

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Μονομερές (monomer): Είναι απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να ληφθεί ένα πολυμερές μέσω μιας επαναλαμβανόμενης αντίδρασης.

Πολυμερές (polymer): Είναι μόριο μεγάλους μεγέθους (μακρομόριο) που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες (δομικές) μονάδες (repeating ή structural unit).

Παράδειγμα: Το πολυμερές πολυαιθυλένιο έχει μονομερές το αιθυλένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) και δομική μονάδα $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Συνεπώς το αιθυλένιο γράφεται: $\text{+CH}_2-\text{CH}_2\text{+}_n$.

Βαθμός πολυμερισμού, DP (degree of polymerization): Είναι ο αριθμός δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς, δηλ. στην πολυμερική αλυσίδα.

Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλουν σε μέγεθος, στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού $\overline{\text{DP}}$ (average degree of polymerization).

Ενώσεις με $\overline{\text{DP}} < 10$ χαρακτηρίζονται ως *ολιγομερή*.

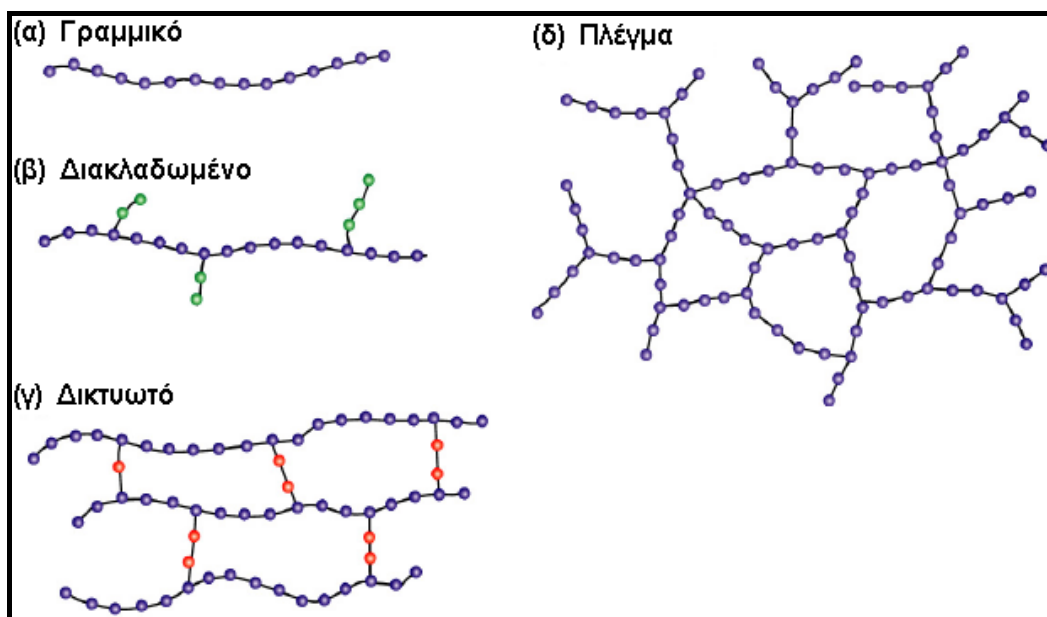
Μοριακό βάρος (MB) πολυμερούς: Είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας.

Το MB των περισσότερων βιομηχανικών πολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 10.000-1.000.000 (βλ. περισσότερα κατωτέρω).

Πολυμερισμός: Είναι η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς (βλ. περισσότερα σε ειδικό Κεφάλαιο).

2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

A. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας (Σχ.1)



Σχήμα 1: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με την πολυμερική αλυσίδα

Γραμμικό (linear): Τα μόρια του έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).

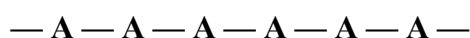
Διακλαδωμένο (branched): Τα μόρια του έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς) και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου (συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου).

Δικτυωτό ή διασταυρούμενο (crosslinked) ή πλέγμα (network): Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου.

Ο όρος **πλέγμα** χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων.

B. Ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας

Ομοαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από ένα είδος ατόμων, π.χ.



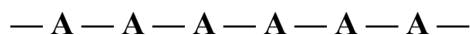
Ετεροαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων, π.χ.



Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι O, S, N.

Γ. Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας

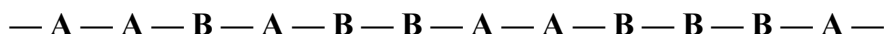
Ομοπολυμερή (homopolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων, π.χ.



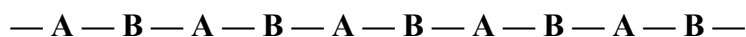
Συμπολυμερή (copolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων.

Αν δύο μονομερή A και B πολυμεριστούν μαζί, τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερούς:

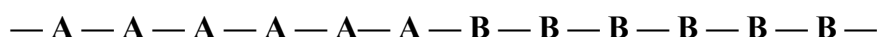
- **Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του μικρά, π.χ.



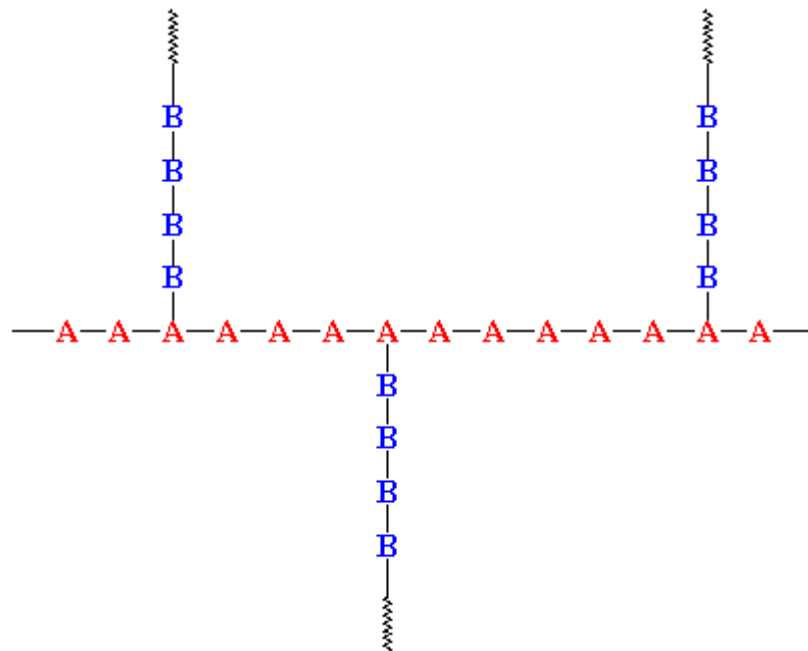
- **Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer):** Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη, π.χ.



- **Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από “αδρά” ομοπολυμερή τμήματα, π.χ.



- **Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους, π.χ.



Δ. Ανάλογα με την προέλευση και τη χημική σύστασή τους

Φυσικά: Λαμβάνονται απευθείας από τη φύση (μαλλί, μετάξι)

Ημισυνθετικά: Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων (εβονίτης, νιτροκυτταρίνη, rayon, cellofan). Διακρίνονται στις εξής ομάδες πολυμερών:

- Από κυτταρίνη (κελλουλόζη): νιτροκυτταρίνη, κολλωδιοβάμβακας, κελλουλοΐτης, οξικοί και ξανθογονικοί εστέρες της κυτταρίνης (οξική Rayon, Cellofan, κλπ.).
- Από πρωτεΐνες: από την καζεΐνη γάλακτος (lanital, Fibrolan, Aralac, γαλάλιθος), από την ζεΐνη αραβοσίτου (Vicara), από πρωτεΐνη σόγιας (Sikool), κλπ.
- Από παράγωγα σακχάρων: αλγινικές ίνες.
- Από φυσικό ελαστικό: εβονίτης, βερνίκια, κλπ.
- Από φυτικές ρητίνες: κολοφώνιο, ξηραινόμενα έλαια, κλπ.

Συνθετικά: Τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση (PVC, Nylon 6 και 6.6, Teflon, κλπ.). Διακρίνονται σε:

- *Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα:* Υδρογονάνθρακες (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, κλπ.), παράγωγα υδρογονανθράκων (πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, κλπ.), πολυβινυλαιθέρες και παράγωγα οξέων (πολυακρυλικοί εστέρες, πολυακρυλονιτρίλιο, κλπ.).
- *Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους:* Πολυαιθέρες (πολυαιθυλενοξειδίο, Araldites), πολυακετάλες (Derlin), πολυεστέρες (Diolen, Terylene, Dacron, Trevira, Mylar, κλπ.), πολυαμΐδια (Νάυλον 6.6, Νάυλον 6, κλπ.), πολυουρεθάνες (Perlon U, Meltopren, Vulkollan, κλπ.), πολυπαράγωγα του ανθρακικού οξέος (Lexan, Mekrolon) και πολυσιλοξάνια (σιλικόνες).

Ε. Ανάλογα με τη χρήση τους

Ευρείας χρήσης πολυμερή (commodity polymers): Παράγονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή.

Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, ABS.

Τεχνικά πολυμερή (engineering polymers): Με μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης, χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών σε αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων τους.

Παραδείγματα: Πολυαμίδια (nylon), πολυανθρακικά (PC), εποξειδικές ρητίνες, κ.ά.

Προηγμένα (high performance polymers): Με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές.

Παραδείγματα: Πολυϊμίδια, πολυ(αιθερο κετόνη), πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

ΣΤ. Ανάλογα με τις μηχανοθερμικές ιδιότητές τους

Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics): Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό. Η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή.

Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης.

Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή: Πολυαιθυλένιο (PE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή, κλπ.

Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings): Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης.

Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή: Φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξειδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, κλπ.

Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers, rubbers): Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, δηλ. κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος.

Τυπικά ελαστικά: Ελαστικό κόμμι, συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυϊσοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες, κλπ.

Στους Πίν. 1 και 2 παρέχεται κατάλογος των πιο σημαντικών θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, αντίστοιχα, μαζί με τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών τους.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά θερμοπλαστικά υλικά

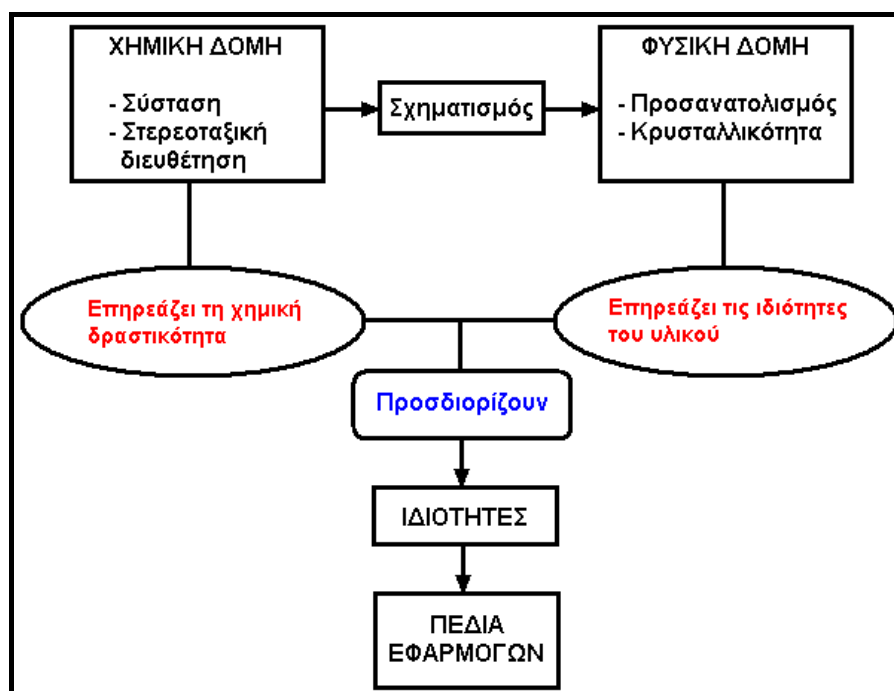
Συμβολισμοί	Τεχνικός χαρακτηρισμός	Είδος επεξεργασίας	Χαρακτηριστικά	Χρήσιμοποίηση στην οικοδομή
PE	Πολυαιθυλένιο		PE μαλακό $d \geq 0,92$ PE σκληρό $d \leq 0,96$ Μερικώς κρυσταλλικό. Ανάλογα προς το φαινόμενο βάρος πτυσσόμενο ή σκληρό. Ανθεκτικό σε διάβρωση και ψύχος.	Προστατευτικά έναντι καιρικών συνθηκών φυλλίδια, σωληνώσεις παροχών, αποχετεύσεις, σωληνώσεις μεγάλης διατομής, ηλεκτρικές μονώσεις (HF καλώδια αντένων).
Ε/ΑC	Συμπολυμερισμένο αιθυλένιο	Με οξείκό βινύλιο κ.ά.	Πτυσσόμενο, μαλακό.	Στεγανοποιητικά προφίλ, στεγανοποιητικές λωρίδες οικοδομών.
PP	Πολυπροπυλένιο όμοιο με πολυβουτένιο -Ι (PB)		Σκληρότερο και ανθεκτικότερο σε θερμοκρασίες, λιγότερο ανθεκτικό σε ψύχος αλλιώς όμοιο με PE.	Γιά ανθεκτικά σε θέρμανση εξαρτήματα, σωλήνες αποχετεύσεως νερών οικιών, θερμάνσεις πατωμάτων δωματίων.
PIB	Πολυισοβουτυλένιο		Ανάλογα με το είδος ελαστικό σε κόμμι μέχρι πλαστικό.	Λωρίδες στεγανοποιήσεως οικοδομικών, επικαλύψεις σκεπών, ταινίες στεγανώσεως.
TPX	Πολυμεθυλένιο πεντένιο		Διαυγές σαν γυαλί, ανθεκτικό σε έλξη.	Για εσωτερικά υαλοστάσια.
PS SB SAN ABS ASA	Πολυστυρένιο Συμπολυμερή πλαστικά	Με βουταδιένιο (B) ακρυλικό νιτρίλιο (AN ή A) με AN+ ακρυλ. εστέρα	Σκληρό διαυγές σαν γυαλί λίγο ψαθυρό. Ανθεκτικότερο σε έλξη παρά το PS. Καλά μορφοποιούμενο εν θερμώ. Αντέχει καλά σε καιρικές μεταβολές.	Αφρώδη πλαστικά για μόνωση θερμότητας (Hostapor, Stygoror, Styrofoam). Περικαλύμματα προστατευτικά κρήνη, τμήματα εξαρτημάτων, HT-σωλήνες αποχετεύσεως.
PVC PVDC	Χλωριούχο πολυβινύλιο Διχλωριούχο πολυβινύλιο	Υψηλότερη περιεκτικ. χλωρίου	Σκληρό, αντοχής σε διάβρωση, καλή μορφοποίηση εν θερμώ και συγκολλητό. Όμοιο με PVC	Είναι το σπουδαιότερο υλικό σωλήνων παροχών, επίσης για εφαρμογές εκτός άλλων σχημάτων κατασκευή βрусών, προφίλ περσιδών. Αποχετεύσεις χημείου και σωλήνες οχετών.
PVC	Polyblends Αυξάνει την αντοχή σε κρούση	Με προσθήκες που το κάνουν ελαστικότερο	Ανθεκτικότερο σε έλξη και κρούση παρά PVC, επίσης στη περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.	Παράθυρα, επικαλύψεις προσόψεων, φωτεινές πλάκες, κυματοειδή φύλλα, υδρορροές, φυλλίδια επικαλύψεων επίπλων.
PVC μαλακό	Χλωριούχο πολυβινύλιο μαλακό	PVC + πλαστικοποιητικές ουσίες	Αναλόγως προς την ποιότητα των πλαστικοποιητικών ουσιών: σε είδος δέρματος ή μαλακού κόμμεος.	Κάλυψη ηλεκτρικών αγωγών, επίπλων, δομικών προφίλ, κλπ.
PVF	Φθοριούχο πολυβινύλιο		Αντοχή σε διάβρωση και καιρικές μεταβολές.	Λεπτά φύλλα για επενδύσεις εξωτερικών τοίχων και σκεπών.
PTFE	Πολυτετραφθοριούχο αιθυλένιο		Εξαιρετικής αντοχής σε διάβρωση και σε θερμοκρασίες.	Φυλλίδια ολισθήσεως εδράνων για προκατασκευασμένα τμήματα μπετόν π.χ. στο σύστημα ρυθμικής ωθήσεως στη κατασκευή γεφυρών.
PVAC	Οξείκό πολυβινύλιο		Διαυγές σαν γυαλί, σχηματίζει εύπλαστες μεμβράνες (φίλμ).	PVAC κ.α. συμπολυμερισμένα πλαστικά, βασική ύλη για κόλλες και μέσα επιχρώσεως ως επί το πλείστον σαν υδατίνες διασπορές.
PMMA	Πολυ-μεθυλμετακρυλικό (ακρυλικό γυαλί)		Σκληρό, λαμπερό, διαφανές σαν γυαλί. Το χιτό μετασχηματίζεται μόνο εν θερμώ.	Διαφανείς τοίχοι, φωταγωγοί, επικαλύψεις προσόψεων, φωτεινών σωμάτων, πρώτη ύλη προστασίας επιφανειών, υαλοπίνακες.
POM	Πολυοξυμεθυλένιο και συγγενή πολυοξείκα		Τελείως κρυσταλλικό, αντοχής σε εφελκυσμό, κερατοειδές μέχρι σκληρό, σταθερό σε θέρμανση.	Αυτά και άλλα πλαστικά είναι "δομικά πλαστικά" για εξοπλισμούς οικοδομών, εξαρτήματα μηχανών πχ Πολυφαινολοξείδιο Noryl, PPO
PA	Πολυαμίδια			
PETP PBTP	Πολυτερεφθαλικά E= αιθυλένιο B= βουτυλένιο		Ανθεκτικά στη φωτιά λεπτά φυλλίδια	Φυλλίδια για λωρίδες στεγανοποιήσεως οικοδομών - Τεχνικά εξαρτήματα.
PC	Πολυανθρακικά		Διαυγές ως γυαλί, ανθεκτικό σε φωτιά και κάμψη	Λάμπες των δρόμων Αθραυστα υαλοστάσια.
CA CAB CAP	Εστέρες της κυτταρίνης: Οξείκης κυτταρίνης Οξείκόβουτυρικής κυττ. Οξείκοπροπιονικής κυττ.	Εστεροποίηση φυσικής κυτταρίνης από ξύλο ή βαμβάκι	Διαυγές ως γυαλί, αντοχής σε εφελκυσμό διαφόρων ειδών σκληρότητας.	Διαφόρων σχημάτων εξαρτήματα για επιστρώσεις κτιρίων ή επίπλων. CAB επίσης για σωλήνες, διαφανείς τοίχους και φωταγωγούς.
MC CMC	Αιθέρες της κυτταρίνης μεθυλική κυτταρίνη καρβοξυλική-μεθυλική κυτταρίνη	Σχηματισμός αιθέρων κυτταρίνης	Υδατοδιαλυτά συνδετικά μέσα.	Κόλλες ταπετσαρίας, κόλλα ζωγράφων εσωτερικά κονιάματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Χαρακτηριστικά θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά

ΣΥΜΒ	Τεχνικός χαρακτηρισμός της ομάδος τεχνητών ρητινών	Χημική δομή και είδος επεξεργασίας	Χαρακτηριστικά	Χρησιμοποίηση στην Οικοδομή
PF	Τεχνητές ρητίνες φαινόλης, φορμαλδεύδης (φαινοπλάστες)	Novolak, Resol : δυνατόν να καούν, εν μέρει διαλυτά ενδιάμεσα προϊόντα από φαινόλες και φορμαλδεύδη. Σκλήρυνση με θέρμανση και πίεση, ειδικές ρητίνες εν ψυχρώ με οξέα. Resit: σκληρυνόμενο πλαστικό φαινόλης.	Στερεές ρητίνες, διαλύτες σε οινόπνευμα εν μέρει σε νερό, δυνατόν να αραιωθούν. Ρητίνες φαινόλης - ρεσορσίνης. Τεχνικά ημιπροϊόντα Σκληρό χαρτί Σκληρό ύφασμα Πρεσσαριστών στρωμάτων ξύλου	Κόλλες εν θερμώ, για ανθεκτική σε επιδράσεις συγκολλητή και κόντρα-πλακέ ξυλεία. Συνδετικό μέσο για σκληρές ινώδεις πλακές και αφρώδη πλαστικά. Βασικά υλικά : νερό και κόλλες ανθεκτικές σε καιρικές μεταβολές. Εκτός των άλλων πίνακες διακοπών και ασφαλειών (ηλεκτρικοί). Μηχανών π.χ. οδοντωτοί τροχοί, έδρανα. Πάγκοι σταδίων, κάλυψη καθισμάτων, επενδύσεις προσώπων.
UF MF	Ρητίνες ουρίας φορμαλδεύδης μελαμίνης φορμαλδεύδης (γενικό όνομα: αμινοπλάστες)	Υδατοδιαλυτά προκαταρκτικά προϊόντα από ουρία ή μελαμίνη και φορμαλδεύδη. Σκλήρυνση υπό πίεση και θέρμανση ή χωρίς θέρμανση με χρησιμοποίηση ελαφρώς όξινων καταλυτών.	Στερεό σαν θρύψαλα ή σκόνη συχνά σε υδάτινα διαλύματα. Ενισχυτικό υλικό γομώσεως κυτταρίνης λιγότερο ανθεκτικό στο νερό τυπ. 31, καλύτερα ανθεκτικό σε υγρασία, για πιεστικά με διάφορα προσθετικά υλικά. Σκληρός χάρτης με PF πυρήνα, MF με έγχρωμες διακοσμητικές πλάκες	Ψυχρές ή θερμές κόλλες ανθεκτικές σε υγρασία μέχρι νερό. UF-συνδετικά μέσα για μοριοσανίδες, αφρώδη της στιγμής για θερμομονώσεις. Χρωματιστές κατασκευές για ηλεκτρικές εγκαταστάσεις, επιπλοποιία, επενδύσεις. Πλάκες για τοίχους και έπιπλα.
UP EP	Ακόρεστοι πολυεστέρες Εποξεικές ρητίνες κ.α. χωρίς πίεση "σκληρυνόμενες ρητίνες"	UP (πολυεστέρες διαλυμένοι σε στυρόλιο + καταλύτες). EP (+Αμινοσκληρυντές) είναι τεχνητές ρητίνες, οι οποίες μετά από ανάμειξη με ορισμένες ουσίες χωρίς πίεση εν θερμώ ή εν ψυχρώ σκληρύνονται.	Τα υγρά ή ηγμένα μείγματα πρέπει να επεξεργασθούν σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα με ενισχυτικά ή προσθήκες. Όταν σκληρυνθούν οι EP τότε είναι ανθεκτικότερες σε διαβρώσεις και θερμοκρασίες παρά σαν UP.	Είναι συνδετικά μέσα για τα σκυροδέματα με τεχνητές ρητίνες, για πλαστικά δάπεδα, για παρκέ διαρκείας, κόλλες για κατασκευαστικώς επιβαρυμένα μέταλλα, πετρώματα και μπετόν και σε συνδυασμό με υαλοϋφανση για επενδύσεις υπο - γείων κατασκευών με τη μέθοδο του ψεκασμού.
GFK GF-UP GF-EP	Ενισχυμένες με υαλοϋφανση πλαστικές Τεχνητές ρητίνες (30-80% γυαλί)	Τεχνητές ρητίνες ως ανωτέρω ενισχυμένες με υαλοϋφανση - υαλοπλέγματα, υαλοπλέγματα υαλοβάμβακα.	Κατά μήκος και διαγωνίως κυματοειδείς, διαφανείς πλάκες με ίνες αλλά επίσης εξαρτήματα διαφόρου μορφής, σωλήνες, προφίλ.	Διαφανείς τοίχοι και σκεπές, φωταγωγοί, κατασκευαστικά προφίλ, φαρδείς σωλήνες σιλό ζωοτροφών, δεξαμενές ελαίων θερμάνσεως.
PUR	Πολυουρεθάνη	Προπαρασκευαστικά προϊόντα Desmophene (πολυαλκοόλες) Desmodure (πολυισοκυανιούχα) αντιδρούν μεταξύ τους προς σκληρά ή ελαστικά προϊόντα	Εξαιρετική ποικιλία κατασκευής πλαστικών με εκάστοτε ειδική τεχνική επεξεργασία	Συνδετικά μέσα για επιστρώσεις πατωμάτων, ελαστικά αθλητικά όργανα, ειδικές κόλλες, σκληρά και μαλακά αφρώδη υλικά και υλικά σαν ελαστικό κόμμι.
SI	SI Σιλικόνες		Εξαιρετού αντοχής σε θερμοκρασίες, υγρασία, στερεά ειδικά προϊόντα αδιάβροχα κλπ.	Ρητίνες σιλικόνης, λακ καμινάδων, καουτσούκ σιλικόνης, ηλεκτρικής μονώσεως, στεγανώσεις αρμών. Άλατα σιλικόνης, προστατευτικά τοίχων από την υγρασία.

1. Ελαστομερή είναι μερικά PUR και SI προϊόντα καθώς και βουλκανισμένα συνθετικά καουτσούκ, όπως το πολυχλωροπρένιο (CR), νιτρίλια του καουτσούκ (NBR), πολυσουλφίδια του καουτσούκ.
2. Δεν παρουσιάζονται ονόματα πρώτων υλών για φαινοπλάστες και αμινοπλάστες επειδή αυτά κυκλοφορούν υπό τεχνικές ονομασίες (τυπικές). Ιστορικά γνωστές ονομασίες είναι : οι βακελίτες ειδικώς για PF προϊόντα, το Pollopas για UF πρεσσαριστές μάζες, Melopas, Resopal, Ultrapas για MF προϊόντα.

3. ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



Σχήμα 2: Δομή πολυμερούς και συσχετισμός της με ιδιότητες και πεδία εφαρμογών του

Η δομή πολυμερούς καθορίζεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του:

- Σύσταση (Constitution).
- Στερεοταξική διευθέτηση/Απεικόνιση (Configuration).
- Σχηματισμός/Διαμόρφωση (Conformation).
- Προσανατολισμός (Orientation).
- Κρυσταλλικότητα (Crystallinity).

Η σύσταση και η στερεοταξική διευθέτηση αποτελούν τη *χημική δομή*, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα καθορίζουν τη *φυσική δομή* του πολυμερούς. Ο σχηματισμός ευρίσκεται ανάμεσα στις δύο δομές, είναι συνέπεια της σύστασης και στερεοταξικής διευθέτησης και καθορίζει τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα της μακρομοριακής ένωσης.

Η χημική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση κάθε μακρομορίου χωριστά και επηρεάζει τη χημική του δραστηριότητα, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων και επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού. Από κοινού τα δύο είδη δομής μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των πολυμερικών υλικών.

A. Σύσταση

Οι παράμετροι της σύστασης πολυμερούς είναι:

- Η σύσταση της ίδιας της πολυμερικής αλυσίδας (τύπος και αλληλουχία των ατόμων της αλυσίδας, δομική μονάδα, επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, βαθμός πολυμερισμού).
- Η σύσταση των υποκαταστατών της πολυμερικής αλυσίδας (είδος πλευρικών και ακραίων ομάδων).
- Ο τρόπος σύνδεσης των αλυσίδων μεταξύ τους (τύπος και βαθμός διακλαδώσεων και διασταυρώσεων, σχηματισμός πλέγματος).

B. Στερεοταξική διευθέτηση

Περιγράφει τη διάταξη των ατόμων της αλυσίδας στο χώρο, τη διευθέτηση των υποκαταστατών γύρω από ένα ορισμένο άτομο και την αλληλουχία/διαδοχή των μικρο-στερεοταξικών διευθετήσεων μέσα στην αλυσίδα.

Καθορίζει δύο είδη στερεοϊσομέρειας: *στερεοτακτική κανονικότητα* και *οπτική ισομέρεια*.

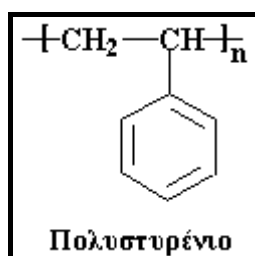
ΣΤΕΡΕΟΤΑΞΙΚΗ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ / ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (TACTICITY)

Είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται (χωρικά) οι *προσαρτημένες ομάδες / υποκαταστάτες* (pendant groups) στη βασική πολυμερική αλυσίδα.

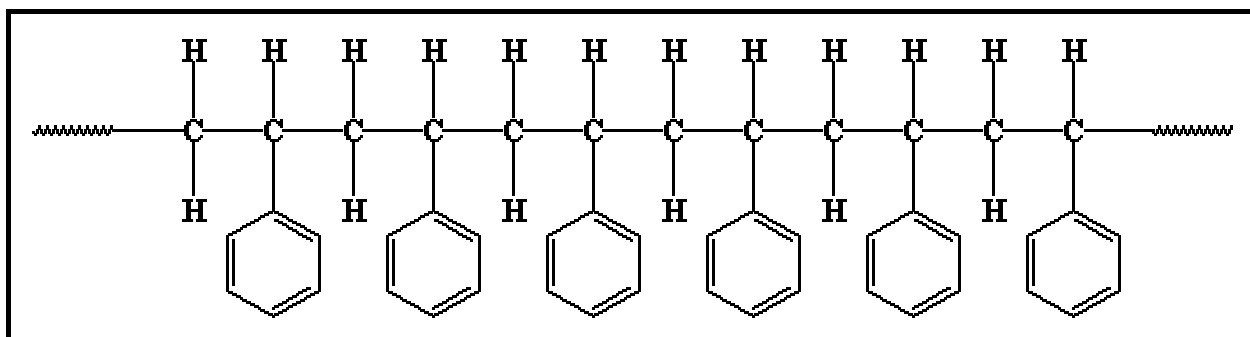
Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας

Έχει ιδιαίτερη σημασία στα *βινυλικά πολυμερή*, που αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία *βιομηχανικών πολυμερών*.

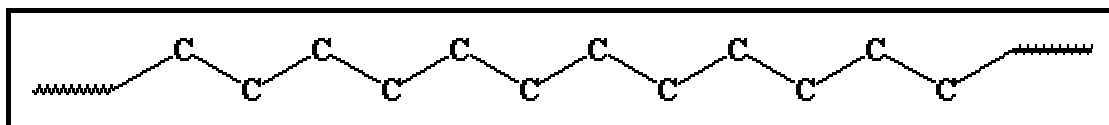
Στη συνέχεια, θα επιχειρηθεί σύντομη ανάλυση της έννοιας μέσω ενός τυπικού βινυλικού πολυμερούς, του *πολυστυρενίου*, με τύπο:



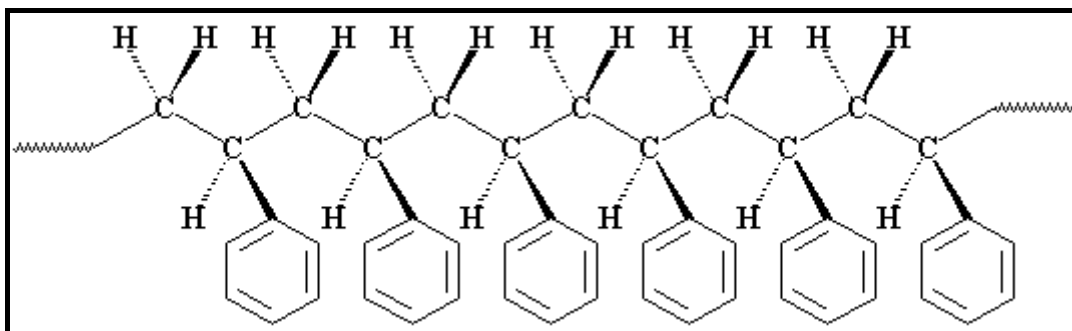
Η αναλυτική δομή της αλυσίδας πολυστυρενίου στο επίπεδο έχει ως εξής:



Στην πραγματικότητα, όμως, τα άτομα άνθρακα δεν διατάσσονται σε ευθεία γραμμή και η ανθρακαλυσίδα έχει μορφή zig-zag,



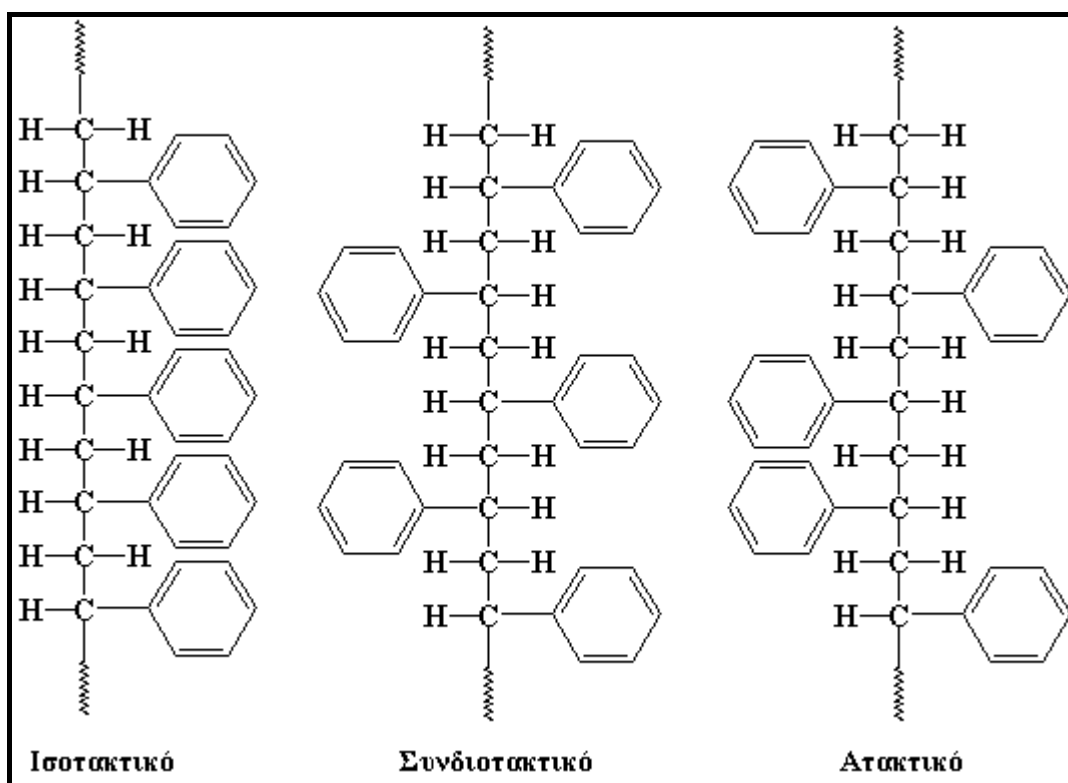
ενώ τα άτομα υδρογόνου και οι φαινολομάδες δεν βρίσκονται υπό ορθή γωνία και τείνουν να αποκλίνουν από την αλυσίδα, δηλ. έχουν τη μορφή



Και πάλι η εικόνα δεν είναι η πραγματική. Οι φαινολομάδες δεν βρίσκονται στην ίδια πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας. Για να αποτυπωθεί η πραγματικότητα, πρέπει να θεωρηθεί η κάτοψη της αλυσίδας, οπότε αποκαλύπτεται ότι οι φαινολομάδες μπορεί να βρίσκονται είτε στη δεξιά είτε στην αριστερή πλευρά της αλυσίδας.

Οι δυνατές περιπτώσεις σχετικής διάταξης είναι οι εξής (Σχ. 3):

- Όλες οι φαινολομάδες ευρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας και το πολυμερές καλείται *ισοτακτικό* (isotactic).
- Οι φαινολομάδες κατέχουν κανονικά εναλλασσόμενες θέσεις και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, το δε πολυμερές ονομάζεται *συνδιοτακτικό* (syndiotactic).
- Τέλος, οι συνδεδεμένες ομάδες διατάσσονται τυχαία και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, οπότε μιλάμε για *ατακτικό* (atactic) πολυμερές.



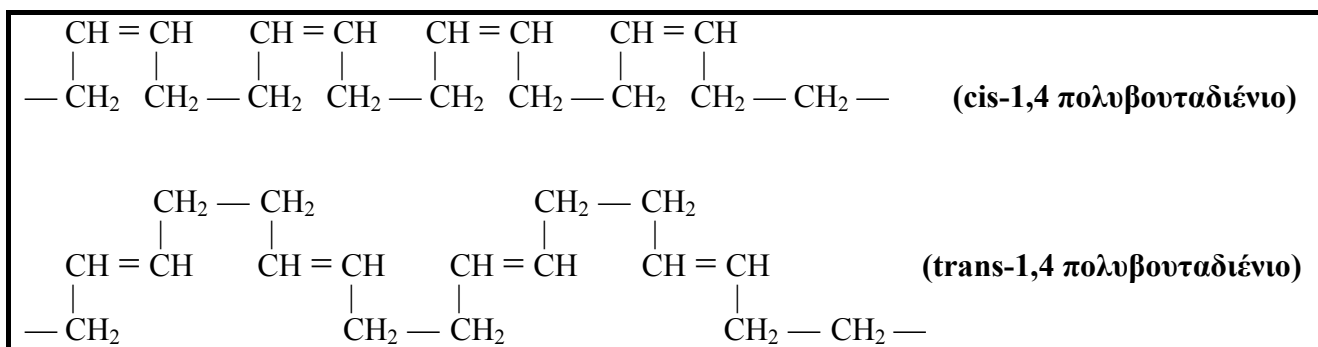
Σχήμα 3: Είδη τακτικότητας

ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Εμφανίζεται σε βυνιλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Μία άλλη μορφή στερεοϊσομέρειας που αφορά στη διάταξη των υποκαταστατών σε ένα διπλό δεσμό είναι η *ισομέρεια cis-trans* (Σχ. 4).

Στα *cis*-ισομερή τα άτομα άνθρακα βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, ενώ στα *trans*-ισομερή εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 4: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιενίου

Γ. Σχηματισμός/Διαμόρφωση

Περιγράφει την προτιμώμενη θέση που παίρνουν τα άτομα κατά την περιστροφή τους γύρω από έναν απλό δεσμό (C — C, C — O, C — N) στο χώρο, δεδομένου ότι ο απλός δεσμός λειτουργεί ως άρθρωση επιτρέποντας έναν βαθμό τέτοιας περιστροφής, ενώ οι πολλαπλοί δεσμοί δεν επιτρέπουν καμία περιστροφή ατόμων γύρω από αυτούς.

Κάθε στροφή γύρω από μία άρθρωση δίνει στο μακρομόριο νέα στερεοχημική δομή (σχηματισμός) και στην πολυμερική αλυσίδα υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός τέτοιων σχηματισμών, η σειρά των οποίων καθορίζει τη μορφή της αλυσίδας (*εκτεταμένη, αναδιπλωμένη, ελικοειδής, τυχαία αλυσίδα*).

ΚΑΝΟΝΑΣ: Το μακρομόριο τείνει να μεταβεί στην κατάσταση μέγιστης εντροπίας.

Δ. Προσανατολισμός

Περιγράφει την προτιμώμενη διεύθυνση που ακολουθούν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων σε στερεά κατάσταση σε ειδικές συνθήκες διαμόρφωσης του πολυμερούς.

Αναφέρεται κυρίως στην περίπτωση πολυμερικών ινών, φύλλων και φιλμ, τα οποία υπό την επίδραση μηχανικής καταπόνησης (κατ' εξοχήν σε *τανυσμό*) παρουσιάζουν τμήματα (αλυσίδες και περιοχές) που προσανατολίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης φόρτισης. Ο προσανατολισμός δεν οδηγεί απαραίτητα σε κρυστάλλωση, αντίθετα προκαλεί έντονη ανισοτροπία.

Χαρακτηρίζεται από τον *βαθμό προσανατολισμού*, ο οποίος προσδιορίζεται μέσω δύσκολων, δαπανηρών και χρονοβόρων δοκιμών (σκέδαση ακτίνων-X, σκέδαση φωτός, οπτική διπλοθλαστικότητα, υπέρυθρος διχροϊσμός, πολωμένος φθορισμός, ταχύτητα υπερήχων).

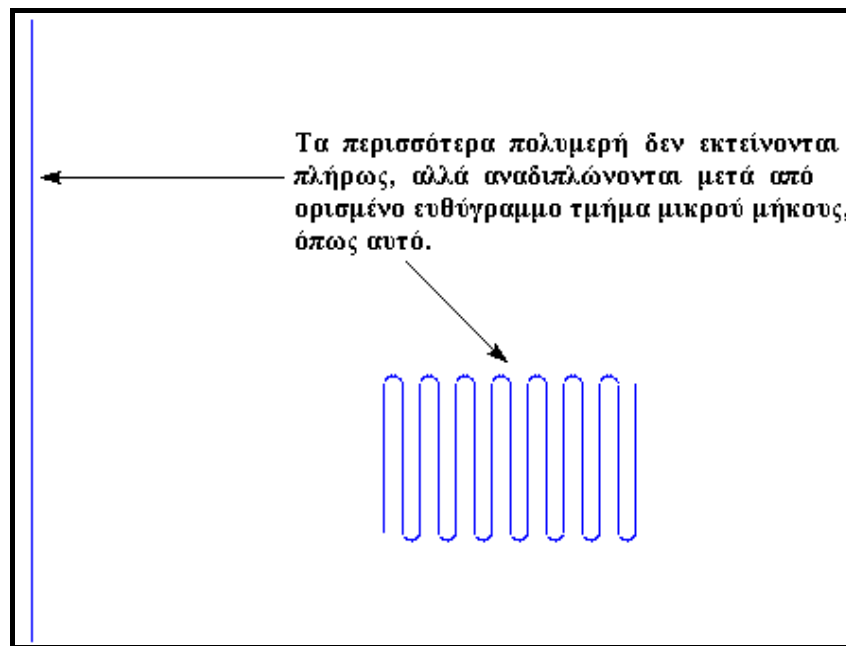
Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο προσανατολισμού ο *λόγος τανυσμού*, που ισούται με το λόγο του μήκους δοκιμίου μετά τον τανυσμό προς το μήκος του πριν τον τανυσμό.

Ε. Κρυσταλλικότητα

Τα στερεά πολυμερή μπορεί να έχουν μπορεί να έχουν υψηλό βαθμός τάξης στη διεύθυνση των μορίων ή η τάξη αυτή να ελλείπει. Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές είναι *κρυσταλλικό* (crystalline), ενώ στη δεύτερη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως *άμορφο* (amorphous).

Τα πολυμερικά υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται τελείως σε ευθεία γραμμή. Τούτο, όμως, στην πράξη δεν είναι ο κανόνας, αντίθετα, ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν, π.χ. το λίκν υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (UHMWPA) και ορισμένα αραμίδια (Kevlar, Nomex, κλπ.).

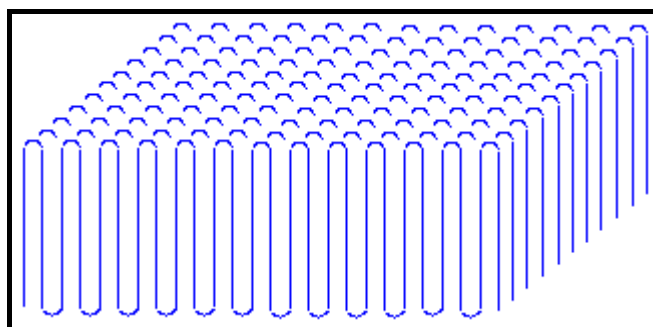
Τα πλείστα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται (Σχ, 5).



Σχήμα 5: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας

Για παράδειγμα, στο πολυαιθυλένιο το ευθύγραμμο μήκος των αλυσίδων πριν την αναδίπλωση είναι της τάξης των 100 Å.

Πέραν της ανωτέρω συμπεριφοράς τους, τα πολυμερή σχηματίζουν στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται *λαμέλες* (lamella), βλ. Σχ. 6.



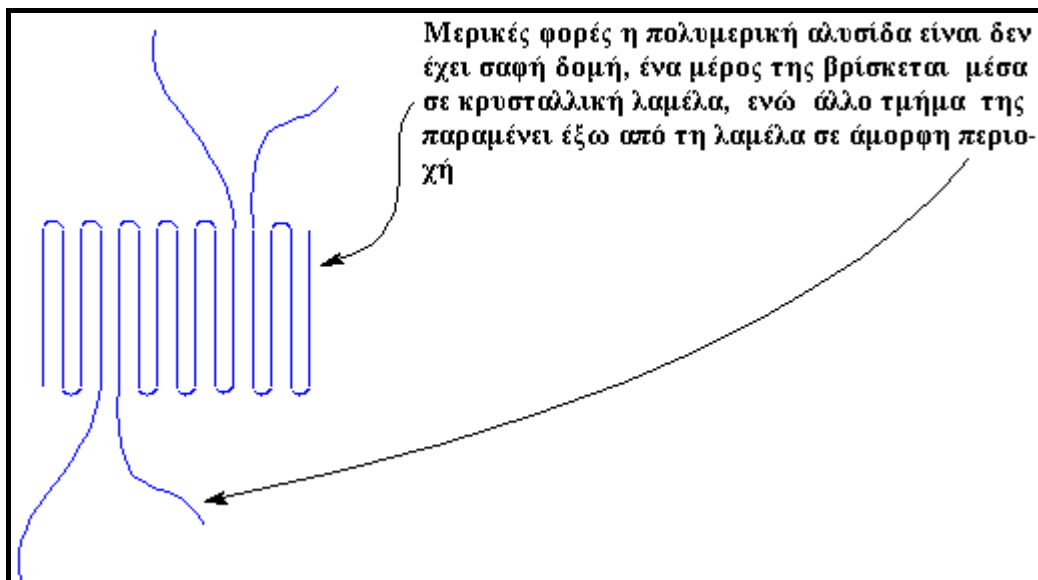
Σχήμα 6: Χαρακτηριστική λαμέλα πολυμερούς

ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

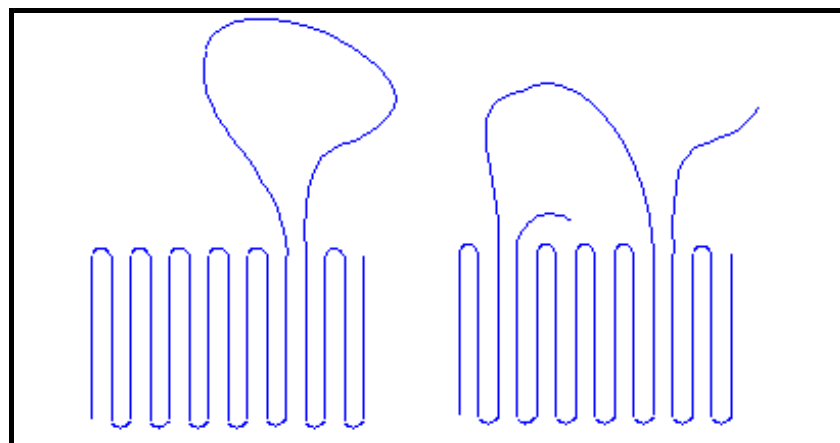
(α) Αρκετές φορές ένα τμήμα της αλυσίδας μπορεί να βρίσκεται μέσα στον κρύσταλλο και ένα άλλο τμήμα της έξω από αυτόν. Στην περίπτωση αυτή, η λαμέλα παρουσιάζει μη τακτική διάταξη με τμήματα των αλυσίδων να κρέμονται έξω από αυτή σε διάφορες κατευθύνσεις (Σχ. 7).

(β) Είναι δυνατό, τμήματα των αλυσίδων που έχουν εξέλθει από τη λαμέλα να επανεισέρχονται σ' αυτήν, αμέσως μετά την έξοδο τους ή αφού ήδη σημαντικό μήκος τους βρίσκεται εκτός λαμέλας.

Στην πρώτη περίπτωση, η διάταξη της κρυσταλλικής πολυμερικής λαμέλας είναι γνωστή ως *μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου* (adjacent re-entry model), ενώ στη δεύτερη ως *μοντέλο διακόπτη* (switchboard model), βλ. Σχ. 8.



Σχήμα 7

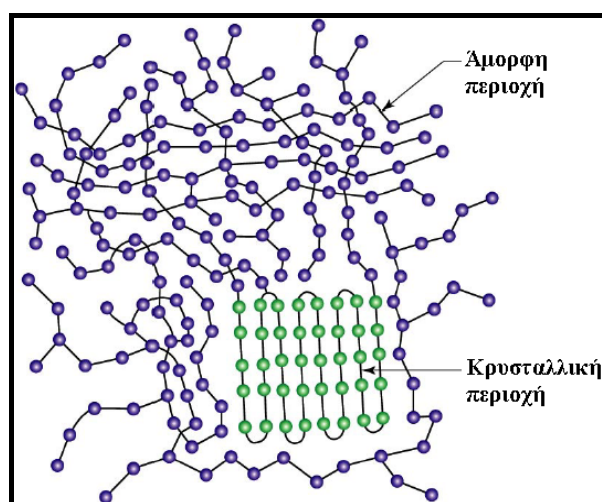


Σχήμα 8

ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

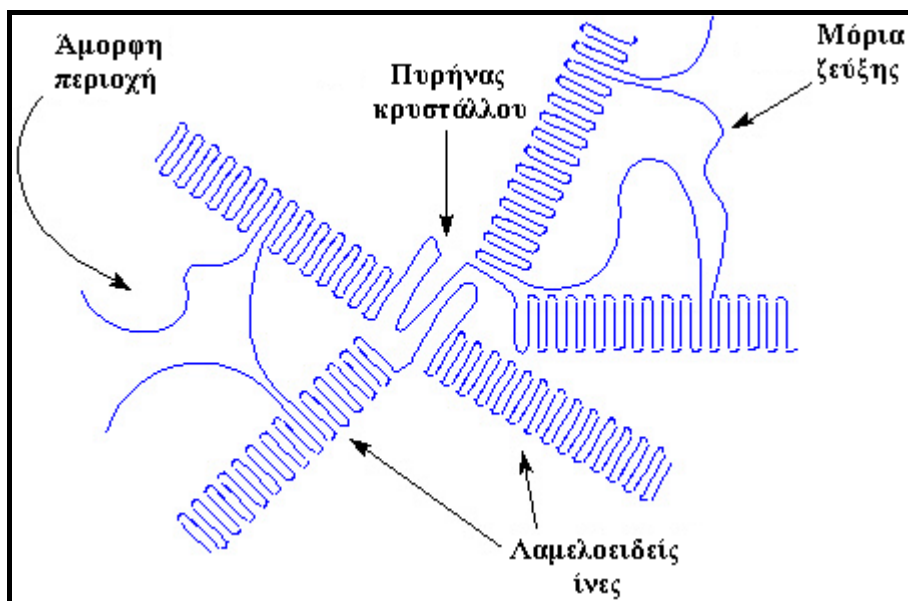
Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ ολοκρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλες, ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές (Σχ. 9).

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική δοκιμή γνωστή ως *differential scanning calorimetry*.

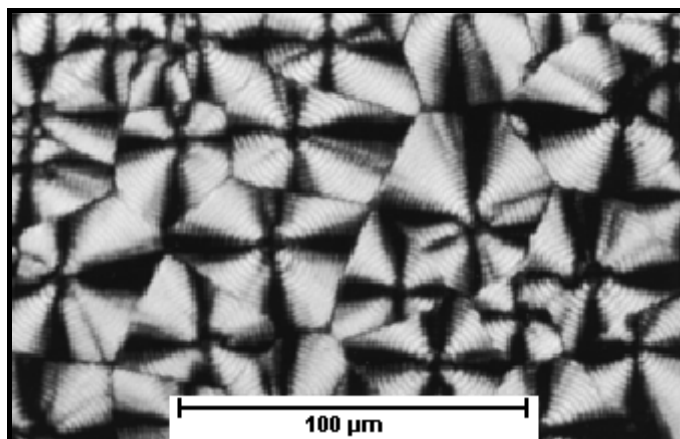


Σχήμα 9: Κρυστάλλωση πολυμερούς

Οι λαμέλες αναπτύσσονται από έναν κεντρικό πυρήνα όπως οι ακτίνες του τροχού ποδηλάτου, βλ. Σχ. 10. Τα νημάτια τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις, με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες παρά με τροχούς, γιατί η όλη σύνθεση ονομάζεται *σφαιρουλίτης* (spherulite) και αποδίδεται χαρακτηριστική μικροδομή πολυμερούς, βλ. Σχ. 11. Σε δείγμα κρυσταλλικού πολυμερούς μάζας λίγων γραμμαρίων περιέχονται δισεκατομμύρια σφαιρουλιτών.



Σχήμα 10: Σχηματισμός σφαιρουλίτη



Σχήμα 11: Μικροδομή σφαιρουλίτη πολυαιθυλενίου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μία πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται *μόρια ζεύξης* (tie molecules).

Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει πιο ανθεκτικό πολυμερές, αλλά συγχρόνως το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλαστική συμπεριφορά πλαστικού. Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών (fibers), που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατό πιο κρυσταλλικό.

Στον Πίν. 3 δίνονται παραδείγματα πολυμερών με εξόχως κρυσταλλική και εξόχως άμορφη δομή, αντίστοιχα.

Πίνακας 3

Εξόχως κρυσταλλικά πολυμερή	Εξόχως άμορφα πολυμερή
Πολυπροπυλένιο Συνδιοτακτικό πολυστυρένιο Nylon Kevlar and Nomex (αμίδια) Πολυκετόνες	PMMA Ατακτικό πολυστυρένιο Πολυκαρβονικά Πολυϊσοπρένιο Πολυβουταδιένιο

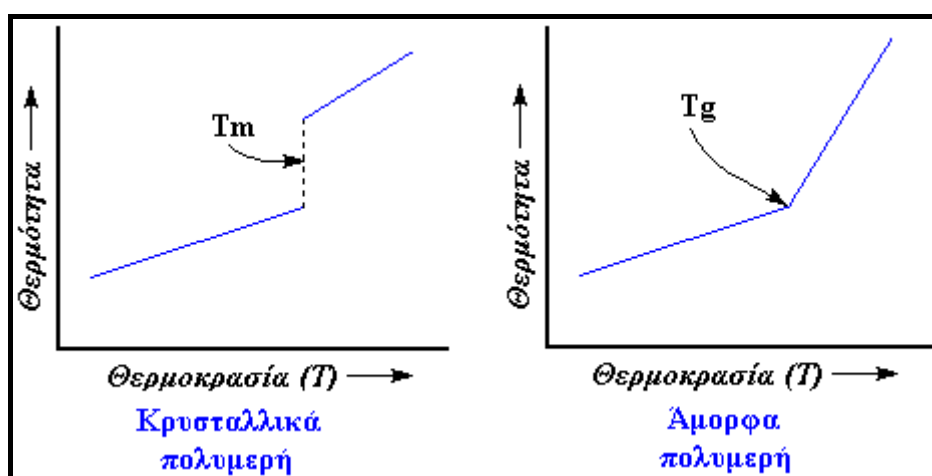
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Κατά την απόψυξη τήγματος πολυμερούς, υφίσταται μια θερμοκρασιακή περιοχή όπου σημειώνεται στερεοποίηση του υλικού. Μπορεί να παρατηρηθούν οι εξής δύο περιπτώσεις (Σχ. 12):
(α) Σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού σκληρού και εύθραυστου ή ανθεκτικού ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

(β) Σχηματισμός άμορφου στερεού, η συμπεριφορά του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει μια χαρακτηριστική θερμοκρασία που ονομάζεται *θερμοκρασία ή σημείο υαλώδους μετάπτωσης*, T_g (glass transition temperature) και οριοθετεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές για το άμορφο πολυμερές:

- Σε $T > T_g$: Το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από *ιζωδοελαστική* συμπεριφορά.
- Σε $T < T_g$: Το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως *υαλώδης κατάσταση*.

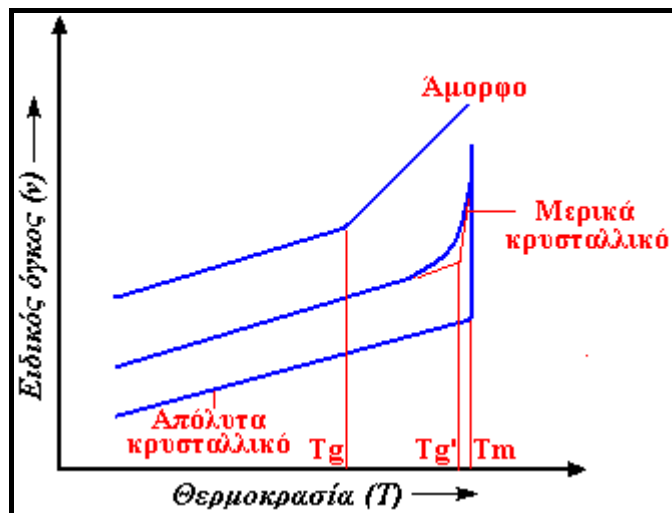
Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης μεταβολής του ειδικού όγκου (ή της προσδιδόμενης θερμότητας) με τη θερμοκρασία



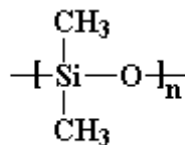
Σχήμα 12: Απόψυξη τήγματος πολυμερών

Δεδομένου ότι στα κρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν κρυσταλλική και άμορφη περιοχή, υφίσταται επίσης η έννοια της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , η οποία επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες, βλ. κατωτέρω:

- Από το βαθμό κρυστάλλωσης: Αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης οδηγεί σε αύξηση της T_g , βλ. Σχ. 13.
- Από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας: Αύξηση της ευκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί σε μείωση της T_g , βλ. παραδείγματα Σχ. 14.
- Από τις προστιθέμενες ομάδες (είδος και αριθμό) στην βασική αλυσίδα:
 - ⇒ Η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα αυξάνει την T_g (Σχ. 15).
 - ⇒ Αύξηση του μήκους πλευρικής διακλάδωσης οδηγεί σε μείωση της T_g (Σχ. 16).

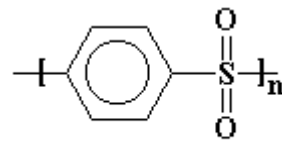


Σχήμα 13: Επίδραση του βαθμού κρυστάλλωσης επί της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης



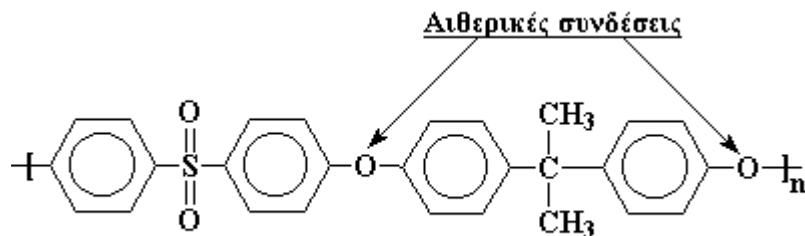
Πολυ(διμεθυλο σιλκόνη)

Είναι τόσο εύκαμπτη που έχει $T_g = -127^\circ\text{C}$!, δηλαδή σε συνθήκες δωματίου είναι υγρό.
Χρήσεις: Μαλακτικό και σαμπουάν.



Πολυ(φαινυλο σουλφίδιο)

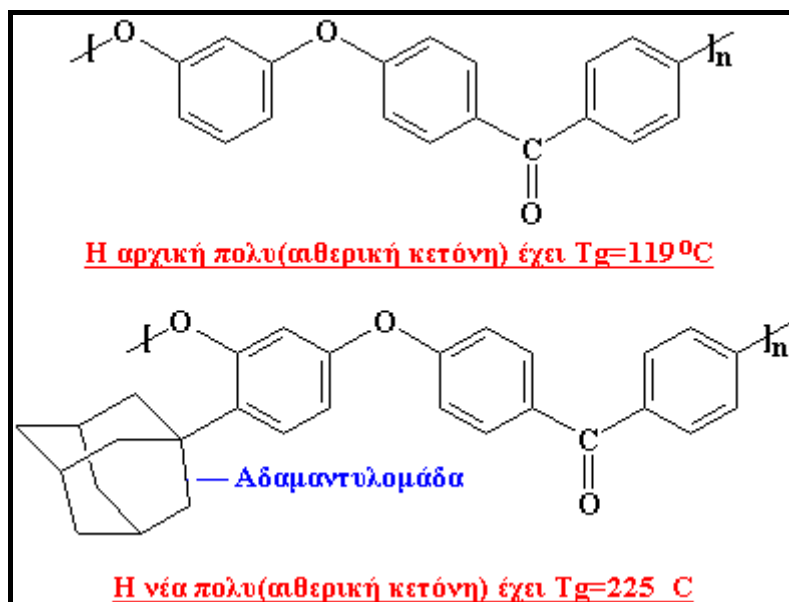
Είναι τόσο άκαμπτο που δεν έχει T_g ! Μπορεί να θερμαίνεται σε $T > 500^\circ\text{C}$ και να παραμένει σε υαλώδη κατάσταση.



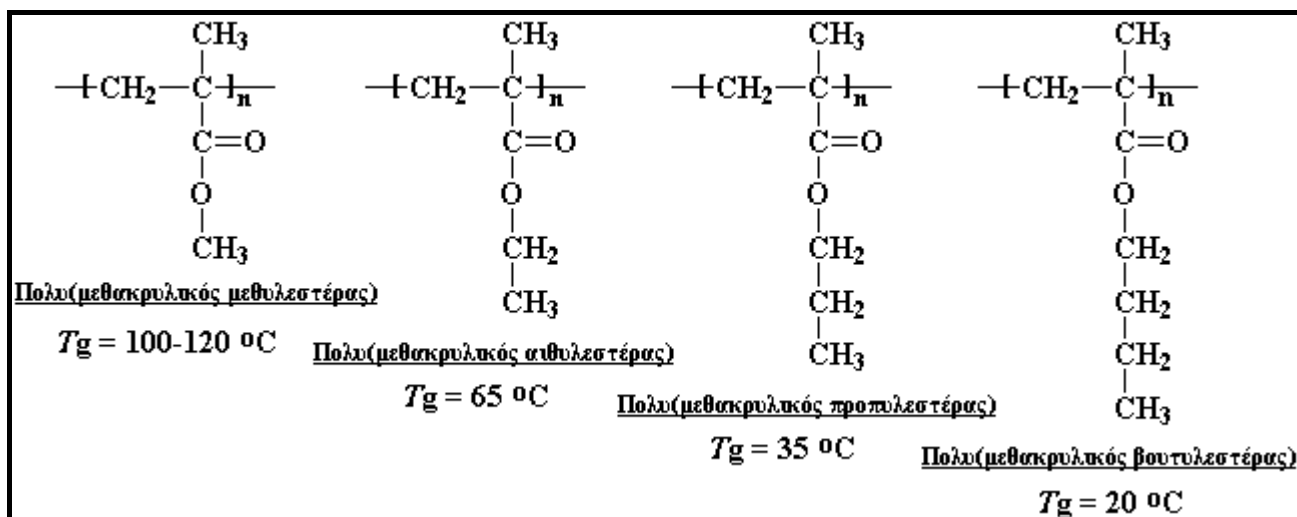
Πολυ(αθερο σουλφίδιο)

Η εισαγωγή εύκαμπτων αιθερομάδων στην βασική αλυσίδα του πολυ(φαινυλο σουλφιδίου) μειώνει την T_g στους 150°C .

Σχήμα 14: Επίδραση της ευκαμψίας της κύριας αλυσίδας επί της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης



Σχήμα 15: Επίδραση της προθήκης ομάδας επί της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

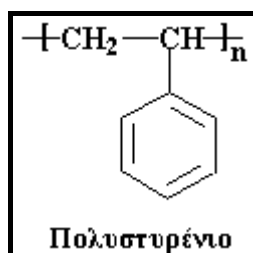


Σχήμα 16: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης επί της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητά του. Κανονική και τακτική δομή διευκολύνει την στοιβάση των αλυσίδων σε κρυστάλλους, ενώ η αντίθετη δομή δυσχεραίνει την κρυστάλλωση.

Παράδειγμα 1: Το πολυστυρένιο



Το *συνδιοτακτικό* πολυστυρένιο και το *ατακτικό* πολυστυρένιο (Σχ. 3) έχουν διαφορετική στερεοταξική κανονικότητα. Στο συνδιοτακτικό πολυστυρένιο υφίσταται πολύ τακτική και κανονική δομή, με τις φαινολομάδες να εναλλάσσονται ομοιόμορφα εκατέρωθεν της βασικής αλυσίδας, διευκολύνοντας τη στοιβασία των αλυσίδων σε κρυστάλλους. Άρα, είναι λογικό να αναμένεται μεγάλη κρυσταλλικότητα για το πολυμερές αυτό. Αντίθετα, δεν συμβαίνει ανάλογη τάξη στο ατακτικό πολυστυρένιο, προκαλώντας έτσι αντίθετη συμπεριφορά του υλικού (έντονα άμορφο υλικό).

Παράδειγμα 2: Το πολυαιθυλένιο

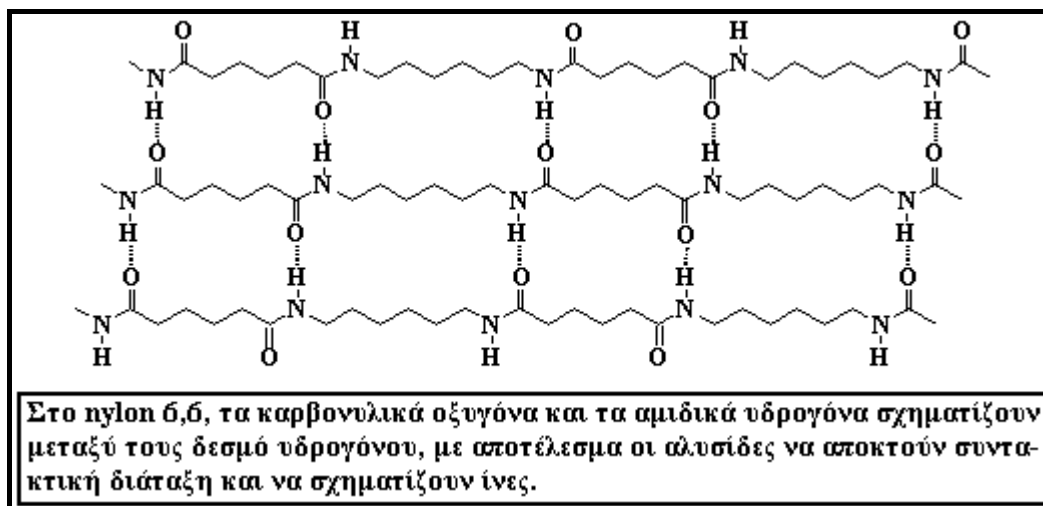
Το πολυαιθυλένιο συναντάται και ως κρυσταλλικό και ως άμορφο. Το γραμμικό πολυαιθυλένιο είναι σχεδόν 100% κρυσταλλικό, ενώ το αντίστοιχο διακλαδωμένο υλικό που δεν στοιβάζεται εύκολα είναι εξόχως άμορφο.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Οι ενδομοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα διάφορα είδη χημικών δεσμών του πολυμερούς συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό στο σχηματισμό κρυστάλλων.

Παράδειγμα 1: Το nylon.

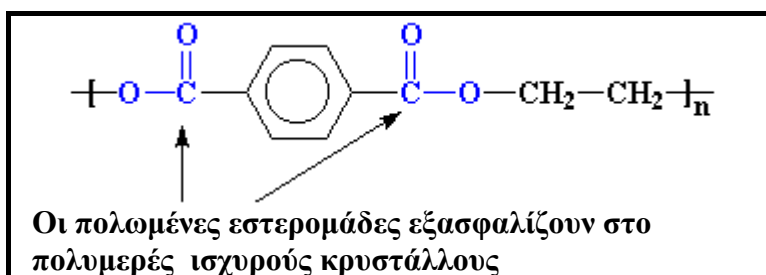
Οι πολωμένες αμινομάδες που βρίσκονται στην βασική αλυσίδα του nylon 6,6 έλκονται έντονα μεταξύ τους και σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς, οι οποίοι συντελούν στη συγκράτηση των κρυστάλλων του πολυμερούς μεταξύ τους (Σχ. 17).



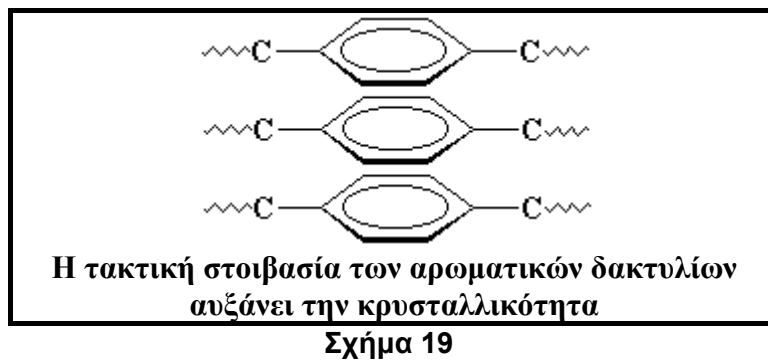
Σχήμα 17: Εξήγηση κρυσταλλικότητας στο nylon 6,6

Παράδειγμα 2: Οι πολυεστέρες

Στον πολυ(αιθυλενο τereφθαλικό εστέρα) η ενίσχυση της κρυσταλλικότητας οφείλεται αφενός στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των πολωμένων εστερομάδων (Σχ. 18) και αφετέρου στην τάση των αρωματικών δακτυλίων να στοιβάζονται μεταξύ τους με απόλυτη τάξη (Σχ. 19).

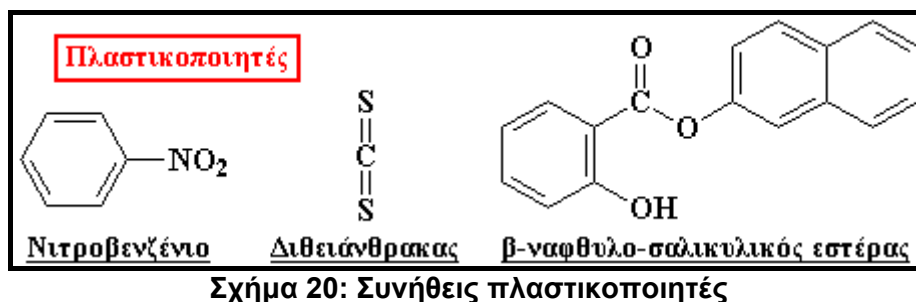


Σχήμα 18



ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Ο προορισμός του *πλαστικοποιητή* (plasticizer) είναι η μείωση της T_g . Πρόκειται για μικρό μόριο που παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, με σκοπό να τις απομακρύνει μεταξύ τους και να τους εξασφαλίσει μεγαλύτερο *ελεύθερο χώρο*. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η διευκόλυνση της μετακίνησης των αλυσίδων στις μικρότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτόν, η T_g του πολυμερούς μειώνεται δραστικά και η κατεργασιμότητα του αυξάνεται εντυπωσιακά. Συνήθεις πλαστικοποιητές παρουσιάζονται στο Σχ. 20.



ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η έντονη μυρωδιά στα καινούργια αυτοκίνητα οφείλεται στην εξάτμιση του πλαστικοποιητή από τα πλαστικά τμήματα στο εσωτερικό του αυτοκινήτου. Μετά από μακρό χρονικό διάστημα, αφού έχει προχωρήσει η εξάτμιση μεγάλου μέρους του πλαστικοποιητή, ο πίνακας οργάνων δεν θα είναι πλέον τόσο πλαστικός. Όταν δε η θερμοκρασία T_g του πολυμερούς κατασκευής του υπερβεί τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και ψαθυρή θραύση του.

4. ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η έννοια του μοριακού βάρους στα πολυμερή παρουσιάζει ορισμένες ιδιαιτερότητες. Ενώ στις καθαρές ουσίες μικρού μοριακού βάρους όλα τα μόρια είναι ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους, στα πολυμερή είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους (μη ομογενές υλικό). Τούτο έχει ως αποτέλεσμα το μοριακό βάρος πολυμερούς να αποκτά στατιστική έννοια. Δηλαδή αναμένεται να υφίσταται *καμπύλη κατανομής* του μοριακού βάρους. Από αυτή την καμπύλη κατανομής μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς.

Τα συνηθέστερα μέσα μοριακά βάρη είναι τα εξής:

- Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (The Number Average Molecular Weight), M_n

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i}{\sum_{i=1}^n f_i}$$

- Το μέσον βάρους μοριακό βάρος (The Weight Average Molecular Weight), M_w

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n f_i M_i}$$

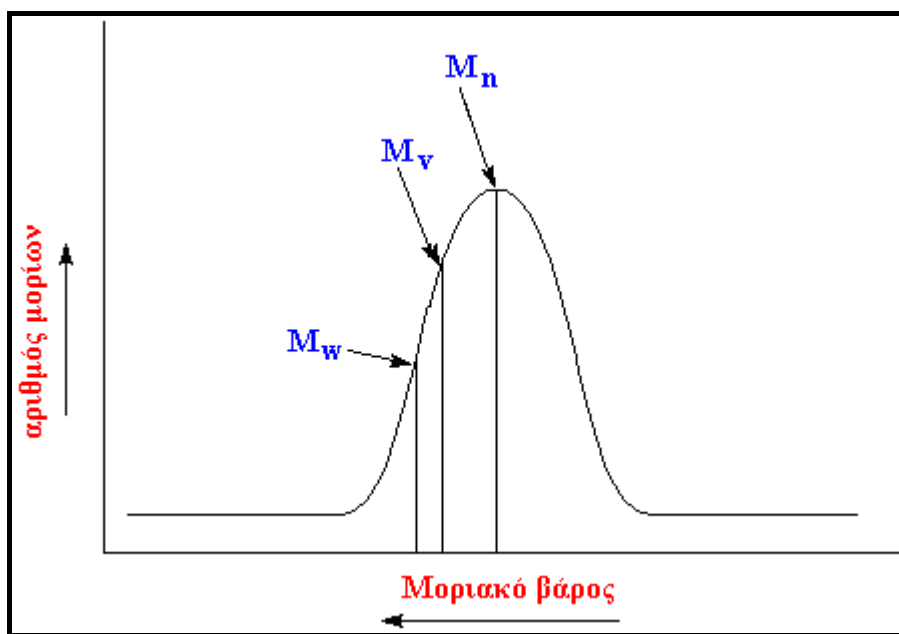
- Το μέσον ιξώδους μοριακό βάρος (The Viscosity Average Molecular Weight), M_v

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

όπου: f_i ο αριθμός υποαλυσίδων με μοριακό βάρος M_i , w_i το κατά βάρος ποσοστό με το οποίο συμμετέχει κάθε κλάση μοριακού βάρους M_i , α σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα πολυμερές-διαλύτης.

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μία καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας- x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας- y την ποσότητα πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους.

Στο Σχ. 21 απεικονίζονται συγκριτικά οι σχετικές τιμές των παραπάνω μέσων μοριακών βαρών.



Σχήμα 21