

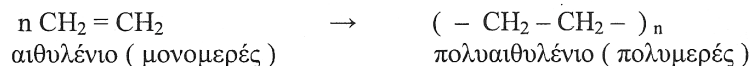
ΑΣΚΗΣΗ 7: ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΟΡΙΣΜΟΙ

Πολυμερές είναι μακρομοριακές ενώσεις που αποτελούνται από μόρια , που σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία είναι τόσο μεγάλα , ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με τη προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων.

Παρασκευάζονται με συνένωση μεγάλου αριθμού ομοίων μορίων μικρού μοριακού βάρους . Το μόριο μικρού μοριακού βάρους λέγεται μονομερές και το σχηματιζόμενο μόριο μεγάλου μοριακού βάρους λέγεται πολυμερές .



Η χημική αντίδραση κατά την οποία πολλά μικρά μόρια μικρού μοριακού βάρους συνδέονται μεταξύ τους για την δημιουργία ενός μακρομορίου με μεγάλο μοριακό βάρος λέγεται

πολυμερισμός.

ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ - ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

Όταν τα μόρια ενός πολυμερούς σχηματίζονται με την επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας λέγονται ομοπολυμερή .

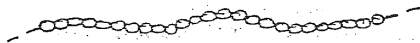
Όταν τα μόρια ενός πολυμερούς σχηματίζονται με την επανάληψη διαφορετικών δομικών μονάδων με συστηματικό ή τυχαίο τρόπο λέγονται συμπολυμερή .

ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ανάλογα με την διάταξη του μακρομορίου στον χώρο τα πολυμερή διακρίνονται σε :

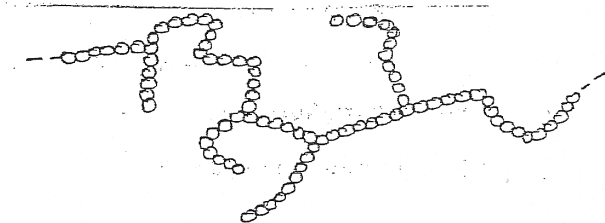
1. Γραμμικά πολυμερή

Τα πολυμερή μεγαλομόρια αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες.



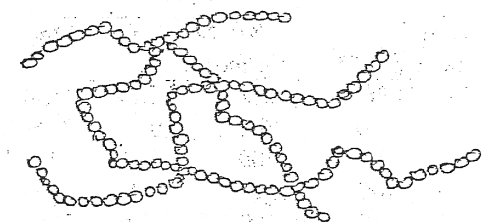
2. Διακλαδιζόμενα πολυμερή

Η πολυμερής αλυσίδα εμφανίζει κλάδους, μικρού ή μεγάλου μήκους, σε πυκνότερα ή αραιότερα διαστήματα.



3. Διασταυρούμενα πολυμερή

Οι πολυμερείς αλυσίδες είναι διασυνδεδεμένες μεταξύ τους, έτσι ώστε να αποτελούν ένα συνεχές χωρόπλεγμα.



ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες Τα **πλαστικά** και τα **ελαστομερή** .

Τα πλαστικά διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά** και **θερμοσκληρυνόμενα** .

1. Ελαστομερή

Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου.

Χαρακτηριστικά ελαστομερή είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ ,το ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο κ.α.

Όταν το καουτσούκ θερμανθεί με θείο , υφίσταται βουλκανισμό. Δημιουργούνται , δηλαδή , διασταυρώσεις μεταξύ των μορίων , οι οποίες ενισχύουν πολύ τη δομή του ελαστικού. Με τον τρόπο αυτό , το ελαστομερές γίνεται σκληρότερο , ανθεκτικότερο και λιγότερο ευαίσθητο σε θερμοκρασιακές μεταβολές.

2. Θερμοπλαστικά

Όταν θερμαίνονται μαλακώνουν και τήκονται. Για την μορφοποίησή τους απαιτούν θέρμανση και μετά ψύξη για να διατηρήσουν το σχήμα τους. Μπορούν να ξαναθερμανθούν και να ξαναμορφοποιηθούν.

Συνήθως είναι γραμμικά ή ελαφρώς διακλαδισμένα πολυμερή.

Ευρείας χρήσεως θερμοπλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο (PE) , πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) , πολυπροπυλένιο (PP) , πολυστυρένιο (PS) κ.α.

3. Θερμοσκληρυνόμενα

Όταν θερμαίνονται δεν τήκονται αλλά διασπώνται και αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες. Μορφοποιούνται σε μόνιμο σχήμα με σύγχρονη χημική αντίδραση γι' αυτό δεν μπορούν να ξανατηχθούν και να ξαναμορφοποιηθούν.

Συνήθως είναι διασταυρούμενα πολυμερή.

Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα φαινολικά πολυμερή , οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες κ.α.

Τα πολυμερή έχουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα .

Πλεονεκτήματα πολυμερών

7. μικρή πυκνότητα
8. αντοχή στη διάβρωση
9. εύκολη μορφοποίηση
10. μικρή φθορά στη τριβή
11. μικρή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (μονωτές)
12. ικανότητα βαφής σε όλη τη μάζα

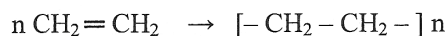
Μειονεκτήματα πολυμερών

6. έχουν μικρό μέτρο ελαστικότητας
7. έχουν περιορισμένη θερμική σταθερότητα καθ'όσον αυξανόμενης της θερμοκρασίας μαλακώνουν ή αποσυντίθενται (θερμοκρασία χρήσης πολυμερών $70^{\circ} - 300^{\circ} \text{C}$ περίπου).
8. έχουν υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής
9. παράγονται από ουσίες που είναι πολλές φορές τοξικές
10. δεν καταστρέφονται εύκολα και επομένως ρυπαίνουν το περιβάλλον

ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Θερμοπλαστικά

1) Πολυαιθυλένιο (PE)



χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE)

υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE)

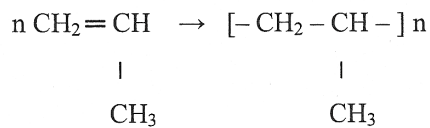
Χρήσεις :

Φιάλες , σωλήνες , φύλλα , επικάλυψη καλωδίων , οικιακά σκεύη , σακκούλες , κ.α.

Ιδιότητες :

Χαμηλό κόστος - Αντοχή σε διάβρωση - Αντοχή και ευκαμψία σε χαμηλές θερμοκρασίες - Μονωτής - Διαφάνεια σε φιλμ μικρού πάχους - Μικρή υγροσκοπικότητα

2) Πολυπροπυλένιο (PP)



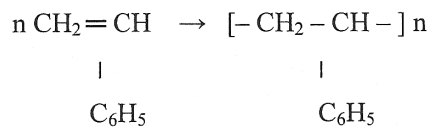
Χρήσεις :

Σωλήνες , σχοινιά , δίχτυα , οικιακά σκεύη , κ.α.

Ιδιότητες :

Χαμηλό κόστος - Πιο σκληρό και ανθεκτικό από πολυαιθυλένιο - Λιγότερο εύκαμπτο από πολυαιθυλένιο - Αντοχή σε διάβρωση - Μικρή πυκνότητα

3) πολυστυρένιο ή πολυστυρόλιο (PS)



Ιδιότητες :

Χαμηλό κόστος - Ευκολία στη μορφοποίηση - Σκληρό και εύθραυστο - Μονωτής

α) πολυστυρένιο γενικής χρήσης

σκληρό – δύσκαμπτο – διαγές – εύθραυστο

Χρησιμοποιείται σαν υλικό συσκευασίας και διογκωμένο (φελιζόλ) σαν μονωτικό.

β) πολυστυρένιο ανθεκτικό στη κρούση

Είναι τροποποιημένο με ελαστομερή (πολυβουταδιένιο , πολυισοπρένιο)

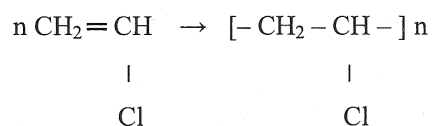
Μικροέπιπλα, επενδύσεις ψυγείων

γ) συμπολυμερή πολυστυρενίου

Το συμπολυμερές του πολυστυρενίου με βουταδιένιο και ακρυλονιτρίλιο (ABS) έχει εξαιρετική αντοχή σε κρούση και στιλπνές επιφάνειες .

Τηλεφωνικές συσκευές , κράνη μοτοσικλετιστών.

4) Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)



Χρήσεις :

Σωλήνες , πλαστικά δάπεδα , υλικά συσκευασίας , συνθετικά δέρματα , επικάλυψη καλωδίων .

Ιδιότητες :

Μεγάλη αντοχή - καλός μονωτής - αντοχή σε χημικά μέσα - αντοχή σε φωτιά - δύσκολο σε μορφοποίηση - μικρή αντοχή σε κρούση

Η προσθήκη ελαστομερών ή πρόσθετων βελτιώνει κατεργασία και αντοχή σε κρούση.

5) Ακρυλικά πολυμερή

Πολυμερή που προέρχονται από πολυμερισμό

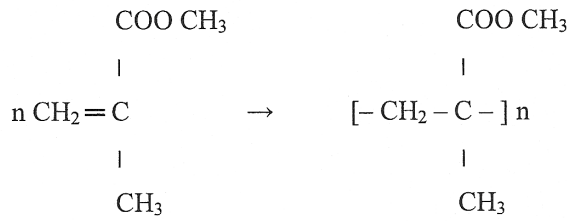
- ακρυλικού οξέος , $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$

- μεθακρυλικού οξέος , $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$

- εστέρων του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος

- ακρυλονιτρίλιου , $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$

Σημαντικότερο από τα ακρυλικά πολυμερή είναι ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA)



Χρήσεις :

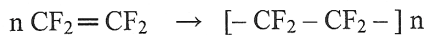
Φύλλα - εφαρμογή στην οπτική - διαφημιστικές επιγραφές - διακόσμηση - οδοντιατρική .

Ιδιότητες :

Σκληρό - άκαμπτο - διαφανές - μηχανική αντοχή - σταθερότητα διαστάσεων - χαράσσεται πιο εύκολα από γυαλί - αντοχή σε νερό ,αλκάλια , αραιά οξέα

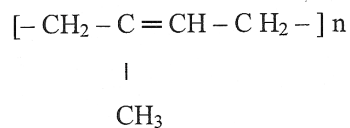
Τα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται συχνότερα σε οπτικές εφαρμογές , είναι τα πολυακρυλικά και τα πολυανθρακικά πολυμερή .Οι πολυμεθακρυλικοί εστέρες έχουν μεγάλη ικανότητα χρωματισμού , διαφάνεια και ακαμψία . Γι'αυτά τους τα χαρακτηριστικά βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή υαλοπινάκων ασφαλείας (plexiglass , perspex , lycite) , οπτικών οργάνων , φακών επαφής διακοσμητικών και φωτιστικών αντικειμένων .Ωστόσο , η ευαισθησία που παρουσιάζουν σε χαράξεις έχει οδηγήσει σε αντικατάστασή τους από πολυανθρακικά πολυμερή , για εφαρμογές χαμηλότερων απαιτήσεων , όπως είναι οι φακοί για κυάλια , το διαφανές κάλυμμα κράνους , οι φανοί και το parebrise των αυτοκινήτων κ.α .

6) πολυτετραφθοροαιθυλένιο , Teflon (PTFE)

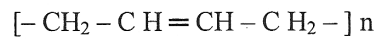


Ελαστομερή

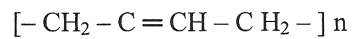
1) πολυισοπρένιο (φυσικό ελαστικό)



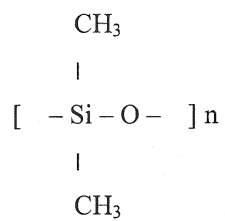
2) πολυβουταδιένιο (συνθετικό ελαστικό)



3) πολυχλωροπρένιο



4) σιλκόνες (πολυσιλοξάνια)



Θερμοσκληρυνόμενα

1) αμινορητίνες

Παράγονται με αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης μεταξύ αμινών και αλδευδών .

Οι δύο σπουδαιότεροι τύποι αμινικών ρητινών είναι :

Ρητίνες ουρίας - φορμαλδεΐδης

Ρητίνες μελαμίνης - φορμαλδεΐδης

2) εποξειδικές ρητίνες

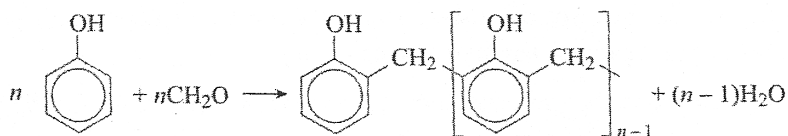
3) ακόρεστοι πολυεστέρες

Α) φαινολικές ρητίνες (βακελίτης)

Παράγονται με αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης.

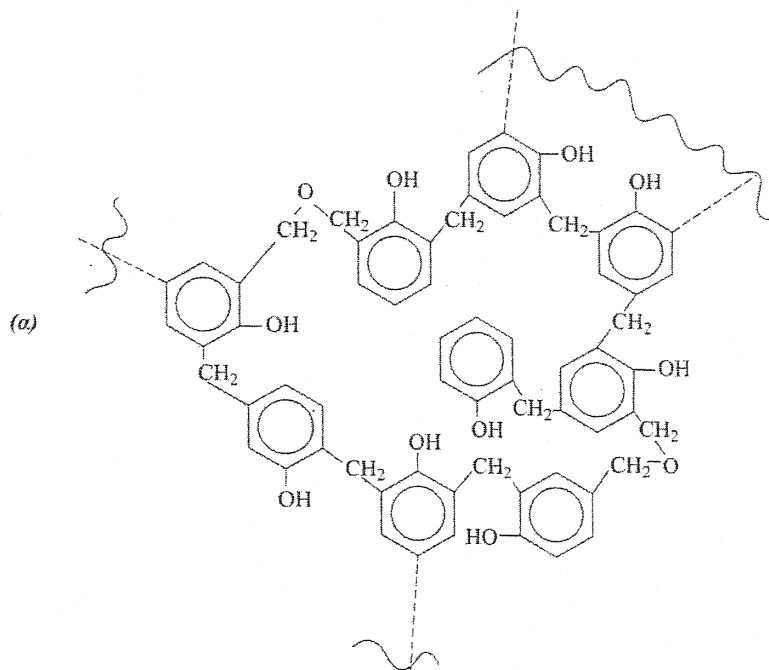
Παράγονται σε δύο στάδια για ευκολία μορφοποίησης.

Στο 1^ο στάδιο παράγεται μια θερμοπλαστική ρητίνη μικρού μοριακού βάρους (προπολυμερές) με αντίδραση φορμαλδεΐδης/ φαινόλης με αναλογία moles συνήθως 0,8/1



Σχήμα 12.4 Αντίδραση πολυμερισμού πρώτου σταδίου μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης

Στο 2^ο στάδιο γίνεται η μετατροπή του προπολυμερούς στο τελικό προϊόν με δομή τρισδιάστατου πλέγματος, δηλ. τον πλήρη πολυμερισμό του κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης.



Σχήμα 12.5 (α) Τμήμα τυπικού πλέγματος φαινολικής ρητίνης που εκτείνεται στις τρεις διαστάσεις

ΠΡΟΧΕΙΡΗ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Πολλές φορές είναι απαραίτητο να γνωρίσουμε πολύ γρήγορα κατά πόσον ένα πλαστικό υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο ένα αντικείμενο ανήκει στην κατηγορία των πλαστικών ή των ελαστικών .

Αυτό μπορεί να βρεθεί με χημική ανάλυση που περιλαμβάνει όμως πολύπλοκες φυσικοχημικές μεθόδους όπως η αεριο-χρωματογραφία και το NMR, απαιτεί και πολύ χρόνο αλλά είναι και πολυδάπανη, πράγμα που την καθιστά οικονομικά ασύμφορη για πολλές περιπτώσεις. Στις περιπτώσεις αυτές είναι δυνατόν με μεγάλο ποσοστό επιτυχίας να χρησιμοποιήσουμε μία ταχεία και ανέξοδη μέθοδο η οποία βασίζεται στα παρακάτω δεδομένα:

1. Ο αριθμός των πλαστικών και ελαστικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές συνήθως είναι μερικές δεκάδες και όχι πολλές χιλιάδες όπως θα υπέθετε κανείς με βάση τους δυνατούς πολυμερισμούς και συμπολυμερισμούς.
2. Οι μερικές δεκάδες αυτές των πολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν με απλές παρατηρήσεις ή με απλά πειράματα στις κατηγορίες πλαστικά και ελαστικά, θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα.
3. Είναι δυνατόν αφού κατατάξουμε ένα συγκεκριμένο δείγμα σε μία από τις αναφερόμενες κατηγορίες να το ταυτοποιήσουμε, κάνοντας μερικές απλές δοκιμασίες. Αυτές οι δοκιμασίες είναι ο τρόπος καύσης του υλικού, το ειδικό βάρος, το χρώμα του, η αίσθηση που δίνει στην αφή, η δοκιμασία για παρουσία αλογόνων με την μέθοδο του Beilstein.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Υλικά και εξοπλισμός

Δείγματα πλαστικών και ελαστικών

Λύχνος αερίου

Σύρμα χάλκινο

Μαχαίρι

Χαρτιά pH

Ογκομετρικός κύλινδρος των 200 mL

Αλκοόλη

2. Διαδικασία εκτέλεσης

Διάκριση δείγματος σε πλαστικό ή ελαστικό. Τα ελαστικά με εφελκυσμό επιμηκύνονται συνήθως πάνω από δύο φορές το αρχικό τους μήκος και στην συνέχεια εάν παύσουμε να εξασκούμε τον εφελκυσμό επανέρχονται στο αρχικό τους μήκος. Επίσης τα ελαστικά αν αφεθούν να πέσουν σε σκληρό δάπεδο (π.χ. τσιμέντο) παρουσιάζουν το φαινόμενο της αναπήδησης τουλάχιστον κατά το $\frac{1}{4}$ του ύψους από

Αλκοόλη

2. Διαδικασία εκτέλεσης

Διάκριση δείγματος σε πλαστικό ή ελαστικό. Τα ελαστικά με εφελκυσμό επιμηκύνονται συνήθως πάνω από δύο φορές το αρχικό τους μήκος και στην συνέχεια εάν παύσουμε να εξασκούμε τον εφελκυσμό επανέρχονται στο αρχικό τους μήκος. Επίσης τα ελαστικά αν αφεθούν να πέσουν σε σκληρό δάπεδο (π.χ. τσιμέντο) παρουσιάζουν το φαινόμενο της αναπήδησης τουλάχιστον κατά το $\frac{1}{4}$ του ύψους από το οποίο αφέθηκαν να πέσουν (με την προϋπόθεση βέβαια ότι το δείγμα έχει σχήμα κατάλληλο).

Διάκριση δείγματος σε θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο. Εάν με την λαβίδα πλησιάσουμε στην φλόγα του λύχνου αερίου ένα μικρό δείγμα από το πολυμερές, μετά από λίγο εάν έχει μαλακώσει και παραμορφωθεί είναι θερμοπλαστικό, εάν όχι είναι θερμοσκληρυνόμενο.

Έτσι δεν απομένει παρά να εξαντλήσουμε τον κατάλογο των πιο συνηθισμένων πολυμερών για την συγκεκριμένη κατηγορία, στην οποία θα έχουμε κατατάξει το δείγμα.

Δοκιμή χρώματος. Για την ταυτοποίηση του πολυμερούς παρατηρούμε αρχικά το χρώμα. Παραδείγματος χάριν, αν έχει χρώμα μαύρο ένα δείγμα, το οποίο έχουμε κατατάξει στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων, έχει πολλές πιθανότητες να είναι βακελίτης. Αυτό μπορούμε να το ελέγξουμε εάν κάνουμε μία δοκιμασία καύσης. Παίρνουμε δηλαδή με την λαβίδα ένα μικρό κομμάτι και το καίμε στην φλόγα του λύχνου. Εάν η φλόγα χρωματιστεί κίτρινη, αν ακούσουμε τριγμούς όπως ακούγονται κατά την καύση ξύλου και εάν μυρίσουμε φαινόλη, τότε βεβαιωνόμαστε ότι πρόκειται για βακελίτη.

Δοκιμή αφής. Σημαντικές ενδείξεις μπορεί να δώσει και η αφή του δείγματος. Παραδείγματος χάριν το πολυαιθυλένιο (PE) όπως και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (τεφλόν, PTFE) έχουν μία κηρώδη υφή που δεν έχει κανένα άλλο πολυμερές. Με την δοκιμή καύσης μπορούμε να ξεχωρίσουμε πιο από τα δύο είναι. Το πολυαιθυλένιο δίνει φλόγα με χρώμα κίτρινο-μπλέ και έχει το χαρακτηριστικό ότι κατά την καύση στάζει σαν κερί. Το πολυτετραφθοροαιθυλένιο καίγεται με μεγάλη δυσκολία.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, ο τρόπος καύσης για την ταυτοποίηση ενός πολυμερούς έχει μεγάλη σημασία. Για τα δείγματα που σας δίνονται για ταυτοποίηση χρησιμοποιήστε τον Πίνακα 1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΔΟΚΙΜΗ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

α/α	Είδος Πλαστικού	Ευκολία Καύσης (0-5)	Διατήρηση της φλόγας (Ναι-Όχι)	Φύση φλόγας βάση-κορυφή (Χρώματα)	Ατμοί Οξινικοί ή Αλκαλικοί (Με χαρτί pH)	Οσμή	Συμπεριφορά του υλικού
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

Ευκολία καύσης. Ακαυστο (0), Πολύ δύσκολη (1), Δύσκολη (2), Μέτρια (3), Εύκολη (4), Πολύ εύκολη (5).

Δοκιμή ύπαρξης αλογόνου. Για την ύπαρξη αλογόνων (δηλ. ομάδων -F, -Cl, -Br και -I), χρησιμοποιείται εύκολα και γρήγορα επίσης η δοκιμασία Beilstein. Εάν π.χ. έχουμε κατατάξει το δείγμα μας στα θερμοπλαστικά και έχουμε αποκλείσει από την υφή του το πολυαιθυλένιο και η δοκιμή καύσης δώσει την ένδειξη ότι πιθανόν να είναι PVC επειδή η φλόγα είναι κίτρινη, τότε πυρώνουμε σύρμα χαλκού μέχρι αυτό να πάψει να δίνει πράσινη φλόγα, πράγμα που οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια του σύρματος έχει καλυφθεί με οξείδιο χαλκού που στην φλόγα δεν δίνει κάποιο χαρακτηριστικό χρώμα. Στο πυρωμένο σύρμα αγγίζουμε το πλαστικό και το ξαναπυρώνουμε. Τότε αν είναι PVC δίνει πράσινη φλόγα γιατί με την πύρωση του PVC γίνεται θερμική διάσπαση του πολυμερούς και εκλύεται HCl το οποίο με το χάλκινο σύρμα δίνει άλατα του χαλκού που χρωματίζουν την φλόγα πράσινη.

Επίσης με χαρτί pH μπορούμε να βρούμε αν οι ατμοί του καιόμενου δείγματος είναι όξινοι ή βασικοί και να αξιοποιήσουμε και το στοιχείο αυτό για την ταυτοποίηση του δείγματος.