

## LUKU 2: POLYMEERIEN JAOTTELU

### A: Alkuperän mukaan

1. *Luonnonpolymeerit*
  - Saadaan luonnosta
    - a. tärkkelys
    - b. proteiinit
2. *Puolisyntheettiset polymeerit*
  - Luonnonpolymeereistä kemiallisella käsittelyllä
    - a. eboniitti
    - b. selluloosa-asetaatti
3. *Syntheettiset polymeerit*
  - Teollisuuden tuottamista monomeereista
    - a. Polyeteeni
    - b. Polyvinyylidikloridi

### B: Koostumuksen mukaan

1. *Orgaaniset polymeerit* (ainakin pääketjussa hiiltä)
2. *Puoliorgaaniset polymeerit* (pääketju epäorgaaninen, sivuryhmissä hiiltä)
3. *Epäorgaaniset polymeerit* (ei sisällä hiiltä)

### C: Rakenteen mukaan

#### *Homopolymeerit:*

- Muodostuneet vain yhdestä monomeerilajista

#### *Kopolymeerit*

- Muodostuneet useammasta kuin yhdestä monomeeristä

#### Rakenteet

- *Lineaarinen*
  - Suora molekyyliketju, joka ei haaroitu
  - Kopolymeereillä voi olla vuorottainen tai säännötön toistuvuus tai *blokkikopolymeerin* rakenne, jossa tietyn monomeerilajin blokit toistuvat
- *Haaroittunut*
  - Haarat voivat olla lyhyitä tai pitkiä
  - Kopolymeereillä erikoistapaus *oksaskopolymeeri*, jossa haarat ja päärunko eri monomeerilajeja
- *Silloittunut*
  - Monomeerit liittyneet tasomaiseksi tai kolmiulotteiseksi verkoksi

### D: Muokattavuuden mukaan

### *Kertamuovit*

- Muodostuu hartsin kovettumisreaktiossa, jolloin hartsin polymeeriketjut kytkeytyvät toisiinsa verkkomaiseksi rakenteeksi
- Verkottunutta rakennetta ei voida muovata uudelleen lämmöllä
- Esim. tyydyttämättömät polyesterit, epoksihartsit sekä fenoli-formaldehydi

### *Kestomuovit*

- Molekyylit ovat pitkiä polymeeriketjuja, joiden välillä ei ole kemiallisia sidoksia (ei siis verkkorakennetta!)
- Jotkut pitkät polymeeriketjut ovat kuitenkin kertamuovien kaltaisia (esim. selluloosa, jonka vahvat vetysidokset estävät molekyylin liikkeen)
- Molekyylin välillä olevat sekundaariset sidosvoimat heikkenevät lämmitettäessä, jolloin kestumuoja voidaan toistuvasti muokata lämmön ja paineen avulla  
→ *Termoplastisuus!*

### *Elastomeerit*

- Kerta- ja kestumuvien välimuoto
  1. Pitkät polymeeriketjut sitoutuneet toisiinsa kemiallisesti tai sekundaarisidoksilla, siis osittain verkkomainen rakenne (löyhä verkko!)
  2. Jännityksen vapautumisen jälkeen palautuu likimain alunperäiseen mittaansa
  3. Ei liukene orgaanisiin liuottimiin eikä voida muovata uudestaan

### *Lomittaisverkkorakenne (IPN, interpenetrating polymer network)*

- Kaksi erilaista polymeeriverkkoa sekoittuneena.
- Verkkorakenteen muodostavat polymeerit eivät reagoi toisten polymeerimolekyylin kanssa.

## **E: Käyttökohteiden mukaan**

### *Valtamuovit*

- Polystyreeni, polyeteeni, polypropeeni, polyvinyylidikloridi
- Valmistusmäärät suuria, hinnat alhaisia

### *Teknilliset muovit*

- PA66, PMMA, PBT
- Soveltuvat käytettäväksi metallien tavoin kuormituksen ja rasituksen alaisuudessa olevissa käyttökohteissa

### *Erikoismuovit*

- PA12, PSU, LCP
- Valmistusmäärät pieniä, hinnat kalliita

### LUKU 3: POLYMEERIEEN NIMEÄMINEN

- Nimetään IUPACin suositusten mukaan
- Lisätään monomeerin nimen eteen sana ”poly”
  1. Jos monomeerin nimi muodostuu useasta sanasta tai alkaa numerolla niin poly(”monomeerin\_nimi”)
  2. Taktisuus kirjaimilla i, s
  3. Kopolymeerit alt = vaihteleva, b = blokki, g = oksas, co = satunnais
- Numero lyhenteen lopussa (esim. PA 66) kertoo lähtöaineiden hiiliatomien yhteenlasketun määrän.

### LUKU 4: MOLEKYULIEN SUURUUDEN VAIKUTUS

*Polymeroitumisaste:* Polymeerimolekyylin monomeerien lukumäärä

*Moolimassajakauma*

- Monomeeria polymeroitaessa syntyy eri kokoisia polymeerimolekyylejä, joiden jakauma voidaan ilmoittaa moolimassajakaumalla
- Molekyylin koko vaikuttaa suorilla ja haarottuneilla polymeereillä. Ymmärrettävästi verkkomaisilla kokoa ei voida määrittää ☺
  1. Pienet polymeerit → helppo muokattavuus, heikot mekaaniset ominaisuudet
  2. Suuret polymeerit → vaikeampi muokattavuus, luja rakenne
- Moolimassajakauma voidaan määrittää jakamalla muodostettu polymeerijoukko painon mukaisiin fraktioihin
  1. Esim. liuotetaan polymeeri bentseeniin ja saatuun liuokseen lisätään esim. metanolia, johon saostuu ensimmäisenä painavimmat polymeerimolekyylit. Erotetaan saostuma ja punnitaan jne jne.

*Keskimääräiset moolimassat*

1. Lukukeskimääräinen moolimassa

$$\bar{M}_n = \frac{n_i M_i}{n_i}$$

2. Painokeskimääräinen moolimassa

$$\bar{M}_w = \frac{w_i M_i}{w_i} = \frac{n_i M_i^2}{n_i M_i}$$

$$\text{polydispersiteetti} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

## LUKU 5: KEMIALLISET SIDOKSET JA MOLEKYÜYLIEN VÄLISET VOIMAT POLYMEEREISSÄ

### 1. Primääriset sidokset

- a. Kovalenttinen sidos
- b. Ionisidos
- c. Metallisidos
- d. Koordinaatiosidos (erikoistapaus kovalenttisesta sidoksesta, jossa molemmat jaetut elektronit ovat peräisin toiselta atomeista)

### 2. Sekundääriset sidokset

- a. Van der Waalsin voimat
  - i. dipolivoimat = polaaristen molekyylien vuorovaikutusvoima
  - ii. induktiovoimat = polaarinen molekyyli indusoi dipolin naapurimolekyyliin
  - iii. dispersiovoimat = Poolittomassa aineessa muodostuu ajasta riippuvia hetkellisiä dipoleja
- b. Vetysidokset = Elektronegatiiviseen atomiin sitoutunut vety voi olla vuorovaikutuksessa toisen elektronegatiivisen atomin kanssa

### Koheesioenergia

- Se energia, joka tarvitaan molekyylin eristämiseen nesteestä tai kiinteästä aineesta kauas
- Suunnilleen sama kuin höyrystymis / sublimoitumislämpö
- Koheesioenergiatiheys = koheesioenergia per tilavuusyksikkö
  1. Jos tiheys alhainen ja molekyyllissä taipuisia sivuketjuja → elastinen polymeeri
  2. Tiheys korkeampi ja ketjut jäykempiä → tyypillinen muovi
  3. Tiheys korkea → polymeeri on lujaa

## LUKU 6: KITEISYYS JA AMORFISUUS

*Amorfinen polymeeri:* Ei kiteisyyttä

*Kiteinen polymeeri:* Kiderakenne

*Kristalliitti:* Kiteytynyt, osittain säännöllinen tilavuusmuodostelma, joka toimii yhtenä yksikkönä ulkoisiin voimiin nähden. Kristalliittien ulkopuolella on amorfista ainetta.

*Misellikiteisyys:* Pitkät molekyylit muodostavat kristalliitteja ja amorfisia alueita ilman merkittävää molekyylien laskostumista kristalliittien päissä.

*Lamellikiteisyys:* Kristalliitit muodostuvat osittain laskostuneista molekyyleistä joiden välissä on amorfinen osa. Yksittäinen molekyyli osallistuu useiden kristalliittien muodostamiseen.

*Sferuliitit:* Kun polymeerisulan annetaan kiteytyä hitaasti lähellä sulamislämpötilaa saadaan kalvo, jossa näkyy millimetrien läpimittaisia pyöreitä tai kulmikkaita kuvioita.

- Epäpuhtaudet nopeuttavat sferuliittien syntymistä (kiteytymiskeskuksia!)
- Pieniä sferuliitteja → korkeampi vetolujuus, iskulujuus ja haurastumislämpötila, suurempi taipumus murtua kylmäviedossa kuin suurisferuliittisella aineella
- Suuret sferuliitit → samea kalvo

Polymeerin rakenteen vaikutus kiteytymiseen

- Suoraketjuinen kiteytyy helposti

- Suuret sivuryhmät hidastavat, kiteytyminen riippuu tällöin siitä onko molekyyli säännöllinen (siis silloin kiteytyy)
- Myös haarat estävät kiteytymistä

#### Lasiutumislämpötila

- Kun amorfista polymeeriä jäädytetään, se muuttuu nestemäisestä aineesta kumimaiseen tilaan ja lopulta jähmettyy jäykäksi lasimaiseksi aineeksi jokaiselle polymeerille ominaisessa lämpötilassa jota kutsutaan lasiutumislämpötilaksi.

#### Käyttölämpötilat:

1. Amorfiset muovit
  - Lasiutumislämpötilan alapuolella
  - Lujia, joskus hauraita
  - Muuttuvat pehmeiksi lasiutumislämpötilan yläpuolella
2. Osittain kiteiset polymeerit
  - Sulamis- ja lasiutumislämpötilan välissä
  - Lujia ja sitkeitä
  - Lasiutumislämmön alapuolella hauraita
3. Elastomeerit
  - Lasiutumislämpötilan yläpuolella
  - Sen alapuolella hauraita

#### Makromolekyylien orientoituminen

- kestomuovituotteita muokataan kuumana ja pehmeänä.
- Jos muovimassaa tällöin venytetään, orientoituvat molekyylit vedon suuntaan.
- Mekaaniset ominaisuudet ovat tämän jälkeen erilaiset vedon suunnassa (primääriset sidokset) ja sitä vastaan (sekundäärisidokset)
- Amorfiset polymeerit venytetään lasiutumislämpötilan ja kiteiset sulamislämpötilan alapuolella
- Venytettäessä lamellikristallit murtuvat pienemmiksi kappaleiksi
- Sferuliitit venyvät ympyröistä soikioiksi
- Orientaatiolla saadaan lisättyä vetomurtolujuutta huomattavasti

#### *Nestekidepolymeerit*

- Molekyyliarakenteessa jäykkiä lohkoja, joiden ansiosta kiteisen materiaalin sulamislämpötilaa korkeammassa lämpötiloissa nk-polymeerit säilyttävät järjestyneen rakenteensa.
- Virtausominaisuudet vastaavat kuitenkin isotrooppisen eli järjestäytymättömän nesteen ominaisuuksia

## LUKU 7: POLYMEERIEN JA MUOVIEN TÄRKEIMMÄT OMINAISUUDET

### A:TERMISET OMINAISUUDET

#### Sulamislämpötila

- Vain kiteisillä aineilla
- Kristalliitit hajoavat

#### Lasiutumislämpötila

- Amorfiset osat jähmettyvät jolloin materiaalista tulee kova ja lasimainen
- Monet polymeerit lasiutumislämpötilan alapuolella kovia mutta hauraita
- Lasimaisessa olomuodossa pieni lämpölaajenemiskerroin

### DSC eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri

- Lasiutumis- sulamislämpötilojen, kiteisyyden, koostumuksen, hapettumisen ym. Selvittämiseen
- Tutkittavaa kohdetta ja referenssiä lämmitetään / jäädytetään ja niiden sitomien energioiden eroa seurataan → kiteytyminen (eksot.), sulaminen (endot.) ym. Näkyy

### Hajoamislämpötila

- Polymeerin pääketju katkeilee tai sivuryhmät alkavat irtoilla

### Pehmenemis- ja taipumislämpötila

1. VICAT-pehmenemislämpötilan määrittäminen
  - Tasapäinen neula lepää koestettavan kappaleen (yleiskoestuskappale) päällä
  - Neulaa painaa 1kg punnus
  - Lämpötilaa aletaan nostaa kunnes neula uponnut 1mm
2. HDT: taipumislämpötilan määrittäminen
  - Kappale tuettu päistään, keskellä raskuus
  - Lämpötilaa nostetaan, kunnes standarditaipuma

### Haurastumislämpötila

- Puolet koekappaleista murtuu iskutestissä

### Lämpölaajeneminen

- Lämpötilan noustessa polymeerit lämpenevät enemmän kuin puu ja metallit.
- $\gamma = 3\alpha$ , jossa  $\gamma$  on tilavuuden lämpölaajenemiskerroin ja  $\alpha$  pituuden.

### Lämmön johtavuus

- Muoveilla huono ja määritetään poengenin levyllä (hampurilaisen näköinen kuva).
- Mitataan käytetty lämpömäärä ja koestuskappaleiden pinta-ala- ja keskiarvot.

## B: MEKAANISET OMINAISUUDET

### Hookin kimmoisuus:

- Nopea ja palautuva muodonmuutos, johtuu sidosten pitenemisestä ja valenssikulmien oikentumisesta

### Viskoosinen juoksu

- Pysyvä muodonmuutos, johtuu molekyylien liukumisesta toistensa ohi

### Viskoelastisuus

- Muodonmuutos ja palautuminen riippuvat ajasta

### Kumimainen kimmoisuus

- Paikallinen liikkumisvapaus, mutta silloittunut rakenne estää pidemmän liikkeen

### Vetolujuus:

- Voima-venymädiagrammi
- Myötölujuus
- Murtolujuus
- Vetolujuus (kappaleen kestävä suurin vetojännitys)
- Kimmokerroin
- Sekanttioduuli (jännitys tietyllä venymällä)

### Viruminen

- Polymeereillä jo huoneenlämmössä

### Puristuslujuus (voima-puristumadiagrammi)

- Kestomuovit saattavat litistyä ohuiksi levyiksi eikä siis murtua.

### Taivutuslujuus

- Kahden tuen välissä olevan kappaleen keskikohtaa kuormitetaan
- Jännityksen arvo kappaleen murtuessa
- Jos ei murru niin taipumisjännitys tietyn taipuman kohdalla

### Iskulujuus

- Aineen kyky kestää äkillisiä iskuja
- Heiluri katkaisee lovetun tai loveamattoman koekappaleen, mitataan kulunut energia
- CHARPY- iskulujuuden määrittäminen
  1. Yleiskoetuskappaleen lovettuun keskikohtaan kohdistettu isku (kapealle sivulle, lovettua puolta vastakkaiselle puolelle)
  2. Iskulujuus = kulunut työ / koekappaleen poikkipinta-ala
  3. Suositeltu menetelmä
- IZOD- iskulujuuden määrittäminen
  1. Koekappale pystyasennossa, kiinni alapäästään
  2. Isku kohdistuu vapaaseen päähän loven (ei pakolla ole) viereen
  3. Iskulujuus = kulunut työ / loven kohdalla olevan kappaleen pinta-ala
- Pudotusiskukoe
  1. Tunnettu paino tiputetaan tunnetulta korkeudelta niin että koekappale rikkoontuu
  2. Instrumentoidussa iskulujuuskokeessa saadaan tietoa voiman ja energian arvoista murtumisen osaprosesseissa.

### Kovuus

1. Kuulapuristuskovuus
  - Teräspallo lepää tutkittavan pinnan varassa pienen esikuormituksen alaisena, jolloin (syvyys)mittari nollataan.
  - Kuormitus 30s.
  - Syvyydeksi tulee välille 0,15-0,35 mm
  - Kuormituksen suuruus valitaan, että syvyys osuu em. välille.
2. Rockwell
  - Teräspallo kärkenä.
  - Alkaa esikuormituksella, jota seuraa 15s pääkuormitus.
  - Odotetaan 15s, jolloin palautuminen
  - Syvyyden mittaaminen
  - Rockwell alpha on erityistapaus ilman odotusaikaa.
3. Shore A ja D
  - Pieni mittasteikolla varustettu koje, jolla mitataan suurten levyjen tai kappaleiden kovuus.
  - Katkaistun kartio muotoisella neulalla mitataan kumeja ja pehmitettyjä muoveja (Shore A)
  - Pyöristetyn kartion muotoisella kovempia muoveja (Shore D)

### Dynaamismekaaninen analyysi (DMA)

- Näytekappale altistetaan pienelle sinimuotoiselle jännitykselle ja muodonmuutos rekisteröidään.
- Toistetaan mittaus usealla eri lämpötilalla
- Saadaan selville aineen olomuodon muutosalueet, sekä tietoja juoksevuuden alkamisesta.
- Voidaan käyttää vääntöä, venytystä, taivutusta, puristusta tai leikkausta

- *Elastisuusmoduuli  $E'$*  kuvaa kuinka paljon aine varastoi energiaa ja *häviömoduuli  $E''$*  kuinka paljon energiaa kuluu epäideaalisuuksiin (lämmön ja muodon muutos)

#### Jännityssäröily

- Mekaanisen rasituksen seurauksena muoveissa voi muodostua säröjä.
- Jännitys voi aiheutua ulkoisista voimista tai valmistusprosessien synnyttämästä jännitystilasta.
- Useat nesteet, kaasut, tahna ja geelit nopeuttavat voimakkaasti säröjen muodostusta
  1. Ilman jännitystilaa muovi saattaa kestää täydellisesti näitä aineita.
  2. Säröilyä edistävät nesteet ovat poolisia aineita, jotka eivät vaikuta muoviin kemiallisesti.
- Voidaan testata:
  1. Bell-testillä
    - Pieniä koelevyjä, joiden keskilinjoille on tehty leikkaukset.
    - Levyt taitetaan U:n muotoisiksi
    - Laitetaan koeputkeen, joka on täytetty aineella, jota tutkitaan
      - Kellotetaan aika jolloin näkyy ensimmäiset merkit säröilystä
  2. pallo- tai tappimenetelmällä
    - Tehdään testikappaleeseen reikä, johon painetaan tappi tai pallo.
    - Suoritetaan sekä ilmassa että tutkittavassa nesteessä
    - Tuloksena ilmoitetaan ylikoko jolla ensimmäiset säröt ilmaantuvat.
  3. Vakiollisella vetorasituksella
    - Koekappale on tutkittavassa nesteessä ja sitä rasitetaan vetorasituksella
    - Määritetään kuormitus, jolla koekappale murtuu sadassa tunnissa tai murtumisaika tietyllä kuormituksella

#### Kaasujen läpäisevyys

1. Kaasu liukenee pinnasta kalvoon
2. Kaasu diffundoituu kalvon läpi
3. Kaasu haihtuu toiselta puolelta
  - Vesihöyry tukeutuu huomattavasti helpommin kalvojen läpi kuin tavalliset kaasut
  - Muovissa kaasut kulkevat ainoastaan amorfisten aineiden kautta
    - ⇒ Mitä kiteisempi aine sitä huonommin kaasu läpäisee

#### C: SULAVIRTAUSOMINAISUUDET

- Reologia on polymeerisulien ja liuosten virtausominaisuuksien määrittämistä eri lämpötiloissa ja eri laikkausnopeuksilla.
- Oma tieteenalansa koskien aineiden muodonmuutoksia.
- Saadaan kattavaa tietoa materiaalien virtausominaisuuksista.

#### Sulaindeksi = Sulamassavirta

- Sulamassavirta ilmaisee muoviraaka-aineen moolimassan suuruusluokan, muovauksen helppouden ja tuotteen lujuuden.
- Määritetään siten, että täytetään putki raaka-aineella, lämmitetään ja kohdistetaan paino putken toiseenpäähän (mäntä) ja toisessa päässä on ulostulosuutin. Sulamassavirraksi kutsutaan sitä massamäärää, joka valuu ulos 10 minuutissa.
- Riippuu molekyylin koosta, haarautuneisuudesta ja moolimassajakaumasta.

#### Kapillaarireometria (*Viskositeetin määrittäminen*)

- Mitataan sulan muovin virtausta kapillaarissa painehäviön funktiona

- Asetetaan toiseen päähän vakioapaine, jonka jälkeen mitataan ulostulevan sulan määrä painehäviön funktiona

#### Dynaaminen reometria (Lineaarinen viskoelastisuus)

- Saadaan tietoa materiaalin viskositeetista, elastisuudesta sekä vaimenemisominaisuuksista.
- Mittaus tapahtuu siten, että näyte on kahden mittapään välissä, jossa toista pyöritetään molempiin suuntiin. Suoritetaan lineaarisen viskoelastisuuden aluella.
- Määritetään jännitys leikkausnopeuden funktiona tai leikkausnopeus jännityksen funktiona.

#### Viskositeettiluku

- Käytetään sellaisten polymeerien ominaisuuksien ilmaisemiseen, jotka eivät kestä hajoamatta sulamassavirran määrityksessä tarvittavai lämpötiloja.

#### K-arvo

- Varsinkin PVC:n ominaisuuksien mittaamiseen käytetty arvo.
- Lasketaan polymeerin ja sykloheksaanin liuoksen viskositeetista.
- Mitä suurempi arvo, sitä vähemmän viskoosia (jäykempää) stuffin on.

### D: SÄHKÖISET OMINAISUUDET

#### Ominaisvastus

- Muoveilla korkea, koska ei ole vapaita varauksenkuljettajia.
- Määritetään asettamalla muovi kahden elektrodin väliin ja mittaamalla vastus tasavirralla.
- Polymeereista voidaan tehdä sähköjohtavia seostamalla niihin jotakin ainetta, jossa on varauksenkuljettajia, pinnottamalla se johtavalla materiaalilla tai käyttämällä johdepolymeerejä.

#### Pintavastus

- Ilmaisee kappaleen pinnan sähkön eristyskyvyn.
- Riippuu valmistusolosuhteista ja ulkoisista tekijöistä (kosteus)
- Mitataan kahdella pintaan asetettavalla elektrodilla
- Jos pintavastus on suuri niin muovi latautuu staattisella sähköllä

#### Pintavirtakestävyys

- Ilmaisee kuinka hyvin materiaali kestää pintavirtoja, jotka aiheutuu ulkoisista tekijöistä (lika, pöly, kosteus...)
- Pintavirrat muodostavat pintaan hiilikanavia.

#### Polymeerien lämpeneminen vaihtovirtakentässä

- Vaihtovirtakentässä eristeaineen dipolit pyrkii liikkumaan kentän vaihteluiden mukaisesti.

#### Läpilyöntikestävyys

### E: PALOKESTÄVYYS

Palamisen alkaminen vaatii kuumenemisen, hajoamisen ja syttymisen.

#### Syttymisherkkyyys

- Kuumennetaan koekappaletta esim. liekillä ja mitataan aika syttymiseen.

#### Palon leviämäsnopeus

1. Tunnelitesti

- Koekappale on tunnelinmuotoisessa testilaitteistossa, kappale sytytetään ja määritetään palon leviämisenopeus
- 2. Bunsen liekkikoa
  - Muovikappaletta pidetään 30s. jaksoissa liekissä ja palaneen osan pituus mitataan.

## LUKU 8: POLYMEERIEEN LISÄAINEET

### Stabilisaattorit

1. Polymeroitumisenestoaineet
  - Estää monomeerien enneaikaisen polymeroitumisen
  - Fenolit ja kinonit
2. Lämpövanhenemisen estoaineet
  - Käytetään valmistuksenaikana, kun muoviovia kuumennetaan, ettei se hajoa.
  - Metallioksidit
3. Hapettumisenestoaineet (antioksidantit)
  - Estää hapen aiheuttamaa hajoamista
  - Käytetään substituoituja fenoleja
4. Otsonoitumisen estoaineet
  - Käytetään tyydyttymättömiin polymeereihin, joiden kaksoissidoksiin otsoni liittyy helposti
  - Erilaiset vahat
5. UV-säteilyn vaikutuksen estoaineita
  - Estää auringonvalon vahingollisia vaikutuksia
  - Esim. Nokimusta

### Pehmittimet

- Lisää polymeerin venyvyyttä ja muovattavuutta.
- Esim. rasvaöljyt, orgaanisten happojen esterit.
- Aina nestemäisiä, joihin polymeerit liukenevat

### Liukuaineet

- Parantaa muovimassan muovattavuutta muovimassan valmistuksen aikana
- Estävät massaa tarttumasta muovauskoneen pintoihin
- Esim. silikonit

### Antistaattiset aineet

- Poistavat kappaleiden pinnalta varaukset
- Käytetään hygroskooppisia aineita (pystyy imemään vettä ilmasta ja tekemään pinnan sähköä johtavaksi)
- Esim. glyseroli

### Palonestoaineet

- Vähentää materiaalin syttymisherkkyyttä ja hidastaa palon leviämistä
- Joko estää palamiskykyisten kaasujen muodostumisen tai muodostaa kaasuja, jotka eivät ylläpidä palasmista
- Käytössä saattaa muodostua vaarallisia kaasuja
- Esim. halogenoidut palonestoaineet

### Värit ja pigmentit

- Polymeeriin liukoiset orgaaniset väriaineet

- Liukenee tasaisesti polymeerisulaan
- Käytetään styreenimuoveissa
- Orgaanisia pigmentit
  - Käytetään polyolefiineissa, PVS:ssä, ABS:ssä ja polystyreenissä
- Epäorgaaniset pigmentit
  - Ei värjää yhtä paljon kuin aikaisemmat

#### Täytetaineet

- Alentavat hintaa
- Antavat muoville uusia ominaisuuksia
  - Parantaa mekaanisia ominaisuuksia
  - Vähentää palavuutta
  - Lisää lämmön ja kemiallista kestävyyttä
  - Alentavat lämpölaajenemista
- Epäorgaanisia: talkki, hiili (nokimusta)
- Orgaanisia: selluloosa, sahajauho, paperi

#### Lujitekuidut

- Vahvistavat muoveja
- Lasikuidut
  - Valmistus:
    - 1. Esikäsitteily pinnoitusaineilla, jotka sitovat kuidut toisiinsa
    - 2. Esikäsitteily silloitusaineilla, jolloin lasi liittyy kemiallisella sidoksella muoviin.
  - Käyttö: lasikuitukangas, lasikuitumatto
- Hiilikuidut
  - Kaikkein lujimpia ja jäykimpiä rakenneaineita suhteessa massaansa.
- Nanokomposiitit
  - Nanometrikokoisia partikkeleita lisättyinä muoviin
  - Saavutetaan hyvät lujuusominaisuudet ja hyvä työstettävyys

## LUKU 9: POLYMEERIEEN VALMISTUSTAVOISTA

#### Kondensaatiopolymerointi

- Polymeerien muodostuminen monifunktionaalista monomeereistä kondensaatioreaktioiden mukaisesti.
- Polymeroitumismekanismi on **askelpolymeroituminen**
  - Yhden monomeerin funktionaalinen ryhmä reagoi toisen monomeerin tai kasvavan polymeerin kanssa
  - Polymeerin koko kasvaa hitaasti
- Sivutuotteina vettä, alkoholia, klooria jne.
  - Ei kuitenkaan synny välttämättä
- Ollenaista, että polymeerin toistuvien yksiköiden rakenne on eri kuin monomeerien rakenne
- Jaetaan kahteen menetelmään:
  1. Korkean lämpötilan polymerointi
    - Lopputuote ja sivutuote (esim. vesi) ovat tasapainossa
    - Lämpötilaa nostamalla saadaan sivutuote haihtumaan, jolloin syntyy lisää polymeeria
    - Reaktioajat ovat pitkiä
  2. Matalan lämpötilan polymerointi

- Tapahtuu nopeasti, kvantitatiivisesti, palautumattomasti ja huoneen lämpötilassa
- Kondensaariopolymerointi suoritetaan joko liuoksessa tai rajapintapolymerointina (lähtöaineet liuenneena eri nestefaaseihin)

#### Additiopolymerointi

- Additiopolymeereiksi luokitellaan sellaiset polymeerit joiden muodostuessa ei eroa pieniä sivutuotteita
  - => Polymeerin toistuva yksikkö on sama kuin monomeerin koostumus
- Edellytyksenä, että monomeerin pitää sisältää ainakin yksi kaksoissidos
- Mekanismina **ketjupolymerointi**
  - Lähtövaihe: Ensinnäkin alkuaine muodostaa reaktiivisen yhdisteen, joka liittyy monomeeriin.
  - Kasvuvaihe: Reaktiokykyisen polymeeriketjun päähän liittyy nopeassa tahdissa uusia monomeerejä, kunnes joku poistaa aktiivisen keskuksen polymeerin päästä.
  - Nopeampi kuin askelpolymerointi
  - Tapahtuu harvoin luonnollisissa olosuhteissa => Käytetään alkuaineita ja katalysaattoreita (esim. Ziegler-Natta-katalyytit)
- Jaetaan kuuteen erilaiseen menetelmään:
  1. Massapolymerointi l. bulkpolymerointi
    - Mukana vain monomeeri ja alkuaine
    - Reaktion edistyessä aluksi nestemäinen aine geelii ja muuttuu sitten kovaksi
  2. Liuospolymerointi
    - Suoritetaan liuotuksessa, johon monomeeri on liukoinen ja alkuaine joko tai.
    - Myös muodostunut polymeeri on liukoinen, jolloin syntynyttä liuosta voidaan käyttää suoraan tai polymeeri erottaa siitä
  3. Saostuspolymerointi
    - Kuten edellä, mutta muodostunut polymeeri ei liukene liuotukseen
    - Esimerkiksi polyeteenin valmistus Ziegler-katalyytillä
  4. Emulsiopolymerointi
    - 1. Veteen liuotetaan alkuaine ja lisätään emulgoivaa saippuan kaltaista ainetta
    - 2. Veteen dispergoidaan monomeeri (ei liukene, mutta sekoitetaan mahdollisimman pieniksi hiukkasiksi)
    - 3. Monomeerit ja alkuaine ajautuvat misellin sisään, jossa polymerointi tapahtuu.
    - 4. Misellit kasvavat ja syntyy pieniä polymeeripalloja
    - 5. Lopputuotteina esim. liimoja
  5. Suspensiopolymerointi
    - 1. Monomeeri, johon on liuenneena alkuaine lisätään veteen, jossa on dispergoivaa ainetta.
    - 2. Syntyneissä monomeeritipoissa tapahtuu massapolymerointi
  6. Kaasufaasipolymerointi
    - Polymerointi tapahtuu leijukerrossa, jossa on katalysaattori, monomeeri, tarpeelliset lisäaineet ja kasvavat polymeerihiuksat.

### LUKU 10: SILLOITTUVAT TEKNISET POLYMEERIT (KERTAMUOVIT)

## Yläluokka

### Polymeeri

- Muodostuminen
  -
- Käyttökohteet
  -

Muodostuksessa tehdään ensin hartsia, joka vasta silloitetaan, jolloin muodostuu kertamuovia!

### Fenolimuovit = bakeliitit

- Muodostuminen
  - Fenolin + formaldehydi; happamassa tai emäksisessä olosuhteissa
- Käyttökohteet
  - Puristetuotteet, valutuotteet, impergnointi (kastelu), laminointi
  - Liimana, lakkana
  - Solumuovina

### Resorsinolimuovi

- Muodostuminen
  - Formaldehydi + kaksiarvoinen fenoli (= resorsinoli)
- Käyttökohteet
  - Kuuma ja kylmäliimaus

### Furfuraalimuovit

#### Furfuraali

- Muodostuminen
  - Valmistetaan oljista tai puusta siten että niiden sisältämät pentosaanit hajoaa lopputuotteiksi hapon ja kuumen höyryn vaikutuksesta.
  - Rakenne on rengasmaisen aldehydi
- Käyttökohteet
  - Käytetään muovien valmistukseen fenolien tai asetonin kanssa

#### Fenoli-furfuraalimuovi

- Muodostuminen
  - Fenoli + furfuraali
- Käyttökohteet
  - Laminaattien valmistus

#### Furfuraali-asetoni

- Muodostuminen
  - Furfuraali + aseton
- Käyttökohteet
  - Muovibetoni

#### Furaanimuovi

- Muodostuminen
  - Furfuryylialkoholi, joka pelkistetään furfuraalista
  - Sen polymeroinnilla saadaan furaanimuovia
- Käyttökohteet

- Pinnoitteet

### **Aminovuovit**

- Muodostuminen
  - Amiini + formaldehydi

### **Ureaformaldehydimuovi**

- Muodostuminen
  - Urea + formaldehydi
- Käyttökohteet
  - Puristeet, valutuotteet, lakat laminaatit, liimat, solumuovit

### **Melamiini**

- Muodostuminen
  - Melamiini + formaldehydi
- Käyttökohteet
  - Puristeet, laminaatit

### **Tyydyttymätön polyesterimuovi**

- Muodostuminen
  - Esteröidään kaksiarvoisen alkoholin kanssa kaksiarvoista tyydyttymätöntä happoa
  - Esim. –glykoli + -happo
- Käyttökohteet
  - Lujitemuovit
  - Veneet, laivat, auton korit
  - Liimat

### **Epoksimuovit**

- Muodostuminen
  - Epikloorihydriini + bisfenoli A
- Käyttökohteet
  - Liimoina, lakkoina, laminaatteina

### **Polyuretaanikertamuovit**

- Muodostuminen
  - Isosyanaattiyhdiste + hydroksyyliiryhmiä sisältävä yhdiste (esim. polyesteri tai polyeetteri)
  - Näin saadaan uretaaniryhmä
  - Ureetaaniryhmä reagoi edelleen isosyanaatin kanssa, jolloin polyuretaanimuovi silloittuu
- Käyttökohteet
  - Solu- ja vaahtomuovit
  - Pehmeitä pehmusteina ja kovia eristeinä
  - Puristemassa
  - Lakat
  - Polyuretaanikumi (keinokumi), joka muodostetaan: isosyanaatti + polyeteri + glykoli, jonka jälkeen silloitus isosyanaateilla.
  - Liimat

## **LUKU 11: TERMOPLASTISET POLYMEERIT (YLEISIMMÄT KESTOMUOVIT)**

- Rakenteeltaan lineaarisia ja haarautumattomia

## SEURAAVAT MUODOSTUVAT ADDITIOILLA ELI KETJUPOLYMEIOINNILLA

### Polyolefiinit

- Lineaarisia tai haaroittuneita ketjuja, joiden monomeereissa on ainakin yksi kaksoissidos
- muodostaa yli puolet koko maailmassa käytetyistä muoveista. Käytännössä kaiken muodostaa polyeteeni ja polypropeeni
- voidaan polttaa energiaksi, koska ne ovat puhtaita hiilivetyjä l. voidaan kierrättää
- valmistetaan raakaöljystä

### Polyeteenit

- Muodostuminen
  - $n \times \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n-$  (polyeteeni)
- Ominaisuudet
  - Hyvä kemiallinen kestävyys
  - Ylläpitää palamista
  - Hyvät sähköneristysominaisuudet
  - Helppo muotoilla ja työstää
  - Riippu:
    - kiteisyydestä
    - molekyylien pituudesta
    - pitkien haarojen määrästä ja pituudesta
    - moolimassajakaumasta
- Jako ominaisuuksien mukaan
  - LD-PE
    - Matalatiheyksinen, jossa lyhyitä ja pitkiä haaroja
    - Leveä moolimassajakauma ja pitkät sivuketjut  
=> Helppo työstää, joustava, läpinäkyvä, mutta lujuusominaisuudet kohtuu heikot
    - Kiteisyys noin puolet
    - Käyttökohteena kalvot, päällystystuotteet ja putket (ja aika moni purkki 😊)
  - HD-PE
    - Korkeatiheyksinen suoraketjuinen
    - Kiteys on suurempi kuin LD-PE:llä  
=> jäykempi ja lujempi
    - Valmistamisen teki mahdolliseksi Zigler-Natta-katalyytit
    - Käyttökohteena ruiskupuristustuotteissa
  - LLD-PE
    - Lineaarinen matalatiheyksinen, jossa voi olla lyhyitä haaroja
    - Eteenin ja jonkun 1-olefiinin (buteeni, hekseeni, okteeni) polymeeri
    - Valmistetaan samalla lailla kuin HD-PE
    - Ominaisuudet hyvin lähellä LD-PE:tä  
=> korvaavat LD-PE polymeerejä
  - Harvinaisempia HMW ja UHMW
    - Korkea moolimassa ja mekaanisesti kestäviä
  - Ionomeerit ovat polymeerejä, joiden välillä on ionisidoksia
- Käyttökohteet
  - Voidaan työstää kaikilla menetelmillä
  - Kaik mahdolliset muovitarvikkeet

## Polypropeeni

- Muodostuminen
  - $n \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n-$  (polypropeeni)
  - o Samalla lailla kuin eteenin Ziegler-Natta-polymerointi
- Ominaisuudet
  - o Hyvin lähellä HD-PE:tä
  - o Mekaaniset ominaisuudet riippuvat kiteisyydestä ja molekyylien suuruudesta
  - o Selkeä stereokemiallinen rakenne, jolloin syntyy taktisia yhdisteitä (kolme avaruusrakennetta), joilla on erilainen kiteisyys.
- Käyttökohteet
  - o Elektroniikkalaitteiden kotelot
  - o Pullot, putket

## Eteeni-propeenikumi

- Yhdistetään eteeni ja propeeni Ziegler-Natta-katalyytillä, jolloin eteeni ja propeeni vuorottelee polymeerissä.
- Koska vuorotellen, niin ei kiteydy  
=> amorfinen => kumi
- Käyttökohteet
  - o Auton renkaat

## Poly-1-buteeni

- Muodostuminen
  - $n \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}]_n-$
  - o Polymeroidaan 1-buteenia Ziegler-Natta katalyyteilla
- Ominaisuudet
  - o Mekaaninen kestävyys erinomainen
  - o Käytetään vähän koska kallis
- Käyttökohteet
  - o Käytetään kylmä ja lämminvesiputkissa

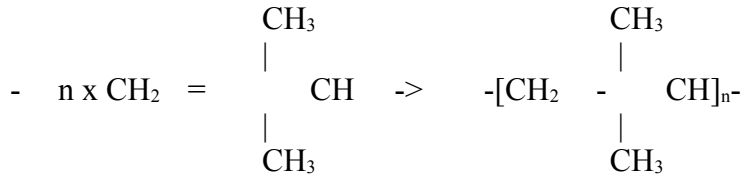
## Polymetyylipenteeni (PMP)

- Muodostuminen
  - $n \times \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH} \rightarrow -[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\text{C}}}]_n-$
  - o Polymeroidaan Ziegler-Natta katalyyteilla
  - o Ominaisuudet
    - Hyvät
    - Kaikista käytetyistä muoveista alhaisin tiheys
    - Setriloitavuus (korkeat lämpötilat)

- Käyttökohteet
  - Lääketieteellinen tekniikka

### Polyisobuteeni

- Muodostuminen



- Ominaisuudet
  - Amorphinen
  - Huonot mekaaniset ominaisuudet
- Käyttökohteet
  - Liimoina ja kitteinä

### Sykliset olefiinikopolymeerit

- Muodostuminen
  - Syklinen hiilivety toistuvana yksikkönä
- Ominaisuudet
  - Läpinäkyvyys ja kosteuden läpäisemättömyys
  - Ampulleissa ja printtereiden värikaseteissa

### Klooria sisältävät muovit

#### Polyvinyylikloridi

- Muodostuminen
  - Vinyylikloridi (g) polymeroidaan initiaattorin avulla
- $n \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl} \rightarrow -[\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}]_n-$  (PVC)
  - Mekanismina emulsio-, suspensio- tai massapolymerointi.
- Ominaisuudet
  - Läpinäkyvyys ja kosteuden läpäisemättömyys
  - Ampulleissa ja printtereiden värikaseteissa
- Jaottelu valmistuksen mukaan
  - Emulsio PVC
    - Mekaanisesti heikko
    - Helposti muokattava
    - Käyttökohteena pehmeiden PVC-levyjen valmistukseen
  - Suspensio PVC
    - Kemiallisesti kestävämpiä
    - Kirkkaampia
  - Massapolymerointi
    - Lasinkirkas
    - Vahva
- Käyttökohteet
  - Putket, letkut, kalvot, tekonahka

## Polyvinyylideenikloridi

- Muodostuminen
  - o Vinyylideenikloridi (l) polymeroidaan initiaattorin avulla
- $n \times \text{CH}_2 = \text{CCl}_2 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \text{CCl}_2]_n-$  (PVDC)
- Ominaisuudet
  - o Kemikaalien ja kulutuksen kestävyys erinomainen
  - o Kaasuläpäisevyys pieni
- Käyttökohteet
  - o Pakkausmateriaaleissa
  - o (Kutistussukat?)

## Fluoria sisältävät polymeerit

Käytetään pintojen suojauksiin!

## Polyvinyylifluoridi

- Muodostuminen
  - o Vinyylifluoridi (g) polymeroidaan initiaattorin avulla
- $n \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{F} \rightarrow -[\text{CH}_2 - \underset{\text{F}}{\text{CH}}]_n-$  (PVF)
- Ominaisuudet
  - o Kemikaalien säänkestävyys erinomainen
  - o Kaasuläpäisevyys pieni
- Käyttökohteet
  - o Pintasuojausaineena

## Polyvinyylideenifluoridi

- Muodostuminen
  - o Vinyylideenifluoridi polymeroidaan
- $n \times \text{CH}_2 = \text{CF}_2 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \text{CF}_2]_n-$  (PVDF)
- Ominaisuudet
  - o Lujaa ja sitkeää
- Käyttökohteet
  - o Pintasuojauksiin

## Polytetrafluorieteeni (PTFE) l. teflon

- Muodostuminen
  - o  $n \times \text{CF}_2 = \text{CF}_2 \rightarrow -[\text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n-$
- Ominaisuudet
  - o Teflonin ominaisuudet

## Styreenipolymeerit

Polystyreeni = Lasinkirkas polystyreeni

- Muodostuminen
  - $n \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Ph} \rightarrow -[\text{CH}_2 - \underset{\text{Ph}}{\text{CH}}]_n-$

## Ph

- Styreeni (I) polymeroituu initiaattorin avulla
- Ominaisuudet
  - Amorfinen (käyttö lasitumislämpötilan alapuolella)
  - Kiinteä
  - Kova
  - Hauras
- Eri tyyppejä
  - Lasinkirkas polystyreeni
    - Ruiskuvaletut kappaletuotteet
  - Iskunkestävää polystyreeni (HIPS)
    - Valmistetaan seostamalla
    - Perustuu pieniin stabiileihin murtumiin, jotka eivät riko koko rakennetta
    - Elektroniikka ja sähköteollisuus
  - Polystyreenisolumuovi (EPS = Styrox)
    - Valmistetaan seostamalla
    - Pakkauksissa
    - Eristelevyissä

## ABS muvi

- Akrylinitriilin, Butadieenin ja Styreenin kopolymeeri (tyyppi A) tai näiden kopolymeerien seos (tyyppi B)
- Ominaisuudet
  - Sitkeää, kovaa, vahvaa
  - Säänkestävää
  - Lujuus ja lämmönkestävyys parempi kuin polystyreenin
- Käyttökohteet
  - Ruiskuvaletut kappaletuotteet

## SAN-muovi

- Styreenin ja Akrylinitriilin kopolymeeri
- Ominaisuudet
  - Lujuus ja lämmönkestävyys parempi kuin polystyreenin

## Akryylipolymeerit

- Akryylihapon johdannaisista tehtyjä homo- tai kopolymeerejä
- Esim. PMMA

## Polyvinyylisetaatti ja polyvinyylialkoholi

- Polyvinyylisetaatti on etikkahapon vinyyliesteri. Asetaatti-ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$
- Polyvinyylialkoholi on just se mitä nimi kertoo.

## Polyeetterit

- Polyeteenioksidi s.171 vanha kirja
- Polyasetaali  $n \times \text{CH}_2\text{O} \rightarrow -\text{CH}_2\text{O}-$

## Termoplastiset polyesterit

- Termoplastiset polyesterit valmistetaan dioleista ja dikarboksyylihapoista tai niiden johdannaisista.
- Käyttökohteet
  - Kuidut

- Virvoitusjuomapullot => ominaisuudet

### **Polyamidit eli PA**

- Muodostuminen
  - Dikarboksyylilihaposta ja aineesta jossa on kaksi amiiniryhmää
- Tunnetuin PA66 eli Nylon 66
- Ominaisuudet
  - Sitkeitä ja kulutusta kestäviä
- Käyttökohteet
  - Kuituja

### **Polyuretaanit**

- Muodostuminen
  - Di-isosyanaatti + dioli
- Käyttökohteet
  - Kuitujen valmistus
  - Sydänläpät

### **Polysiloksaanit**

- Muodostuminen
  - Polymeeriketjussa vuorotellen pii ja happiatomi. Piihin liittynyt sivuketju R<sub>i</sub>
  - Puoliorgaanisia sivuketjujen johdosta
- Ominaisuudet
  - Kestää hyvin kylmää ja kuumaa
  - Hylkii vettä (hydrofobinen)
  - Kestää hapettavia aineita
- Jaottelu olomuodon mukaan
  - Nestemäinen
    - Hydrofobisia
    - Lämpötilavaikutus pieni
    - Kemiallisesti kestäviä
    - Käyttö: pintojen hydrofobiseksi tekeminen
  - Kumimainen
    - Lämpötilavaikutus pieni
    - Kestää UV-valoa, happea, otsoni
    - Käyttö: sairaalatarvikkeet, tiivisteet, ja release-paperin pinnoitus
  - Hartsimainen
    - Lämpötilakestävyys
    - Kosteudenkestävyys
    - Käyttö: pinnoitetaan keraameja vettä hylkiviksi
- Käyttökohteet
  - Erilaisten pintojen hydrofobiseksi tekeminen
  - Biolääketieteessä Jadellesauvat hormonien annosteluun