

## Ο ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΤΥΧΑΙΟΥ ΓΕΓΟΝΟΤΟΣ

Το 1930, οι ερευνητές μιας αγγλικής χημικής εταιρείας προσπαδούσαν να πραγματοποιήσουν μια αντίδραση ανάμεσα στο αιθυλένιο και τη βενζαλδεΐδη σε υψηλές πιέσεις.

Στο τέλος της αντίδρασης, είχε παραχθεί 1 g άσπρου κηρώδους στερεού από το αιθυλένιο (η βενζαλδεΐδη είχε παραμείνει αναλλοίωτη). Ακολούθησαν πολλές προσπάθειες και πολλές εκρήξεις στους αντιδραστήρες, μέχρι να επιτευχθεί η παρασκευή ικανοποιητικής ποσότητας του νέου αυτού προϊόντος, που ήταν το πολυαιθυλένιο. Κανείς δεν πρόβλεψε τότε την τεράστια ανάπτυξη της χρήσης του νέου προϊόντος, που η παραγωγή του το 1939 ήταν 100 τόνοι και σήμερα πάνω από 1 εκατομμύριο τόνους ετησίως.

Σήμερα το πολυαιθυλένιο παρασκευάζεται με τις εξής δύο μεθόδους :

- **Μέθοδος υψηλής πίεσης :**

Η αντίδραση γίνεται σε πίεση 1000 - 3000 atm και στους 250°C και το πολυαιθυλένιο που παράγεται έχει πυκνότητα 0,90 - 0,93 g/mL (*LDPE : πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας*).



- **Μέθοδος χαμηλής πίεσης :**

Με τη χρησιμοποίηση καταλύτη Ziegler-Natta  $TiCl_4$  και  $Al(C_2H_5)_3$ , ο πολυμερισμός γίνεται σε πίεση 1 - 5 atm και σε θερμοκρασία 50 - 150°C. Το πολυαιθυλένιο που παράγεται έχει πυκνότητα 0,94 - 0,97 g/mL (*HDPE : πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας*).



Ένα "π्लाστικό γεύμα" . . .

Τα πολυμερή και τα πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη συσκευασία τροφίμων και ποτών.

**ΕΝΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΕΝΟΣ ΚΟΣΜΟΣ**

Τα πολυμερή είναι ουσίες που έχουν μεγάλα μοριακά βάρη και αποτελούνται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Υπάρχουν φυσικά και συνθετικά πολυμερή. Μεταξύ των φυσικών πολυμερών είναι οι πρωτεΐνες, το άμυλο και το καουτσούκ. Τα συνθετικά πολυμερή παράγονται βιομηχανικά σε πολύ μεγάλη κλίμακα και για πλήθος εφαρμογών. Όλα τα υλικά που λέγονται πλαστικά είναι συνθετικά πολυμερή.

Τα πολυμερή παράγονται από αντιδράσεις πολυμερισμού, κατά τις οποίες ένας μεγάλος αριθμός μορίων, που λέγονται μονομερή, ενώνονται διαδοχικά, σχηματίζοντας μια αλυσίδα. Σε πολλά πολυμερή, χρησιμοποιείται μόνον ένα μονομερές. Σε άλλα ενώνονται δύο ή τρία διαφορετικά μονομερή. Τα πολυμερή διακρίνονται ανάλογα με τις αντιδράσεις που σχηματίζονται. Αν όλα τα μόρια του μονομερούς συμμετέχουν στο πολυμερές, τότε αυτό ονομάζεται **πολυμερές προσθήκης**. Αν έχουμε ταυτόχρονα και απόσπαση μικρών μορίων, όπως νερού, τότε το πολυμερές ονομάζεται **πολυμερές συμπύκνωσης**.

Συνήθως, τα πολυμερή προσθήκης παράγονται από μονομερή που έχουν διπλό δεσμό ανάμεσα στα άτομα του άνδρακα (αλκένια ή ολεφίνες). Τα περισσότερα εμπορικά πολυμερή είναι τέτοιου είδους.

Τα πολυμερή συμπύκνωσης παράγονται από μονομερή που έχουν διαφορετικά είδη ατόμων που ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν π.χ. έναν εστέρα ή ένα αμίδιο.

Οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια (νάυλον) είναι πολύ σημαντική κατηγορία πολυμερών.

**ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ**

Το πολυαιθυλένιο είναι το απλούστερο πολυμερές και παράγεται από τον πολυμερισμό του αιθυλενίου.

Οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου εξαρτώνται από τη μέθοδο πολυμερισμού. Αν γίνει σε μέτρια πίεση με καταλύτες οργανομεταλλικές ενώσεις, το προϊόν είναι πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η ανδρακική αλυσίδα έχει πολύ μεγάλο μήκος και το MB είναι εκατοντάδες χιλιάδες. Το HDPE είναι σκληρό και ανθεκτικό.

Αν ο πολυμερισμός γίνει σε υψηλή πίεση, υψηλή θερμοκρασία και με καταλύτες υπεροξειδία, το προϊόν είναι πολυαιθυλένιο χαμηλής (μικρής) πυκνότητας (LDPE). Αυτή η μορφή πολυαιθυλενίου έχει MB 20.000 - 40.000. Το LDPE είναι σχετικά μαλακό και χρησιμοποιείται για πλαστικά φύλλα, για συσκευασία τροφίμων ή στις γνωστές πλαστικές σακούλες.

**ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ**

Το πολυμερές αυτό προκύπτει από τον πολυμερισμό προσθήκης του προπυλενίου (προπενίου). Η δομή του είναι παρόμοια με αυτή του πολυαιθυλενίου, αλλά έχει μια ομάδα μεθυλίου εναλλάξ στα άτομα του άνδρακα. Το MB του κυμαίνεται μεταξύ 50.000 - 200.000. Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι λίγο πιο εύδραυστο από το πολυαιθυλένιο, αλλά μαλακώνει αν παρασκευαστεί σε θερμοκρασία υψηλότερη κατά 40°C. Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται στις αυτοκινητοβιομηχανίες για εσωτερικές επενδύσεις, όπως το ταμπλώ των οργάνων και στη συσκευασία τροφίμων. Μπορεί να σχηματιστεί και σε ανθεκτικές ίνες, που χρησιμοποιούνται στα ενδύματα, στην ταπητουργία και σε γήπεδα (πλαστικό χορτάρι).

**ΠΟΛΥΣΤΥΡΟΛΙΟ (ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ)**

Το στυρόλιο όταν πολυμεριστεί δίνει πολυστυρόλιο (PS), ένα σκληρό, διαφανές πολυμερές. Η δομή του είναι παρόμοια με το πολυπροπυλένιο, αλλά αντί για μεθύλιο έχει ομάδες φαινυλίου. Ένα μεγάλο ποσοστό της παραγωγής χρησιμοποιείται στη συσκευασία. Το πολυστυρόλιο μπορεί να παρασκευαστεί και με τη μορφή "αφρού" (αφρολέξ) ή χαντρών. Σε αυτή τη μορφή είναι πολύ καλός θερμικός μονωτής και χρησιμοποιείται σε οικιακές εφαρμογές, όπως στα εσωτερικά γυγείων και air - conditioners.

### ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ

Ο πολυμερισμός του βινυλοχλωριδίου, οδηγεί σε ένα πολυμερές, που μοιάζει στη δομή με το πολυαιθυλένιο, αλλά, ανά δύο άτομα C, ένα άτομο H έχει αντικατασταθεί με ένα άτομο χλωρίου. Το πολυμερές αυτό λέγεται πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

Περίπου τα 2/3 της ετήσιας παραγωγής χρησιμοποιούνται στην παρασκευή πλαστικών σωλήνων. Χρησιμοποιείται επίσης για παρασκευή πλαστικών μπουκαλιών. Όταν αναμιγνύεται με έναν πλαστικοποιητή, όπως ένας εστέρας του φθαλικού οξέος, το PVC γίνεται εύκαμπτο και χρησιμοποιείται για την παραγωγή αδιάβροχων ή κουρτινών μπάνιου.

### ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) ή ο εστέρας του (PETE) είναι ένα πολυμερές συμπύκνωσης από τα μονομερή αιθανοδιόλη (γλυκόλη), μια διαλκοόλη και τереφθαλικό διμεθυλεστέρα, ένα διεστέρα. Τα δύο αυτά μονομερή αντιδρούν σε μια αντίδραση μετεστεροποίησης, παράγοντας έναν πολυεστέρα. Οι ίνες του PETE κυκλοφορούν στο εμπόριο με το όνομα Dacron. Επίσης τον τελευταίο καιρό, το PET κερδίζει συνεχώς έδαφος στην παρασκευή πλαστικών μπουκαλιών, στη δέση του PVC. Μια μορφή PETE είναι το σκληρότερο γνωστό πολυμερές και χρησιμοποιείται στην κατασκευή φακών για γυαλιά για τα μάτια.

### ΠΟΛΥΤΕΤΡΑΦΘΟΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Teflon είναι το εμπορικό όνομα του πολυτετραφθοροαιθυλενίου, PTFE. Παράγεται από τον πολυμερισμό προσθήκης του τετραφθοροαιθυλενίου. Το PTFE διαφέρει από τα υπόλοιπα για την αντοχή του σε όλα τα χημικά υγρά. Μπορεί να διατηρήσει τις φυσικές του ιδιότητες για μια μεγάλη κλίμακα θερμοκρασιών, από - 270°C έως 385°C. Αυτές οι ιδιότητες το κάνουν εξαιρετικά χρήσιμο σε συνθήκες εργασίας με "σκληρά" χημικά και σε ακραίες θερμοκρασίες. Η πιο γνωστή του χρήση είναι σαν "αντικολλητικό" κάλυμμα μαγειρικών σκευών.

### ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ

Αυτή η τάξη πολυμερών παράγεται από τον πολυμερισμό προσθήκης ενώσεων που περιέχουν δύο ισοκυανικές ομάδες (NCO-) και διαλκοολών (με δύο -OH δηλαδή).

Η αλυσίδα συνδέεται με ομάδες ουρεθάνης (-O-CO-NH-). Το κομμάτι - NH- μπορεί να αντιδράσει με ένα -OH άλλης ομάδας, σχηματίζοντας δεσμούς μεταξύ αλυσίδων του πολυμερούς. Η πολυουρεθάνη μπορεί να παραχθεί σε ελαστικές ίνες, που κυκλοφορούν στο εμπόριο με το όνομα Lycra. Η πολυουρεθάνη μπορεί ακόμη να παραχθεί με τη μορφή αφρού. Με αυτή τη μορφή οι μαλακοί αφροί χρησιμοποιούνται στη μόνωση τοίχων και οι σκληροί αφροί στη στεγανοποίηση σε φτερά μικρών αεροπλάνων και σε σκάφη για τη θάλασσα.

### ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΟ

Τα πολυαμίδια είναι μια ομάδα πολυμερών συμπύκνωσης, κοινώς γνωστά ως νάυλον. Το νάυλον φτιάχνεται από δύο μονομερή, ένα διχλωρίδιο και μια διαμίνη. Η πρώτη μορφή νάυλον παρασκευάστηκε από την εξαμεθυλενοδιαμίνη και το διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος. Αυτή η μορφή λέγεται νάυλον 6-6 επειδή και η διαμίνη και το διχλωρίδιο περιέχουν από 6 άτομα άνθρακα. Το νάυλον μπορεί να παρασκευαστεί υπό τη μορφή ινών, που είναι γερές και ανθεκτικές στο χρόνο, ράβδων και φύλλων που μπορούν εύκολα κατόπιν να μορφοποιηθούν.

### ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ

Το πολυακρυλαμίδιο είναι ένα πολυμερές συμπύκνωσης με μια ασυνήθιστη και χρήσιμη ιδιότητα. Η αμιδική ομάδα  $-CONH_2$  ενός μορίου μπορεί να αντιδράσει με μια ίδια ομάδα από ένα άλλο μόριο, σχηματίζοντας δεσμό μεταξύ τους της μορφής  $-CO-NH-CO-$ . Αυτό παράγει ένα δίκτυο αλυσίδων πολυμερούς, που μοιάζει με ένα μικροσκοπικό σπόγγο. Οι ελεύθερες αμιδικές ομάδες, που περιέχουν  $-NH_2$ , μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Έτσι, το πολυακρυλαμίδιο μπορεί να απορροφήσει πολλαπλάσια ποσότητα νερού από τη δική του. Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ χρήσιμη σε μια ποικιλία εφαρμογών. Το πολυακρυλαμίδιο μπορεί να ελευθερώσει το νερό που έχει απορροφήσει, όταν προστεθεί σε αυτό μια ουσία που διασπά τους δεσμούς υδρογόνου με το νερό, όπως ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης π.χ. μαγειρικό αλάτι (NaCl).

Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση των πολυμερών σε καταναλωτικά αγαθά έχει αυξηθεί τρομακτικά. Επειδή παράγονται από κλάσματα του πετρελαίου, μια περιορισμένη και μη ανανεώσιμη πηγή και επειδή αυξάνουν τον όγκο των σκουπιδιών, η ανακύκλωση των πλαστικών έγινε ευρύ θέμα συζήτησης. Για να βοηθηθεί η ταξινόμηση των άχρηστων πλαστικών κατά τύπο πολυμερούς, τα περισσότερα προϊόντα από πολυμερή έχουν μια μικρή ταμπέλα με ένα κώδικα ανακύκλωσης : τρία βέλη γύρω από ένα αριθμό, πάνω από το σύμβολο του πολυμερούς. Οι αριθμοί σημαίνουν :

**1 : PET ή PETE, 2 : HDPE, 3 : PVC (V), 4 : LDPE, 5 : PP, 6 : PS, 7 : άλλα πολυμερή.**

Μέχρι στιγμής, μόνον οι τύποι 1 και 2 ανακυκλώνονται, αλλά η ανακύκλωση του πλαστικού είναι διαφορετική από την ανακύκλωση π.χ. του αλουμινίου, που μπορεί να ανακυκλωθεί διαρκώς. Τα προϊόντα από ανακυκλωμένα πλαστικά είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν και πάλι. Έτσι, για να επιτευχθεί το μέγιστο κέρδος, από ανακυκλωμένο πλαστικό παράγονται προϊόντα με μεγάλη διάρκεια ζωής, όπως δίσκοι εστιατορίων, πλαστικά παιχνίδια και χαλιά.

Ακόμη, τα προϊόντα από ανακυκλωμένα πλαστικά είναι μέχρι στιγμής πιο ακριβά από αυτά που κατασκευάζονται απευθείας. Αυτό γίνεται γιατί η κύρια κατεύθυνση είναι η παραγωγή νέων προϊόντων, ενώ οι βιομηχανίες ανακύκλωσης πλαστικών είναι λίγες προς το παρόν. Όταν διευρυνθεί η χρήση των προϊόντων από ανακυκλωμένα πλαστικά, το κόστος θα μειωθεί. Αυτό που πρέπει επίσης να υπολογιστεί είναι η εξάντληση μη ανανεώσιμων πηγών και το κόστος απόθεσης σκουπιδιών για τώρα και για το μέλλον.

### ΝΑΪΛΟΝ ΙΣΤΟΡΙΕΣ

Λίγο πριν το 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, η εταιρεία Dupont στην Αμερική ανακοινώνει ότι ετοιμάζεται να βγάλει στην αγορά μια ίνα "στέρεη όπως ο χάλυβας, λεπτή όπως ο ιστός της αράχνης και με μια θαυμάσια λάμψη". Είναι το νάιλον. . . Φρενίτις : 64 εκατομμύρια ζευγάρια νάιλον κάλτσες πουλιούνται σε ένα πρωινό.

Ο υπεύθυνος για την παρασκευή του νάιλον και του πρώτου συνθετικού ελαστικού (νεοπρένιο) είναι ο *Wallace Carothers*, ένας λαμπρός χημικός, που γεννήθηκε το 1894 στην Αϊόβα. Έδειξε από μικρός μια κλίση στη Χημεία και αφού συμπλήρωσε το διδακτορικό του στην Οργανική Χημεία, πήγε το 1928 στη Dupont για να συμμετάσχει σε ένα καινούργιο πρόγραμμα έρευνας. Έπαιξε πρωτεύοντα ρόλο στη θεμελίωση της χημείας των πολυμερών και ήταν ο πρώτος βιομηχανικός χημικός που εξελέγη στην Αμερικανική Ακαδημία Επιστημών. Μετά από επίπονες προσπάθειες παρασκεύασε το νάιλον το 1935.

Ο Carothers ήταν μανιώδης αναγνώστης ποίησης και λάτρης της κλασικής μουσικής.

Δυστυχώς υπέφερε από κατάθλιψη που τον οδήγησε στην αυτοκτονία, το 1937, όπου ήπιε διάλυμα αλάτων κυανίου. Παρά την βραχύτητα της ζωής του, μένει πάντα στην Ιστορία για την οργανωμένη έρευνα που έκανε στην προσπάθεια παρασκευής του νάιλον.