

Polimery a Ekologia

Beata Grabowska

strona www: home.agh.edu.pl/~graboska

e-mail: beata.grabowska@agh.edu.pl

Rozwój przemysłu polimerów

- 1910 - **żywice fenolowo-formaldehydowe**
- 1919 - kazeina
- 1926 - **żywice alkidowe**
- 1927 - **poli(chlorek winylu)**
- 1930 - poli(styren-stat-butadien)
- 1936 - poli(metakrylan metylu)
- 1936 - poliamidy (nylon)
- 1936 - polichloropren
- 1938 - **polistyren**
- 1943 - silikony
- 1947 - **żywice epoksydowe**
- 1950 - poliwęglany
- 1950 - spieniony polistyren (styropian)
- 1954 - **poli(tereftalan etylenu)** i poliuretany
- 1960 - poli(p-fenylenotereftalamid)
- 1965 - polisulfony
- 1970 - termoplastyczne poliestry
- 1974 - aromatyczne poliamidy
- 1982 - polieteroimid

Historia

Okres	Osiągnięcie
1839	wyzolowanie styrenu (Simon)
1868	synteza nitrocelulozy (Nobel)
1909	otrzymanie żywicy fenolowo-formaldehydowej (Baekeland) zdefiniowanie pojęcia polimery (Staudinger)
1920 - 1930	przemysłowa produkcja polietylenu (Imperial Chemical Industries)
1933	zsyntezowanie nylonu (Carothers)
1950	przemysłową produkcją styropianu (Badische Anilin & Soda-Fabrik)
1950 - 1956	opracowanie katalizatorów metaloorganicznych do polimeryzacji olefin (Ziegler i Natta)
1963	patent na hydrożel, który umożliwił produkcję soczewek kontaktowych (Wichterle)
1970 →	lawinowy rozwój badań nad nowymi polimerami

Nagrody Nobla

1953 - H. Staudinger

- za badania z zakresu polimerów, wiskozymetryczne oznaczenie mas cząsteczkowych,

1963 - K. Ziegler i G. Natta

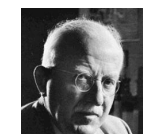
- za chemię i technologię polimerów, zastosowanie związków metaloorganicznych w polimeryzacji,

1974 - R J. Flory

- za badania nad chemią fizyczną polimerów,

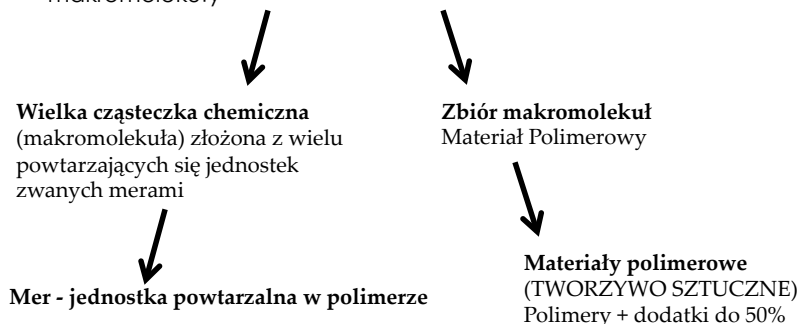
2000 - FF Heeger, A. McDiarmid, H. Shirakawa

- za badania nad polimerami półprzewodzącymi



Podstawowe pojęcia

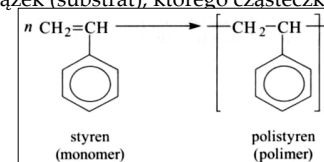
- **Polimery** (*poli* - wiele, *meros* - części),
synonimy: związki wielkocząsteczkowe, makrocząsteczki, makromolekuły



Budowa polimerów

Podstawowe pojęcia związane z budową polimerów

Monomer to związek (substrat), którego cząsteczki mogą ulegać polimeryzacji.



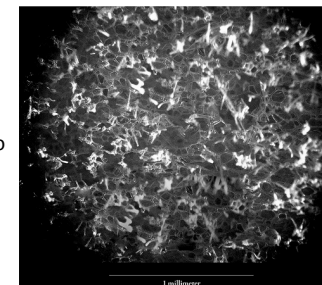
Mer – jednostka strukturalna
n – liczba merów, **stopień polimeryzacji**
n = M/m

Dimer n=2, **Trimer** n=3, **Kwaterner** n=4,

Oligomer n=1000...10 000

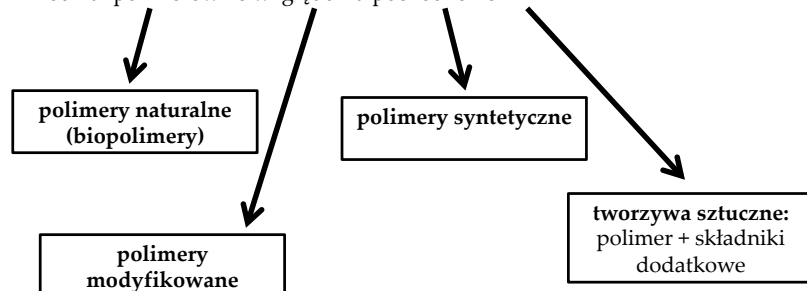
Kooligomer - oligomer otrzymany z więcej niż jednego rodzaju monomeru.

Polimer n=10 000 do 1 000 000 a nawet więcej...



Podział polimerów

Podział polimerów ze względu na pochodzenie



Klasyfikacja

Polimery można klasyfikować w różny sposób w zależności od przyjętego kryterium podziału:

- budowa chemiczna
- budowa fizyczna
- właściwości reologiczne

Klasyfikacja

Podział ze względu na budowę chemiczną

budowa łańcucha głównego:

polimery o łańcuchach homogenicznych:

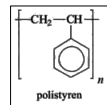
-C-C-C-C-C- -Si-Si-Si-Si-Si-

polimery o łańcuchach heterogenicznych:

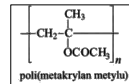
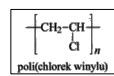
-C-O-C-N-C-S-

budowa grup bocznych:

grupy boczne zbudowane z atomów węgla:



polimery z heteroatomem w grupie bocznej:



Klasyfikacja

Podział ze względu na budowę fizyczną

polimery termoplastyczne

- ❖ o budowie liniowej lub rozgałęzionej (amorficzne lub krystaliczne),
- ❖ zwykle rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych,
- ❖ topią się i płyną, można je łatwo formować różnymi metodami przetwórczymi
- ❖ mogą być ogrzewane (poniżej ich temperatury termodegradacji) i chłodzone, wielokrotnie zmieniają przy tym swoją płynność i plastyczność

polimery termoutwardzalne polimery chemoutwardzalne (duroplasty)

- ❖ zwykle o dużym stopniu usieciowania
- ❖ nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych,
- ❖ nie topią się i nie płyną, trudno jest je formować,
- ❖ podczas ogrzewania powyżej temperatury termoutwardzania ulegają zwykle termicznej degradacji.

Klasyfikacja

Podział ze względu na właściwości reologiczne

Elastomery

polimery, które przy małych naprężeniach wykazują duże odkształcenie (do 1000 %) Przykład: kauczuki

Plastomery

polimery, które pod wpływem naprężeń wykazują bardzo małe odkształcenia (mniejsze niż 1 %)

Termoplasty

termoplastyczne polimery amorficzne i krystaliczne

Duroplasty

polimery termoutwardzalne i chemoutwardzalne

Klasyfikacja - przykłady

Termoplasty	
amorficzne	krystaliczne
poli(chlorek winylu) polistyren poli(metakrylan metylu) poliwęglany	polietylen poli(tetrafluoroetylen) polipropylen poliamidy poli(tereftalan etylenu)

Duroplasty	
chemoutwardzalne	termoutwardzalne
żywice epoksydowe poliestry nienasycone silikony Poliuretany	żywice fenolowo-formaldehydowe żywice mocznikowe

Oddziaływania w polimerach

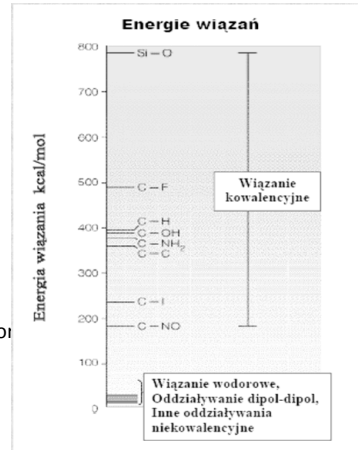
Oddziaływania międzycząsteczkowe w polimerach

Pierwotne siły wiążące

- ❖ wiązania kowalencyjne
- ❖ wiązania koordynacyjne
- ❖ wiązania jonowe

Wtórne siły wiążące

- ❖ siły van der Waalsa
- ❖ oddziaływania donorowo-akceptorowe
- ❖ wiązania wodorowe



Struktura polimerów - podział

Polimery amorficzne

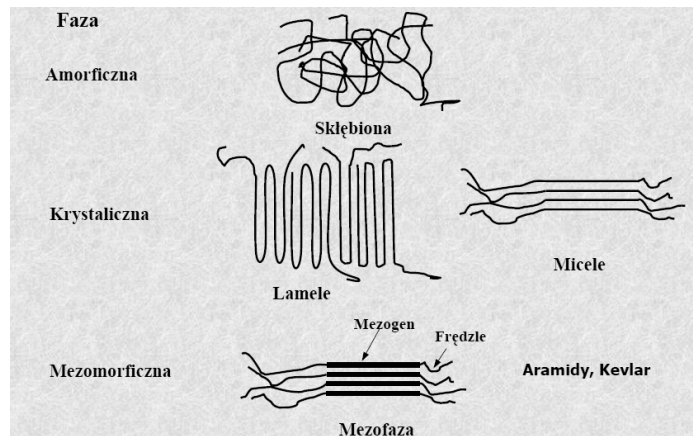
Występują w stanie szklistym (kruchym) elastycznym i plastycznym

- **temperatura kruchości, T_k**
temperatura przejścia ze stanu szklistego kruchego w stan szklisty z wymuszoną elastycznością,
- **temperatura zeszklenia, T_g**
temperatura przejścia ze stanu szklistego do elastycznego (i odwrotnie).
- **temperatura płynięcia, T_f**
jest to temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego (i odwrotnie)

Polimery krystaliczne

- **temperatura topnienia, T_m** odpowiednik płynięcia dla polimerów krystalicznych jest to najwyższa temperatura w której topi się ostatni kryształ

Struktura polimerów



Struktura polimerów

Amorficzne	Krystaliczne
Popularne tworzywa <ul style="list-style-type: none"> • Akrylonitryl-butadien-styren (ABS) • Akrylowe (np. PAN, PMMA) • Poliwęglan (PC) • Polistyren (PS) • Pochlorek winylu (PVC) (PCW) • Styren-akrylonitryl (SAN) 	<ul style="list-style-type: none"> • Poliacetale • Poliamid 66 (Nylon) • Polistylen (PE) • Polipropylen (PP) • Poliestry termoplastyczne (np. PET)
Mikrostruktura Łącuchy nieuporządkowane zarówno w fazie stałej jak i w stopie	Łącuchy nieuporządkowane w stopie, natomiast w fazie stałej silnie uporządkowane
Reakcja na ciepło Miękną w szerokim przedziale temperatury (brak ostrej temperatury topnienia)	Ostra temperatura topnienia
Podstawowe cechy <ul style="list-style-type: none"> • Przezroczyste • Słaba odporność chemiczna • Mały skurcz objętościowy po wtrysku/wytłaczaniu • Zwykle mała wytrzymałość mechaniczna • Wysoka lepkość stopu • Małe efekty termiczne przejść fazowych 	<ul style="list-style-type: none"> • Przezroczyste lub mętne • Świetna odporność na chemikalia • Duży skurcz objętościowy po wtrysku/wytłaczaniu • Zwykle duża wytrzymałość mechaniczna • Niska lepkość stopu • Wysokie efekty termiczne przejść fazowych (ciepło krystalizacji)

Sieciowanie

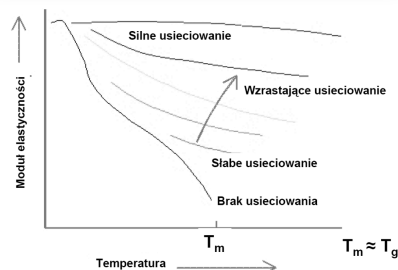
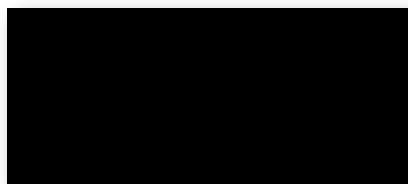
Sieciowanie polimerów:

polega na łączeniu ze sobą makrocząstek wiązaniami chemicznymi (van der Waalsa, kowalencyjnymi) i utworzeniu trójwymiarowych „nieskończenie wielkich” cząsteczek.

Sieciowanie jest przedłużeniem procesu otrzymywania polimerów, oraz otrzymywania polimerów o właściwościach użytkowych.

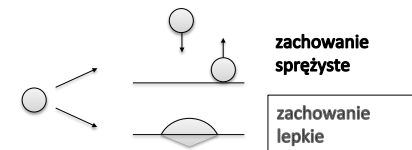
Polimery usieciowane charakteryzują się:

- Nierozpuszczalnością
- Nietopliwością
- Ograniczonym pęcznieniem
- Podwyższoną sztywnością
- Odpornością odkształcenie trwałe i pełzanie



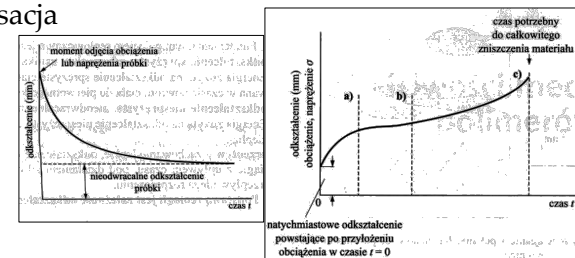
Właściwości mechaniczne

- Polimery mają właściwości ciała **lepkosprężystego**



► Lepkosprężystość vs. Sprężystość

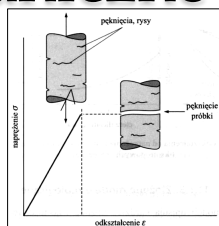
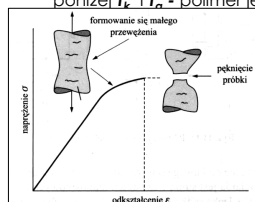
► Pełzanie i relaksacja



Właściwości mechaniczne

• stan szklisty

poniżej T_k i T_g - polimer jest twardy i kruchy



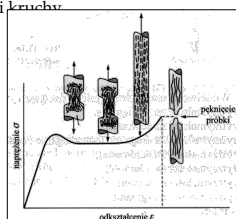
► stan szklisty z wymuszoną elastycznością (stan lepkosprężysty)

między T_k i T_g - polimer jest miękki i kruchy

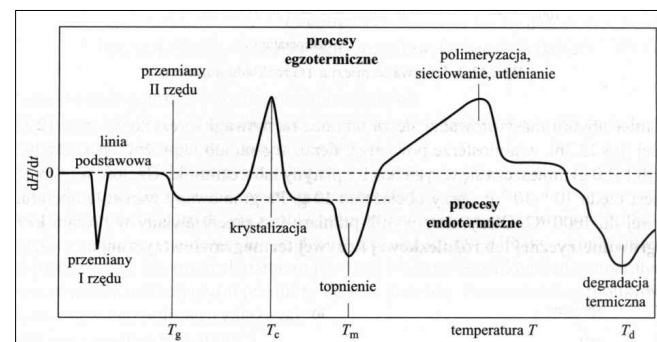
► stan elastyczny

powyżej T_g - polimer jest miękki i elastyczny.

płynięcie elastyczne (płynięcie na zimno), pasma ścinania



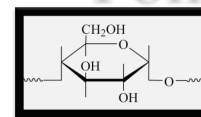
Właściwości termiczne



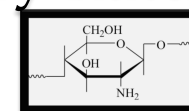
Polimery syntetyczne

Nazwa	Wzór	Zastosowanie
Polietylen (PE)		<ul style="list-style-type: none"> w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym jako opakowanie z cienkiej folii w przemyśle chemicznym do sporządzania powłok i przewodów produkcja zabawek i pojemników
Polistyren (PS, styropian)		wyrób galanterii, zabawek oraz płyt piankowych (styropianu) obudowy sprzętu elektronicznego izolatory budowlane tacki i kubki spożywcze
Poli(tereftalan etylenu) (PET)		<ul style="list-style-type: none"> wyrób włókien syntetycznych: polartec, elana produkcja błon, płyt, podkładek, rur jako materiał opakowaniowy, np. na butelki plastikowe do napojów (zazwyczaj jednorazowego użytku)

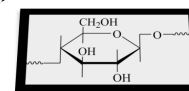
Polimery naturalne



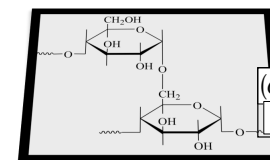
celuloza



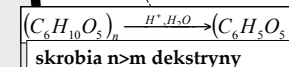
chitozan



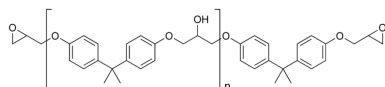
amyloza



amylopektyna



Żywice epoksydowe



rodzaj jedno- lub dwuskładnikowych **żywic syntetycznych**, które są zdolne do tworzenia nietopliwych i nierozpuszczalnych tworzyw sztucznych na skutek **reakcji sieciowania** z udziałem ugrupowań epoksydowych.

Żywica epoksydowa jest, zależnie od masy cząsteczkowej i struktury wysokolepką cieczą lub topliwym ciałem stałym, rozpuszczalnym w ketonach i węglowodorach aromatycznych.

Utwardzona żywica epoksydowa staje się nierozpuszczalna i nietopliwa, bardzo przyczepna do prawie wszystkich materiałów oraz względnie chemooodporna.

Produkcja materiałów polimerowych

W 1940 roku światowa produkcja materiałów polimerowych wynosiła 1 mln ton, w ciągu 60 lat powiększyła się stukrotnie

Stany Zjednoczone – 20 mln ton
Niemcy – 11 mln ton
Japonia – 11 mln ton

POLSKA

Polimer	Średnia miesięczna 2003 r.	Luty 2004 r.	Razem styczeń-luty 2004 r.	% 2004/2003
Poli(chlorek winylu)	21 313 ton	24 351 ton	46 756 ton	123,2
Ż y w i c e m o c z n i k o w e	16 123 ton	17 533 ton	35 264 ton	—
Polietylen	13 054 ton	13 542 ton	27 754 ton	98,8
Żywice fenolowe	3748 ton	4060 ton	7898 ton	140,5
Żywice alkidowe	1788 ton	1306 ton	2230 ton	90,4
Ż y w i c e e p o k s y d o w e	747 ton	707 ton	1486 ton	80,3
P o l i m e r y a k r y l o w e	544 ton	599 ton	1222 ton	227,1

Odpady polimerowe

- Główne kierunki stosowania materiałów polimerowych to opakowania i budownictwo (60%)

- Udział polimerów w odpadach:

Polielefiny 65%
PS 15%
PVC 10%
PET 5%

Ilość odpadów polimerowych wynosi 600 tys. ton/rok



Wiek XX można śmiało nazwać "stuleciem plastiku". Tworzywa te z powodu swoich zalet zrobiły zawrotną karierę i jednocześnie spędzają sen z oczu ekologom. Największym problemem są opakowania jednorazowe. Butelki, torebki śniadaniowe bądź torby na zakupy bardzo szybko trafiają na śmietniki.

Odpady opakowaniowe

Według przeprowadzonych szacunków rocznie w Polsce powstaje:

- 530 tys. ton zużytych opakowań z papieru i tektury,
- 466 tys. ton opakowań szklanych,
- 276 tys. ton opakowań z tworzyw sztucznych i laminatów,
- 130 tys. ton opakowań metalowych.

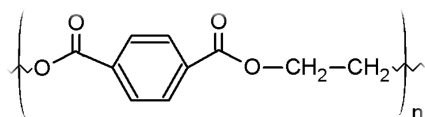
Masa zużytych opakowań obciążających środowisko przypadająca rocznie na jednego mieszkańca:

- Polski wynosi ok. 70 kg;
- Świata wynosi ok. 150 kg.

Odpady PET

Właściwości tworzyw sztucznych, tj. odporność na czynniki środowiska i długi lub bardzo długi czas rozpadu, który np. w przypadku PET wynosi 370 lat, powodują, że coraz większe ilości materiałów polimerowych zalegają na wysypiskach nieczystości.

Wyrzucane w ciągu roku butelki z politereftalanu etylu (PET), ustawione jedna na drugiej utworzyły by wieżę o wysokości 28 mln km, co stanowi 73-krotną odległość Ziemi od Księżyca.

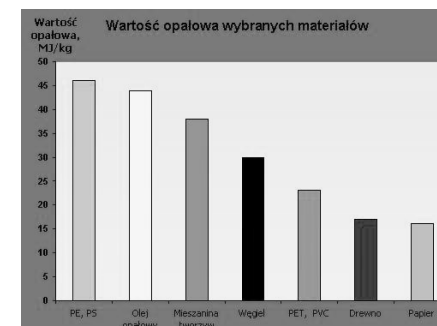


Poli(tereftalan etylenu) PET



Recykling energetyczny

Polimery mają dużą wartość opalową większą niż węgiel i oleje opalowe, spalanie ich z punktu widzenia energetycznego byłoby korzystne, ale w czasie spalania wydzielają się toksyczne substancje (np. fluorowodór, dwutlenek siarki). Istnieje możliwość zbierania tych substancji i wykorzystania na odczynniki chemiczne.



Degradacja polimerów

procesy degradacji materiałów zachodzą pod wpływem czynników

fizycznych (tzw. starzenie się polimeru)

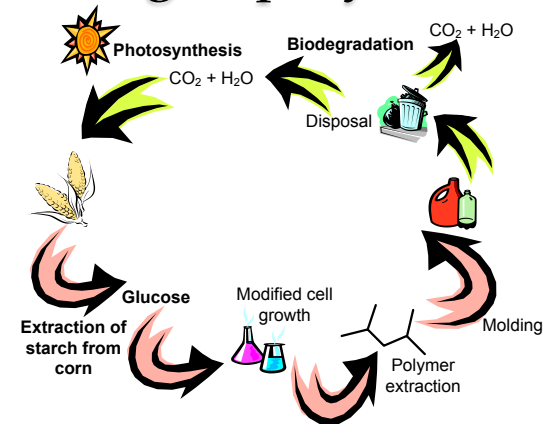
- światło: fotodegradacja polimerów kopolimeryzowanych z monomerami zawierającymi grupy karbonylowe oraz ketonowe, które absorbują światło słoneczne,
- ciepło: degradacja termiczna,
- promieniowanie radiacyjne, np. X –degradacja radiacyjna, utlenianie,
- degradacja mechaniczna: naprężanie.

chemicznych (tzw. korozja polimeru)

- tlen: degradacja utleniająca,
- woda, kwasy, zasady: degradacja hydrolityczna,
- czynniki atmosferyczne

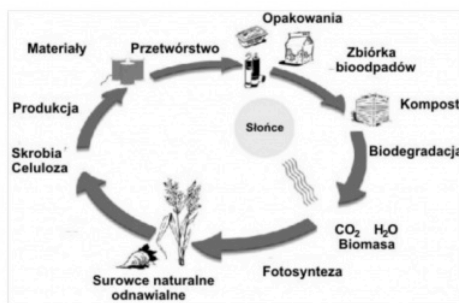
Degradacja polimerów:
niszczenie polegającym na fizycznym i chemicznym rozkładzie, przy trwałej zmianie właściwości fizycznych polimerów;
rozkład, któremu prócz zmian właściwości fizycznych i chemicznych polimeru towarzyszy zawsze spadek masy wyjściowego rozkładanego materiału.

Obieg w przyrodzie



Biodegradacja

rozkład substancji chemicznych na wodę i dwutlenek węgla oraz proste nietoksyczne związki chemiczne, zachodzący pod wpływem mikroorganizmów



Podstawowe założenie testów biodegradacji polega na ocenie podatności pojedynczych związków organicznych i ich mieszanin na mikrobiologiczny rozkład. Gdy wzrasta biomasa mikroorganizmów a jednocześnie zmniejsza się zawartość substratów, związki organiczne są wykorzystywane przez organizmy jako pokarm. Jeżeli związki te nie są rozkładane przez mikroorganizmy może to oznaczać albo toksyczność związku poddanego próbie biodegradacji, albo odporność na ten proces. Toksyczny wpływ na drobnoustroje mogą wykazywać także pośrednie produkty metabolizmu mikroorganizmów, zatrzymując tym samym proces.

Opakowania biodegradowalne

Opakowania oksy-biodegradowalne są bezpieczne w bezpośrednim kontakcie z żywnością i bezpieczne dla gleby. W przeciwieństwie do PVC, polimery, z których oksy-biodegradowalne plastik są produkowane nie zawierają chloru organicznego jak również nie emitują metanu.

To bardzo ważny czynnik w odniesieniu do śmieci, ponieważ duża ilość plastikowych odpadów na ziemi i w morzu nie może zostać zebrana i utylizowana.

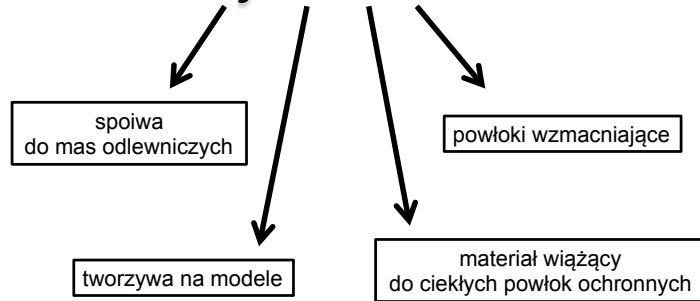
Ponieważ reklamówki i worki z plastiku oksy-biodegradowalnego są znacznie cieńsze niż ich odpowiedniki z plastiku na bazie celulozy bądź papierowe torby o tej samej wytrzymałości, produkują dużo mniejszy tonaż plastikowych odpadów.

Ponieważ całkowicie degradują, przestaną istnieć po zaprogramowanym przy produkcji czasie. Jak zauważono powyżej 1000 reklamówek oksy-biodegradowalnych zajmie ok. 5cm.

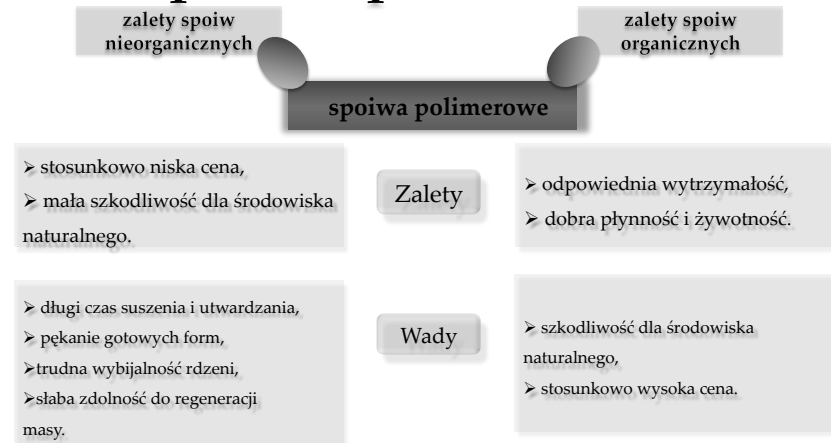
Pseudo-ekologiczne papierowe torby - tysiąc toreb papierowych ma wysokość ok 60cm



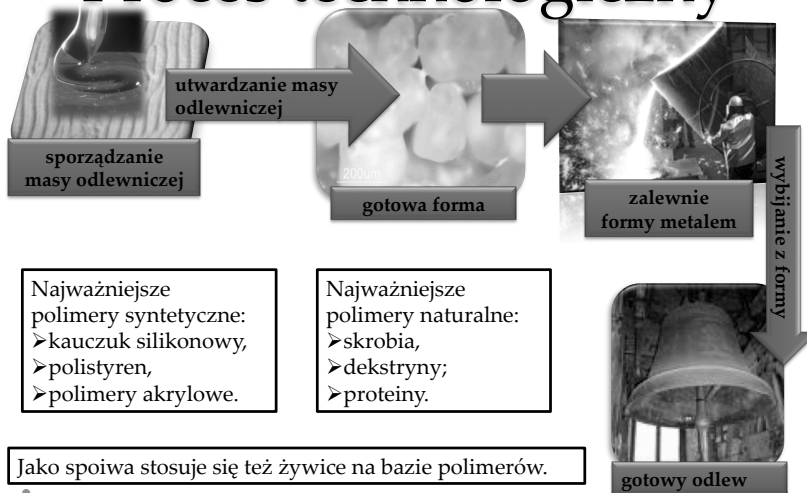
Polimery w odlewnictwie



Spoiva polimerowe



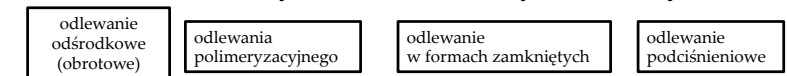
Proces technologiczny



Odlewanie tworzyw sztucznych

Jest jedną z technik wytwarzania wyrobów z tworzyw sztucznych. Odlewanie prowadzi się w formach nieruchomych lub obracających się.

Metody odlewania tworzyw sztucznych



odlewanie odśrodkowe (obrotowe)

tworzywo sztuczne (ciekłe lub proszek) wprowadza się do podgrzanej formy obracającej się szybko wokół 1 osi lub wokół 2 przecinających się osi obrotu; stosuje się też odlewanie ciśnieniowe (tworzywo wleca się pod ciśn. 0,5-2 MPa)

odlewanie polimerizacyjnego

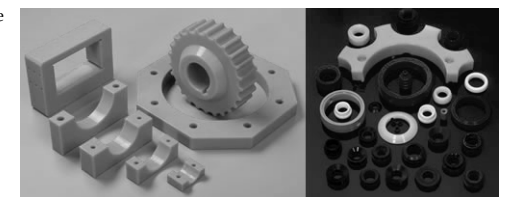
odlewanie kształtek z monomeru lub substancji częściowo spolimerizowanej (z dodatkiem katalizatorów, przyspieszaczy), której polimerizacja następuje w formie odlewniczej.

odlewanie w formach zamkniętych

odlewanie tworzyw sztucznych w formach zamkniętych (wyroby puste, np. piłki, lalki).

odlewanie podciśnieniowe

tworzywo jest zasysane do formy



Dziękuję za uwagę