHILLIPS, 1986—, 200 kt/év

PP: kb. 40 Mt a világon  
260 kt Mo.-on

TVK Rt.: PP-I: 1978—93 (klasszikus Z-N) *kat.* ✓  
PP-II: 1983—, 2. generációs Z-N  
PP-III: 1989—, 3. generációs Z-N  
PP-IV: 2000—, 4. generációs Z-N

**POLIETILÉN**  
(PE)



Monomer eá.: szh-ek krakkolása

pl. vegyipari benzin (C<sub>5</sub>—C<sub>9</sub>)

700...800 °C  
vízgőz

↓

0,2 s

etilén + propilén (+ egyebek)

≈ 1 : 0,5

(m : m)

Sokoldalú felhasználás!

**ETILÉNPOLIMERIZÁCIÓS**  
**ELJÁRÁSOK**

— **ICI-eljárás:** nagy p (1500—2000 bar)  
nagy T (180—300 °C)  
nagyon kevés O<sub>2</sub> vagy peroxid (kat.)  
gyökös pol.



**PE-LD (KSPE) (TVK Rt.)**

— **Phillips-eljárás:** közepes p (30—300 bar)  
közepes T (100—180 °C)  
szh-közeg, fém-oxid-kat. (V, Cr)  
kicsapásos pol.



**PE-HD (NSPE) (TVK Rt.)**

— **Ziegler-eljárás:** kis p (2—5 bar)  
kis T (50—80 °C), szh-közeg  
Ziegler—Natta-kat. (Z—N)



**PE-HD**

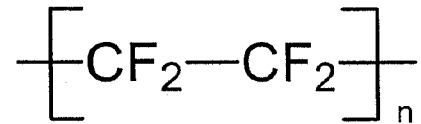
— **Union Carbide-eljárás:** kis p (10—40 bar)  
közepes T (80—110 °C)  
Z—N-kat.  
pár % 1-alkén komonomer



**PE-LLD (LKSPE)**

17.10.

# PTFE, politetrafluoretilén



szemikristályos szerkezetű, sok tekintetben rendkívüli tulajdonságú műanyag

Előnyei:

- vegyszereknek legjobban ellenálló műanyag
- kitűnő hő- és hidegállóság (-269...+260 °C, tartósan!)
- kiváló elektromos szigetelő
- rendkívül jó siklási jellemzők, önkenő
- a legkevésbé éghető műanyag
- semmiféle anyag nem tapad rá (sütők bevonata!)
- kitűnő időjárás-állóság
- biokompatibilis

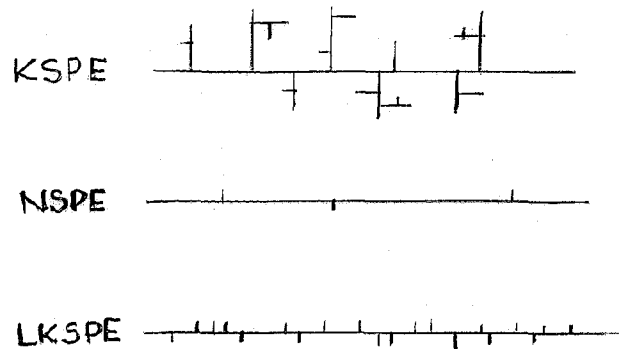
Hátrányai:

- drága, csak különleges módon dolgozható fel
- nem átlátszó
- kopás- és karcállósága gyenge, keménysége kicsi

Jellemző márkanév: Teflon (Du Pont, USA, 1940-es évektől gyártják)

Megjelenési forma: por, diszperzió, hab, félkész termék





POLIDISZPERZITÁS  
 $M_w/M_n$

LKSPE	2,8-5
KSPE	8-10
NSPE (Z-N)	5-8
METALLOCÉNES	2-2,5

A kis polidiszperzitású termék

- SZÍVÓSABB
- RUGALMASABB
- NYÚJTHATÓBB

A nagy polidiszperzitású termék

- JOBBAN FELDOLGOZHATÓ
- FESZÜLTSEG-KORROZIÓRA KEVESEBB ÉRZÉKENY

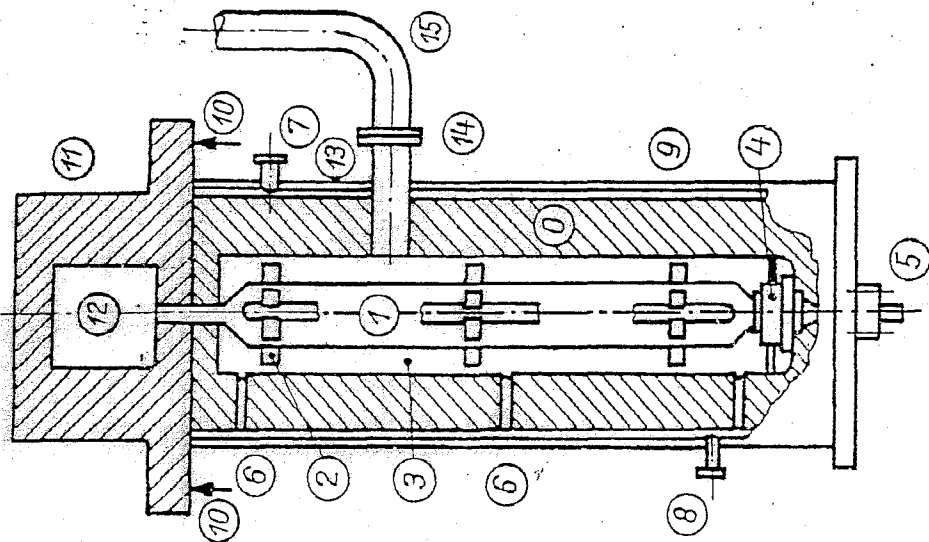
## KISSŰRÜSÉGŰ POLIETILÉNEK TULAJDONSÁGAI

(30  $\mu\text{m}$  vastag fólia)

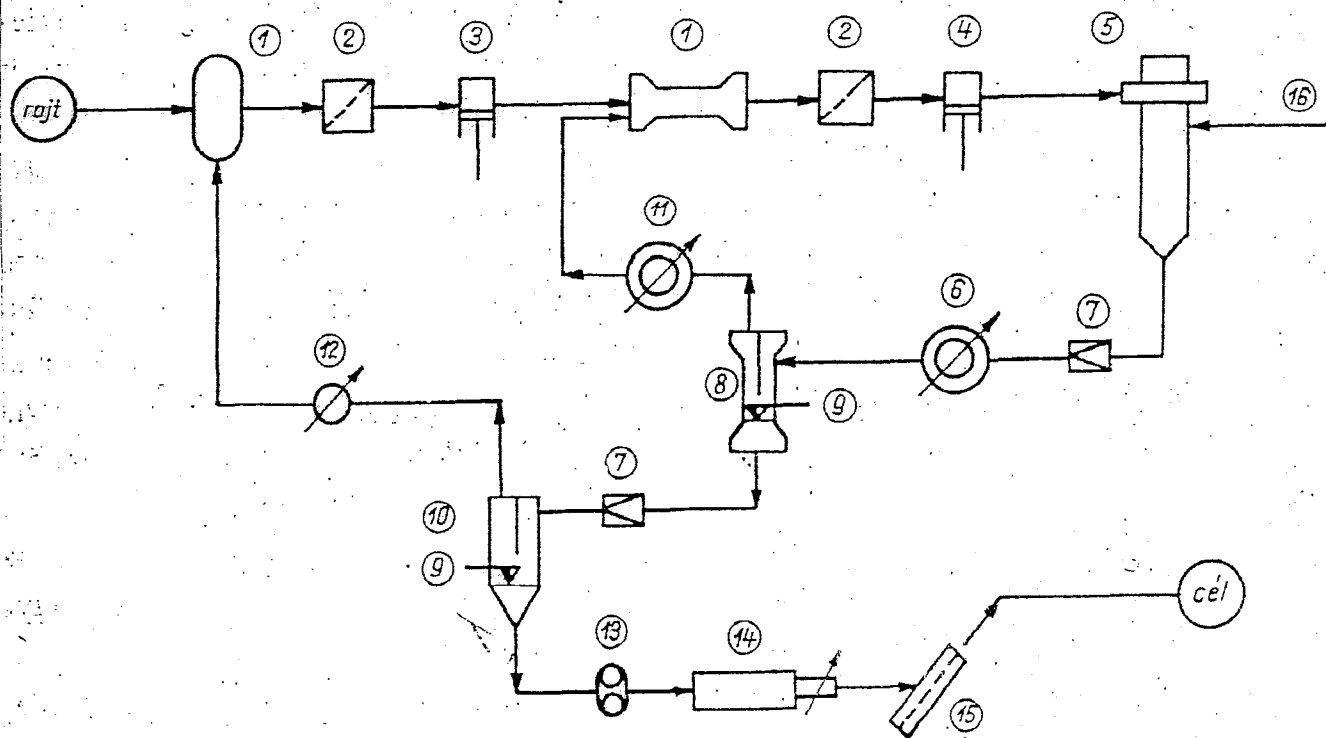
	LLDPE LKSPE	LDPE KSPE
SŰRŰSÉG ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,925	0,923
<u>TOVÁBBSZAKÍTÁSI ERŐ</u> (N)		
húzás irányában	280	130
merőlegesen	400	230
<u>SZAKÍTÓSZILÁRDSÁG</u> (N/mm <sup>2</sup> )		
húzás irányában	22,3	17,6
merőlegesen	22,3	13,5
<u>SZAKADÁSI NYÚLÁS (%)</u>		
húzás irányában	640	390
merőlegesen	680	510

ERŐVÁRI  
SZÍTÁS  
NYOMDÁ





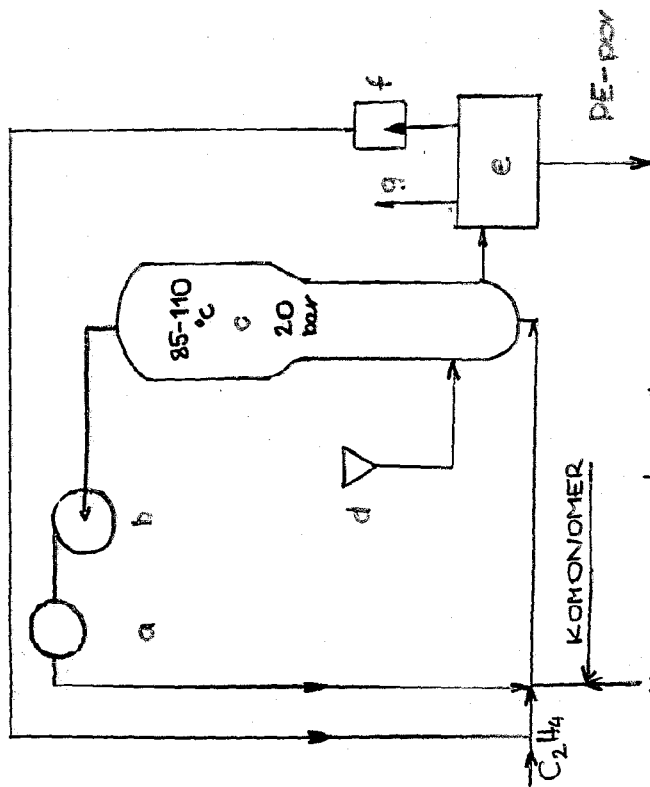
A 12.27. ábra. ICI etilén polimerizációs reaktor: 0 — reaktortest; 1 — keverőcsőtengely; 2 — keverőlapátok; 3 — gyűrű alakú reaktortér; 4 — keverő talpcsapágy; 5 — polimer leeresztő szelep; 6 — etilén- és katalizátorbetápláló csomk; 7 — hűtőlevegő-beáramlás; 8 — hűtőlevegő-beáramlás; 9 — hűtőlevegő-szivőpeny; 10 — alátámasztás; 11 — fedél; 12 — keverőmotor; 13 — robbanáslevezető csomk; 14 — robbanáslevezető cső; 15 — robbanáslevezető cső a szabadba



A 12.28. ábra. Polietilén-gyártás ICI szerint, folyamatábra: 1 — etiléntartály; 2 — szűrő; 3 — etilén-kompresszor 2/250 atm., 5 fokozatban; 4 — etilénkompresszor 250/2000 atm., 2 fokozatban; 5 — polimerizációs reaktor; 6 — olvadékhűtő; 7 — fojtószelep; 8 — nagynyomású szeparátor; 9 — cseppfolyós fázis szint; 10 — kisnyomású szeparátor; 11 — nagynyomású etilénhűtő; 12 — kisnyomású etilénhűtő; 13 — polietilénadagoló fogaskerék-szivattyú; 14 — extruder és granuláló; 15 — szita; 16 — katalizátoradagolás

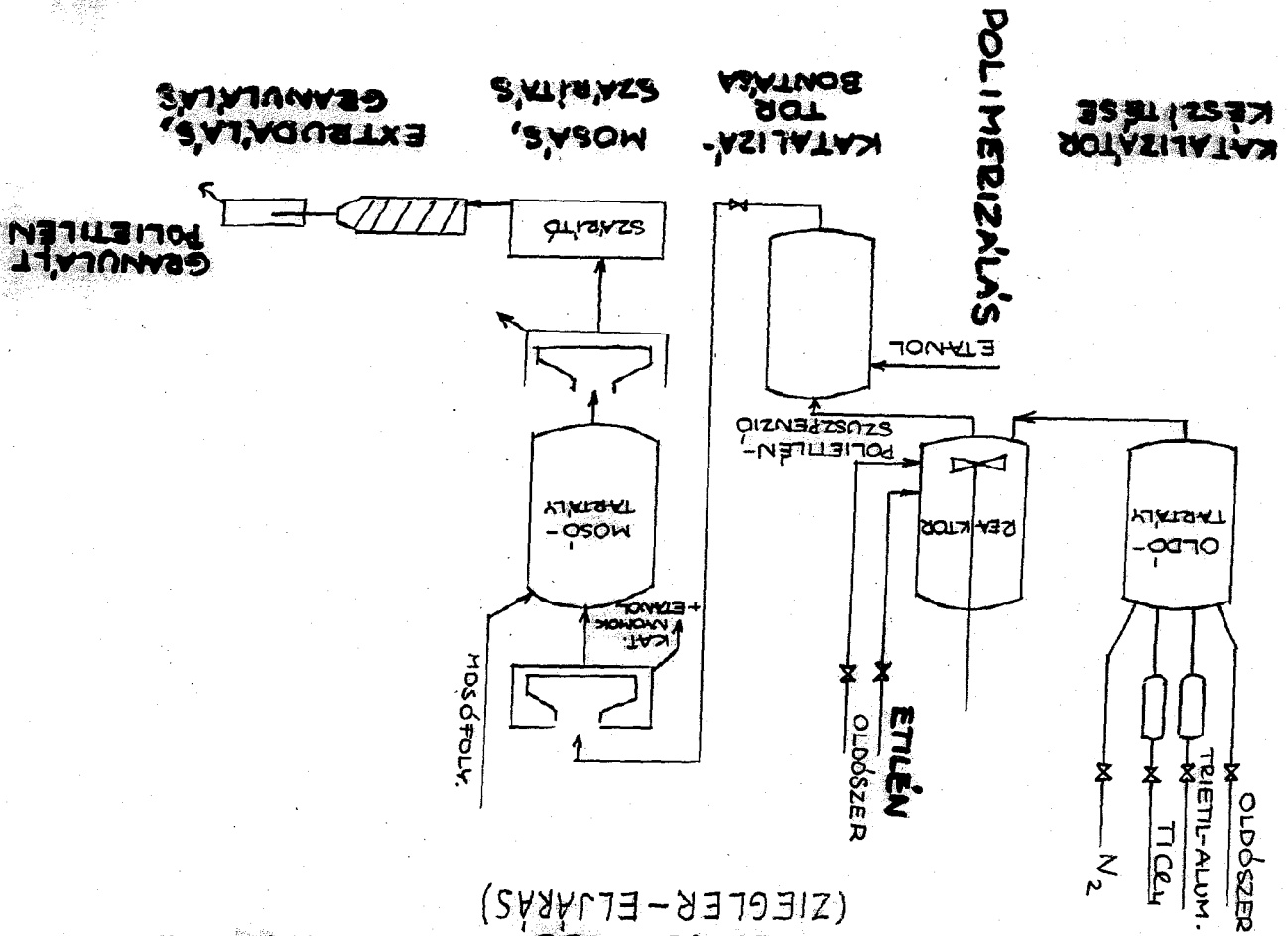
Unipol

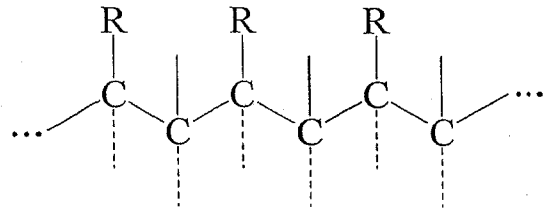
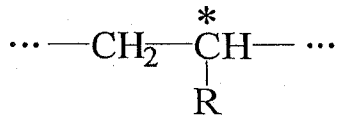
ETILÉN GÁZFÁZISÚ POLIMERIZÁCIÓJA  
Unipol eljárás (UCC)



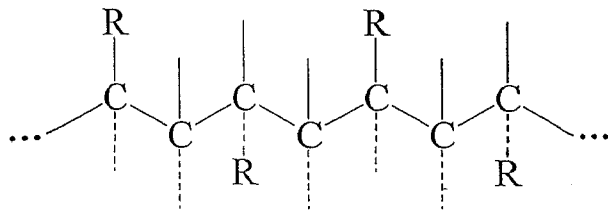
- a. etilénhűtő
- b. kompresszor
- c. fluidágyas reaktor
- d. katalizátor (Triifenil-szilil-kromdt/SiO<sub>2</sub> poli(isobutil)-aluminium-oxid)
- e. termékeltávolító
- f. kompresszor
- g. lefűtődés

ETILÉN KISNYOMÁSÚ POLIMERIZÁLÁSA  
(ZIEGLER-ELJÁRÁS)

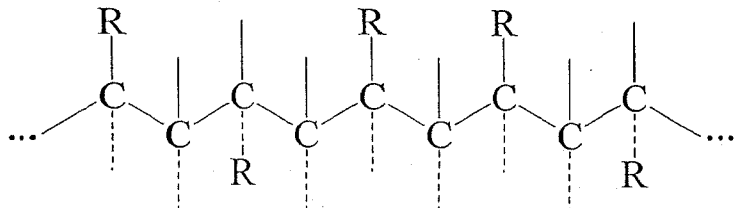




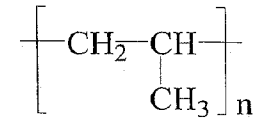
izotaktikus



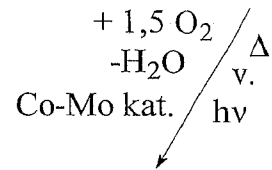
szindiotaktikus



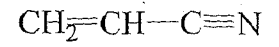
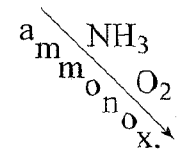
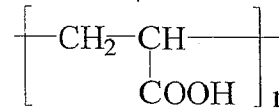
ataktikus



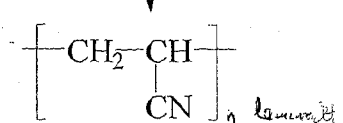
PP



pol.



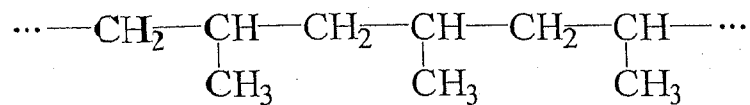
pol.



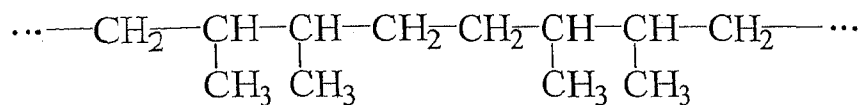
PAN

pirol.

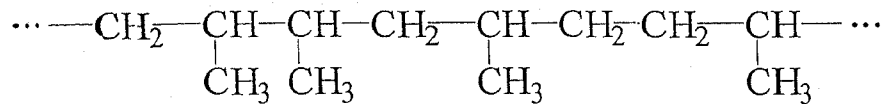
szénszál



fej-láb pol.



fej-fej pol.



vegyes, fej-fej  
és fej-láb pol.

	Op (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	éter	heptán	toluol
iPP	160	0.92	-	-	+
aPP	75	0.85	+	+	+

PE, PP TULAJDONSÁGAI,  
FELHASZNÁLÁSA

- **PE:** szemikristályos, vékony rétegben áttetsző, viasszerű tapintású  
jó hidegállóságú, kis hőállóságú, kiváló vegyszerállóságú; időjárás-állósága közepes  
könnyen ég, jó villamos szigetelő  
rossz gázzáró, de a vízgőzt nem eresztí át

összes PE 3/4-ét csomagolásra haszn.

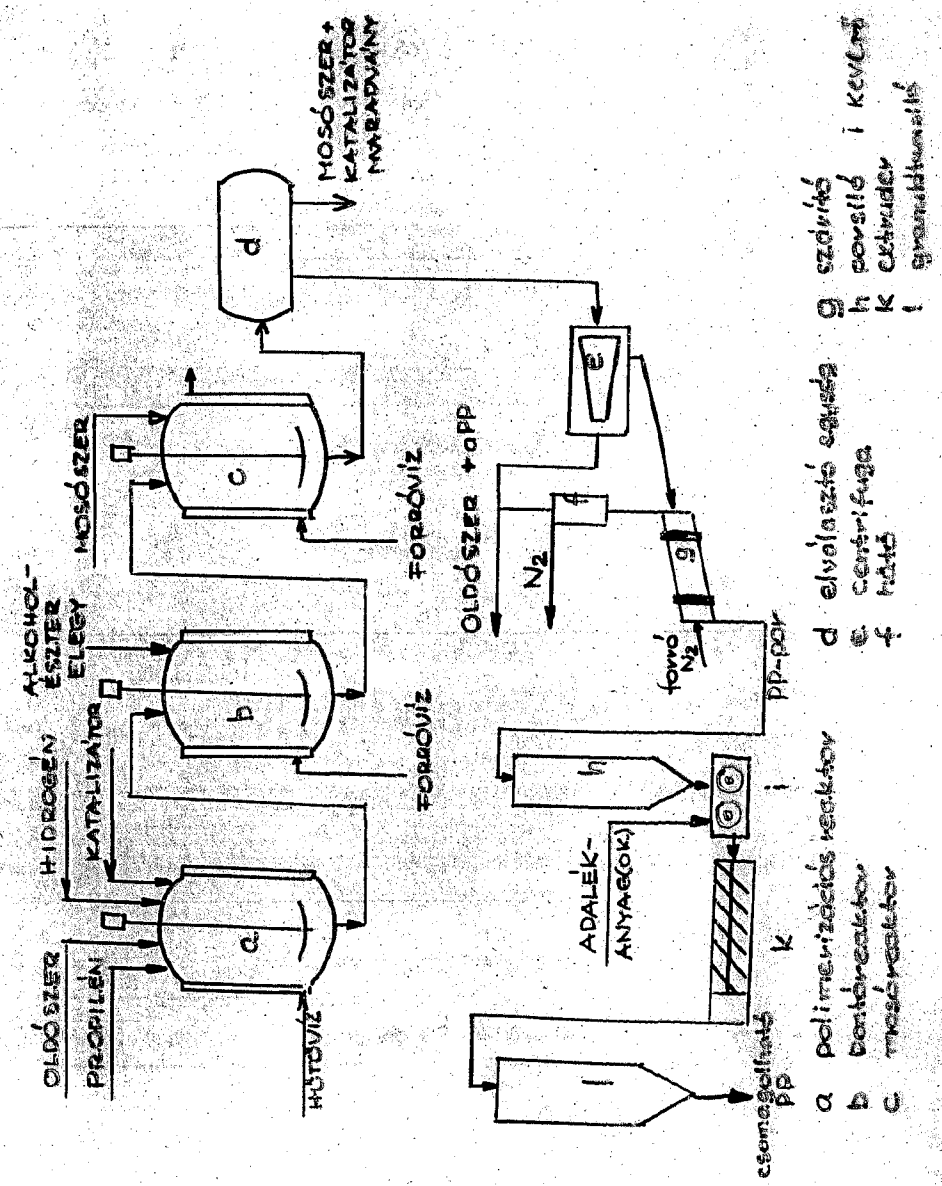
**LDPE:** főleg fóliaként (zsákok, agrofóliák, háztartási fóliák, élelmiszerek csomagolása) + kábelszigetelés

**HDPE:** csövek, szerelvények, tartályok, kannák, ládák, rekeszek, konténerek, flakonok + fólia is

- **iPP:** szemikristályos, hidegállósága gyenge, hőállósága viszonylag jó (> 100 °C), egyébként hasonló a PE-hez

felhasználása: szálgyártás (szőnyegek)  
csomagolás (fóliák, dobozok)  
autóalkatrészek (fröccsöntött)  
villamosipar (szigetelők)

PROPILEN SZUSZPENZIÓS POLIMERIZÁCIÓJA



relig IX. 3B.

23.

0000

NO. 20

## METALLOCÉNEK MINT AZ OLEFINEK POLIMERIZÁCIÓS KATALIZÁTORAI

Szendvicskomplexek, amelyekben az átmenetifém (főleg Ti, Zr, Hf) magot aromás gyűrűk (pl. ciklopentadién, indén, fluorén) fogják közre. A komplexet általában a gyűrűket összekötő  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  csoportok merevítik. Aktiválásukhoz metil-alumínium-oxán (metil-alumoxán, MAO) kokatalizátort használnak.

ún. egy aktív helyes katalizátorok (Z—N: több a. h.); egy-egy típusuk egyforma felépítésű (térszerkezetű) és kb. azonos polimerizációfokú makromolekulákat hoz létre → nagy sztereospecifitású, szűk molekulatömegeloszlású polimerek; kopolimerizáció esetén a komonomer egyenletesebben oszlik el, ill. újfajta kopolimerek szintetizálhatók; olcsóbb a polimergyártás

adott monomer(ek)ből az igényeknek megfelelő molekulaszervezetű és tulajdonságú poliolefin állítható elő (pl. hőállóság, keménység, ütésállóság, átlátszóság)

Metallocének felfedezése: 1950-es/60-as évek

Első polimerizációs alkalmazásuk: 1973

Sztereospecifitás elérése: 1980-as évek

Első metallocénes poliolefinüzem: 1991 (Exxon, LLDPE; azóta PP és kopolimerjei, EPDM eá.-ra is)

>1000 szabadalom (Exxon, Dow, Mitsui Petrochem.)

2002: 670 000 t metallocénes poliolefin (évi +7%!)  
24

## Ziegler—Natta-katalizátorok (kémiai Nobel-díj 1963-ban!)

A: szerves fémvegyületek

$\text{R}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$  (R ált.  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), más alkil-fémek

B: fém-halogenidek (főleg  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ )

V-, Zn-halogenidek

A + B ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  kizárásával)



tényleges katalizátor csapadék formájában válik ki

heterogén katalízis

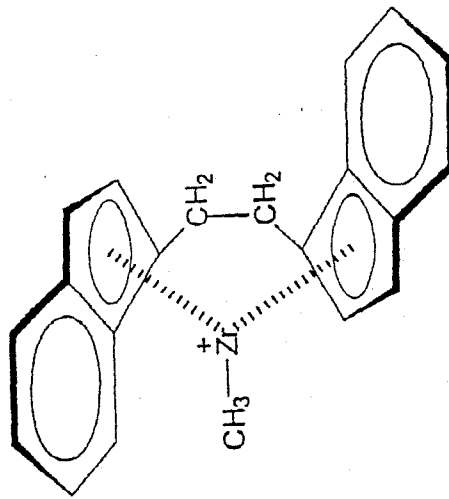
gyakran inert hordozó felszínére viszik fel ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

sztereospecifikus, anionos koordinációs polimerizáció valósítható meg velük

Háttéranyag:

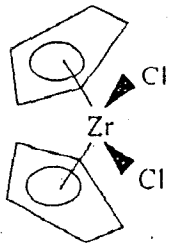
[www.nobel.se/chemistry/laureates/1963](http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1963)

10.2. 10.1



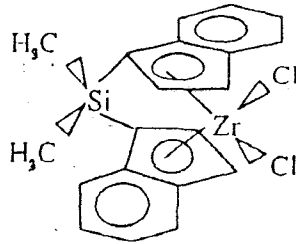
5. ábra. Cirkonocén katalizátor aktív állapotban

diciklopentadienil–cirkónium-  
diklorid



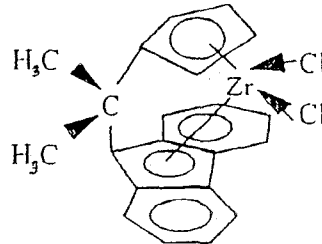
ataktikus PP

dimetil-szilil–bisz-indenil–cirkóni-  
um-diklorid



izotaktikus PP

izopropilidén–ciklopentadienil–9-  
fluorenil–cirkónium-diklorid



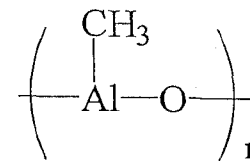
szündiotaktikus PP

2.8. ábra. Összefüggés a metallocén katalizátor felépítése és a PP szerkezete között

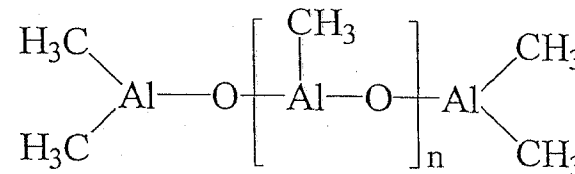
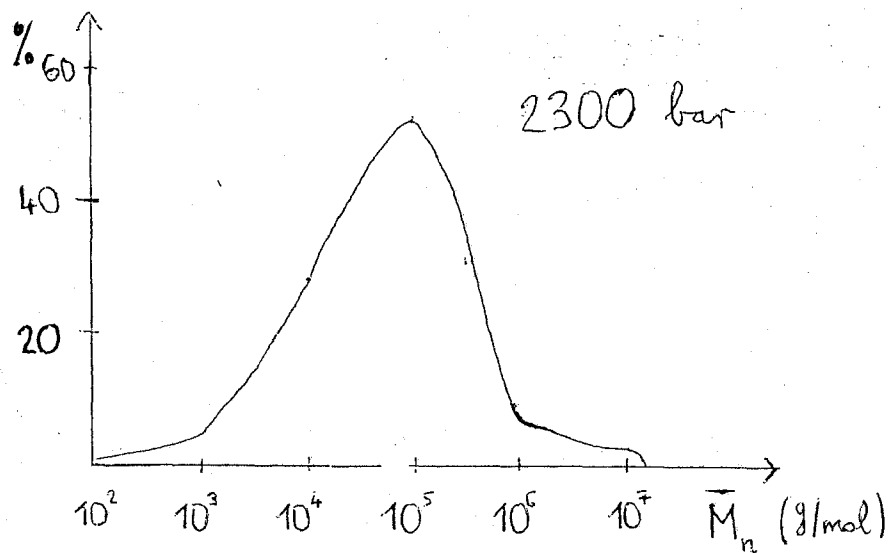


A KATALIZÁTOR KONCENTRÁCIÓJÁNAK  
HATÁSA AZ ETILÉN NAGYNYOMÁSÚ  
POLIMERIZÁCIÓJÁRA (1500 bar, 200 °C)

O <sub>2</sub> %	KONVERZIÓ (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)
0,01	6	18 000
0,07	10	10 000
0,13	15	600
0,16	bomlás, heves robbanás	

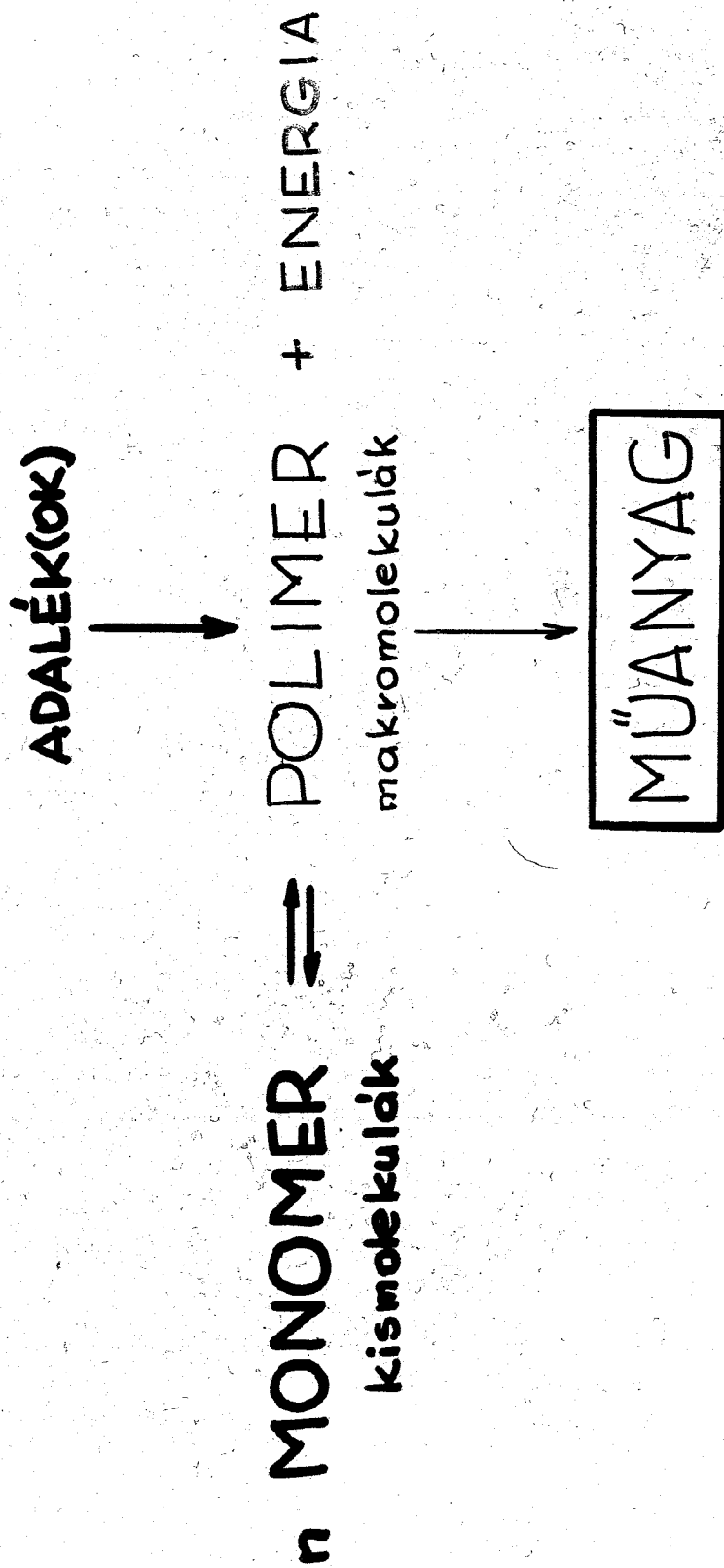


A TERMÉK MOLEKULATÖMEG-ELOSZLÁSA



MAO, metil-alumínium-oxán

$$n = 10 \dots 15$$



**Néhány szerkezeti anyag előállításának  
energiaszükséglete**  
(kg kőolaj/dm<sup>3</sup>)

<b>Alumínium</b>	15
<b>Réz</b>	12,5
<b>Acél</b>	7,5
<b>PS</b>	3,8
<b>PVC</b>	2,0
<b>PE<sub>kny</sub></b>	1,8
<b>PE<sub>nyy</sub></b>	1,6
<b>PP</b>	1,2

# MŰANYAGOK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

a hagyományos szerkezeti anyagok (fa, fém, szilikátok) részbeni helyettesítésén túl új műszaki előnyöket biztosító

## MÁS TULAJDONSÁGÚ ANYAGOK

A polimer jellegzetes tulajdonságait megszabják:

- a) az ismétlődő egység felépítése  
(elemi összetétel, kötéstípusok)
- b) molekulatömeg és annak eloszlása
- c) kristályossági fok (amorf, szemikristályos)
- d) térszerkezet

— funkció és felhasználás szerint:

- a) szerkezeti anyagok (csövek, gépelemek, szerelvények, habok, fóliák, műbőrök, szálanyagok stb.)
- b) technológiai anyagok (ragasztó- és kötőanyagok, lakkok, bevonatok, sűrítők, védőkolloidok)
- c) egészségügyi, biológiai anyagok (protézisek, gyógyszerhordozók, speciális eszközök)
- d) használati tárgyak, csomagolóanyagok
- e) egyéb

## Műanyagok alkalmazásának előnyei:

- előállításuk (térfogategységre számítva) kevesebb energiát igényel, mint a fémeké (táblázat)
- többféle nyersanyagból (földgáz, kőolaj, kőszén) is gyárthatók a monomerek és az adalékanyagok
- élettartamuk nagy
- sűrűségük kicsi
- korrózió- és vegyszerállóságuk jó
- kiváló szigetelők (áram, hő, hang)
- egyes képviselőik kitűnő szilárdságúak
- egyszerűen alakíthatók; automatizálható, hulladékmentes tömeggyártásuk lehetséges

- hulladékok hasznosítható

### Hátrányaik:

- nagyobb hőmérsékleten csak néhány különleges műanyag alkalmazható
- a bioszféra körülményei között (UV-sugárzás, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) öregsznek

### Összefoglalva:

- a műanyagok a szerkezeti anyagok egyik fontos családját alkotják (egyéb alkalmazások mellett)
- a világ növekvő népességének számos alapvető igényét műanyagok tömeges alkalmazása nélkül nem lehet kielégíteni

Betűjeles rövidítés: pl. PP, PET  
(1.1–3. táblázatok)

Műanyagok csoportosítása:

- eredet szerint (1.2. ábra)
- hővel szembeni viselkedésük alapján:  
termoplasztok (hőre lágyulók) és duro-  
plasztok (hőre keményedők, térhálósak)
- a polimer láncok alakja szerint:  
lineáris, elágazó, térhálós (1.3. ábra)
- a polimer láncot felépítő atomok szerint:  
szervetlen láncú, szénláncú, heteroláncú  
+ a szénláncúakon belül az  
oldalcsoportok összetétele,  
heteroláncúaknál a heteroatom  
alapján is (1.4. ábra)
- gyakorlatban betöltött szerepük szerint  
(1.4. táblázat)



1.1. táblázat. A polimerek nevének szabvány [2] szerinti rövidítései

Kémiai név	Rövidítés	Kémiai név	Rövidítés
Cellulóz-acetát	CA	Perfluor-alkoxi-alkán	PFA
Cellulóz-aceto-butirát	CAB	Poliimid	PI
Cellulóz-aceto-propionát	CAP	Poliizobutén; poliizobutilén	PIB
Krezol-formaldehid	CF	Poliizocianurát	PIR
Karboxi-metil-cellulóz	CMC	Poli(metakril-imid)	PMI
Cellulóz-nitrát	CN	Poli(metil-metakrilát)	PMMA
Cellulóz-propionát	CP	Poli(4-metil-pentén-1)	PMP
Kazein-formaldehid	CSF	Poli( $\alpha$ -metil-sztirol)	PMS
Cellulóz-triacetát	CTA	Poli(oxi-metilén), (poliacetál, poliformaldehid)	POM
Etil-cellulóz	EC	Polipropilén	PP
Epoxygyanta	EP	Poli(fenilén-éter)	PPE
Furán-formaldehid	FF	Poli(propilén-oxid)	PPOX
Metil-cellulóz	MC	Poli(fenilén-szulfid)	PPS
Melamin-formaldehid	MF	Poli(fenilén-szulfon)	PPSU
Poliamid	PA	Polisztirol	PS
Poli(amid-imid)	PAI	Poliszulfon	PSU
Poli(akril-nitril)	PAN	Poli(tetrafluor-etilén)	PTFE
Poli(észter-uretán)	PAUR	Poliuretán	PUR
Polibutén-1	PB	Poli(vinil-acetát)	PVAC
Poli(butil-akrilát)	PBA	Poli(vinil-alkohol)	PVAL
Poli(butilén-tereftalát)	PBT	Poli(vinil-butirál)	PVB
Polikarbonát	PC	Poli(vinil-klorid)	PVC

1.1. táblázat. *follyatása*

Kémiai név	Rövidítés	Kémiai név	Rövidítés
Poli(klór-trifluor-etilén)	PCTFE	Klórozott poli(vinil-klorid)	PVC-C (CPVC)
Poli(diállil-ftalát)	PDAP	Poli(vinilidén-klorid)	PVDC
Polietilén	PE	Poli(vinilidén-fluorid)	PVDF
Klórozott polietilén	CPE; PE-C	Poli(vinil-fluorid)	PVF
Poli(éter-éter-ke-ton)	PEEK	Poli(vinil-formál), poli(vinil-formaldehid)	PVFM
Poli(éter-imid)	PEI	Poli(vinil-karbazol)	PVK
Poli(etilén-oxid)	PEOX	Poli(vinil-pirrolidon)	PVP
Poli(éter-szulfon)	PES	Szilikon	SI
Poli(etilén-tereftalát)	PET	Teltett poliészter	SP
Poli(éter-uretán)	PEUR	Karbamid-formaldehid	UF
Fenol-formaldehid	PF	Telitetlen poliészter	UP

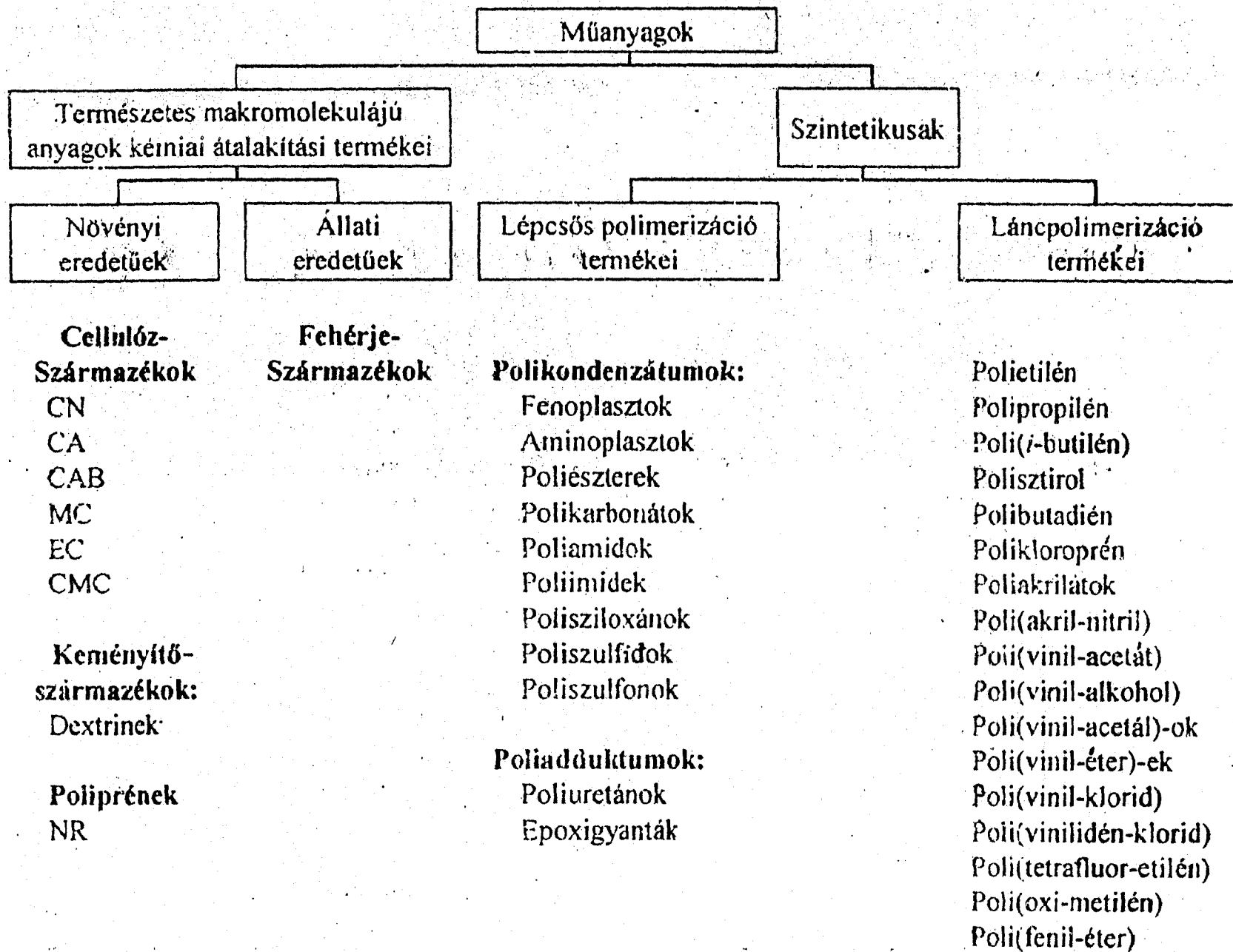
1.2. táblázat. *A kopolimerek jelölései*

Kémiai név	Rövidítés*	Kémiai név	Rövidítés
Akril-nitril/butadién/akrilát	A/B/A	Metakrilát/butadién/sztirol	MBS
Akril-nitril/butadién/sztirol	ABS	Melamin/fenol-formaldehid	MPF
Akril-nitril/klórozott polietilén/sztirol	A/CPE/S, A/PE-C/S	Poliéter/blokk-amid	PEBA (PE/PA-B)
Akril-nitril/etilén-propilén-dién/sztirol	A/EPDM/S	Sztirol/akril-nitril	SAN
Akril-nitril/metil-metakrilát	A/MMA	Sztirol/butadién	S/B (SBR)
Akril-nitril/sztirol/akrilát	ASA	Sztirol/maleinsavanhidrid	SMAH (S/MAH)
Etilén/etil-akrilát	E/EAK	Sztirol/ $\alpha$ -metil-sztirol	S/MS
Etilén/metakrilsav	E/MA	Vinil-klorid/etilén	VC/E
Etilén/propilén	E/P	Vinil-klorid/etilén/metil-akrilát	VC/E/MAK
Etilén/propilén-dién	EPDM	Vinil-klorid/etilén/vinil-acetát	VC/ENAC
Etilén/tetrafluor-etilén	E/TFE	Vinil-klorid/metil-akrilát	VC/MAK
Etilén/vinil-acetát	E/VAC (EVA)	Vinil-klorid/metil-metakrilát	VC/MMA
Etilén/vinil-alkohol	E/VAL	Vinil-klorid/oktil-akrilát	VC/GAK
Tetrafluor-etilén/hexafluor-propilén	FEP	Vinil-klorid/vinil-acetát	VCNAC
		Vinil-klorid/vinilidén-klorid	VC/VDC

\* A zárójelbe tett rövidítések nem szabványosak, de használatuk a szakirodalomban elterjedt.

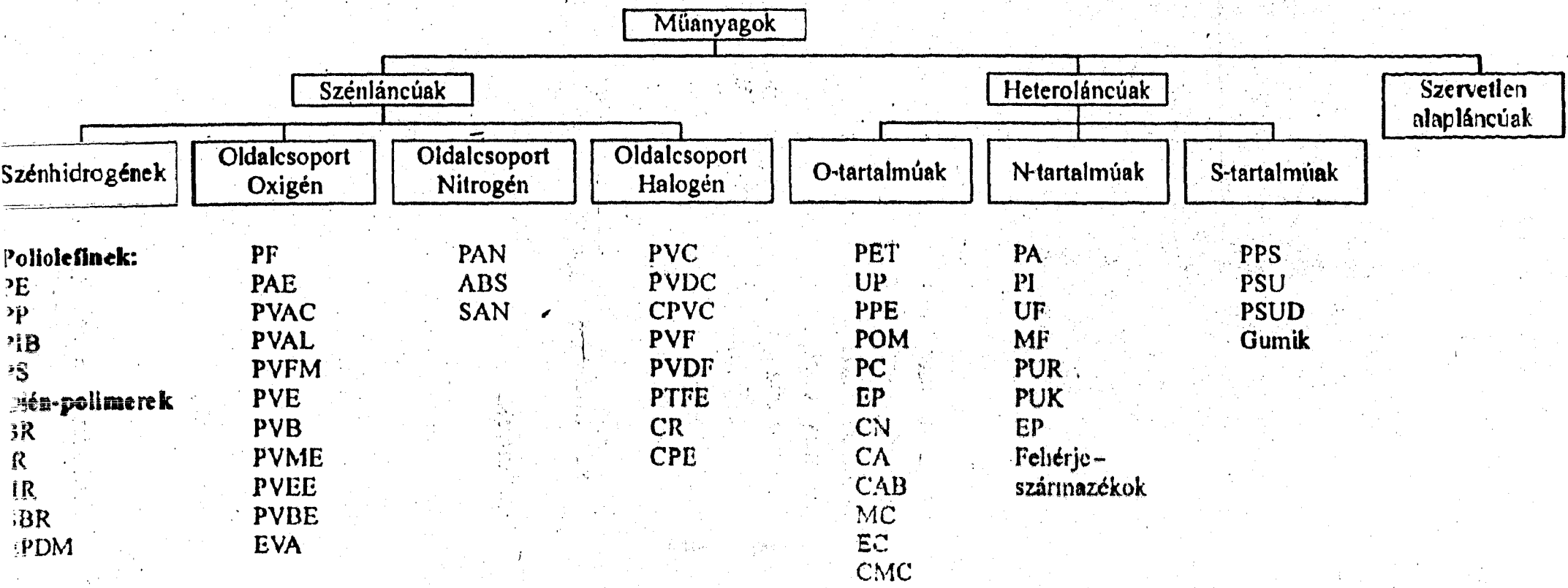
1.3. táblázat. *Az 1.1. és 1.2. táblázatban nem szereplő műanyagok nevének, a szakirodalomban szokásos rövidítései*

Kémiai név	Rövidítés	Kémiai név	Rövidítés
Poliakrilátok	PAE	Poli(vinil-butil-éter)	PVBE
[poli(akrilsav)-észterek]		Természetes kaucsuk	NR
Poli(uretán-karbamid)	PUK	Poliizoprén	IR
Poliszulfid	PSUD	Polibutadién	BR
Poli(vinil-etilál)	PVE	Polikloroprén	CR
Poli(vinil-metil-éter)	PVME	Butilkaucsuk	IIR
Poli(vinil-etil-éter)	PVEE	Nitrilkaucsuk	NBR



1.2. ábra. A műanyagok csoportosítása eredet szerint

NC 105



1.4. ábra. A műanyagok felosztása a fő- és oldalláncban található atomok szerint

37.

1-3. táblázat. A főbb polimercsoportok néhány jellemzőjének összehasonlítása  
( $T_g$  az üvegesedési hőmérséklet,  $T_m$  a kristályos olvadáspont)

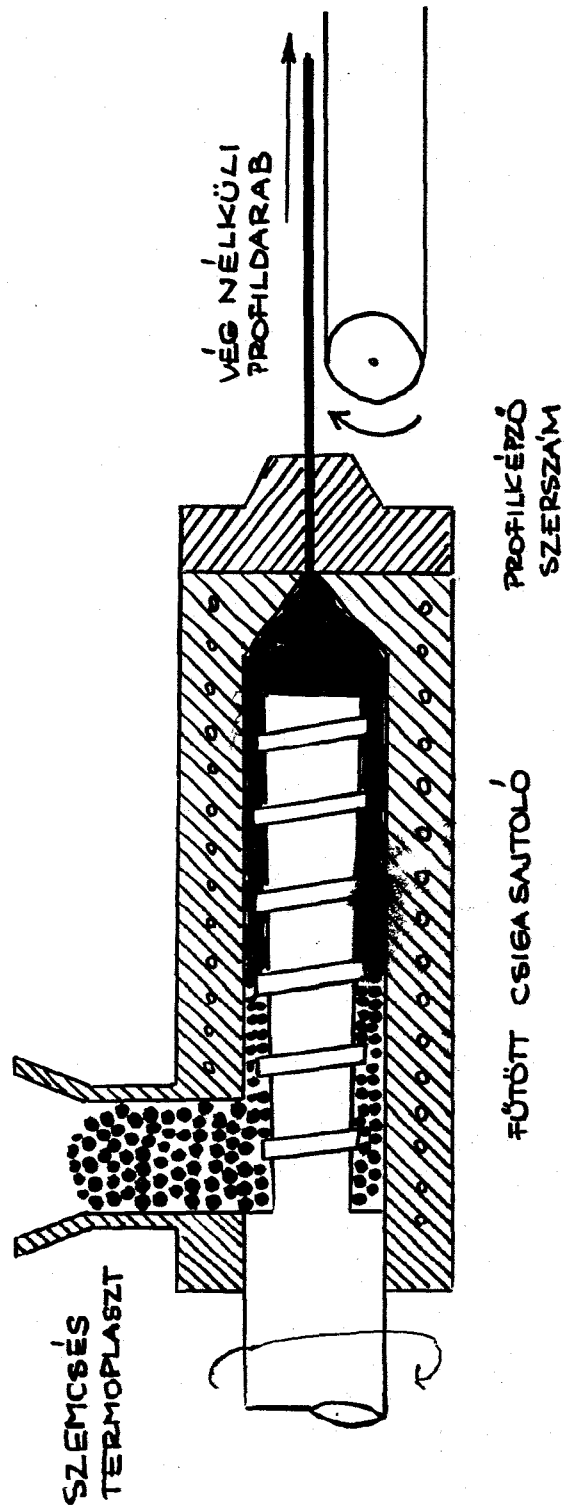
		Műanyagok		Gumik	Termoplasztikus elasztomerek		
		hőre lágyuló	hőre keményedő				
Kémiai szerkezet		lineáris vagy elágazó makromolekulák		sűrű térháló	különböző tulajdonságú szegmensek (blokkok)		
Fizikai szerkezet		amorf	kristályos	amorf	lágy szegmens amorf	kemény szegmens amorf   kristályos	
Átalakulási hőmérséklet		$T_g \gg 25^\circ\text{C}$	$T_m \gg 25^\circ\text{C}$	–	$T_g < -25^\circ\text{C}$	$T_g \gg 25^\circ\text{C}$	$T_m \gg 25^\circ\text{C}$
Jellemző viselkedés	szobahőfokon	kemény, szívós vagy kemény, rideg		kemény, rideg	lágy, rugalmas	l á g y.    r u g a l m a s	
	magas hőmérsékleten	viszkózus folyás		a kémiai bomlás hőmérsékletéig szilárd	a kémiai bomlás hőmérsékletéig rugalmas	v i s z k ó z u s   f o l y á s	

1.4. táblázat. A műanyagok csoportosítása a gyakorlatban betöltött szerepük szerint

Tömeg-vagy standard műanyagok	Műszaki műanyagok	Speciális műanyagok	Térhálós műanyagok
PE PP PS PVC	PA <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 2px;">PET</div> (PBT) PC PAE (PMMA) POM PAN ABS SAN stb.	Fluor műanyagok PSU PPS PPE PI stb.	PF UF MF UP EP PUR Gumik (BR, IR, IIR, PIB, CR, SBR, EPDM)



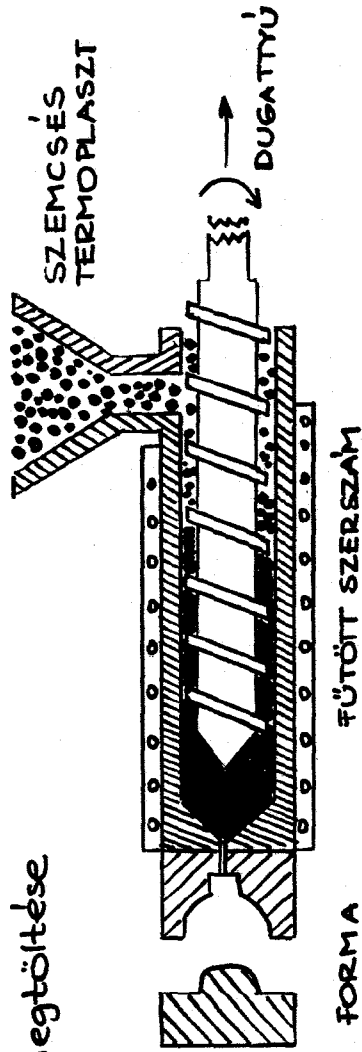
# EXTRUDÁLÁS



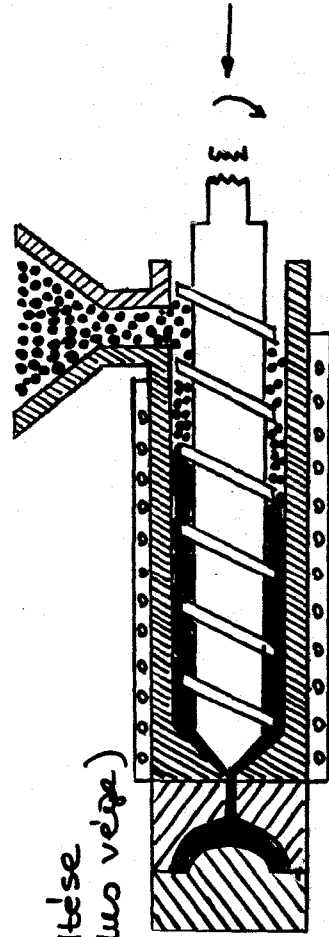
# FRÖCCSÖNTÉS

CSIGADUGATTYÚS GÉPPEL

a/ töltőhenger megtöltése

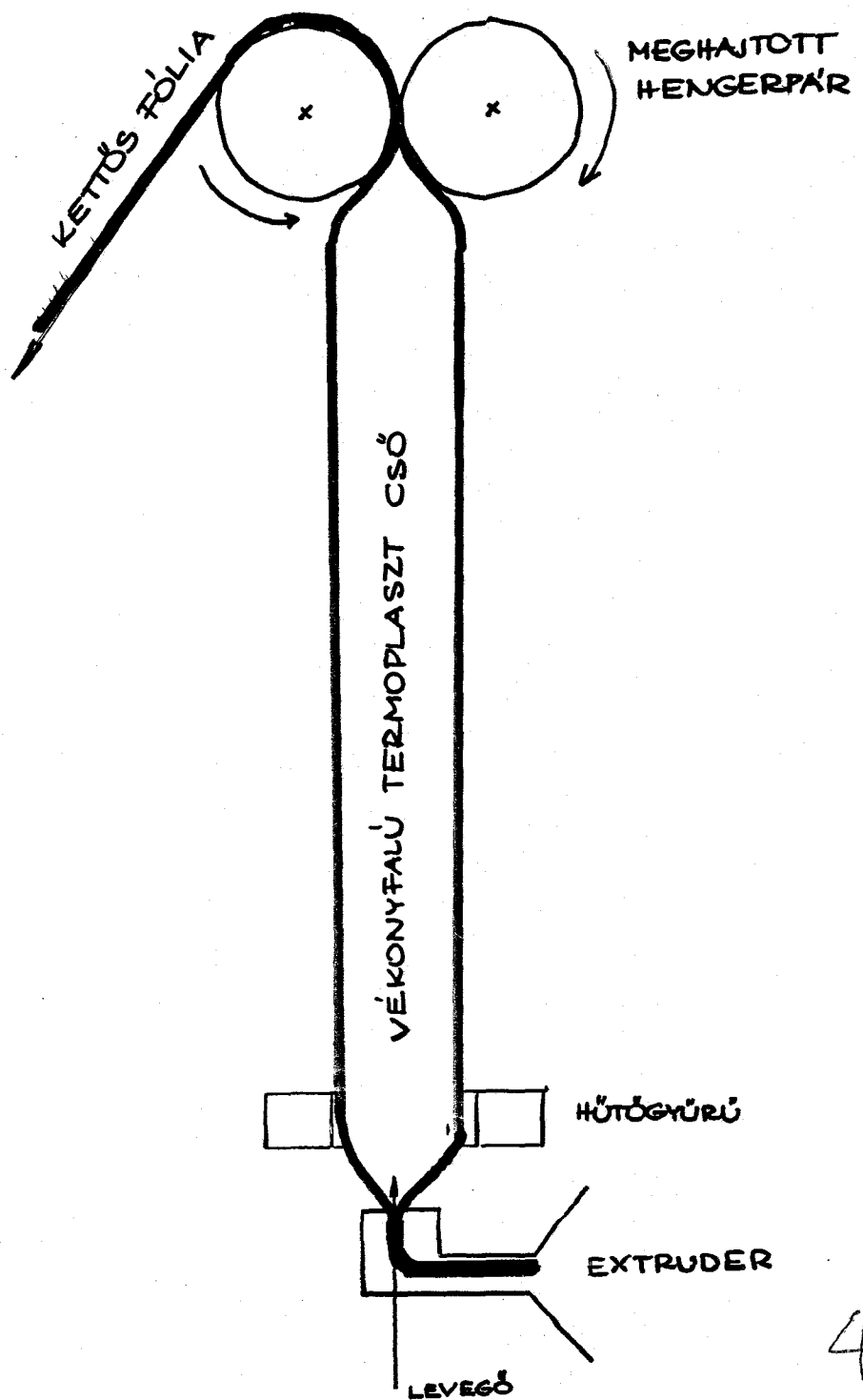


b/ forma megtöltése  
(a töltőperidus vége)

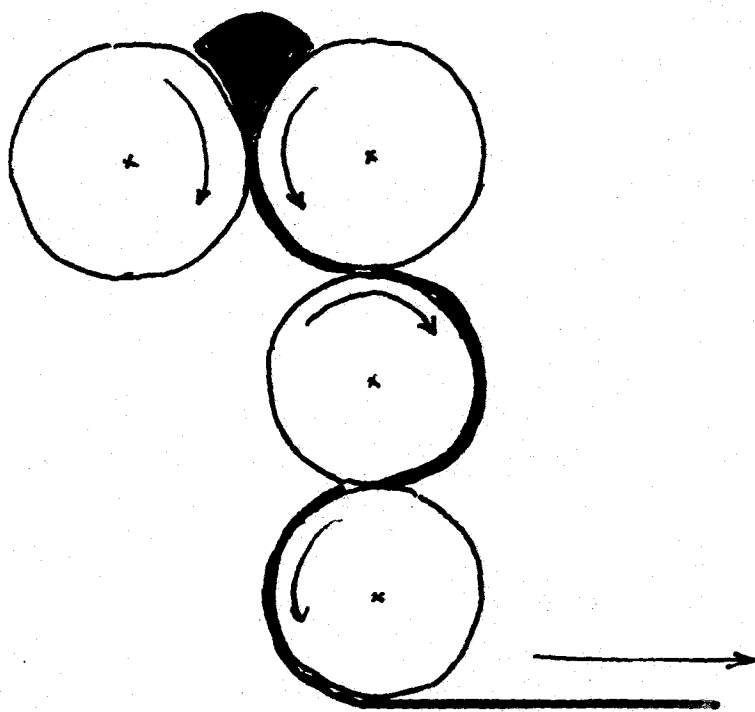




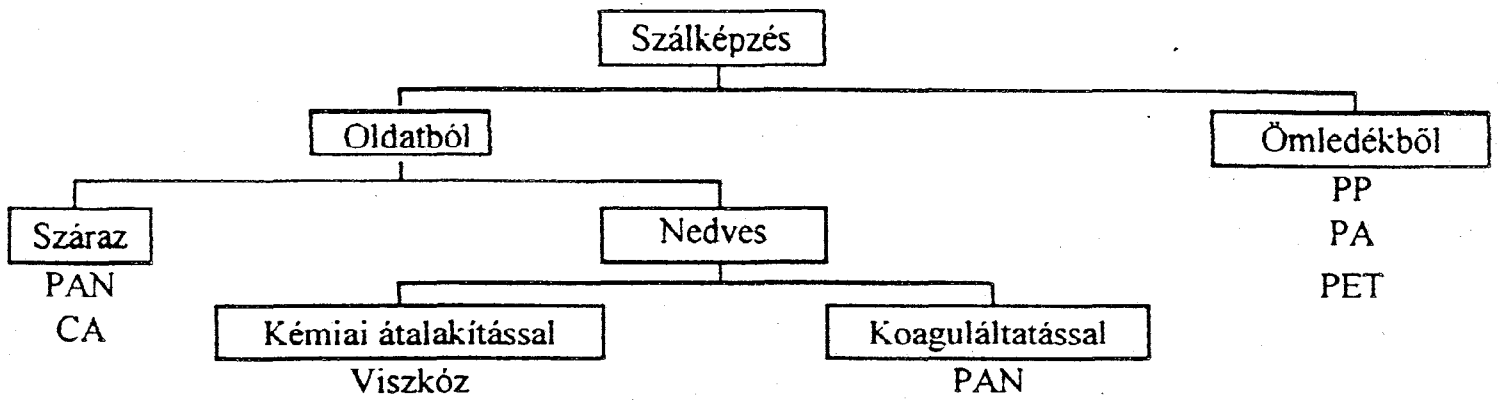
# FÓLIAGYÁRTÁS EXTRUDÁLÁSSAL



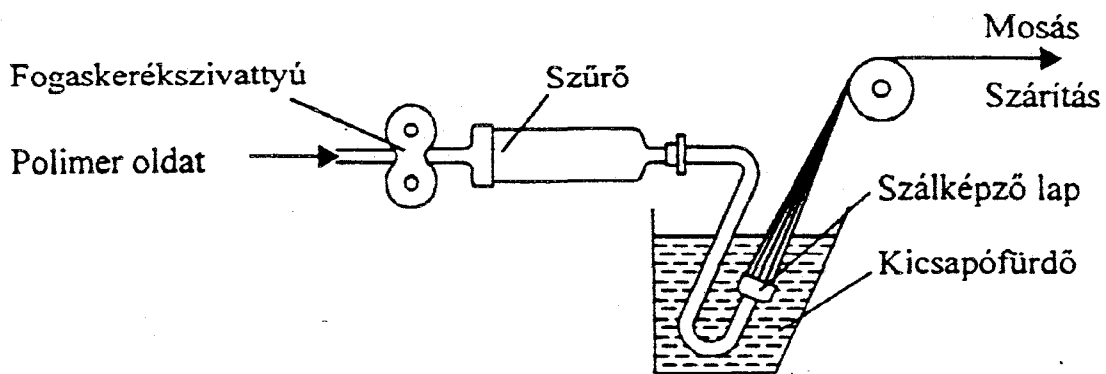
# FILM-ÉS FÓLIAGYÁRTÁS ÖMLEDEKBŐL



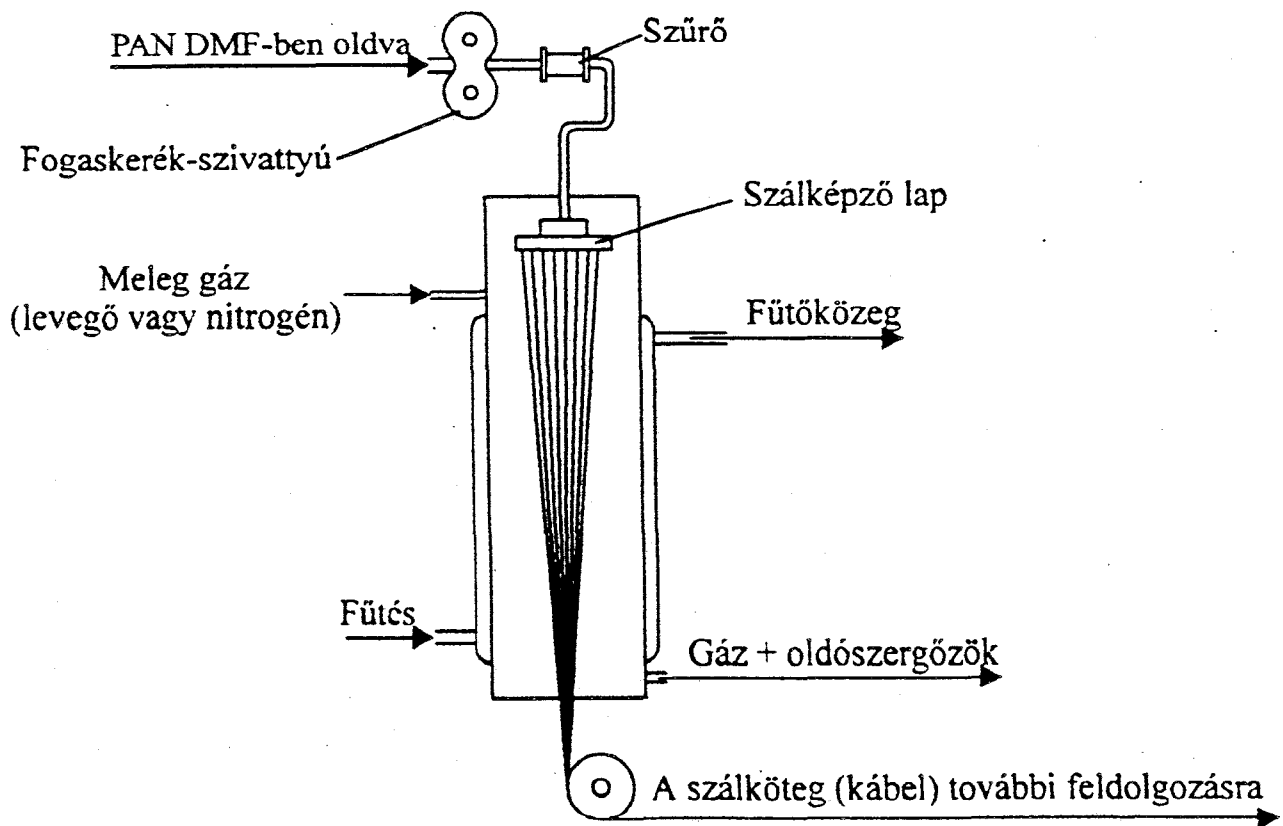
## KALANDEREZÉS



3.25. ábra. Szálképzési módok

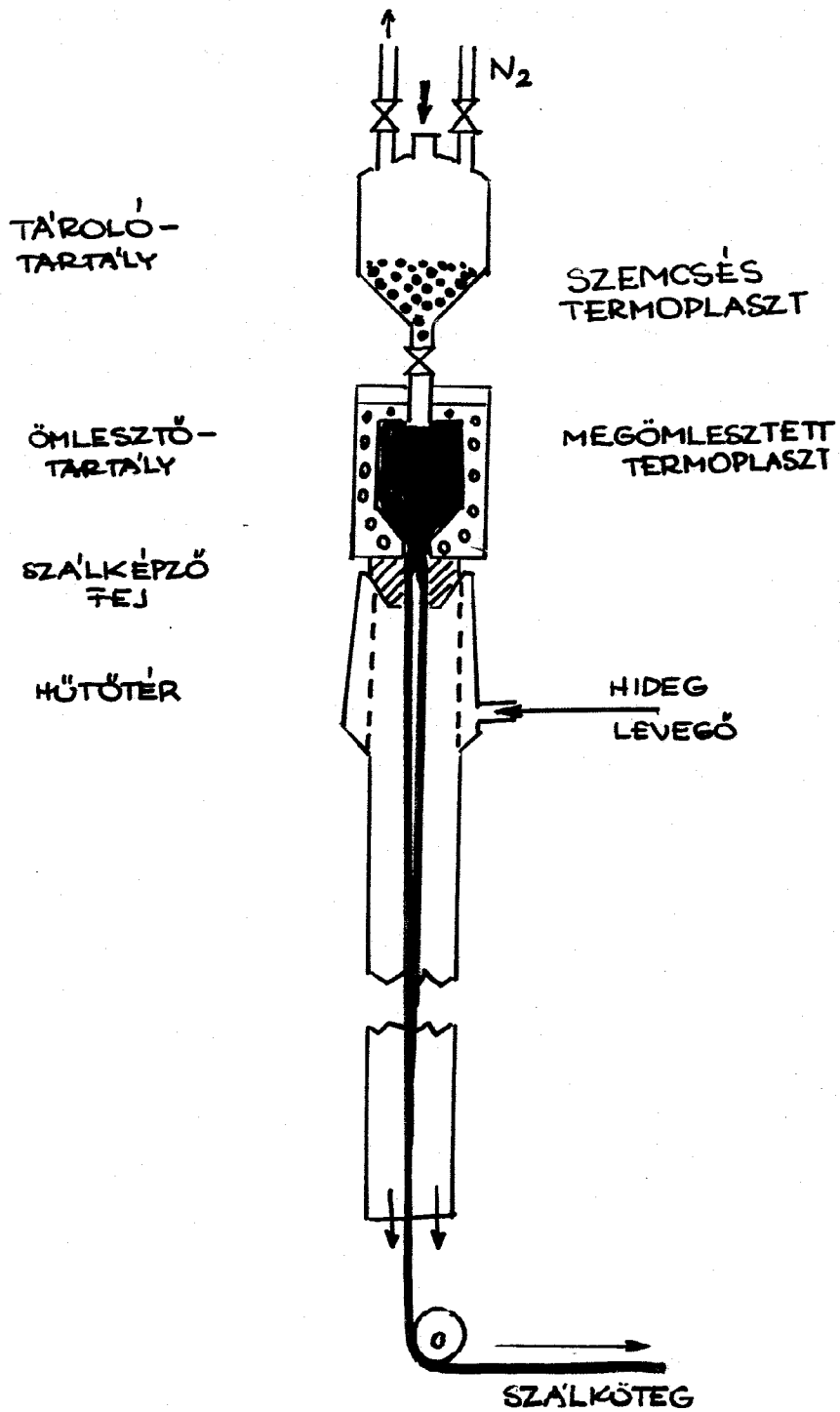


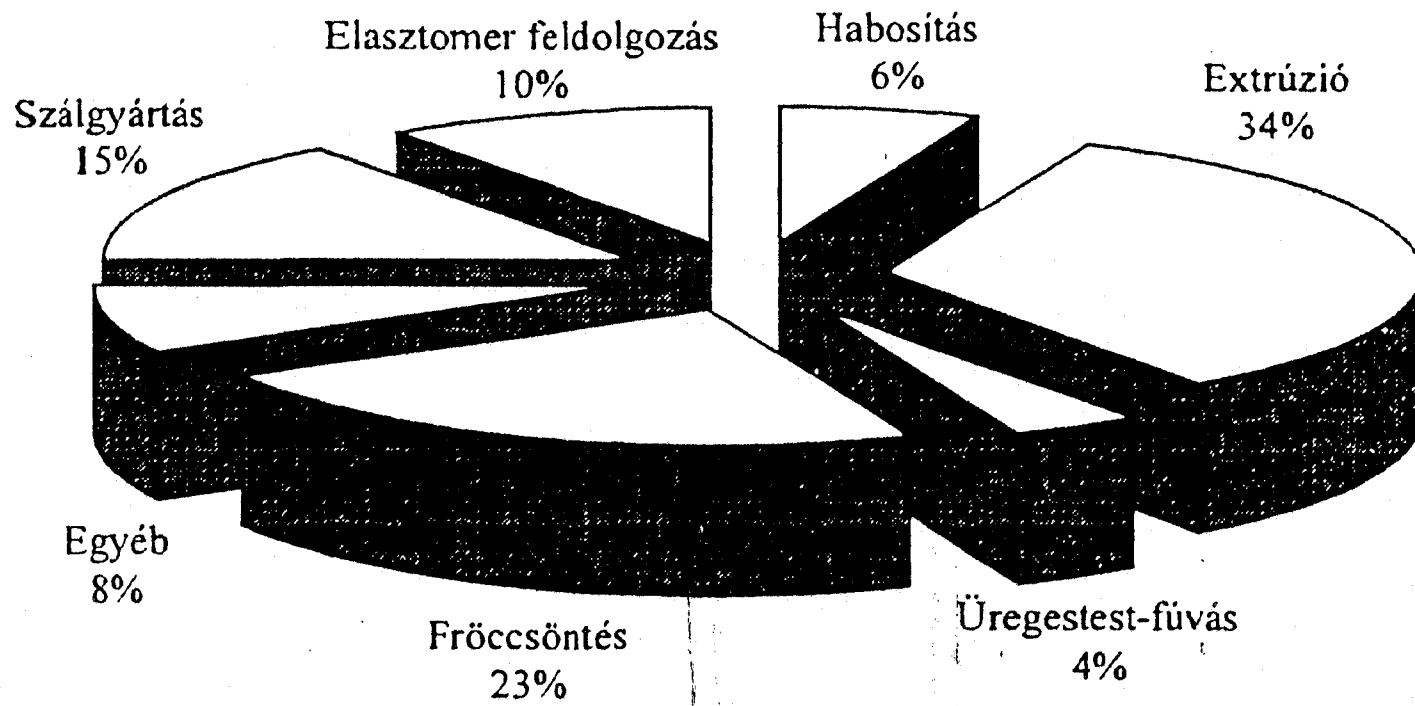
3.26. ábra. Nedves szálképzés



3.27. ábra. PAN szálgyártás száraz szálképzéssel

# SZÁLKÉPZÉS OLVADEKBÓL





3.3. ábra. A műanyag-feldolgozási eljárások megoszlása

# MŰANYAGOK ADALÉKANYAGAI

műanyag = polimer + adalékanyag(ok)



szerepük: tulajdonságmódosító,  
feldolgozásjavító,  
árcsökkentő

adalékolás: ált. a polimer feldolgozásakor  
ritkábban a monomerekhez

Típusaik:

— **töltőanyagok:**

olcsóbbak, kiváltják a polimer egy részét  
+ egyéb szerepük is lehet (pl. erősítés)  
(aktív töltőanyagok)

szálas erősítőanyagok: vázanyagok  
(üvegszál, szénszál)

+ polimermátrix



szálerősített  
kompozitok

jellemző töltőanyagok:

korom (gumi, UV-stab.)

+ erősít is

mészkeőpor (kréta) (molekuláris)

szilikátörlemények

(talkum, kvarcliszt)

faliszt

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  stb.

— *lágýtók*: rideg termoplasztokhoz keverik

csökken: keménység,  $T_g$

nő: hajlíthatóság

nyújthatóság

hidegtűrés

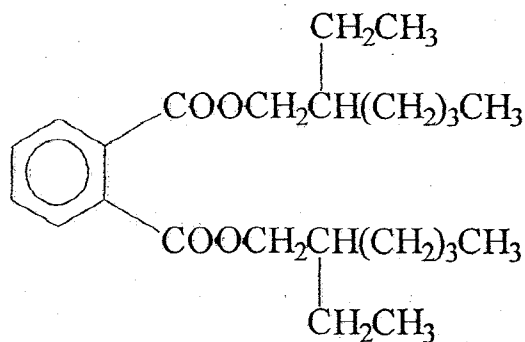
pl. lágýtott PVC: műbőr,  
(főleg ehhez haszn.) fóliák

legjelentősebb lágýtó:

dioktil-ftalát

/bisz(2-etil-hexil)-ftalát/

akár 40...50%!



más ftálsav-, ciklohexándikarbonsav-,  
adipinsav-, foszforsavészterek is

lágyító fp.-ja  $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ !

működés: pol.-pol. kcsh.-ok  
egy része helyett pol.-lágyító  
kcsh.  $\rightarrow$  intermol. erők csökk.  
szerkezet lazul  
mikro-Brown-  
mozgás könnyebb

ez ún. külső lágyítás

más lehetőség: kopolimerizáció  
(tkp. belső lágyítás),  
ill. keverés, ötvözés elasztomerrel



hőstabilizátorok: – bázikus Pb-sók  
(HCl-akceptorok) – szerves Sn-vegyületek  
– Ba-, Cd-, Ca-, Zn-  
szappanok (sztearátok)

feldolgozás közbeni autokatalitikus  
bomlás megakadályozására

PVC + hő + O<sub>2</sub>



polién-szerk. + HCl → a stabilizátor megköti

— *égésgátlók (lángmentesítők): 5–15%*

– szerves brómvegyületek  
(pl. dekabrom-difenil-éter) dioxinveszély!  
klórozott paraffin: kevésbé bomlik  
trikrezil-foszfát

– szervesetlen anyagok  
(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>)  
felpuffadnak, felhabosodnak a keletkező  
vízgőztől → védőzóna  
ún. intumeszcens égésgátlók

— ***csúsztatók, formaleválasztók:***

feldolgozási segédanyagok  
ömledékviszkozitást csökk.,  
ill.

a formadarab kivételét a szer-  
számból megkönnyítik

pl. fém-sztearátok (Ca-sztearát),  
zsírsavészterek, sziloxánok

— ***antisztatikumok:***

elektrosztatikus feltöltődést csökkentő,  
töltéselvezetést meggyorsító adalékok

felületaktív anyagok (kvaterner  
ammóniumsók, Na-alkil-szulfonátok,  
zsírsavészterek, gliceridek)

alk.: műszálak, műanyag padlók

— **színezőanyagok:** eladhatóság, esztétikum  
céljából

színezék: a polimerben oldható (szerves)  
pigment: " oldhatatlan



lehetnek szervetlenek, (2...10%)	szervesek (0,01...2%)
pl. $\text{TiO}_2$ (fehér) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (vörös) stb.	bonyolult molekulák (pl. azovegy.)

mesterkeverék: nagy pigment-  
tartalmú (akár 50%) polimer-  
pigment keverék  
(a színezendő polimer kis  
hányada)



színezéskor a polimer  
fő tömegéhez keverik  
egyenletes eloszlítás

vagy: szerves oldószerbe,  
ill. a megfelelő oligomerbe  
keverik a színezőanyagot

— **stabilizátorok:** a műanyag öregedését  
(0,01...2%) késleltetik (degradáció)

UV-fényelnyelők: hőenergiává alakítják a  
sugárzást

korom (gumihoz)

szalicilsav-

fahéjsav- származékok

benzofenon-

antioxidánsok:

a/ primer: az ox. során képz. szabad  
gyököket köti meg (gyökfogók)  
pl. aromás szekunder aminok,  
szubsztituált fenolok

b/ szekunder: az ox. lánc elágazását  
(felgyorsulását) akadályozza meg  
(peroxidbontók)  
pl. foszfitok, tioéterek

főleg a szénhidrogén-pol.-ekhez szüks.

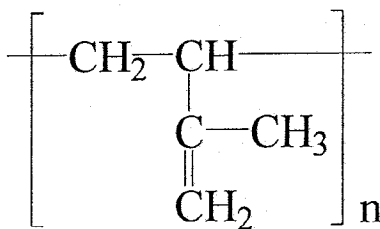
## TERMÉSZETES KAUCSUK (NR)

Növényi eredetű: *Hevea brasiliensis* tejnedve (latex)

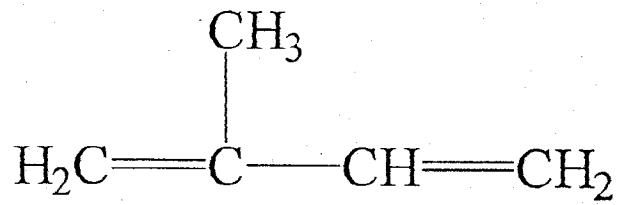
Latex: enyhén lúgos (pH = 7,2) kémhatású,  
kb. 40% kaucsukot tartalmazó vizes  
diszperzió (+ fehérjék, zsírsavak, szteroidok  
stb. → stabil kolloid rendszer)

levegőn pár óráig stabilis, majd koagulál  
(sav hatására azonnal); lúggal stabilizálható

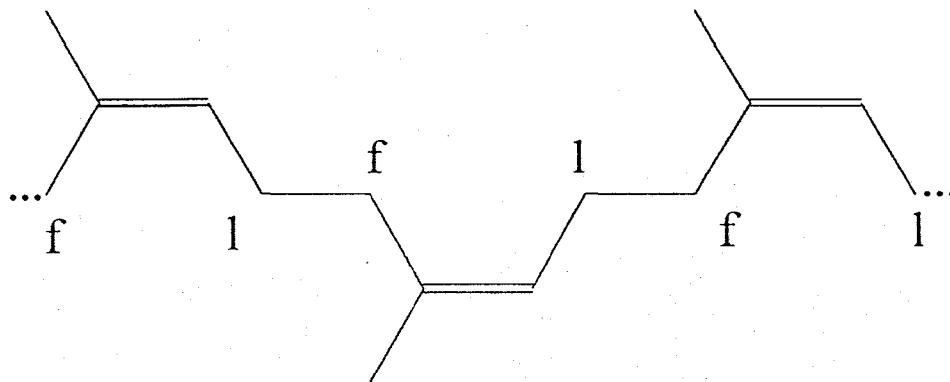
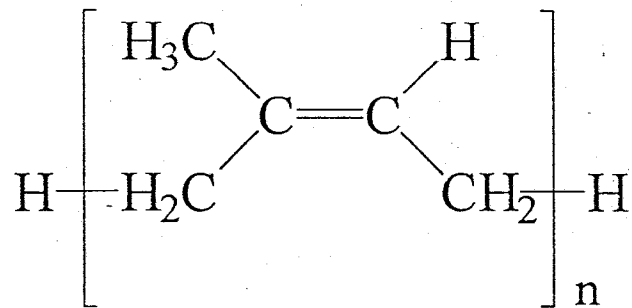
kaucsuk összetétele: *cisz*-1,4-poliizoprén 98%  
3,4-poliizoprén 2%



- 70%-át gumiabroncs készítésére haszn.  
(radiálabroncs legjobb alapanyaga)
- az összes kaucsuktermelés kb. 1/3-át adja  
az NR (2001: 6,7 Mt), a többi műkaucsuk

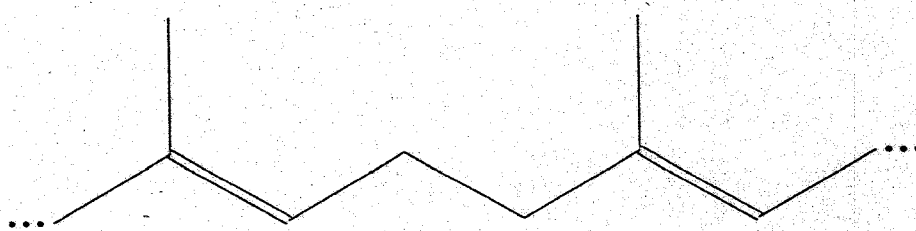


izoprén (2-Me-butadién)



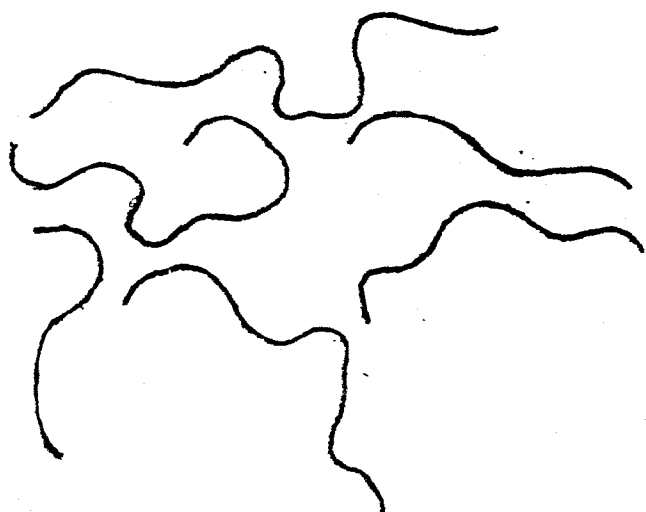
*cisz*-1,4-poliizoprén

kaucsuk  $n = 8000 \dots 30000$

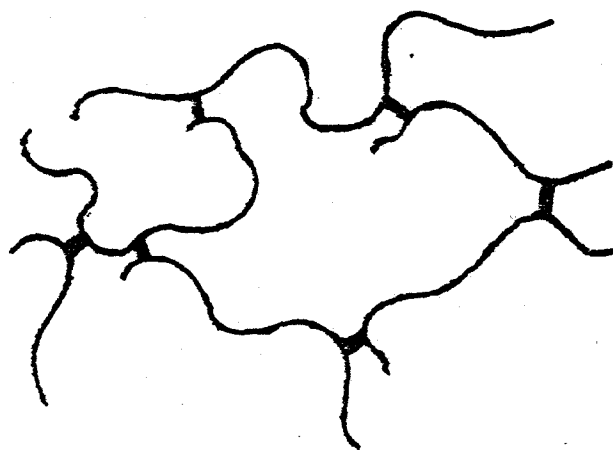


*transz-1,4-poliizoprén*

guttapercha  $n = 1000 \dots 1500$

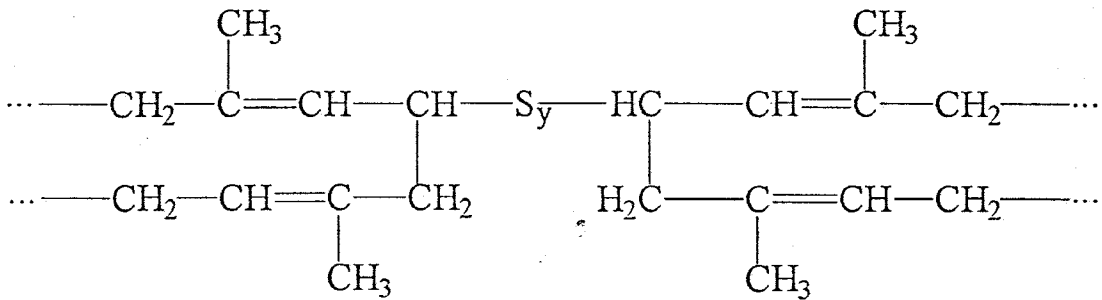
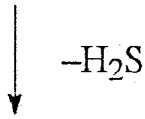
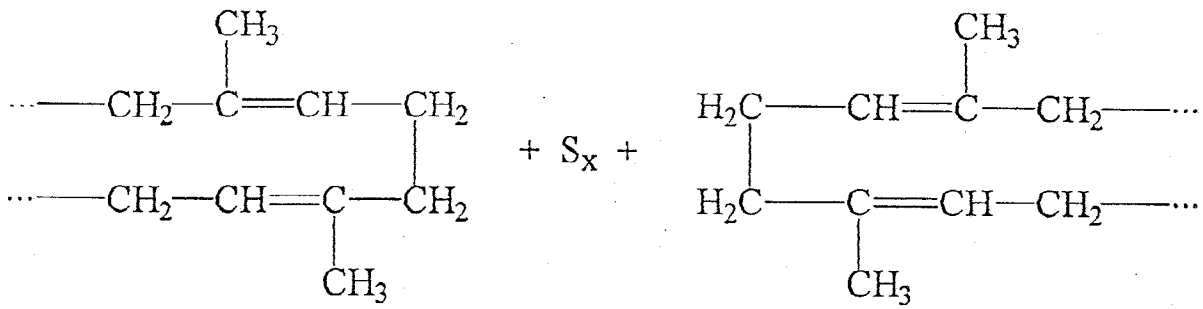


vulkanizálatlan  
kaucsuk

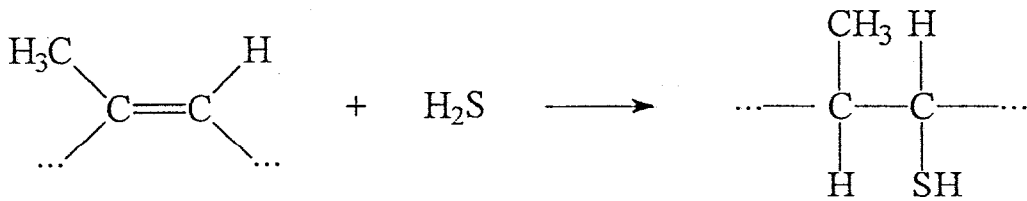


vulkanizált  
kaucsuk



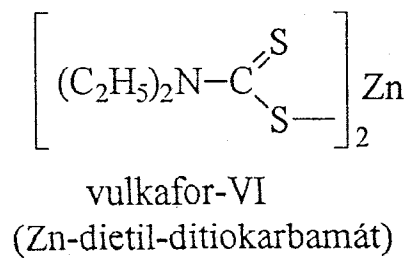
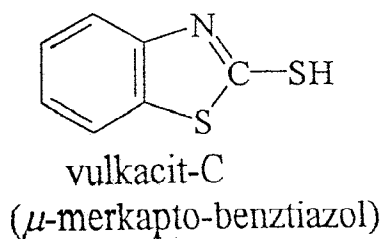


Csak az intermolekuláris kénhídkötés előnyös!



ZnO!

+ szerves gyorsítók



Egy tipikus vulkanizálási recept:

kaucsuk + 3% S  
5% ZnO  
1% gyorsító, töltő,  
es. színező ag.  
1% antioxidáns  
140 °C, 30 min

antioxidáns: lassítja a gumi napfény és levegő hatására bekövetkező öregedését (pl. aromás aminok)

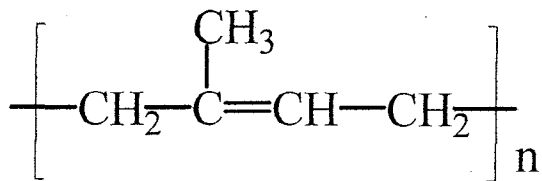
töltőanyagok: a gumitárgy fiz., mech. tul.-ait javítják (korom)

puha gumiárukhoz: lágyítók (vazelin, paraffinolajok, sztearinsav, olajsav, trikrezil-foszfát)

vagy: közvetlenül a kaucsuklatexet vulkanizálni a megfelelő adalékok hozzákeverése után



vékony, puha gumiáruk, szivacs, fonál



poliizoprén műkaucsuk (IR)

monomer: kinyerhető krakkgázokból,  
de főleg szintetikusán gyártják

oldószeres polimerizáció (hexánban)

Ziegler—Natta-kat.: *cisz*-1,4 < 98%  
 metallocénnel: " > 99%  
 (3,4-poliizoprén kíséri, de *transz* nem!)  
 < 1 millió molekulasúly

a természetes kaucsukhoz (NR) leginkább hasonló  
 szerkezetű és tulajdonságú szintetikus elasztomer,  
 gumiabroncs gyártásához ált. 1 : 1 arányban keverik  
 őket

2-2. táblázat. A műkaucsukok fejlődésének főbb állomásai

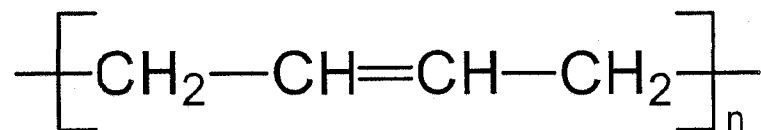
Év	Esemény
1826	A természetes kaucsuk $C_4H_8$ empirikus képletének felismerése
1860	Annak megállapítása, hogy a természetes kaucsuk poli(izoprén)
1873 – – 1882	<i>Butlerov</i> az izobutilén-polimerizálás lehetőségét tanulmányozta
1887	<i>Wallach</i> megfigyelte, hogy az izoprén alkohol és fény jelenlétében kaucsukszerű anyaggá alakul át
1892	Az első poliizoprén-szintézis
1900	<i>Kondaktov</i> megfigyelte, hogy a 2.3-dimetil-butadién megfelelő körülmények között polimer-szerű terméké alakul át
1909	<i>Lebegyev</i> butadiénből kaucsukszerű anyagot állított elő
1909	Az első műkaucsukgyártásra vonatkozó szabadalom ( <i>Hoffmann</i> , poliizoprén)
1909 – – 1910	Az ún. angol iskola ( <i>Perkin</i> , <i>Mattews</i> , <i>Strange</i> , <i>Ramsay</i> stb.) kidolgozta az izoprén és butadién monomerek szintézisét
1911	Az első metilkaucsuk-tétel legyártása
1915	Megindult a metilkaucsuk üzemi gyártása (1918-ig tartott). Az I. világháború alatt <i>Leverkuserben</i> 2350 tonnát állítottak elő
1926	A polibutadién („szám-Bunák”) gyártásának kezdete
1927	A polibutadién emulziós polimerizálásának megoldása
1928	Felismerték a <i>cisz</i> – <i>transz</i> izoméria jelentőségét
1929	Butadién + sztírol kopolimerizálása
1930	Butadién + akrilnitril kopolimerizálása (a gyártás 1934-ben kezdődött)
1932	Megindult a polibutadién-termelés a Szovjetunióban
1932	Polikloroprén bevezetése
1937	Buna S jelű SBR-gyártás kezdete
1940	Németországban már több, mint 37 000 t műkaucsukot állítottak elő kőszén alapon
1942	Az USA műkaucsukgyártás megteremtésére irányuló kormányprogramjának kezdete
1942	A butilkaucsuk-gyártás megindítása
1942	A szilikonkaucsuk megjelenése
1951	A sztereospecifikus katalízis felfedezése. Etilén + propilén kopolimerizálása (a gyártás 1961-ben kezdődött)
1954 – – 1956	<i>Cisz</i> -poliizoprén és <i>cisz</i> -polibutadién előállítása különböző katalizátorrendszerekkel
1957	Kifejlesztették az első fluorelasztomer-típust
1960	Klórozott butilkaucsuk bevezetése Az első év, amikor a világ műkaucsuktermelése meghaladta a természeteskaucsuk-termelést
1965	Az első termoplasztikus kaucsuk megjelenése (sztírol – butadién alapú)
1970	Brómozott butilkaucsuk bevezetése

# POLIBUTADIÉNEK (PB)

Oldószeres polimerizáció (Z—N-kat.) pl.  $R_3Al + TiI_4$  zömében  
cisz-1,4-PB  
(NR-hez hasonló téralkat)

Fh: SBR+ term kaucsuk → kopásállóságot  
beszakadási szilárdságot  
gyűrődési ellenállást javítja  
kevésbé melegszik, hidegben rugalmasabb

USA: 80%-át gumibroncs gyártásra  
20%-át ojtásos kopolimerizációkhoz  
(ütésálló PS 2-10%-a PB)



1927 →

1997: 1,66 Mt (11%)

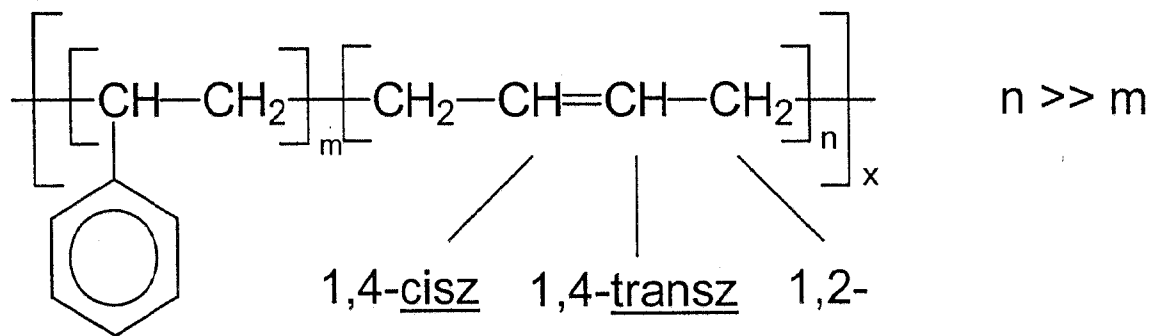
# SZTIROL-BUTADIÉN KAUCSUK (SBR)

- emulziós kopolimerizáció
    - "hideg" ~ +5 °C\*
    - "meleg" ~ +50 °C
- emulgeátor: Na-sztearát (~5%)  
+ iniciátor + módosítók (~5%)

\*nagyobb kopásállóságú, nagyobb moltömegű, jobb dinamikai jellemzőjű

- oldószeres kopolimerizáció (hexán, ciklohexán)
  - adalékok ~ 2%
  - kat: BuLi
  - a kopolimerizáció leállítását követően,  
az oldószer ledesztilálása előtt: adalékolás

FH: 75%-át gumiabroncsgyártásra (PB-nek) → vulk.



1928 →

1997: 3,3 Mt (21%)

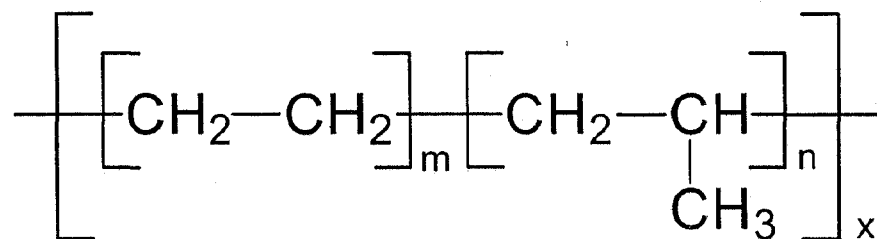
62.

# ETILÉN-PROPILEN KOPOLIMEREK (EPM)

Oldószeres polimerizáció (Z—N-kat.) pl.  $R_3Al + TiI_4$

(hexán: Z—N-katalizátorok) + újabban metallocének is

A termék nem tartalmaz kettőskötést: ózonálló vulkanizálása peroxidokkal



Fh: tömítőgyűrűk, kenőolaj adalékok

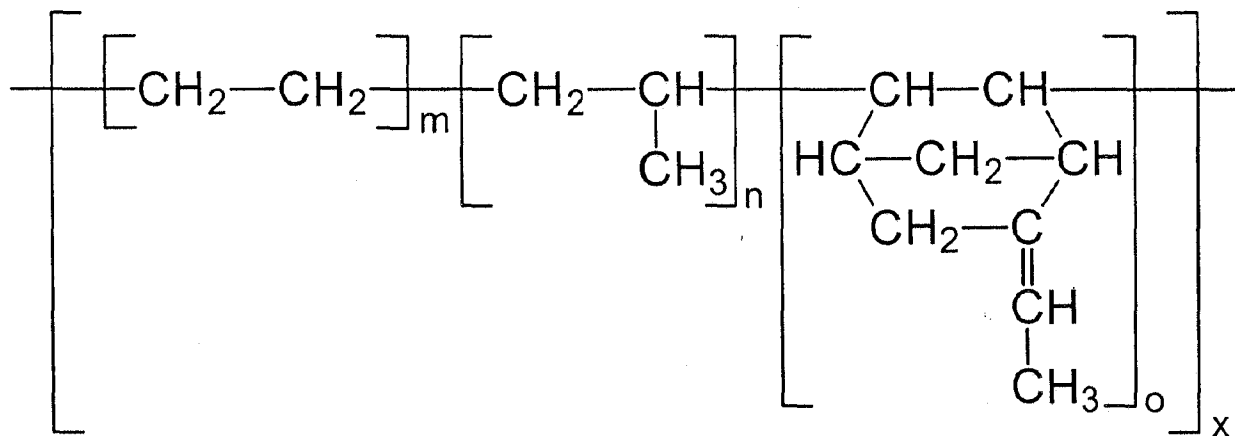
1861 →

1997: 0,7 Mt (4,5%)

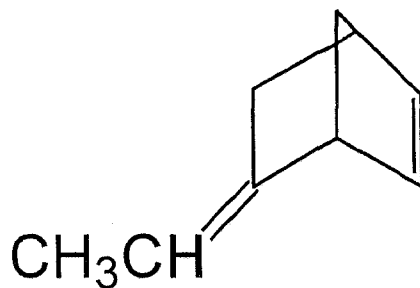
# EPDM

(etilén-propilén-dién terpolimer)

PI,:



Itt a dién:



5-etilén-2-norbornén

kiváló hideg- és ózonállóságú, hagyományos vulkanizálással is gumivá alakítható

1997: 800 kt (5%)

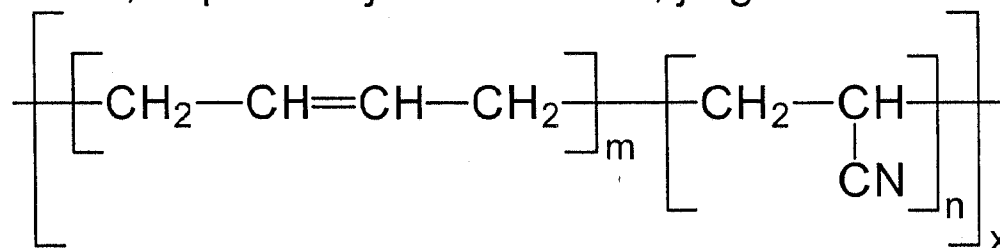


# NITRILKAUCSUK (NBR)

Akrilnitril/butadién kopolimerek

Emulziós kopolimerizáció ("hideg", "meleg", szakaszos, folyamatos)

Szénhidrogéneknek, kopásnak jól ellenállnak, jó gázzárók



Fh: olaj-, üzemanyag- és vegyszervezetékek, tömlők, tömítések  
polimerkeverékek/ polimerötvözetek pl. PVC, ABS ütésállóságot növeli  
latexként: szigetelőpapírok, ragasztós címkék

1834 →

1997: 0,3 Mt (~2%)      Perbunan® (Bayer)

Hátrány: C=C-k miatt forró levegőre érzékeny

Rh, Pd, Rn ↓ kat. H<sub>2</sub>-ezéssel telítés (nem 100%-ig!)  
↳ vulk. hatás

HNBR (nitriloszp.-ok maradnak!)      150 °C-ig hőálló  
Therban® 1981 →

Felhaszn.: olajipar (fúrótornyok), autóipar (vezérműszij, tömítések)  
forró lúgnak, gőznek is ellenáll

↓  
mosó-, és mosogatógépek, kávéfőzők tömítései

# POLIKLOROPRÉN (CR)

Monomer: 2-klór-1,3-butadién

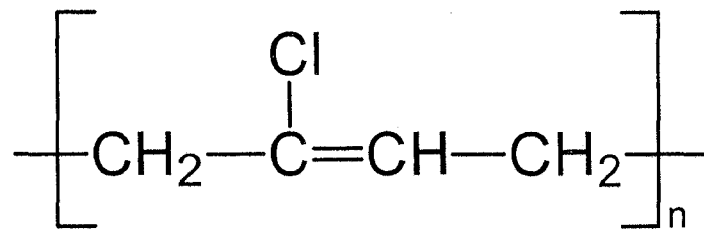
Emulziós polimerizáció: gyantaszappan (emulgeátor)  
alkáli-peroxiszulfát (kat.)  
kén

Jó kopás-, napfény-, ózon- és időjárásálló, kemény, nem gyúlékony

Fh: ragasztóanyag... huzalbevonatok, kesztyűk, tapaszok, fogasszív kerékpárhoz

1932 →

1997: 0,3 Mt (~2%)

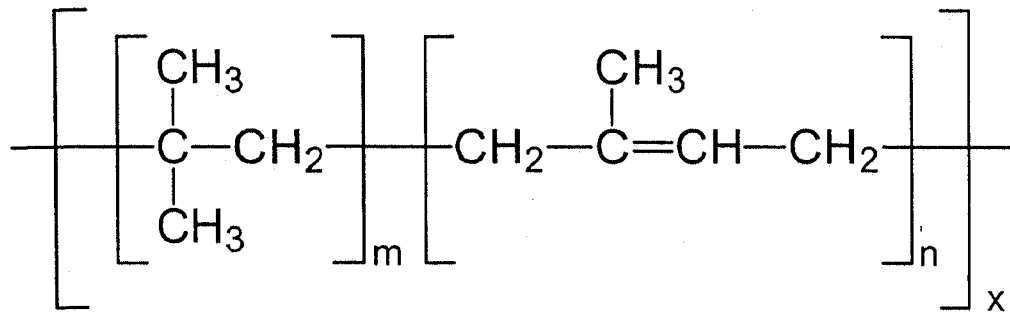


1,6-hexametilén-diaminnal térhálósítva: neoprén

# BUTILKAUCSUK (IIR)

izobutilén/ izoprén kopolimer

Oldószeres polimerizáció, metil-klorid,  $-100^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{AlCl}_3$  + kevés  $\text{H}_2\text{O}$



↓  
pol.-t megindítja

jó rezgéscsillapítású, jó vegyszer- és nedvességálló, jó ózon- és időjárásálló, jó légzáró

Fh: abroncsgyártás (~75%)  
(belső abroncsborítás!)

lassabban öregszik, de kevésbé rugalmas, mint az NR

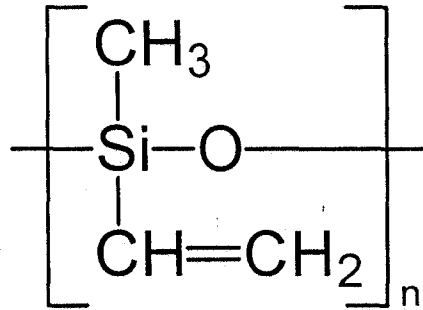
1942 → Klórozott butilkaucsuk                      1960 →

Brómozott butilkaucsuk                      (polimeranalóg brómozás)

1970 →    még kevésbé gázáteresztők

# SZILIKONKAUCSUK

jó hideg- és hőállóságú, jó elektromos szigetelő elasztomerek

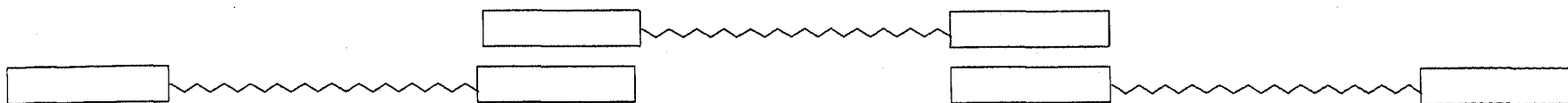


Mechanikai és villamos tulajdonságaik csak kismértékben változnak a hőmérséklettel

1942 →

# TERMOPLASZTIKUS ELASZTOMEREK (TPE)

fizikai térhálóval rendelkező  
sztírol / butadién / sztírol blokk-kopolimerek



1965 →

2002: 500 kt a világtermelés

# TERMOPLASZTIKUS VULKANIZÁTUMOK (TPV)

kétfázisú szerkezettel rendelkező elasztomer / poliolefin  
diszperz rendszerek

az elasztomer-fázis legtöbbször EPDM

ha a diszpergált gumi nagymértékben térhálós, akkor stabil morfológiával  
rendelkező, elasztomer jellegű anyagot kapunk

→ újra feldolgozhatók

→ a hőre keményedő gumihoz képest olcsóbbak

→ mind fröccsöntéssel, mind extrudálással feldolgozhatók (pseudoplasztikus  
sajátság)

## POLIÉSZTEREK

a főláncban észterkötés, heteroláncú polimer

többértékű alkoholok + több-bázisú karbonsavak  
polikondenzációja

- lineáris poliészterek (PET, PBT)
- telítetlen poliészterek
- alkidgyanták

### TELÍTETLEN POLIÉSZTEREK

(poliésztergyanták)

DIKARBONSAVAK + GLIKOLOK



a főláncban kettős kötést tartalmazó  
polikondenzátum

ezt pl. sztirolban oldják



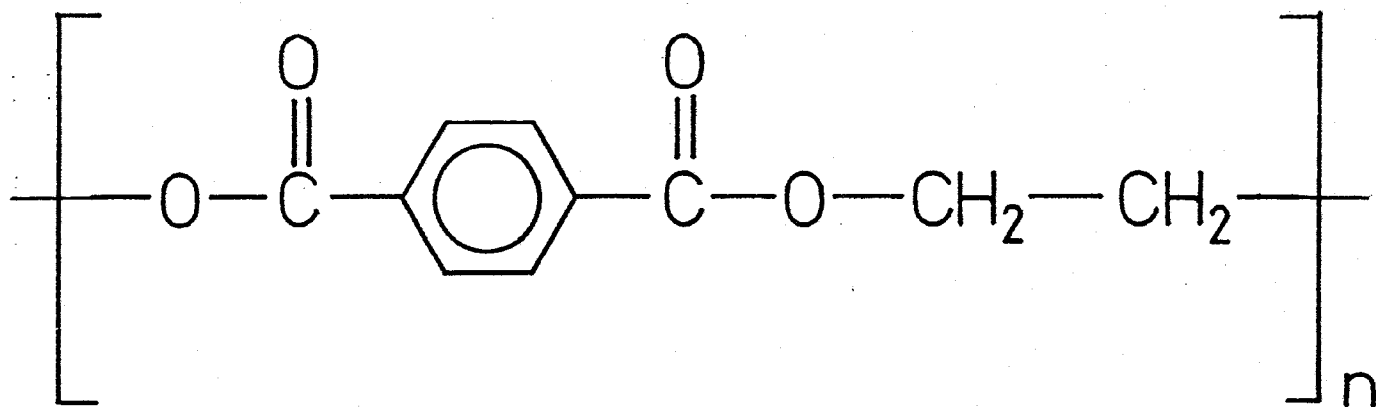
folyékony poliésztergyanta  
(félkész termék)



kikeményítés (térhálósítás) után  
TÉRHÁLÓS POLIÉSZTERGYANTA

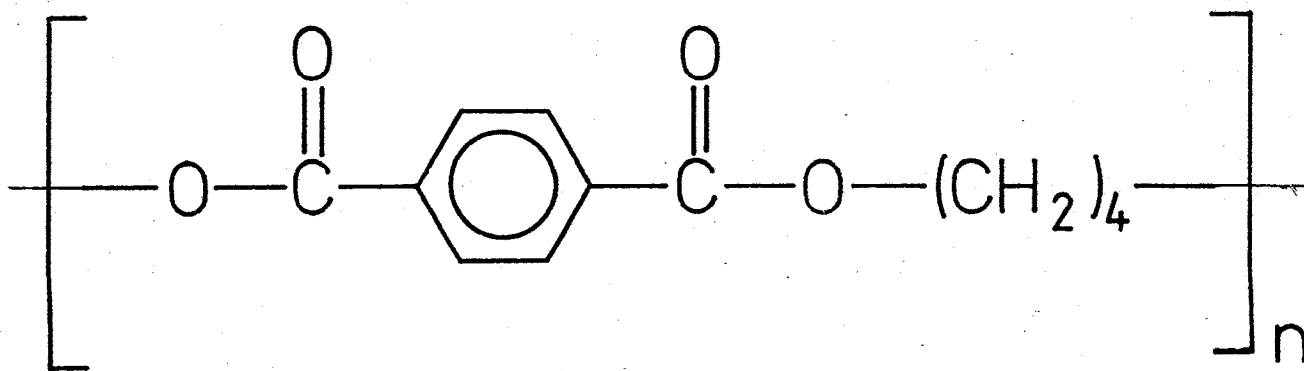
POLI(ETILÉN - TEREFTALÁT)

(PETP)



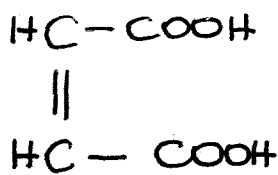
POLI(BUTILÉN - TEREFTALÁT)

(PBTP)

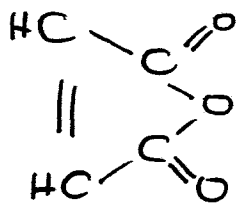


# TELÍTETLEN POLIÉSZTEREK (UP)

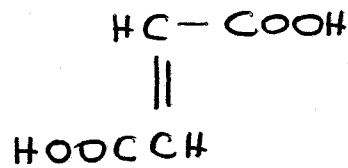
POLIKONDENZÁCIÓVAL ELŐÁLLÍTOTT TELÍTETLEN  
LA'NCÚ POLIMEREK ÉS LEGALÁBB EGY KOMONOMER  
TÉRHALÓS KOPOLIMERJEI



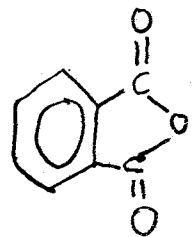
maleinsav



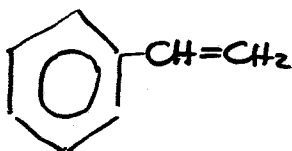
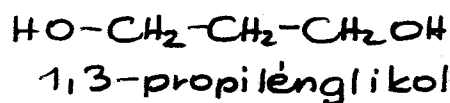
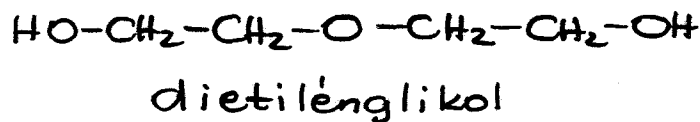
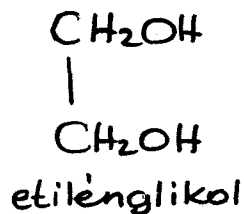
MSA



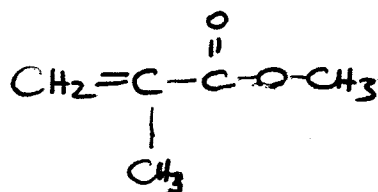
fumórsav



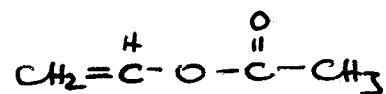
FSA



sztirol  
S



metil-metakrilát  
MMA



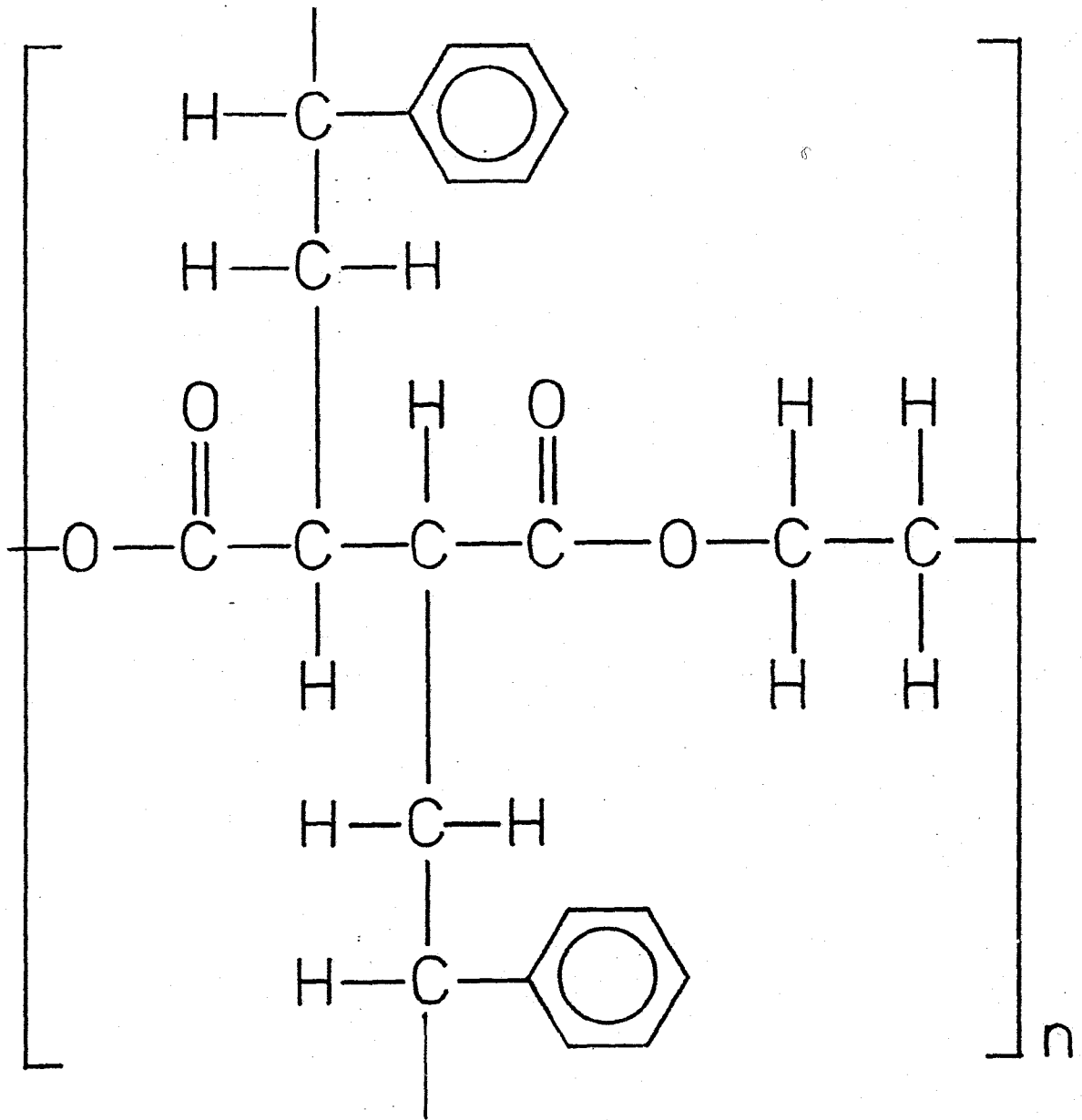
vinil-acetát  
VA

FSA → hogy  
nagyobb legyen a térhálós  
72.



# POLIÉSZTEREK

(UP)



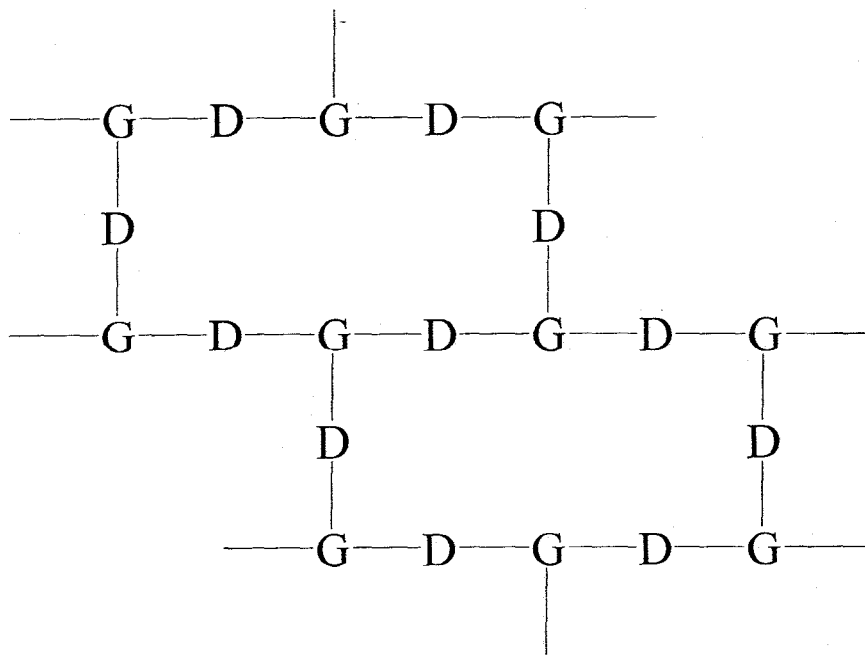
# ALKIDGYANTÁK

dikarbonsavak + kettőnél több értékű alkoholok  
polikondenzációjával képződnek

ha a dikarbonsav ftálsav (ill. anhidridje): ftalátgyanták  
/egyéb: maleinsav és anhidridje, adipinsav, tereftálsav/

ha az alkohol glicerín és ftálsav a másik komponens:  
gliptálgyanták  
/egyéb: pentaeritrit,  $(\text{HOCH}_2)_4\text{C}$ /

Térhálós felépítés vázlata (D = dikarbonsav, G = glicerín):



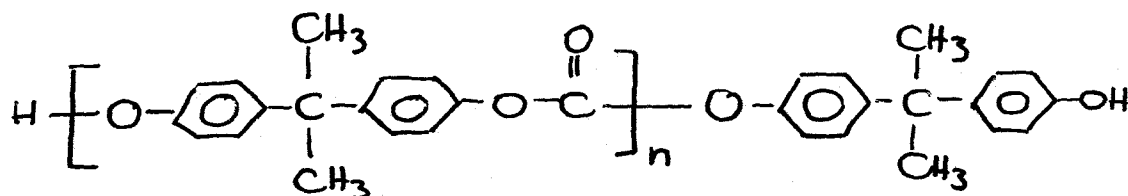
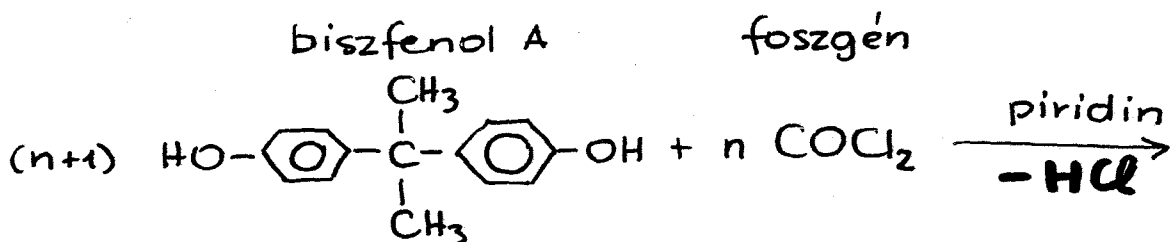
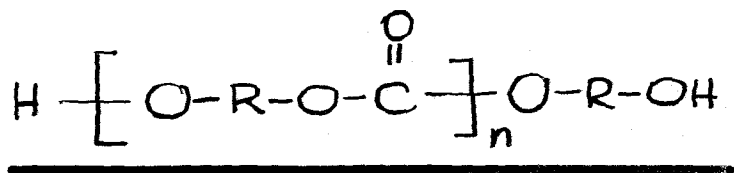
végtermék: erősen térhálós, oldhatatlan, színtelen, rideg anyag

közbenső oldható termék: lakkipari alkalmazás

elterjedtebbek a módosított alkydgyanták

# POLIKARBONÁTOK

(AROMÁS POLIKARBONÁTOK)

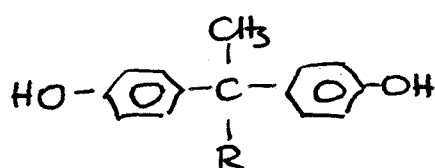


POLIKARBONÁT

biszfenol-A származék

R

T<sub>g</sub> °C



-CH<sub>3</sub>

149

-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

134

-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

137

-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

176

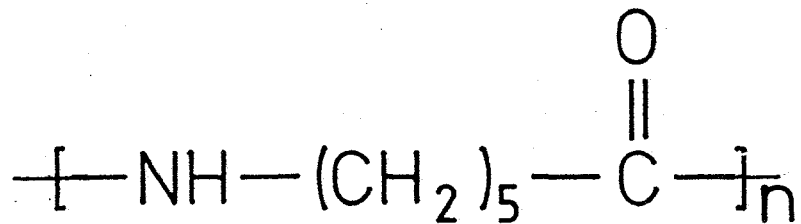
T: merev, kemény, alaktartó, szívós anyagok, ütésállóságuk kiváló a -100°C ... +120°C tartományban. önkioltó.

sűrűség: 1,20 g/ml

hőállósága és ütésálló súrlódása ellen a

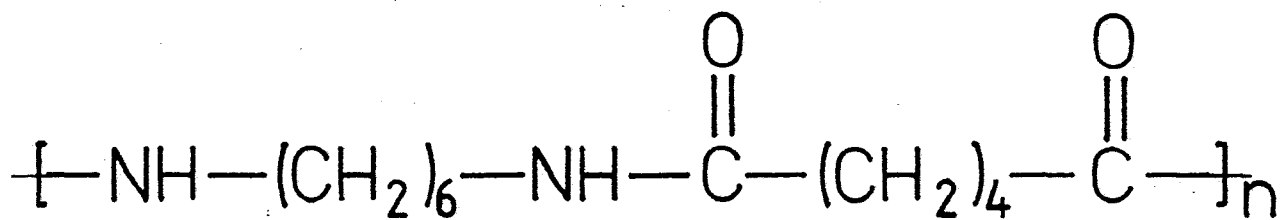
POLIAMID 6

(PA 6)



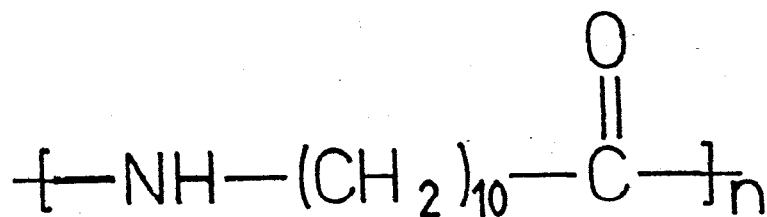
POLIAMID 66

(PA 66)



POLIAMID 11

(PA 11)



# PUR

A POLIOLOK  
móltömege      funkcionalitása

$2-5 \times 10^3$

2-3

A TERMÉK  
felhasználása

elasztomer

öntőgyanta

bevonat

rugalmas

$2-5 \times 10^3$

3

$2-3 \times 10^2$

4

} félig merev hab  
hajlékony hab

félig merev

$< 10^3$

3-6

merev hab

merev

# EPOXIGYANTÁK

tévhálósítható poliadduktumok

aromás/alifás polietervlanc epoxi végcsoportokkal és láncmenti hidroxilcsoportokkal

$M \quad 340 \dots 10^4$

nyomás alkalmazása nélkül, reagensek hatására nem olvasható, oldószerekben nem oldódó termék alakul ki

→ DIAN-DIGLICIDIL-ÉTER GYANTÁK (80-90%)

→ OLEFINALAPÚ EPOXIDÁLT TERMÉKEK

ha  $n=0$   $M=340$  dian-diglicidil-éter

$n=2 \dots 10$   $M \sim 3000$

$n > 20$  igen nagy polimerizációfokú hőre lágyuló műanyag

tévhálóítók

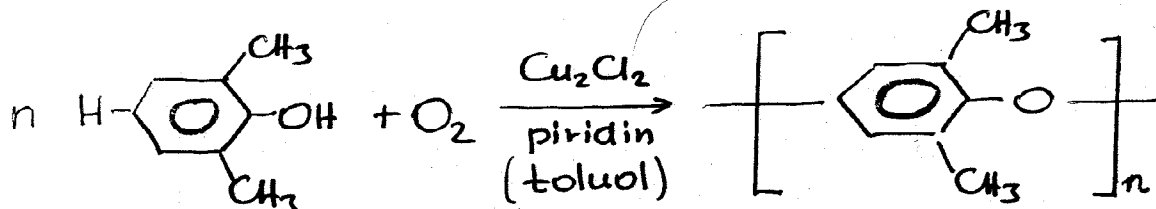
a) dikarbonsavanhidridek (FSA, MSA)

b) aminok (polietilén-poliaminok  
hexametiléndiamin  
aromás aminok (m-fenilén-diamin))

c) ionos polimerizációval  
( $BF_3$ ,  $SnCl_4$ , tercier aminok)  
(hőállóság javul!)

# POLI(FENILÉN-OXID)

(PPO) - ÉTER (PPE) → új rév



2,6-dimetil-fenol

poli (fenilén-oxid)

oxidatív kapcsoláson alapuló polimerizáció

HAY és mtsai (General El. Co. 1959, 1964)

(T) : Lineáris polimer  $M_n$  : 20-30 ezer

MÓDOSÍTOTT VÁLTOZATA: (PPO + PS) ⇒ NORYL (1964)

ÜTÉSÁLLÓSÁGA KIVÁLÓ

MÉRETTARTÁSA (-40° ... +150°C-ig) KIVÁLÓ

HIDROLÍZISSEL SZEMBEN STABILIS

DIELEKTROMOS TUL. KIVÁLÓAK

ÖNKIOLTÓ

CSAK AROMÁS-ÉS KLÓROZOTT SZÉNH. OLDJÁK

(FH)

TÁVKÖZLÉS (60%)

AUTÓIPAR (20%) (PPE/PA) blend : benzén, olajálló

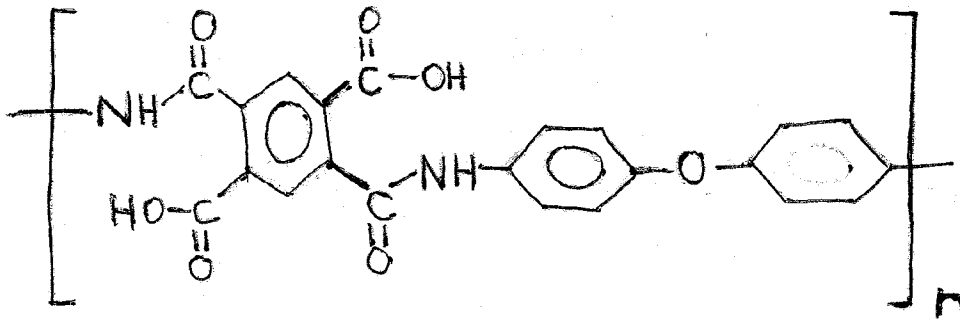
TARTÁLYOK, SZIVATTYÚK, VIZCSÖVEK  
KÖRHÁZI BERENDEZÉSEK

1995: 260 Ft

PI

## Poliimid HŐRE KEMÉNYEDŐ MŰSZAKI MŰANYAG

PIROMELLITSAVANHIDRID ÉS EGY AROMÁS DIAMIN,  
POLIKONDENZÁCIÓJÁVAL ELŐPOLIMERT KÉSZÍTENEK  
(ez dimetil-formamidban oldható)



AZ OLDÓSZER ELPÁROLOGTATÁSA KÖZBEN TOVÁBBI VÍZLEHASADÁSSAL  
ALAKUL KI A VÉGLEGES POLIMER SZERKEZET  
(FELOLDANI, MEGOLYASZTANI NEM LEHET)

— RENDKÍVÜL NAGY HŐÁLLÓSÁG (250°C-ig;  
300...400°C néhány hét  
400...450°C néhány óra)

→ KOPÁSÁLLÓSÁG, ÖNKENŐ FELLEG

KÜLÖNLEGES FELDOLGOZHATÓSÁG (FORMATEST, FORGÁCSOLÁS)

### PI FELKÉSZ TERMÉKEK

KAPTON

DuPont (USA)

U-FILM

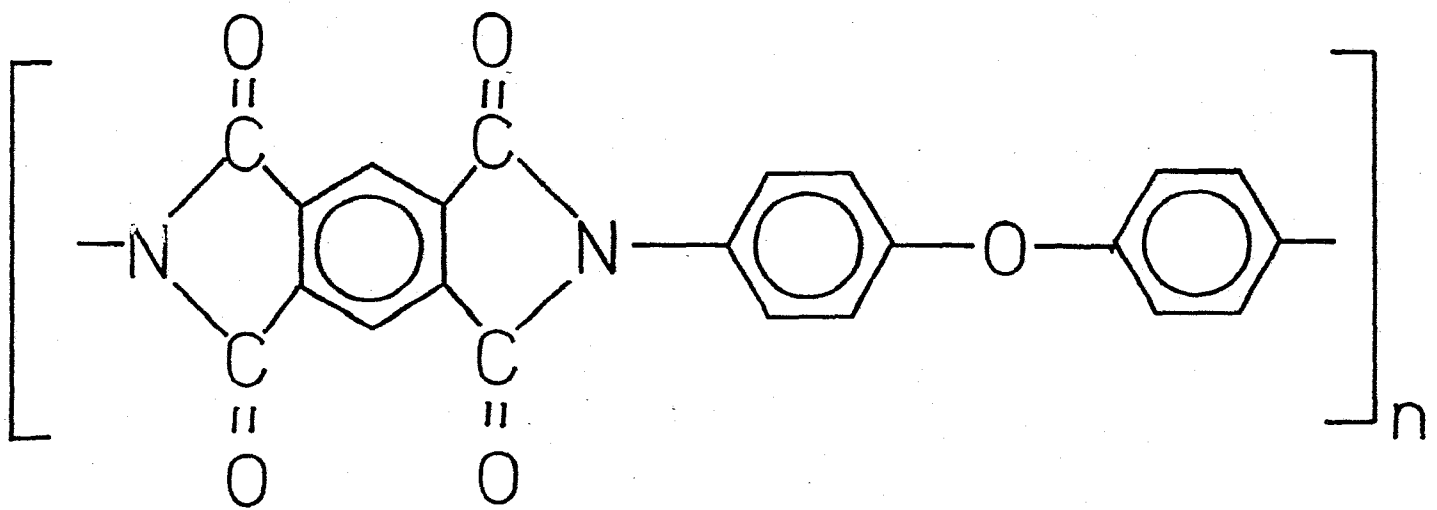
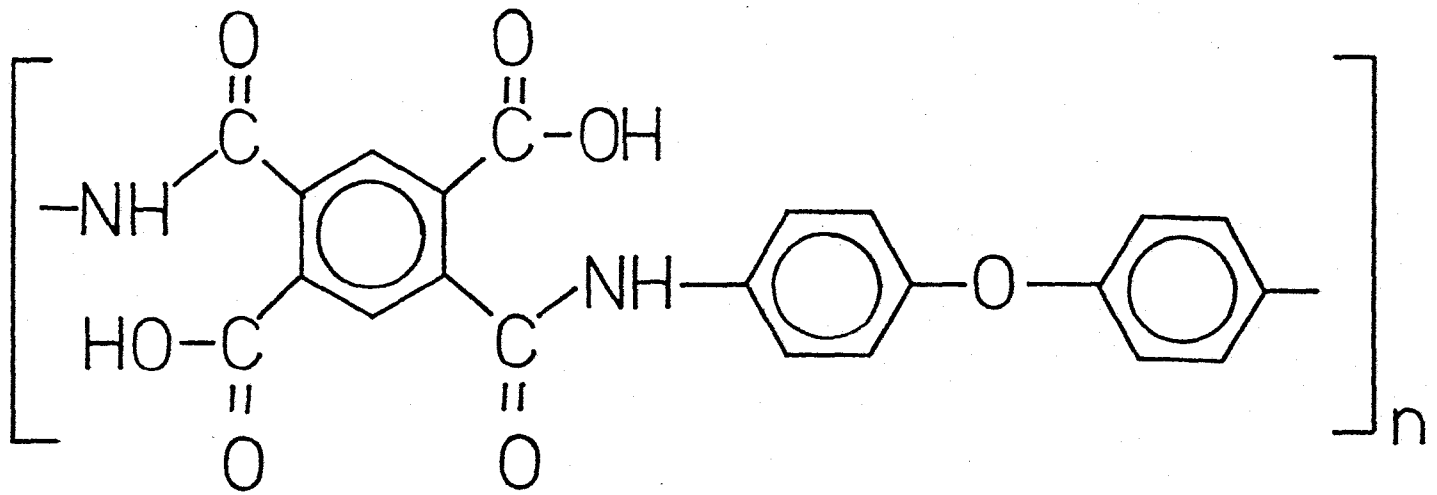
Nitto Electric Ind. (J)

VESPEL

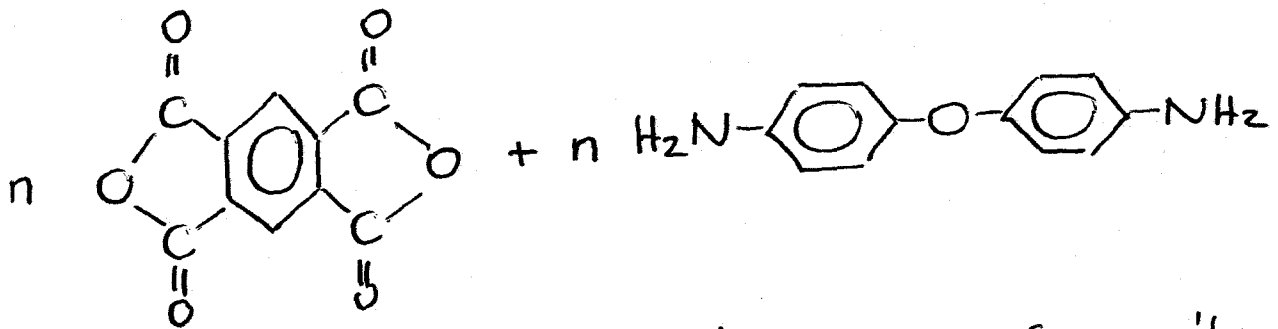
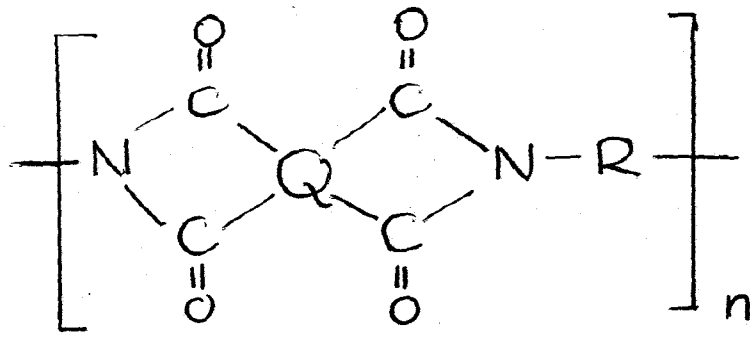
DuPont (USA)



# POLIIMIDEK

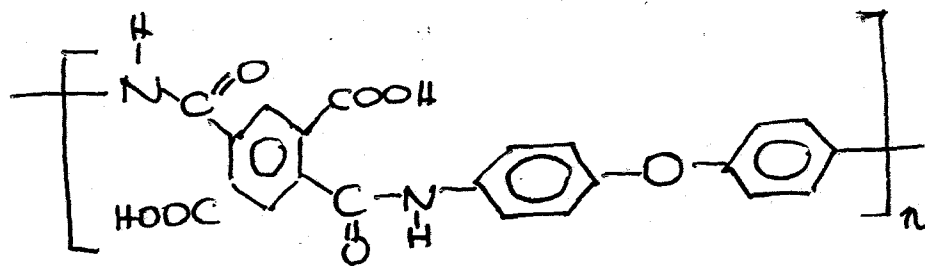


# POLIIMIDEK



piromellit sav-  
dianhidrid

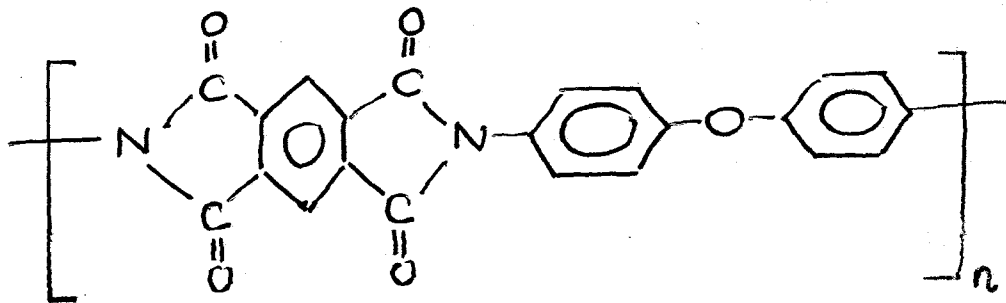
4,4'-diamino-difenil-eter



poliamid sav



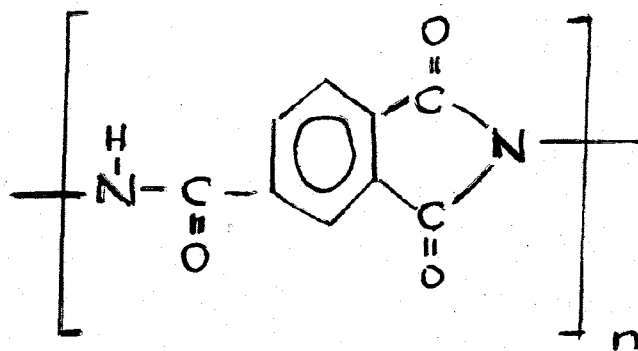
- 2n H<sub>2</sub>O



poliimid

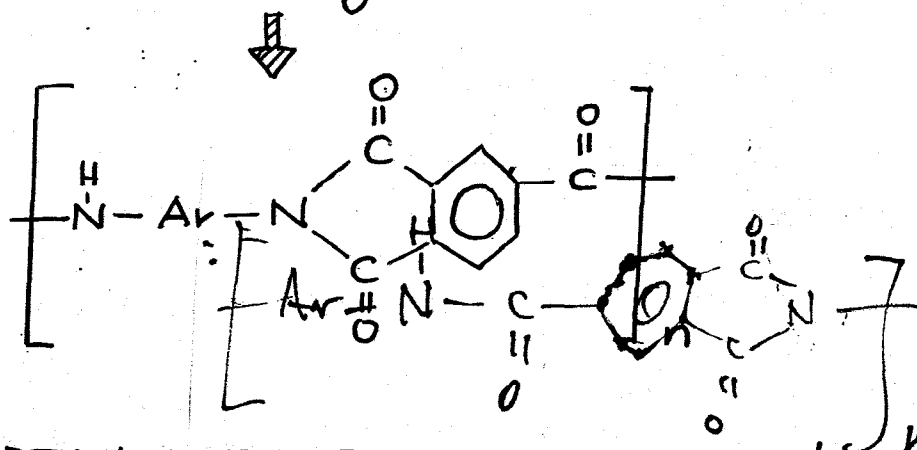
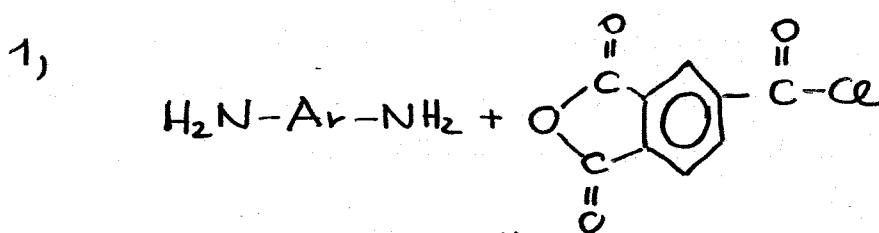
M<sub>n</sub> ~ 15-55 ezer

# POLI/AMID-IMID/-ek



TRIMELLIT SAVANHIDRID és AROMÁS DIAMINOK

EA':



2, DIANHIDRIDEK + AMIDCSOPORTOKAT TARTALMAZÓ DIAMINOK

3, DIAMIDOK + AMIDCSOPORTOKAT TARTALMAZÓ ANHIDRID

**FH**:

Huzalzódnokok (225°C-on 20 ezer óráat bír ki)  
 Oldószerállóság kitűnő  
 Szakítószilárdság kitűnő  
 Jól töltelhető

MA'RKANEVEK: TORLON (Amoco-cég, USA)  
 RHODETAL (Rhon-Poulenc, F)  
 PYREML (Bayer, D)

# PAI

## Poli(amid-imid)

AMORF, HŐRE LÁGYULÓ MŰSZAKI MŰANYAG

- KIVÁLÓ HŐÁLLÓSÁG 200... 220°C (260... 300°C)
- HIDEGÁLLÓSÁG (-200°C ig)
- NAGY MECHANIKAI SZILÁRDSÁG
- KIVÁLÓ KOPÁSÁLLÓSÁG (+TEFLON, GRAFIT SÚRLÓDÁSI TÉNYEZŐ 0,02-ig)
- AROMA'S, TOVÁBBA' KLÓROZOTT ÉS FLUOROZOTT SZÉNHYDROGÉNEKNEK ELLENÁLL

FELDOLGOZÁSA NEHÉZ

(POLÁRIS OLDÓSZEREKBE pl. N-metil-pirrolidinben oldható)

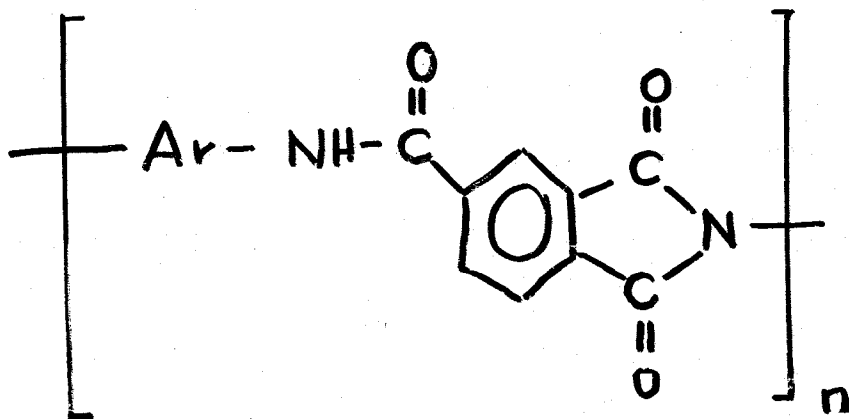
NEM ÁTLÁTSZÓ

DRAGA

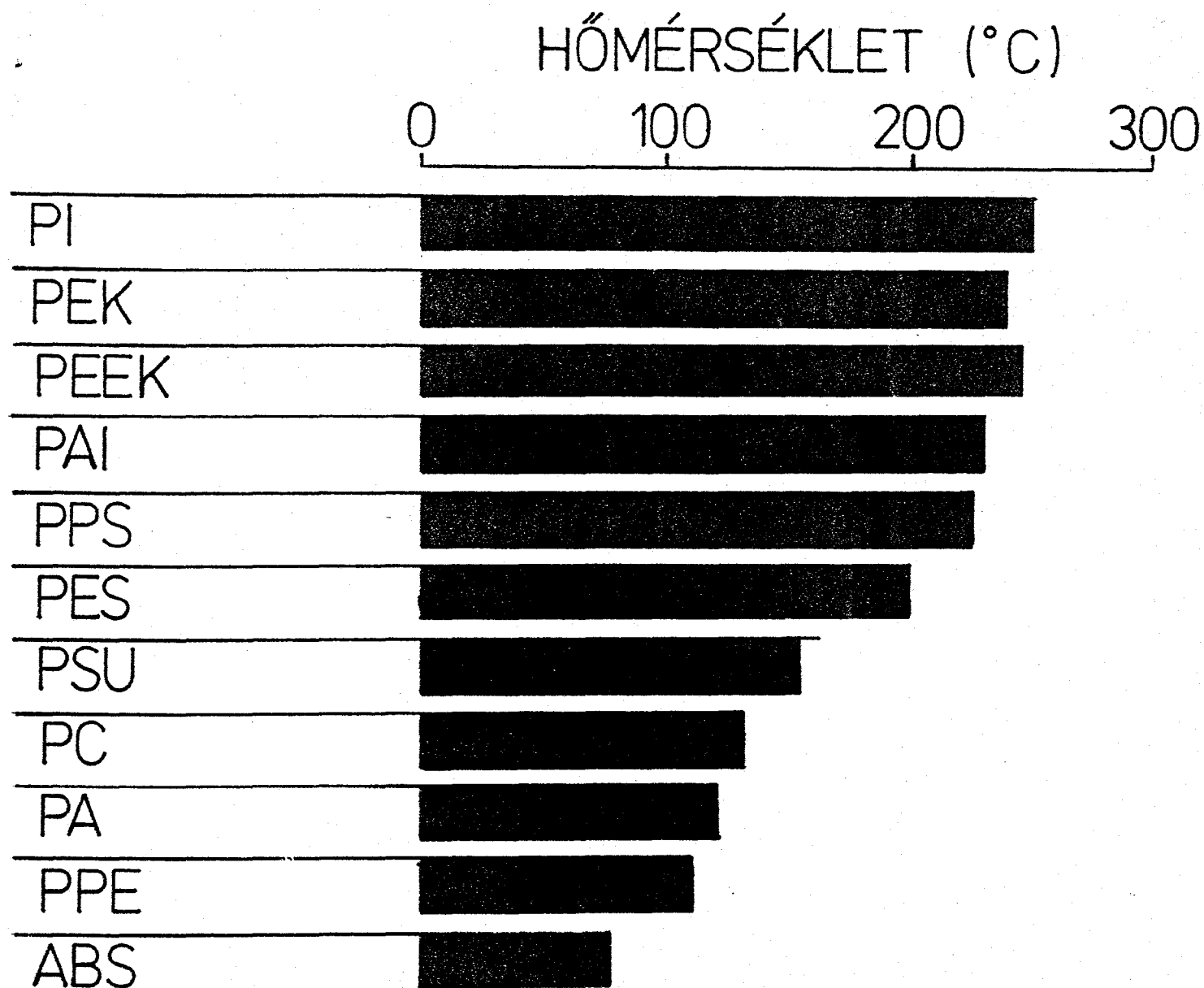
90°C-os vízben kb. 5% vizet vesz fel →  
hőállósága kb. 100°C-kal csökken

TORLON

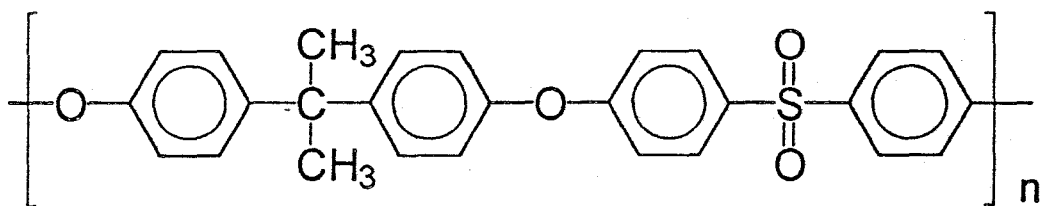
Amoco Chemicals (USA)



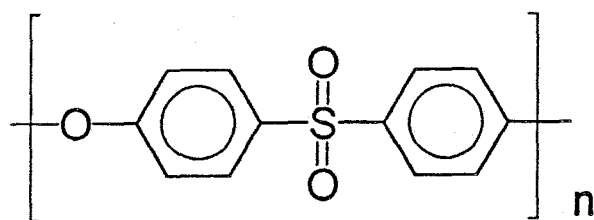
# HŐÁLLÓ POLIMEREK TARTÓS ALKALMAZÁSÁNAK HŐMÉRSÉKLETHATÁRA



# POLISZULFONOK



poliszulfon, Udel



poli(éter-szulfon), Victrex

# PSU

## Poliszulfon

TERMOPLASZTIKUS, AMORF MŰSZAKI MŰANYAG

- NAGY HŐÁLLÓSÁG (GŐZZEL IS STERILIZÁLHATÓ)
- JÓ VEGYSZERÁLLÓSÁG
- ÁTLÁTSZÓ
- NEHEZEN ÉG

DRAGA

MÉRSEKELTEN HAJLAMOS A FESZÜLTÉG KORROZIÓRA  
NAGY FELDOLGOZÁSI HŐMÉRSEKLET

LASULF

UDEL

ULTRASON S

LATI (I) [Amoco Chem.]

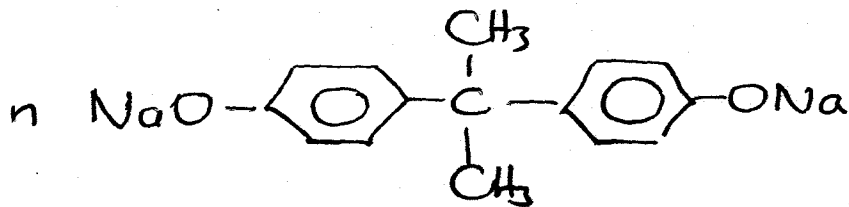
Amoco Chemicals (USA)

BASF (D)

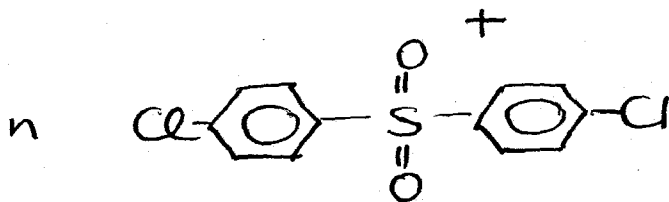
DIFENOL ALKÁLISÓJA + AROMÁS DIHALOGENID  
POLIKONDENZÁCIÓJÁVAL

(130-140°C ; DMSO v. TETRAMETILÉN-SZULFON)

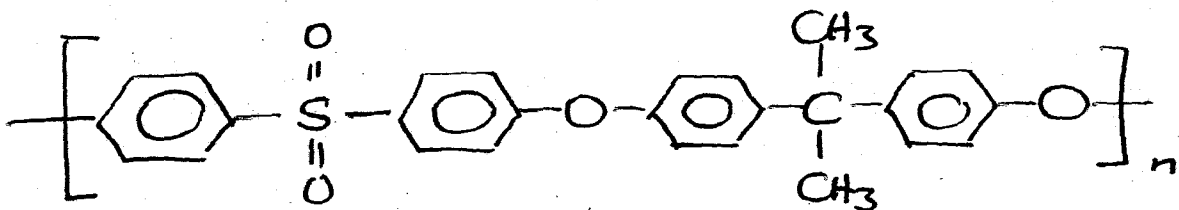
(DI:



biszfenol A



di-klór-di-fenil-szulfon



$n \approx 50-80$

$T_g : 190^\circ\text{C}$

A LEGJOBB SZERKEZETI ANYAGOK KÖZÉ

TARTOZNAK

1995: 14 *bt* felhasználás

↓  
2000: 28 *bt* (lecsúszás)



# PE 5 U

## Poli (éter - szulfon)

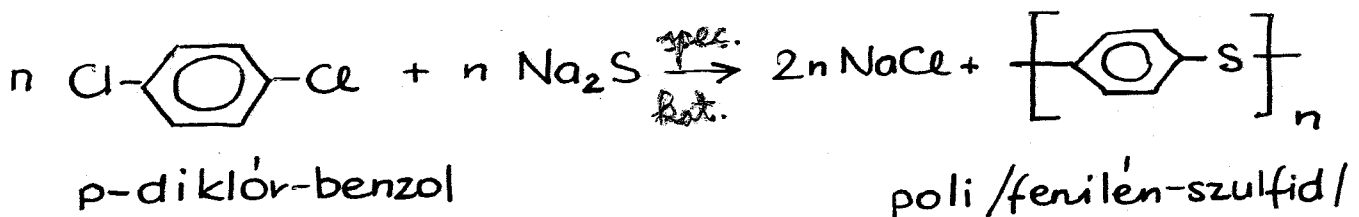
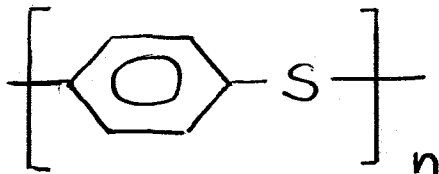
NAGY HŐÁLLÓSÁGÚ, AMORF SZERKEZETŰ MŰSZAKI MŰANYAG

- NAGY HŐÁLLÓSÁG ( $180^{\circ}$ ;  $230^{\circ}\text{C}$ )
- MEREV ( $-100^{\circ}\text{C}$  ...  $+200^{\circ}\text{C}$ )
- KITŰNŐ SZIGETELŐ TULAJDONSÁG
- ÁTLÁTSZÓ (enyhén borostyánszínű)
- VÍZGŐZNEK  $150^{\circ}\text{C}$ -ig ELLENÁLL
- HŐTÁGULÁSA KICSI
- VEGYSZERÁLLÓSÁGA KÖZEPESNÉL JOBB

ÖMLEDEKVISZKOZITÁSA NAGY  
IDŐJÁRÁS-ÁLLÓSÁGA GYENGE  
DRÁGA

SUMIPLOY	Sumimoto Chem.	(F)
TALPA	Micui Toacu	(F)
ULTRASON E	BASF	(D)
VICTREX PES	ICI	(G-B)

# POLI /FENILÉN-SZULFID/ PPS



Edmonds és Hill (Phillips Petr. Co.) [1973]

## RYTON 30 et/év

T: 190°C-ig semmilyen ismert oldószerben nem oldódik.

Op: 290°C körül; termoplasztikus, nagykristályos-  
ságú, hőálló, lángálló, 480°C-ig stabil műanyag  
(tartós igénybevétel: 230°C-ig)

Kemény, ütönállóság közepes

Fh: fémek felületherezése (bevonat)

3 rész PPS-por + 1 rész TiO<sub>2</sub> + 4-8 rész 1%  
nedvesítőanyagot tartalmazó víz;  
szórópisztoly; majd 370°C-os levegővel  
száritás ⇒ 50-100 μ vastag bevonat

+ fröcsöntés → apróbb gépalkatrészek

(jármű-, villamos-, élelmiszeripar)  
(sterilizál-  
ható)

PPS

## Poli (fenilén-szulfid)

SZEMIKRISTA'LYOS, NAGY HŐ'ALLÓSA'GÚ MŰSZAKI  
MŰANYAG

- RENDKÍVÜL NAGY HŐ'ALLÓSA'G ( $200 \dots 240^\circ\text{C}$ ;  
 ~~$260 \dots 300^\circ\text{C}$~~ )
- KIVA'LÓ VEGYSZER'ALLÓSA'G, FESZÜLTSE'G KORRÓZIÓ  
NEM LÉP FEL
- AZ EGYIK LEGNEHEZEBBEN ÉGŐ MŰANYAG
- JÓL TÁRSÍTHATÓ
- SOKFÉLE MÓDSZERREL STERILIZÁ'LHATÓ
- IDŐTÁRA'S'ALLÓ

DRÁGA

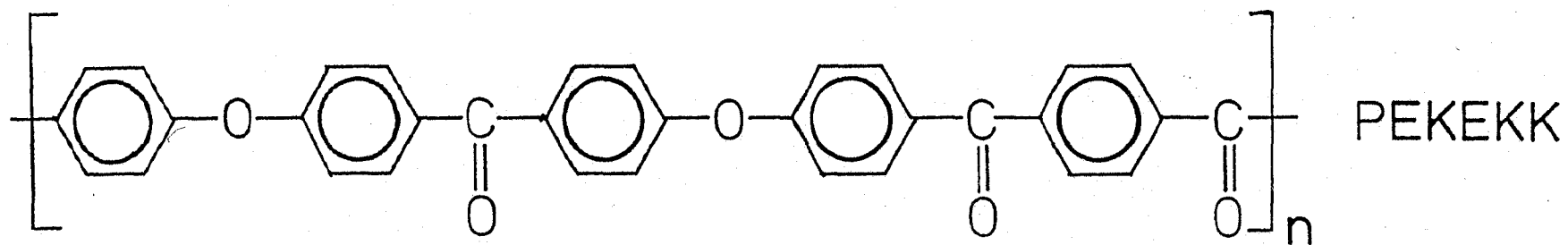
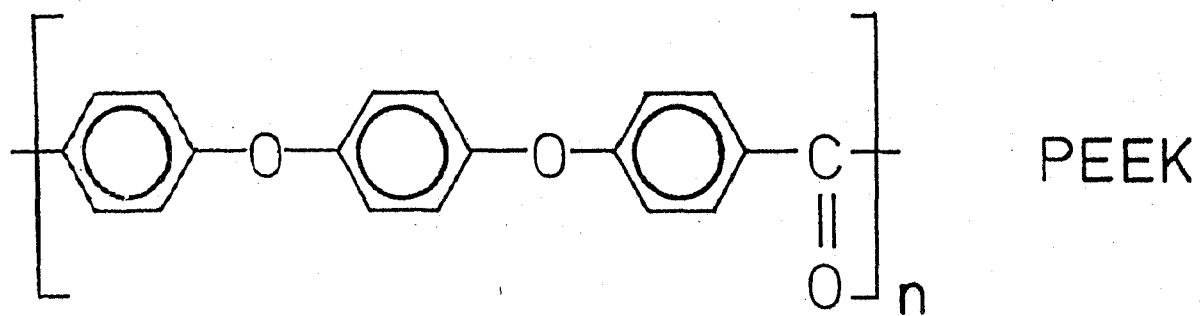
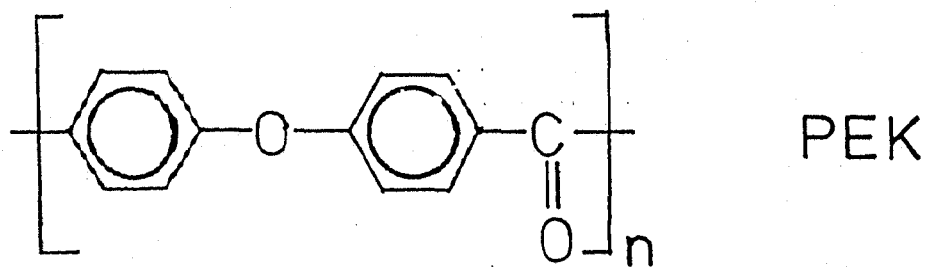
NEM ÁTLA'TSZÓ

CSAK NAGY HŐMÉRSE'KLETEN DOLGOZHATÓ FEL

LARTON  
PYROFIL  
RYTON  
TEDUR

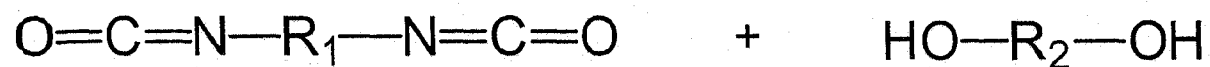
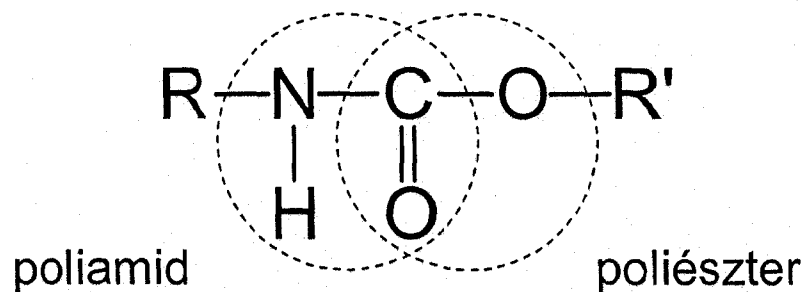
LATI (I)  
Mitsubishi (J)  
Phillips Petroleum Co. (USA)  
Bayer (D)

# A POLI (ARIL-ÉTER-KETON)-OK SZERKEZETE

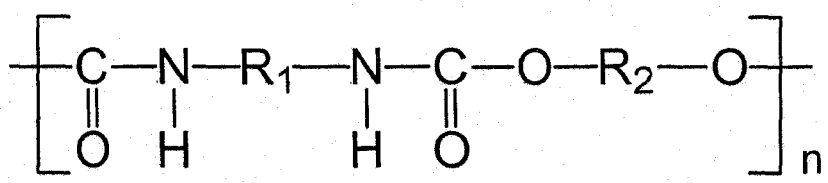


# POLIURETÁNOK

1995=>6,5 Mt



↓ poliaddíció



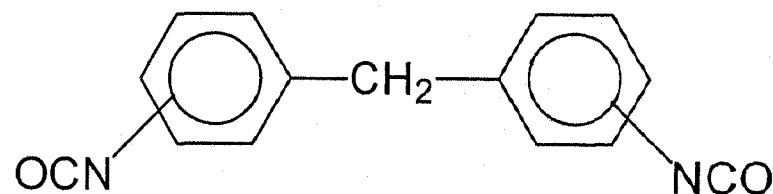
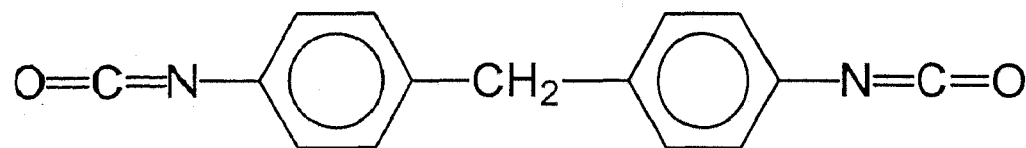
lágy típusú habok  
rideg habok

kárpitosipar  
építőipar  
1 cm = 23 cm téglafal (hőszigetelés)  
15 cm blokk téglafal  
élettartama: 50-100 év

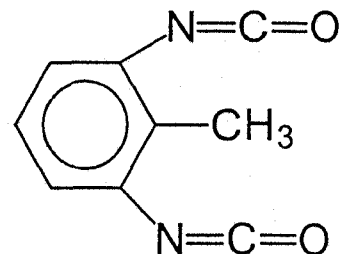
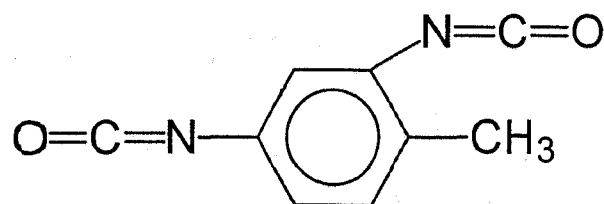
# DIIZOCIANÁTOK

- aminokból foszgénnel
- cianátokból kloridokkal szulfátokkal (Wurtz)
- savazidokból lebontással (Curtius)

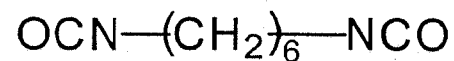
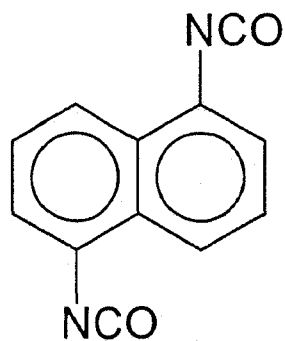
MDI      4,4'-difenil-metán-diizocianát  
            4,4'-metilén-bisz(fenil-izocianát)  
            4,4'-metilén-difenil-dilzocianát



TDI      toluilén-diizocianát



NDI



HDI

# PUR

## Poliuretánok

Kémiai felépítésük szerint lehetnek kemények és gumiszerűen lágyak, hőre lágyuló, szemikristályos vagy amorf, esetleg hőre keményedő, térhálós szerkezetűek.

- kitűnő kopásállóság
- jó olajállóság
- jó hidegállóság
- olcsó

hidrolízisre érzékenyek  
éghetőségi tulajdonságaik gyengék  
felületük napsugárzás hatására sárgul  
(kivétel: alifás termékek)

# EPOXIGYANTÁK

kis vagy közepes móltömegű aromás/alifás poliéterek, lánccmenti  
–OH és lánccvégi epoxicsoportokkal

térhálósítható poliadduktumok

főleg dián – diglicidil-éter gyanták (prepolimer)

( $n = 0 \dots 10$ )

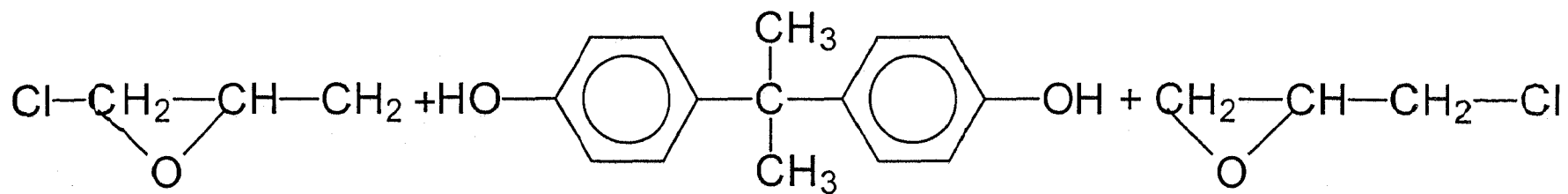
Térhálósítók:

- a) dikarbonsavak és anhidridjeik (FSA, MSA stb.)
- b) aminok (di- és poliaminok. pl. etilén-diamin, hexametilén-diamin, *m*-fenilén-diamin stb.)
- c) ionos polimerizációval (kat.:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , terciér aminok)

Felhasználás: igen széles körű (keménység, kopásállóság, kitűnő  
villamos szigetelés)

- kompozitok (üveg-, szénszál): járművek, úreszközök  
teherviselő alkatrészei, nagynyomású  
tartályok, sporteszközök anyagai
- lakkok, bevonatok, ragasztók (fémekhez), nyomtatott  
áramköri (NyÁK) panelek, kopás- és korrózióálló, önterülő  
ipari padlók stb.

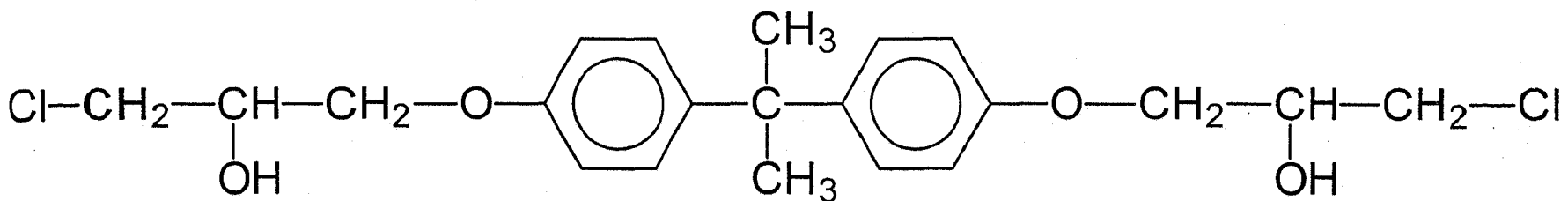




epiklórhidrin

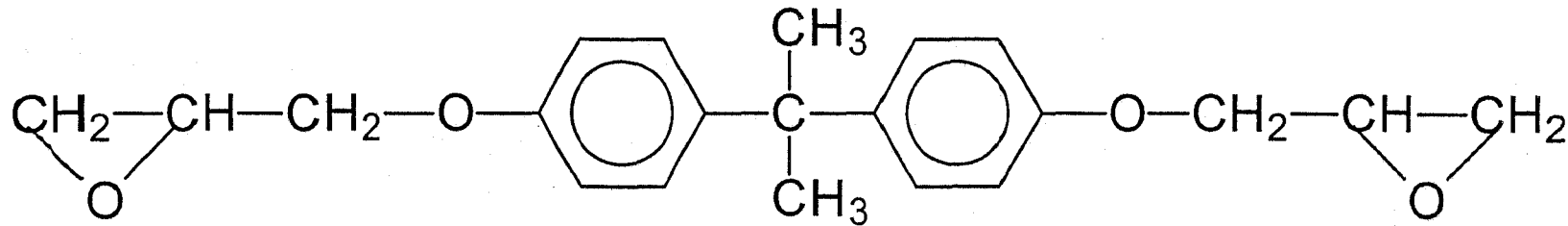
biszfenol A

epiklórhidrin

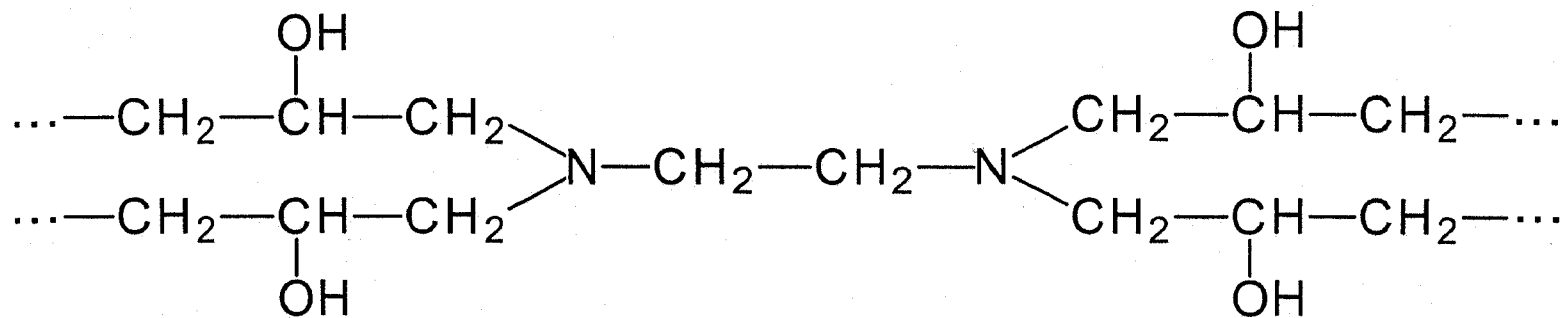
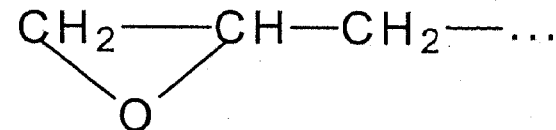
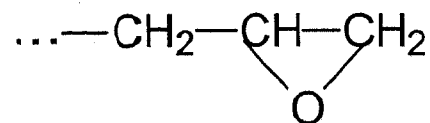
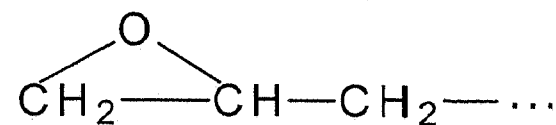
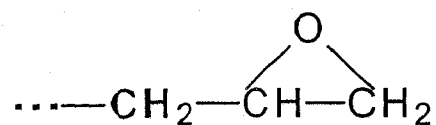
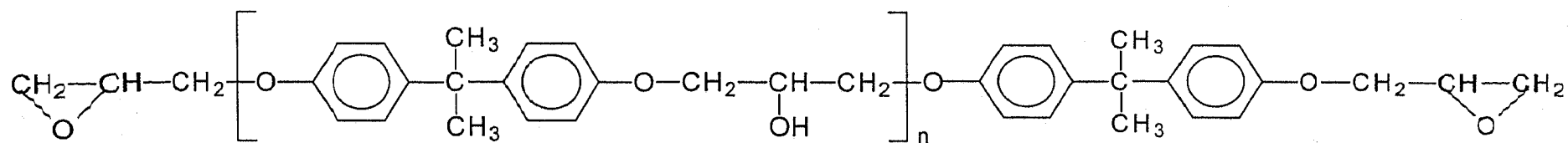


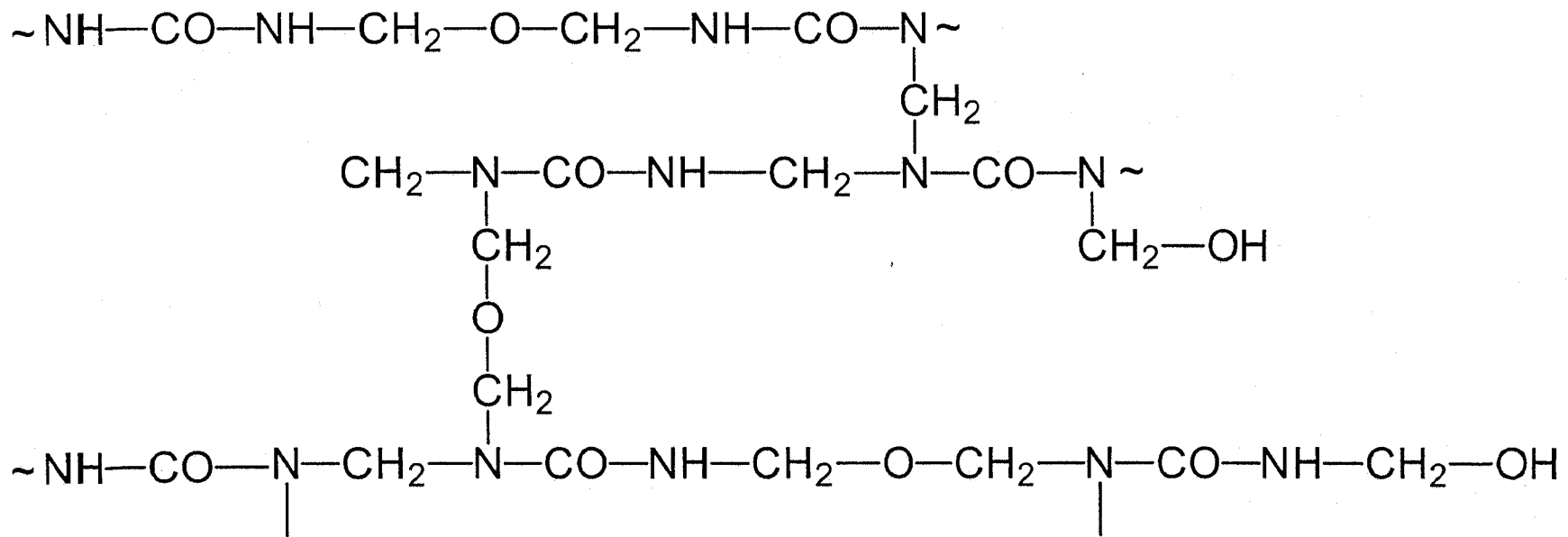
NaOH

-2HCl

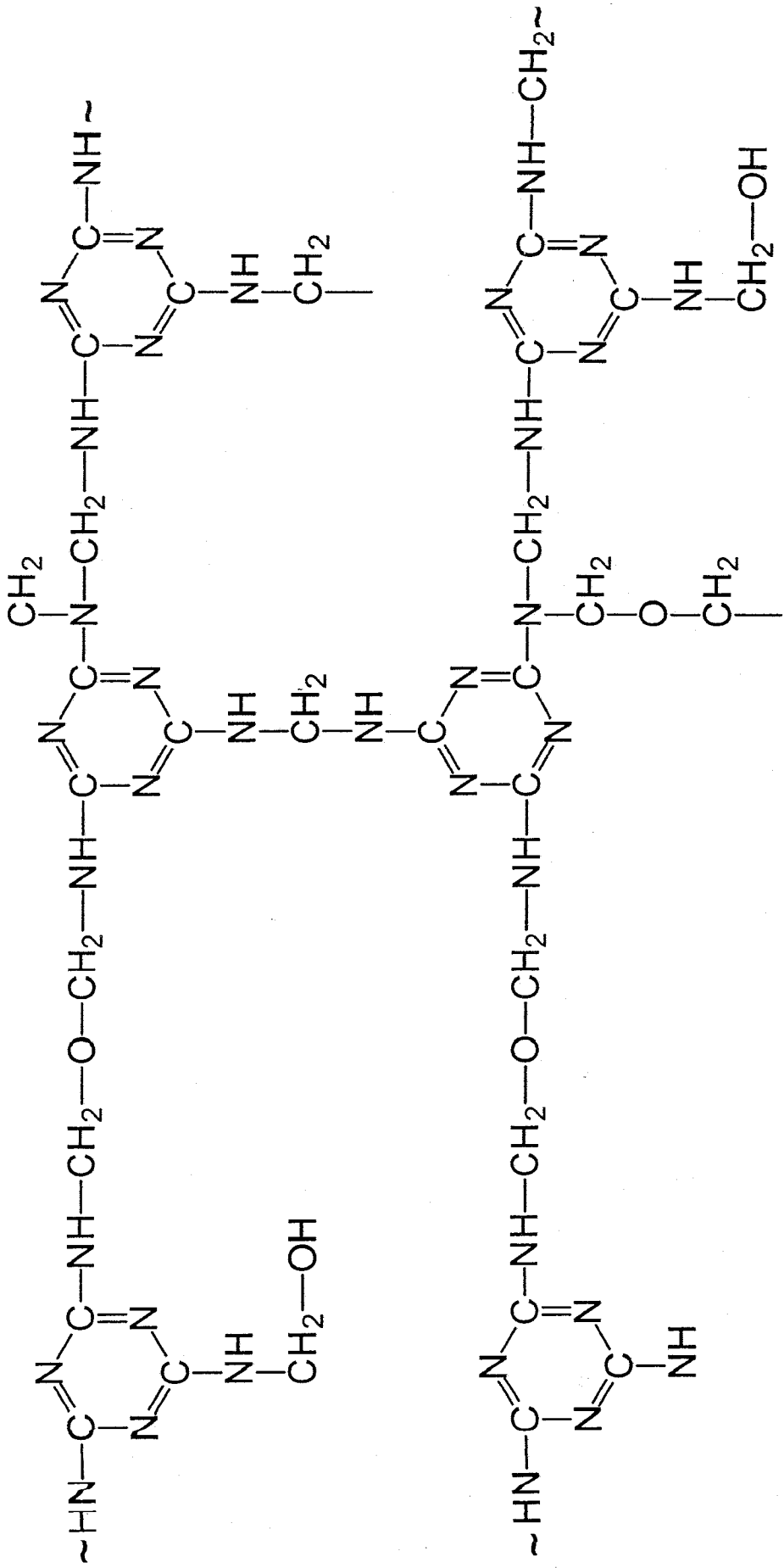


76





*Térhálós karbamidgyanta*



Térhálós melamingyanta

## TÁRSÍTOTT MŰANYAGOK

(Nem tartoznak ide: kopolimerek, terpolimerek)

**Műanyagkeverék:** műanyagok száraz keveréke. Legalább két műanyag mechanikus elegyítésével nyert anyagrendszer, amelynek főbb tulajdonságai az alkotók tulajdonságaitól lényegesen nem különböznek.

**(Műanyag)blend:** feldolgozott műanyagkeverék. A feldolgozás során (ömlédékfázisban) homogén, de mikroszkopikusan többfázisú rendszer jön létre. Az összetevők legtöbbször rokon szerkezetűek (pl. LKSPE + KSPE).

**Műanyagötvözet:** gyártásánál egységes anyag (pl. PPO + PS: kölcsönösen oldódnak egymásban). A komponensek molekulái között kialakuló másodlagos kölcsönhatások következtében a termék legalább egy jellemző (és fontos) tulajdonsága jobb lesz, vagy az egyik kiindulási komponens hátrányos sajátsága a műanyagötvözetben már nem észlelhető.

**Kompozitok:** olyan műanyagrendszerek, amelyekben a polimerhez valamilyen erősítőanyagot (anyagokat) kevernek (10...40%).

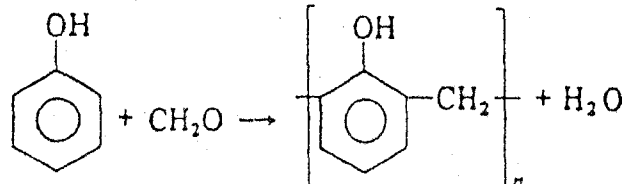
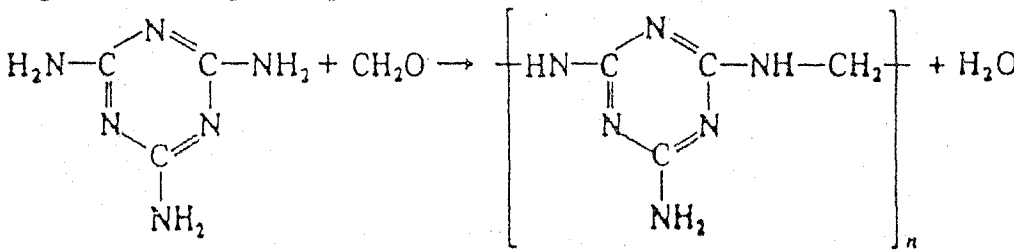
# NÉHÁNY IPARILAG ALKALMAZOTT MŰANYAGÖTVÖZET

Összetétel	Márkanév	Tulajdonságok változása a nemesebb anyag szempontjából
PC/ABS	Bayblend	Olcsóbb, jobb feldolgozhatóság
PPO/PS	Noryl	Jobb feldolgozhatóság, olcsóbb
PA/elasztomer	Zytel ST 801	Hidegen is ütésálló
POM/elasztomer	Delrin T család	Hidegen is ütésálló
ABS/PVC	Cycloy	Olcsóbb, csökkentett éghetőségű
PPS/PTFE	BR47 (Phillips)	Jó siklási tulajdonságok, jó feldolgozhatóság

TABLE 1-2 Typical Addition Polymers

Polymer	Monomer	Repeating Unit
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polyisobutylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$
Polyacrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{CN}$
Poly(vinyl chloride)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{Cl}$
Polystyrene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\phi$
Poly(methyl methacrylate)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{CO}_2\text{CH}_3$
Poly(vinyl acetate)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{OCOCH}_3$
Poly(vinylidene chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad\text{Cl}$
Polytetrafluoroethylene	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$-\text{C}-\text{C}-$ $  \quad  $ $\text{F} \quad \text{F}$
Polyisoprene (Natural rubber)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$

TABLE 1-1 Typical Condensation Polymers

Type	Characteristic Linkage	Polymerization Reaction
Polyamide	-NH-CO-	$\begin{aligned} &H_2N-R-NH_2 + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO)_n-OH + H_2O \\ &H_2N-R-NH_2 + ClCO-R'-COCl \rightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO)_n-Cl + HCl \\ &H_2N-R-CO_2H \rightarrow H-(NH-R-CO)_n-OH + H_2O \end{aligned}$
Protein, wool, silk	-NH-CO-	<p>Naturally occurring polypeptide polymers; degradable to mixtures of different amino acids.</p> $H-(NH-R-CONH-R'-CO)_n-OH + H_2O \rightarrow H_2N-R-CO_2H + H_2N-R'-CO_2H$
Polyester	-CO-O-	$\begin{aligned} &HO-R-OH + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H-(O-R-OCO-R'-CO)_n-OH + H_2O \\ &HO-R-OH + R''O_2C-R'-CO_2R'' \rightarrow H-(O-R-OCO-R'-CO)_n-OH + R''OH \\ &HO-R-CO_2H \rightarrow H-(O-R-CO)_n-OH + H_2O \end{aligned}$
Polyurethane	-O-CO-NH-	$HO-R-OH + OCN-R'-NCO \rightarrow -(O-R-OCO-NH-R'-NH-CO)_n-$
Polysiloxane	-Si-O-	$Cl-SiR_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO-SiR_2-OH \rightarrow H-(O-SiR_2)_n-OH + H_2O$
Phenol-formaldehyde	-Ar-CH <sub>2</sub> -	 $C_6H_5OH + CH_2O \rightarrow \left[ C_6H_4(OH)CH_2 \right]_n + H_2O$
Urea-formaldehyde	-NH-CH <sub>2</sub> -	$H_2N-CO-NH_2 + CH_2O \rightarrow -(HN-CO-NH-CH_2)_n + H_2O$
Melamine-formaldehyde	-NH-CH <sub>2</sub> -	 $C_3N_3H_6 + CH_2O \rightarrow \left[ C_3N_3H_4NHCH_2 \right]_n + H_2O$
Cellulose	-O-C-	<p>Naturally occurring; degradable to glucose</p> $-(C_6H_{12}O_4)_n + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
Polysulfide	-S <sub>m</sub> -	$Cl-R-Cl + Na_2S_m \rightarrow -(S_m-R)_n + NaCl$
Polyacetal	-O-CH(O)-O-   R	$R-CHO + HO-R'-OH \rightarrow -(O-R'-OCHR)_n + H_2O$

704



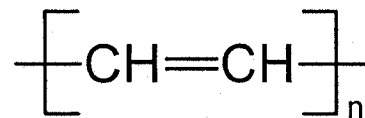
# VEZETŐKÉPES MŰANYAGOK

- műanyagok többsége: jó el. szigetelő (hagyományos alkalmazás)
- el. vezető műanyagok: csak az 1960-as évektől kutatják őket
- kétféle eá. lehetőség: adalékolás vagy/és a polimerváz kémiai szerkezetének módosítása (anyagában vezető polimer/műanyag előállítása)
- **adalékolt polimerek:** el. vez. részecskék keverése a polimerhez  
korom, ezüstpor, acélszál, szénzál  
>15 tf%                      1 tf% (6...10t%)  
mátrix: PE, PP; nagy T-n: poliszulfonok
- **anyagukban vezető polimerek:** konjugált kettős kötéseket tart.

(„egydimenziós fémek”)

legelső példa: poliacetilén (PAC)

eá.: Z-N-kat. + pár % adalék ( $\text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ )



fémeket eltérő vez. kép. polimer

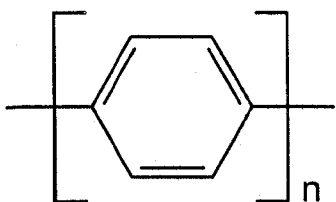
kémiai Nobel-díj, 2000: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid,  
Hideki Sirakava

de: érzékenyek ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , nagy T)

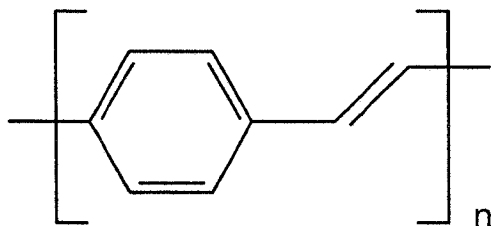
újabb fejlesztések: aromás, heterociklikus vezető polimerek  
(ellenállóbbak)

– **alkalmazások:** pl. antisztatikus, elektromágnesesen árnyékoló burkolatok, csomagolások, padlók, bevonatok, filmek (fotózás); önszabályzó vill. fűtőberendezések, napenergia-hasznosító berendezések, kijelzők (fénydiódák lapos, nagyméretű képernyőkhöz)

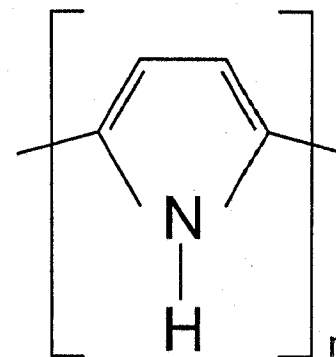
poli(p-fenilén)  
(PPP)



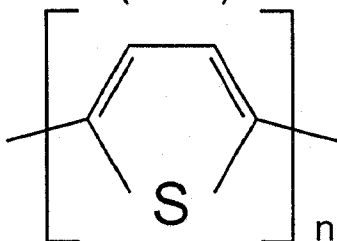
poli(p-fenilén-vinilén)  
(PPV)



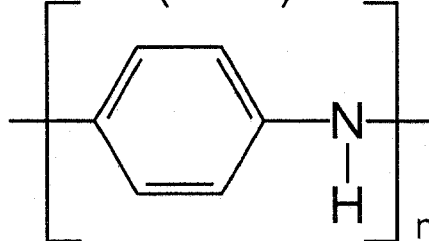
polipirrol  
(PPy)



politiofén  
(PTh)



polianilin  
(PANI)



# MŰANYAGHULLADÉKOK

**műanyag hulladék:** az elsődleges felhasználási helyen már nem alkalmazható műanyag termék

mikor válik azzá? ➡ függ az élettartamtól  
nagyon változó

legrosszabb megoldás: szemétkukákba helyezés

- drága
- kirekeszti a széntartalmú anyagot a természetes szén ciklusból

részleges megoldás: elégetés

előny: nagy égéshő (másodlagos energiahordozó)

hátrány: CO<sub>2</sub> (üvegházhatás!)

dioxin: eltávolítható az égéstermékéből (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

pl. Japán: autógumi-hulladék 70%-a cementipari fűtőanyag

# MŰANYAGULLADÉKOK

ÉLETTARTAM	MENNYISÉG
(év)	(%)
< 1	~20
1...10	~35
> 10	~45

EU: ~20 milliót (1996)  
az összes szilárd hulladék ~0,4 %-a

Eredet szerint:

39%	csomagolóanyag
19%	építőanyag
7%	villamosipari segédanyag
7%	közlekedési eszközökből
11%	háztartásokból

Összetétel szerint:

65%	PE, PP
15%	PS
10%	PVC
5%	PET
5%	egyéb

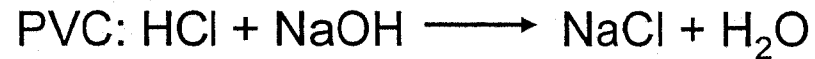
Budapest: a háztartási szemét ~5%-a (1990-1995)

# NÉHÁNY MŰANYAG ÉS TÜZELŐANYAG ÉGÉSHŐJE (MJ/kg)

ANYAG	ÉGÉSHŐ
PE	43
PP	44
PS	40
PUR	28
NYERSOLAJ	42
SZÉN	29
FA	15-17
PAPÍR	13-15

## kémiai elbontás:

- 1) **Pirolízis:** hőbontás 400-700 °C-on, levegő kizárásával  
vegyes műanyagokra is jó



~90% olajszerű pirolízis termék  
felhaszn.: fűtésre  
etilén, propilén eá.

- 2) **Hidrogénezés:** pl. zeolitkatalizátorral



90% benzin fp-tartományába  
eső, telített CH-elegy



monomerek

- 3) **Hidrolízis, alkoholízis**

fajtiszta hulladékból!

PA: hidrolízis

PET: metanolízis

PUR: glikolízis

műanyag hulladék fizikai újrahasznosítása (recycling):

kémiai szerkezet változatlan marad!

feltétel: fajtiszta gyűjtés vagy szétválogathatóság  
(termékjelölések!)

azonosítás: pl. IR-spektrum alapján

vagy: szelektív kioldása valamelyik műanyagnak a felaprított vegyes  
hulladékból



kicsapás, újbóli feldolgozás

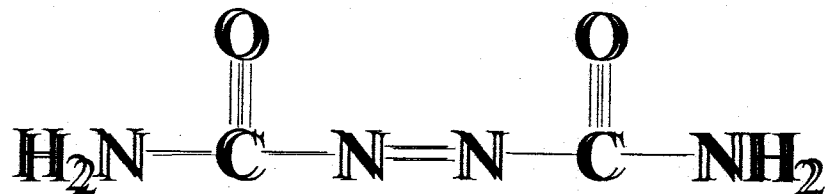
**legegyszerűbb megoldás:** a vegyes műanyag hulladék szétválogatás nélküli  
összeömlesztéses feldolgozása



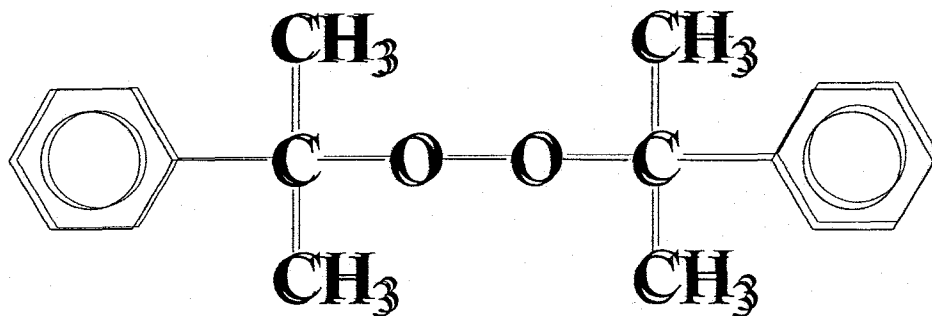
betont, fát helyettesítő, gyengébb minőségű másodlagos termék

alkalmazások: pl. forgalomtechnikai eszközök, kerítésoszlopok stb.

# POLIFOAM



azodikarbonamid  
HABOSÍTÓ



dikumil-peroxid  
TÉRHÁLÓSÍTÓ



# FENOL-FORMALDEHID-GYANTÁK (FENOPLASZTOK)

Baekeland, 1907

térhálós felépítés

polikondenzáció, fenolos OH-k megmaradnak

CH<sub>2</sub>O vizes oldata + fenol melegítés

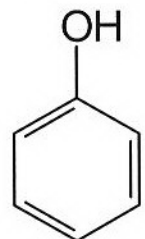


exoterm reakció, hűteni kell

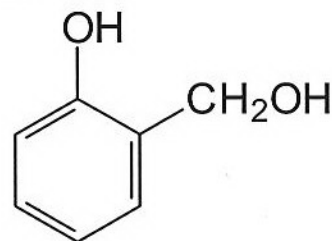
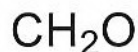
kiválik a vízben oldhatatlan termék (ömledék)

reakció végén: víz eltáv. vákuumdeszt.-val

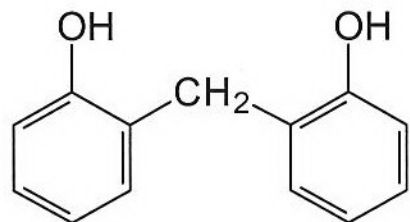
pl.



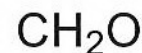
+



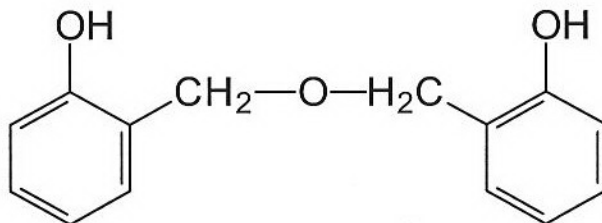
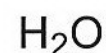
2



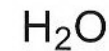
+



+



+



Savas kondenzáció:

$(\text{COOH})_2$ , HCl

1 mól fenol + < 0,85 mól  $\text{CH}_2\text{O}$

- $\text{CH}_2\text{OH}$ -csoportok nincsenek

pl.



novolak

még termoplasztikus (60...100 °C)

közbenső termék

felhasználás: novolak-por

+ hexametilén-tetramin

+ töltőanyag (faliszt)



melegített prés (150...180 °C)



végleges formadarab a felszabaduló  $\text{CH}_2\text{O}$  hatására (térháló)

hőre kötő ragasztóként is használatos (pl. falemezekhez)

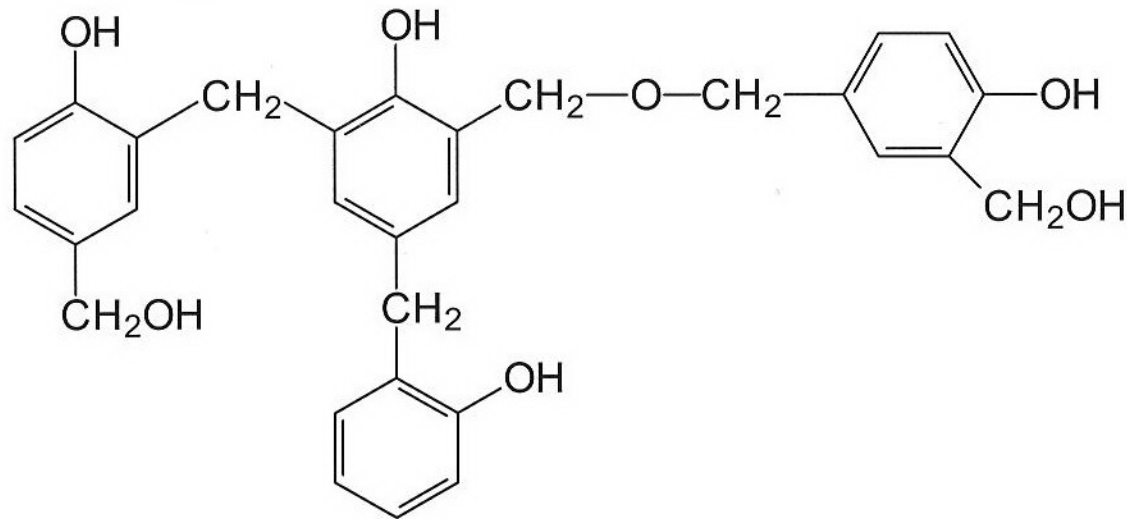
## Alkalikus kondenzáció:

a katalizátor  $\text{NH}_3$

1 mól fenol + > 0,85 mól  $\text{CH}_2\text{O}$

— $\text{CH}_2\text{OH}$ -csoportok vannak a közbelső termékekben

pl.



a termék térhálósága kicsi v. közepes  
(a reakcióidőtől független),  
de még termoplasztikus!

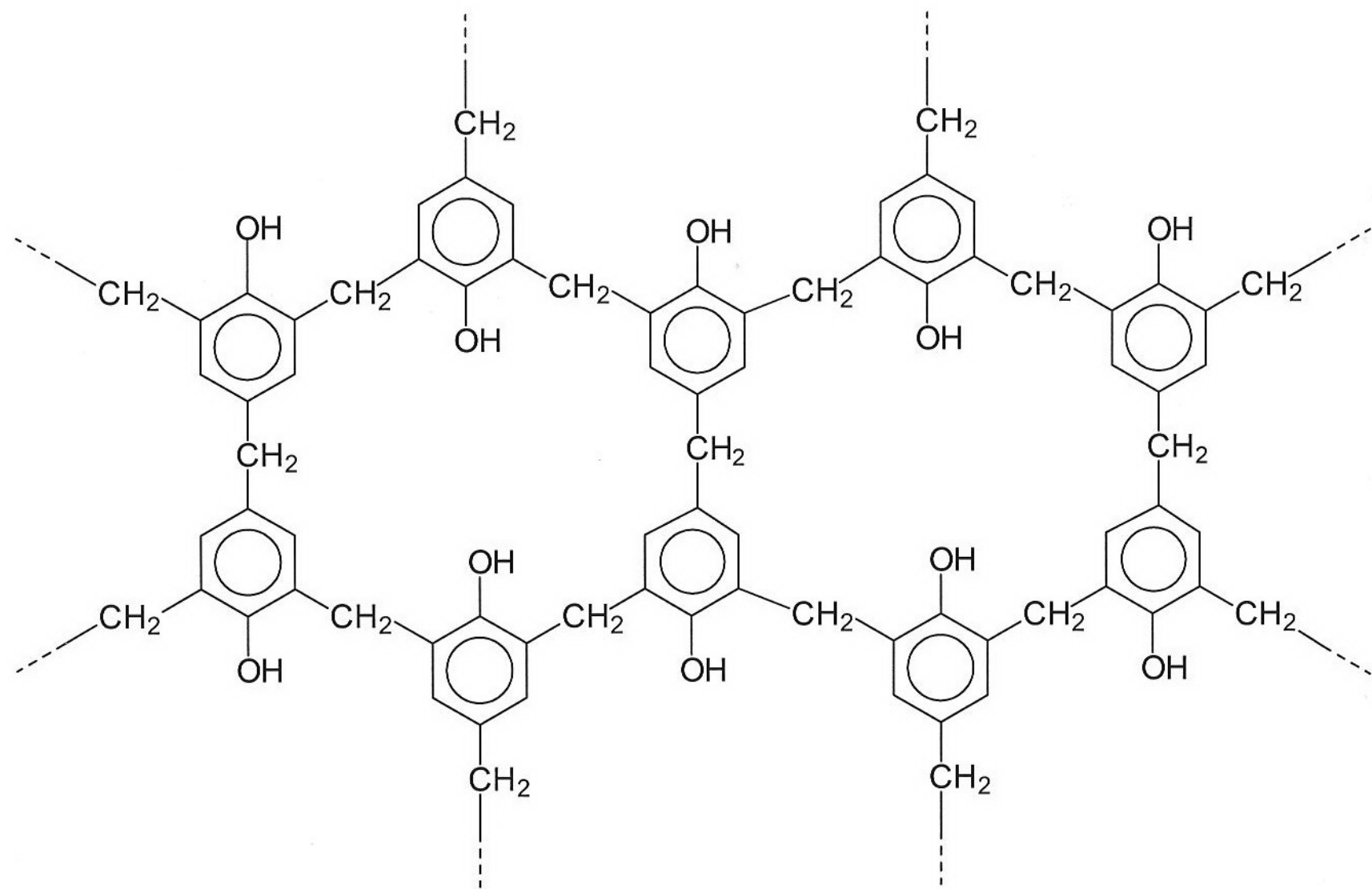
kezdeti térhálósodás állapotában lévő anyag: rezol (A-állapotú gyanta)

közepes térhálóságú: rezitol (B-állapot)

teljesen térhálós: rezit (C-állapot)

rezol, rezitol: présporok (töltőanyag + melegítés)

vagy: öntőgyanta (megömlesztés + formába öntve melegítés  
kikeményedésig)

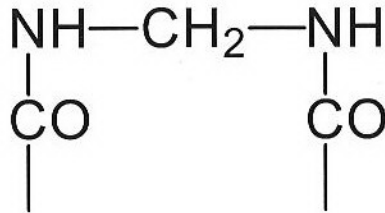


## AMINOPLASZTOK

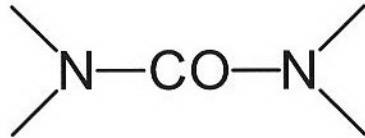
eá.: amin (legalább difunkciós) + formaldehid polikondenzációja

Karbamidgyanták: karbamid + formaldehid  
savas közegben melegítve

jellemző szerkezeti részlet:



ill.



kis molekulatömegű termékek: jól oldhatóak vízben

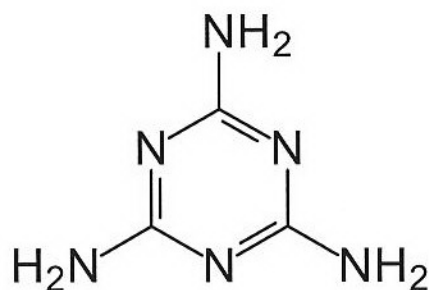
további melegítés → egyre nagyobb, térhálósabb molekulák  
már nem vízoldhatók

feldolgozás: az oldattal töltőanyagot (fűrészport, cellulózt) itattak át → szárítás,  
örlés térhálósítás meleg présben ragasztani is jól lehet az oldattal

színtelen, jól színezhető gyanták

Melamingyanták:

melamin + formaldehid



egy molekulája hat  $\text{CH}_2\text{O}$ -t tud megkötni  
nagyobb szilárdság, jobb el. szigetelő tul.  
a karbamidgyantáknál, fényálló, színtelen