

Χημική συμπεριφορά πολυμερών

- Η πορεία μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από: την χημική θερμοδυναμική και την χημική κινητική της.
- Η θερμοδυναμική προσδιορίζει αν μια αντίδραση μπορεί να γίνει (αναγκαία συνθήκη).
- Η χημική κινητική προσδιορίζει τους παράγοντες που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση (να ξεκινήσει και να προχωρήσει με κάποιον ρυθμό) (ικανή συνθήκη).

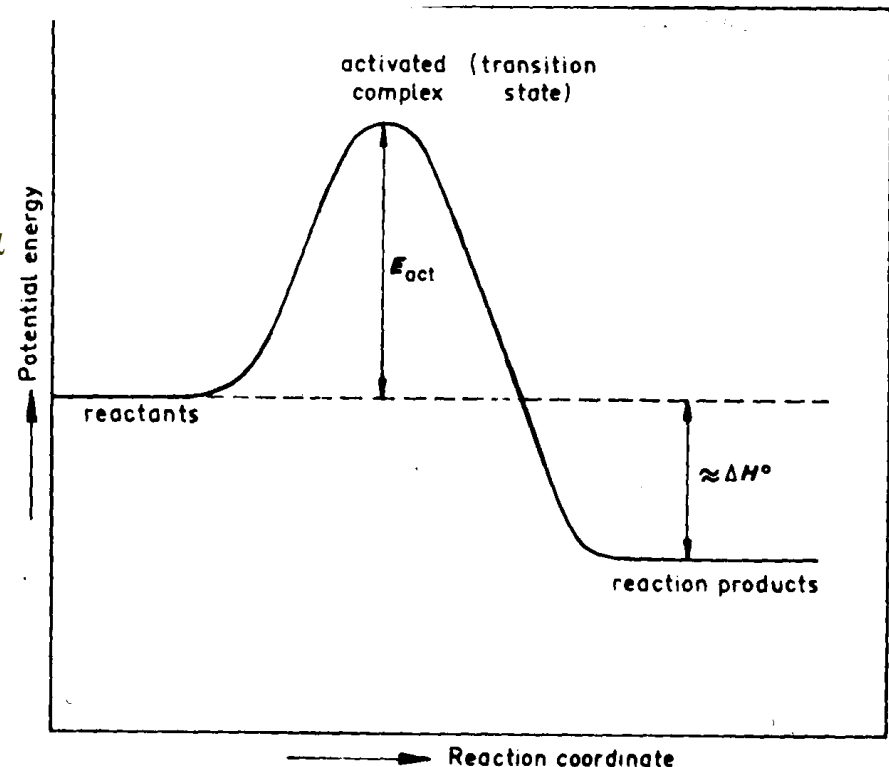
$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = \Delta G$$

Van't Hoff

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$



Arrhenius

$$\ln K = -\frac{E_{act}}{RT} + \ln A$$



Ενθαλπίες σχηματισμού μεγάλων μορίων

enthalpy of formation of large molecules

Group	$\Delta G_f^\circ(T)(\text{J/mol})$	Group	$\Delta G_f^\circ(T)(\text{J/mol})$
CH_4	$-79,000 + 92.5 T$	H_2O	$-243,000 + 48.2 T$
$-\text{CH}_3$	$-46,000 + 95 T$	$-\text{OH}$	$-176,000 + 50 T$
$-\text{CH}_2-$	$-22,000 + 102 T$	$-\text{O}-$	$-120,000 + 70 T$
$\diagup\text{CH}-$	$-2,700 + 120 T$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$-118,000 + 26 T$
$\diagup\text{C}\diagdown$	$20,000 + 140 T$	$-\text{HC}=\text{O}$	$-125,000 + 26 T$
$=\text{CH}_2$	$23,000 + 30 T$	$\diagup\text{C}=\text{O}$	$-132,000 + 40 T$
$=\text{CH}-$	$38,000 + 38 T$	HCOOH	$-381,000 + 100 T$
$=\text{C}\diagdown$	$50,000 + 50 T$	$-\text{COOH}$	$-393,000 + 118 T$
$=\text{C}=\text{C}$	$147,000 - 20 T$	$-\text{COO}-$	$-337,000 + 116 T$
$\equiv\text{CH}$	$112,500 - 32.5 T$	NH_3	$-48,000 + 107 T$
$\equiv\text{C}-$	$115,000 - 25 T$	$-\text{NH}_2$	$11,500 + 102.5 T$
$\curvearrowright\text{CH}_2$	$12,500 + 26 T$	$-\text{NH}-$	$58,000 + 120 T$
$\curvearrowright\text{C}$	$25,000 + 38 T$	$\diagup\text{N}-$	$97,000 + 150 T$
$\curvearrowright\text{C}$	$21,000 + 21.5 T$	$\curvearrowright\text{N}$	$69,000 + 50 T$
	$75,000 + 156 T$	H_2S	$-25,000 - 30 T$
		$-\text{SH}$	$13,000 - 33 T$
		$-\text{S}-$	$40,000 - 24 T$
		$\curvearrowright\text{S}$	$60,000 - 60 T$
	$87,000 + 167 T$	$-\text{S}-\text{S}-$	$46,000 - 28 T$
		$\diagdown\text{S}=\text{O}$	$-63,000 + 63 T$

Χημική δράση πολυμερών

- Τα πολυμερή είναι ενώσεις οργανικών μονομερών ενώσεων σε μακρομόρια.
- Η χημική τους δράση καθορίζεται από την παρουσία δραστικών ομάδων ή από τους ασθενέστερους (πιο ασταθείς) χημικούς δεσμούς στο μακρομόριο.
- Χημική μετατροπή - χημική διάσπαση πολυμερών.

Τύποι χημικής διάσπασης πολυμερών

- Θερμική διάσπαση.
- Χημική διάσπαση.
- Θερμική οξείδωση.
- Υδρολυτική διάσπαση.
- Βιοδιάσπαση.

Θερμική αποδόμηση (πυρόλυση) πολυμερών

- Σε αδρανές περιβάλλον το αποτέλεσμα της (υψηλής;) θέρμανσης πολυμερούς εξαρτάται από την χημική δομή του και από την παρουσία ασταθών περιοχών («ακαθαρσιών»).
- Η θερμική αποδόμηση πραγματοποιείται μόνον αν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει σπάσιμο χημικών δεσμών στο μόριο του πολυμερούς.
- Η θερμική αποδόμηση μπορεί να οδηγήσει ή στον σχηματισμό των αρχικών μονομερών (αποπολυμερισμός αλυσίδας) ή/και στο διαχωρισμό του πολυμερικού μορίου σε διάφορα κλάσματα προϊόντων (τυχαία αποδόμηση).

Δείκτες πυρόλυσης

Polymer	$T_{d,0}$ (K)	$T_{d,1/2}$ (K)	E_{act} kJ/mol	Monomer yield (%)	k_{623} (%/min)	Char yield (%)
Poly(methylene)	660	687	300	0	4.10^{-3}	0
Poly(ethylene) (br)	653	677	264	0	8.10^{-3}	0
Poly(propylene)	593	660	243	0	7.10^{-2}	0
Poly(isobutylene)	–	621	205	20	2.7	0
Poly(styrene)	600	637	230	~50	0.25	0
Poly(m-methylstyrene)	–	631	234	45	0.90	0
Poly(α -methyl styrene)	–	559	230	>95	228	0
Poly(vinyl fluoride)	623	663	–	–	–	–
Poly(vinyl chloride)	443	543	134	0	170	22
Poly(trifluoro ethylene)	673	685	222	~1	2.10^{-2}	–
Poly(chloro-trifluoro ethylene)	–	653	239	27	4.10^{-2}	–
Poly(tetrafluoro ethylene)	–	782	339	>95	2.10^{-6}	0
Poly(vinyl cyclohexane)	–	642	205	0.1	0.45	0
Poly(vinyl alcohol)	493	547	–	0	–	7
Poly(vinyl acetate)	–	542	–	0	–	–
Poly(acrylo-nitril)	563	723	–	–	–	15
Poly(methyl acrylate)	–	601	–	0	10	0
Poly(methyl methacrylate)	553	610	218	95	5.2	0
Poly(butadiene)	553	680	260	2	2.10^{-2}	0
Poly(isoprene)	543	596	250	–	–	0

- Θερμοκρασία αρχικής αποδόμησης $T_{d,0}$.
- Θερμοκρασία μισής αποδόμησης $T_{d,1/2}$.
- Θερμοκρασία μέγιστης αποδόμησης $T_{d,max}$.
- Μέση ενέργεια ενεργοποίησης $E_{act,d}$.
- Ποσοστό στάχτης (Char yield) % σε ορισμένη θερμοκρασία (900° C).

Χημική αποδόμηση πολυμερών

- Η χημική αποδόμηση οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις των μορίων του πολυμερούς με ουσίες του περιβάλλοντος.
- Η οξείδωση (αντίδραση με O_2 της ατμόσφαιρας) είναι η πιο σημαντική αιτία αποδόμησης.
- Οξείδωση είναι δυνατή με συνοδευτική προσφορά απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης από το φως (φωτοοξείδωση) ή από θερμότητα (θερμική οξείδωση).
- Η υδρόλυση (αντίδραση με το $H - OH$ του νερού ή όξινων ή βασικών ουσιών) μπορεί επίσης να είναι αιτία αποδόμησης.
- Η αποδόμηση πολυμερών δεν μπορεί να προεκτιμηθεί ποσοτικά, μόνον να προβλεφθεί ποιοτικά.
- Η έκταση της χημικής αποδόμησης μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα με μετρήσεις φυσικών μεγεθών που μεταβάλλονται (π.χ. πειράματα χαλάρωσης τάσης).

Φωτοχημική αποδόμηση

□ E_{act} 60 - 270 kJ/mol.

$\lambda = 1900 - 440 \text{ nm}$.

□ E_{break} 165 - 420 kJ/mol.

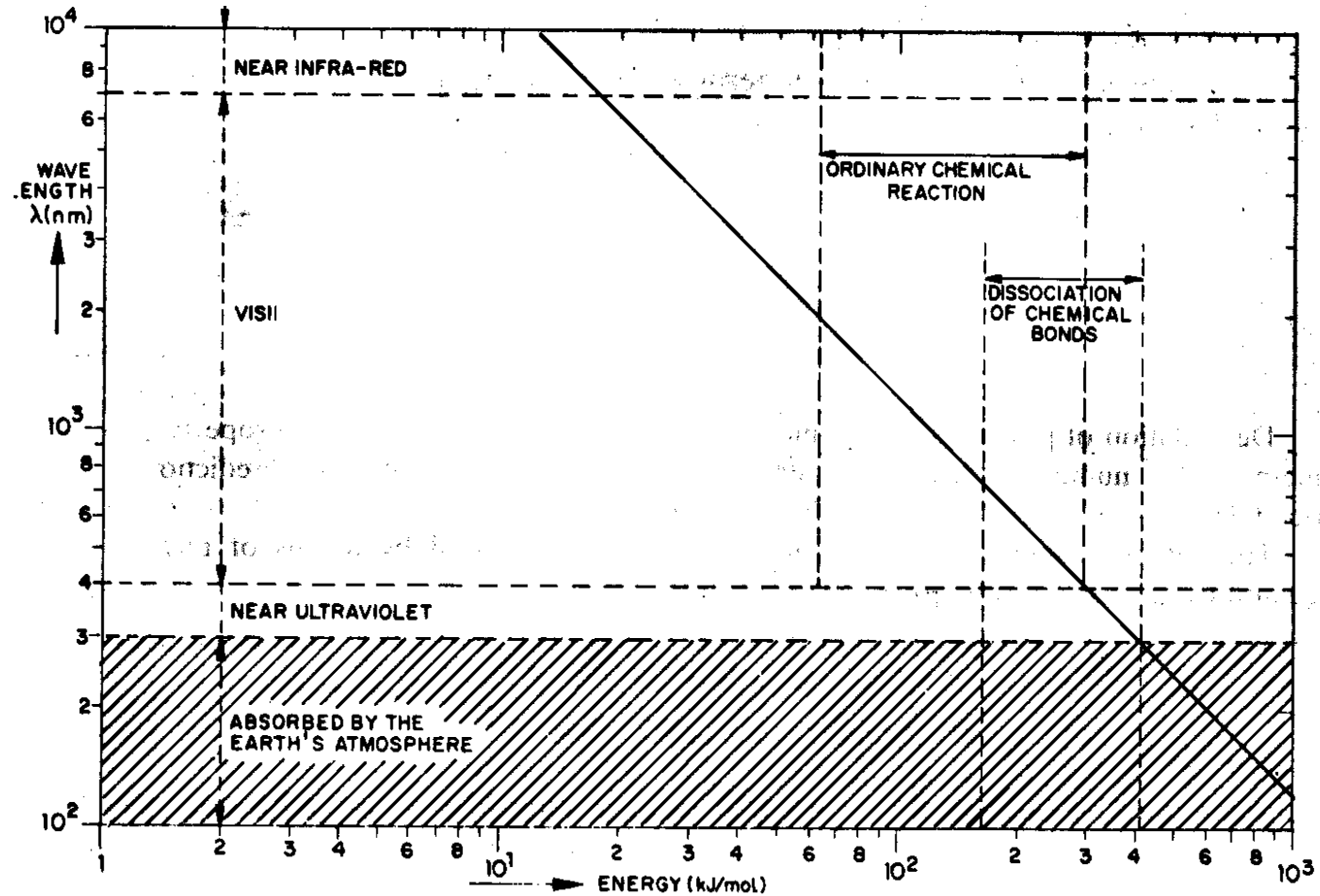
$\lambda = 710 - 290 \text{ nm}$.

□ UV: 300 - 400 nm.

Το ηλιακό φως είναι ικανό για σπάσιμο των περισσότερων απλών ομοιοπολικών δεσμών.

□ Καθαρά πολυμερή δεν απορροφούν για $\lambda > 300 \text{ nm}$.

□ "Ακαθαρσίες" ή δομικές ατέλειες απορροφούν φωτεινή ενέργεια ξεκινώντας την αποδόμηση.



Χαρακτηριστικά φωτοχημικής αποδόμησης

- Συνδυασμός φωτοχημικής δράσης UV παρουσία O_2 σε συνήθη θερμοκρασία.
- Πρωτεύουσα αντίδραση: σπάσιμο αλυσίδας ή δημιουργία ελευθέρων ριζών. Ψαθυροποίηση του πολυμερούς (δημιουργία διασταυρώσεων).
- Δευτερεύουσες αντιδράσεις αποδομούν περισσότερο το πολυμερές.
- Υποβάθμιση μηχανικών ιδιοτήτων.
- Μεταβολή του χρώματος.
- Σχηματισμός επιφανειακών ρωγμών.

Αποτελέσματα φωτοχημικής αποδόμησης διαφόρων πολυμερών

TABLE 22.1
Photodegradation of polymers

Polymer	Mechanical properties	Discoloration (yellowing)
Poly(methyl methacrylate)	0	0
Polyacrylonitrile	0	0
Cotton	-	+
Rayon	-	-
Polyoxymethylene	-	-
Polyethylene	--	0
Poly(vinyl chloride)	0	--
Qiana®	--	-
Terlenka	--	-
Nylon 6	-	--
Polystyrene	-	--
Polypropylene	----	0
Polycarbonate	--	--
Wool	-	----
Polyurethanes	-	----
Polysulphone	----	-----
Poly(2,6-dimethylphenylene oxide)	----	-----
Poly(2,6-diphenylphenylene oxide)	----	-----

Meaning of symbols: + = improvement - = slight
 0 = no change -- = moderate
 --- = strong
 ----- = very strong

} deterioration

Θερμική οξείδωση πολυμερών

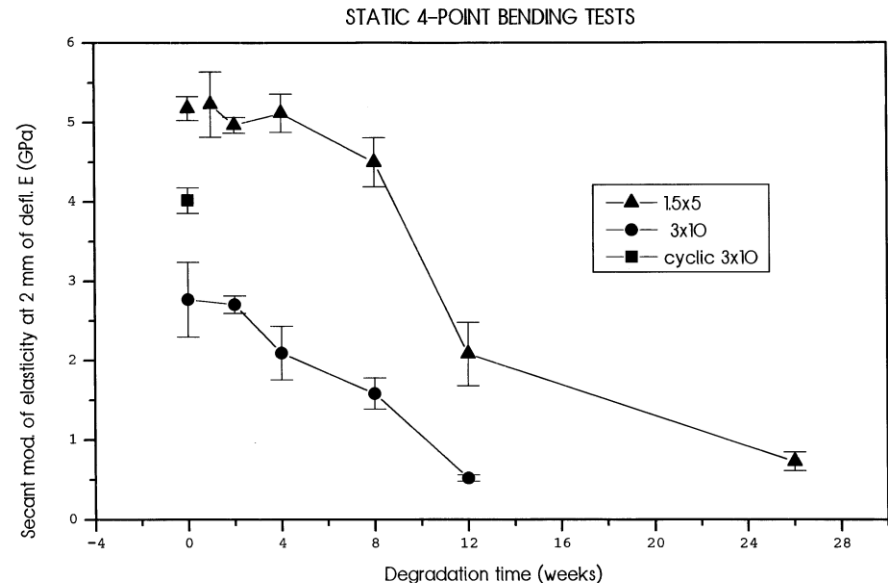
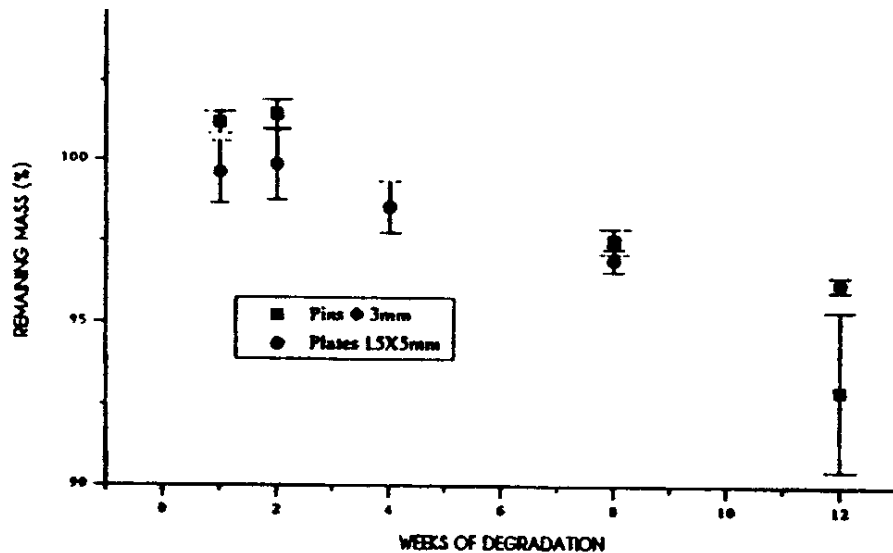
- Θέρμανση $> T_{\text{room}}$ παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 οδηγεί επίσης σε οξείδωση του πολυμερούς.
- Προσδιορίζεται με ογκομετρικό προσδιορισμό του προσλαμβανόμενου O_2 σε ορισμένη θερμοκρασία.
- Κόπωση του πολυμερούς μπορεί να οδηγήσει και σε θερμική οξείδωση.
- Τα τελικά χαρακτηριστικά δεν διαφέρουν ουσιαστικά από αυτά της φωτοχημικής οξείδωσης.

Προστασία από οξειδωτική αποδόμηση

- Προσθήκη απορροφητών UV: απορροφούν UV και την μετατρέπουν σε θερμότητα που διαχέεται ευκολότερα. Συμβατότητα με το πολυμερές, ταχύτητα απορρόφησης, σταθεροποίηση θερμοκρασίας, ανθεκτικότητα στη συνήθη χρήση του πολυμερούς.
- Προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών για παρεμπόδιση της αυτοοξείδωσης.
- Προσθήκη απενεργοποιητών για απενεργοποίηση διηγερμένων εστιών από φωτόνια (Ni σε πολυολεφίνες).

Υδρολυτική αποδόμηση

- Η υδρολυτική δράση της ατμοσφαιρικής υγρασίας ή του περιβάλλοντος μέσου οδηγεί σε σπάσιμο δεσμών, υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και τελικά μερική ή ολική αποδόμηση του πολυμερούς.



Υδρολυτική αποδόμηση

Scanning Electron Micrographs of original and degraded samples

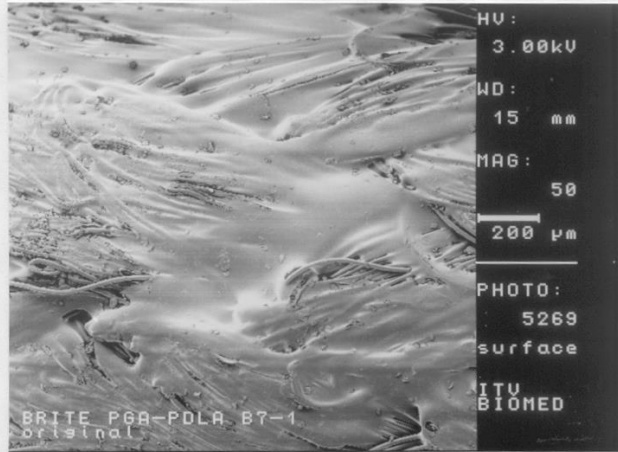


Fig A1.4.1: Surface of pultruded braid P-B07-1/xx; original

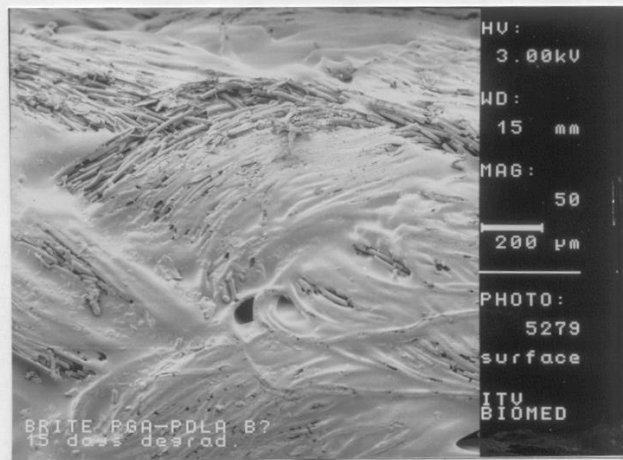


Fig A1.4.2: Surface of pultruded braid P-B07-1/xx; 15 days degraded

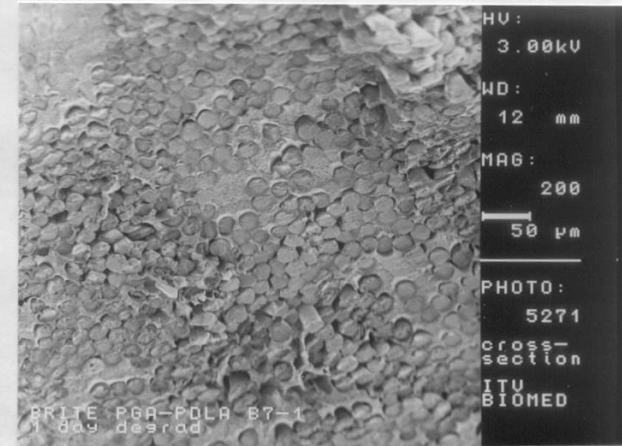


Fig A1.4.3: Cross-section of pultruded braid P-B07-1/xx, 1 day degraded

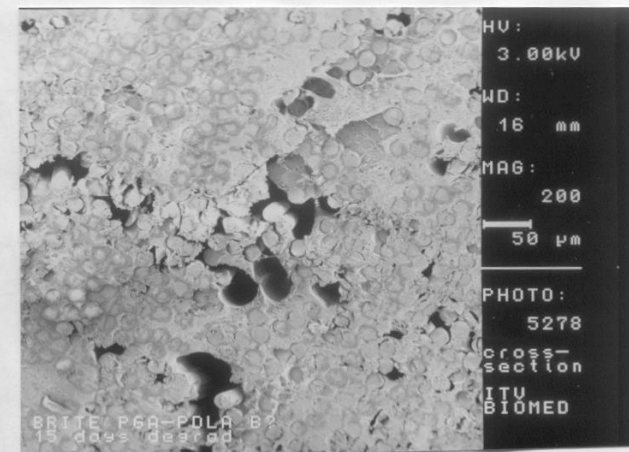


Fig A1.4.4: Cross-section of pultruded braid P-B07-1/xx, 15 days degraded

Υδρολυτική αποδόμηση



Fig A1.4.5: Surface of pultruded sample P-C09-01/xx, original

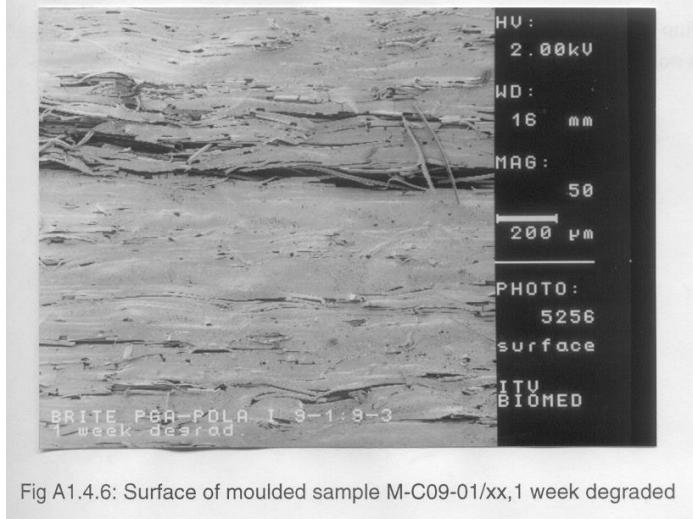


Fig A1.4.6: Surface of moulded sample M-C09-01/xx, 1 week degraded

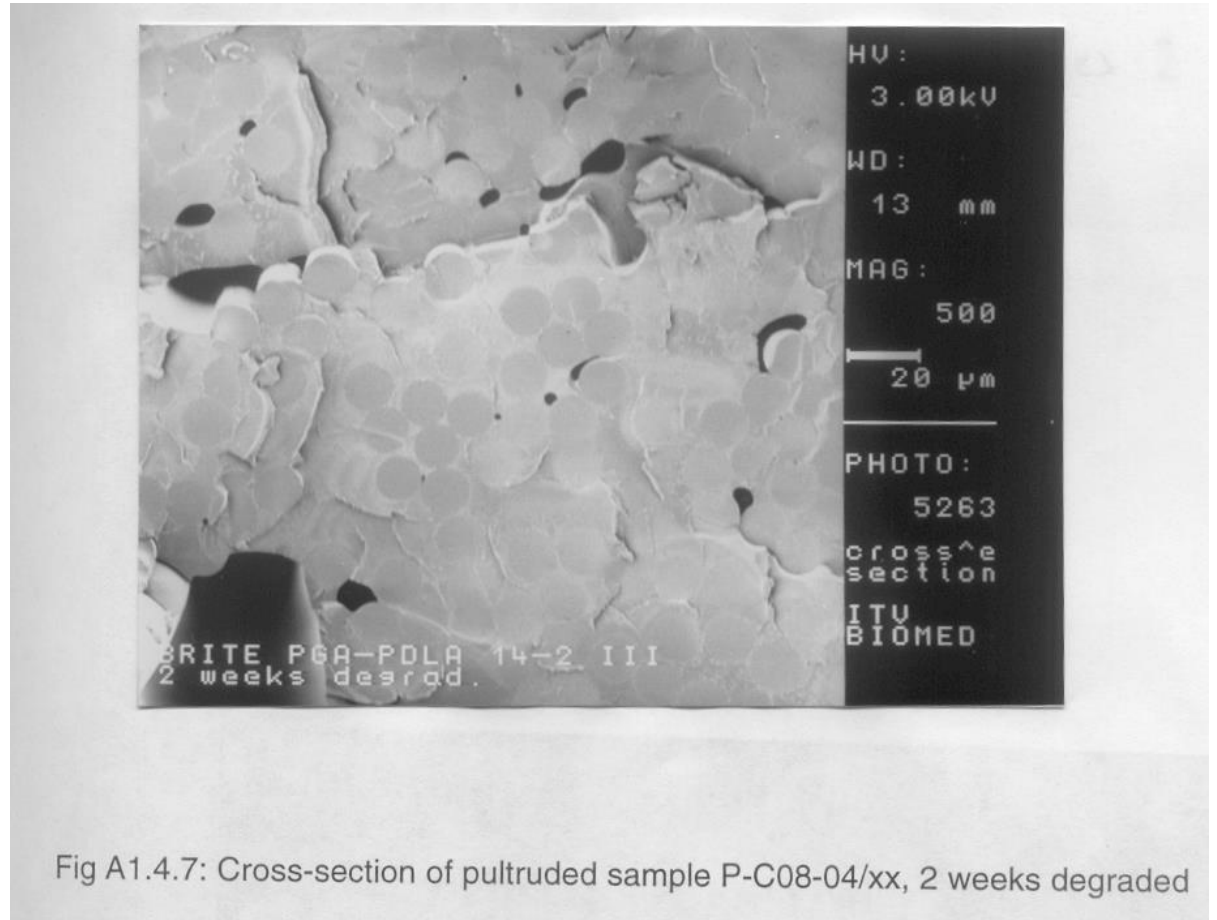


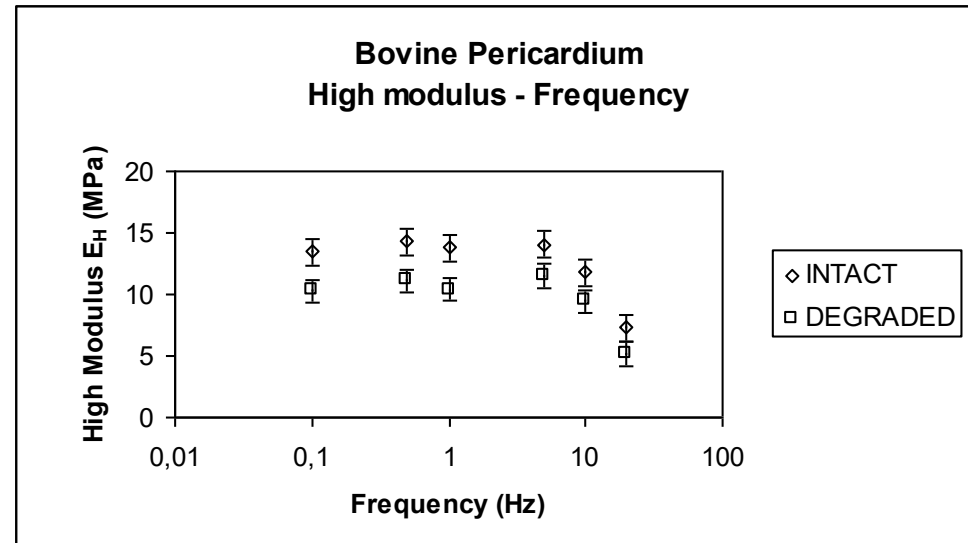
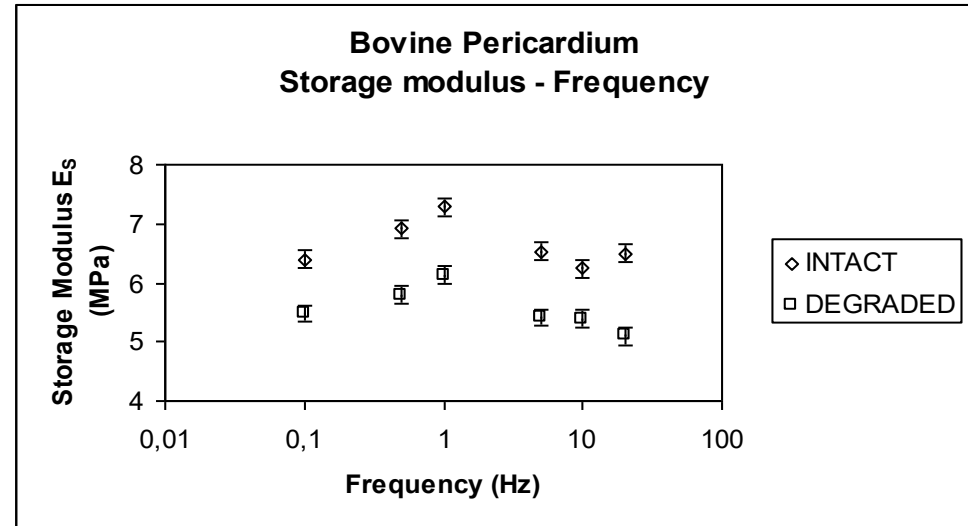
Fig A1.4.7: Cross-section of pultruded sample P-C08-04/xx, 2 weeks degraded

Βιοαποδόμηση

- Ο όρος βιοαποδόμηση αφορά στη δράση συστατικών των ζώντων οργανισμών επί του πολυμερούς.
- Η δράση αυτή μπορεί να είναι οξειδωτική, υδρολυτική, ενζυματική ή γενικότερα χημική.
- Τα προϊόντα της αποδόμησης μπορεί να παραμένουν στην περιοχή δράσης, να μεταφέρονται σε άλλα μέρη του οργανισμού ή να αποβάλλονται.
- Βιοαποδομούμενα εμφυτεύματα, περιβλήματα φαρμάκων.
- Έλεγχος των προϊόντων βιοαποδόμησης και του ρυθμού.

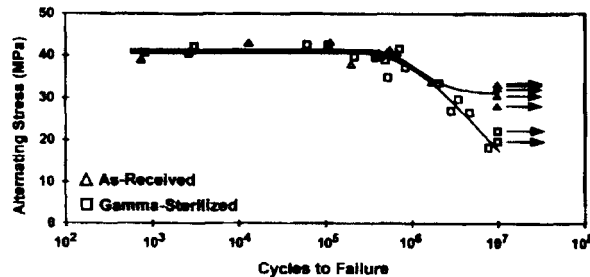
Βιοαποδόμηση

- Υδρολυτική βιοαποδόμηση
- Λειτουργική βιοαποδόμηση
- Δράση ενζύμων



Αποδόμηση πολυμερών λόγω κόπωσης

Fatigue Strength of GUR 415 UHMWPE



a

Κλασικό τεστ κόπωσης
Αξιολόγηση σε κόπωση από το εμβαδόν
υστέρησης

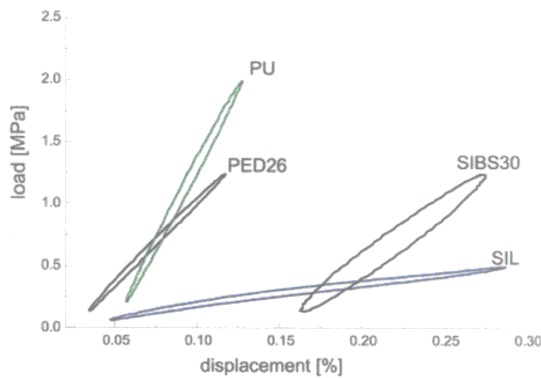
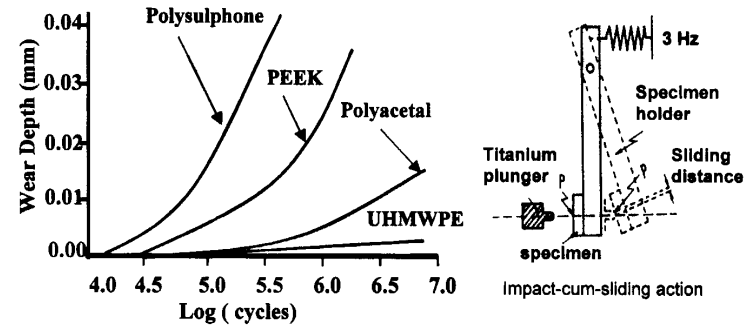
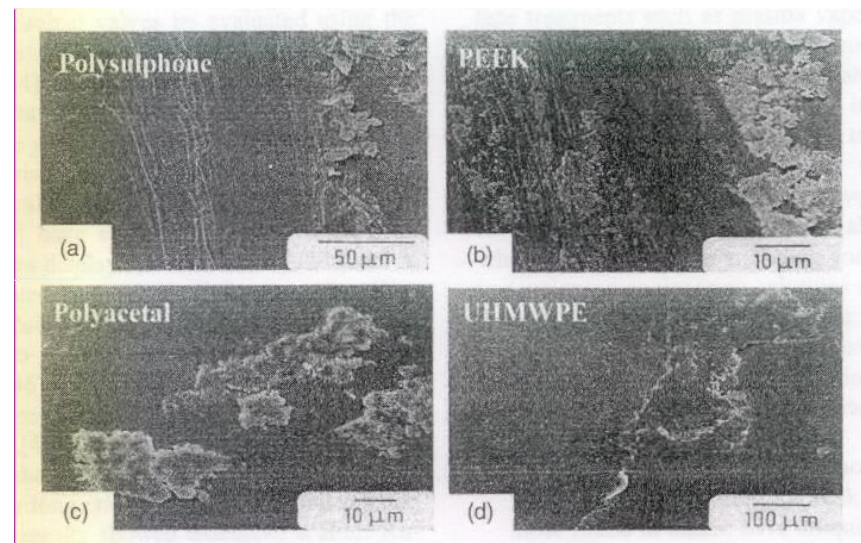


Figure 1: Hysteresis loop patterns.



Συνδυασμός τεστ κόπωσης κρούσης-
παρατήρηση σε SEM



Εκτίμηση χημικής αντίστασης πολυμερών

- Μεταβολή % του βάρους μετά από έκθεση δοκιμίων σε χημική δράση (βύθιση σε κατάλληλα διαλύματα (ASTM-D543)).
- Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερών μετά από χημική δράση:
 - Σκληρότητα
 - Αντοχή σε εφελκυσμό-θλίψη
 - Χαλάρωση τάσης
 - Κρούση
- Δοκιμές σε επιταχυνόμενες συνθήκες (ASTM D-756-78 (71)).
- Απορρόφηση νερού (ASTM D570-63 (72)).
- Ρηγμάτωση λόγω τάσεων οφειλομένων στο περιβάλλον (ASTM D1693-70) (Εθυλένιο).

Ανακύκλωση πλαστικών

TABLE 15-3
Classifications, identification codes, and uses for common plastics

Material	SPI ^a code	Original uses	Percent of total used for packaging
Polyethylene terephthalate	1-PETE	Carbonated soft drink bottles, food containers	7
High-density polyethylene	2-HDPE	Milk bottles, detergent bottles, film products such as produce bags, etc.	31
Vinyl/polyvinyl chloride	3-PVC	Household and food product containers; pipe	5
Low-density polyethylene	4-LDPE	Thin-film packaging and wraps; other film materials	33
Polypropylene	5-PP	Crates, cases, closures and labels	10
Polystyrene	6-PS	Foamed cups and plates; injection molded items	10
All other resins and multilayered materials	7-other	Commingled plastics	4

^aSociety of the Plastics Industry.

^bAdapted from Ref. 30.

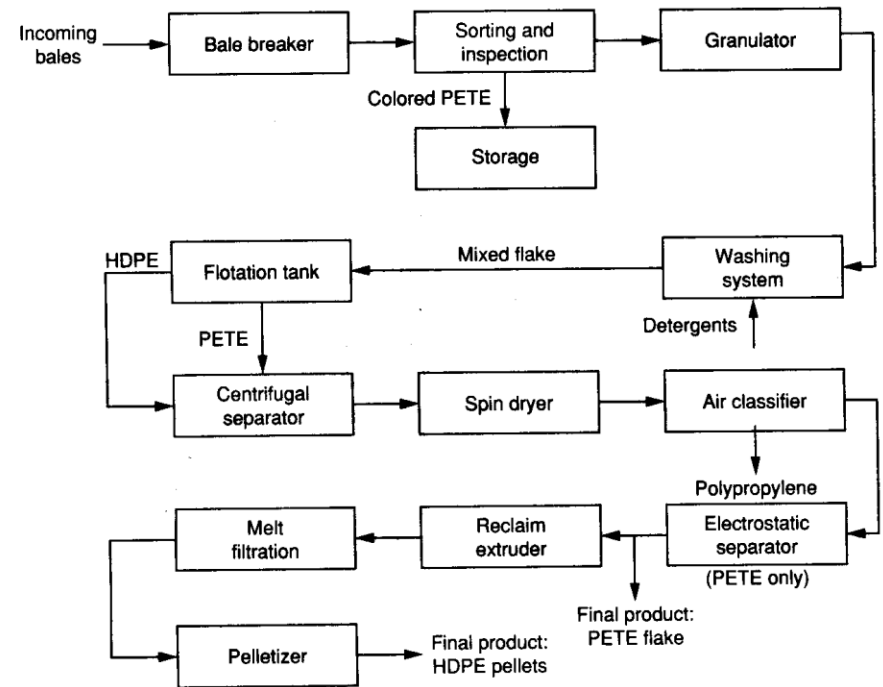


FIGURE 15-7
Typical flow diagram for the processing of recovered HDPE and PETE crushed for shipment.